

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i1.04>

Comprehensive study of physico-chemical properties of low-grade phosphate raw materials

A.I. Kareeva, A.A. Bolysbek, U.B. Nazarbek, P.A. Abdurazova, Y.B. Raiymbekov*

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

*Corresponding author: epulsr@bk.ru

Abstract. The focus of the article is on the characterization of low-grade Chilisai phosphorites through a comprehensive analysis of their physicochemical properties. The structure of phosphorites of this deposit was studied using modern instrumental methods, including chemical and energy-dispersive analysis, IR-Fourier spectroscopy, X-ray diffraction analysis and mineralogical analysis. According to the results of chemical analysis, the material composition of nodular phosphorites was determined, and the elemental mass composition was determined by the method of energy dispersive analysis. The qualitative composition of low-grade phosphorites was determined by IR-Fourier spectroscopy. The combination of these research methods gave a comprehensive idea of the material composition and quality of the studied samples. This study provides valuable information on the low-grade Chilisai phosphate rock and its suitability for processing into phosphorus-containing products.

Keywords: low-grade phosphorite, nodular phosphorite, phase composition, isomorphic substitution, phosphoric anhydride.

1. Кіріспе

Ауыл шаруашылығын қарқынды химияландыру, өкінішке орай, көп жағдайда топырақтың агротехникалық қасиеттерінің нашарлауына, оның микробиологиялық белсенділігінің төмендеуіне, қарашіріктің азаюына және ондағы қоректік заттардың тепе-теңдігінің бұзылуына әкеледі [1-3]. Бұл жағдай, сондай-ақ топырақтың өндіріс қалдықтарымен ластануы тыңайтқыштардың тиімді және қауіпсіз түрлерін алудың жаңа әдістерін әзірлеуді өзекті етеді.

Қазақстан Республикасының ауыл шаруашылығында басым пайдаланылатын Қаратау фосфорит алабының негізінде өндірілетін фосфорқұрамдас тыңайтқыштар болып табылады. Еліміздің Батыс бөлігінде орналасқан Ақтөбе фосфорит алабындағы Шилісай кен орнының фосфориттері маңызды бойынша екінші болып табылады. Алайда аталған кен орнынның химиялық құрамына орай оларды өңдеудің ұтымды технологиясы әлі күнге дейін әзірленген жоқ. Қазіргі таңда «Темір Сервис» ЖШС мекемесі ғана фосфорит ұнына өңдеуде [4-6].

Қазіргі уақытта фосфорқұрамдас минералды тыңайтқыштар өндірісінде фосфор (V) оксидінің құрамы бойынша қолайлы сапалы шикізат жетіспейді. Фосфориттерді қайта өңдеудің дәстүрлі белгілі әдістері бойынша құрамында сульфаттар, хлоридтер, нитраттар және т.б. бар техногендік қатты және сұйық қалдықтардың көп мөлшерінің түзілуіне әкеледі [5]. Оған қоса тағы бір өзекті мәселе-бүгінде кеңінен қолданылатын фосфорқұрамдас тыңайтқыштар: суперфосфаттар, моноаммоний фосфаттары және басқалары топырақта бейтараптандыратын сілтілі заттар болған кезде, ерімейтін, өсімдіктерге қол жетімділігі төмен, трикальций фосфаты мен гидроксилapatитке айналады [6-9].

Фосфорит - негізінен карбонатты фторapatит басым болатын кальций фосфатты минералдарынан тұратын шөгінді тау жынысы. Көп жағдайда құрылымында карбонатты фторapatит кездесетін фосфориттерді тасберіш (балдырлы) деп те атайды [10]. Еліміздегі Ақтөбе фосфорит алабының кен орындары фосфориттердің осы типтеріне жатады. Өзінің петрографиялық ерекшеліктеріне орай тасберіш фосфориттерде глауконитпен тұрақты байланысы болуына негізделген [11]. Тасберіш фосфориттер - бұл фосфат минералдарының, ең алдымен апатиттің жоғары концентрациясы бар шөгінді жыныстар. Олар өсімдіктердің өсуі үшін маңызды қоректік зат болып табылатын фосфордың маңызды көзі болып табылады және өнімділікті арттыру үшін тыңайтқыш ретінде кеңінен қолданылады. Тасберіш фосфориттер таяз теңіз орталарында түзіледі, мұнда қабықтар мен сүйектер сияқты органикалық материалдың жиналуы минералды қалыптастыру үшін фосфор көзін қамтамасыз етеді. Фосфаттар ерітіндіден тұнбаға түсіп, мөлшері диаметрі бірнеше сантиметрден бірнеше метрге дейін өзгеруі мүмкін шоғырлар түзеді.

Белгілі бір фосфориттердің түзілуі көптеген физикалық, химиялық және биологиялық факторлармен басқарылатын күрделі процесс. Фосфордың болуымен қатар, белгілі бір фосфориттердің түзілуі судың тереңдігі, тұздылығы, температурасы және шөгінділерді тұрақтандыратын организмдердің болуы сияқты факторларға да байланысты.

Тасберіш фосфориттерді әлемнің әртүрлі жерлерінде, соның ішінде Марокко, Ресей, Тунис және АҚШ-та табуға болады. Ең үлкен кен орындары Батыс Сахарада кездеседі, онда олар фосфор құрамына байланысты өндіріледі. Тыңайтқыштарды өндіруден басқа, белгілі бір

фосфориттерде кездесетін фосфаттар әртүрлі өнеркәсіптік мақсаттарда, соның ішінде жуғыш заттарды, мал азығын және отқа төзімді заттарды өндіруде қолданылады.

Арнайы фосфориттерді өндіру және өңдеу қоршаған ортаға, соның ішінде ауа мен суға шаң мен ластанушы заттардың шығарындыларына теріс әсер етуі мүмкін. Сонымен қатар, фосфатты өндіру көптеген шөгінділердің жойылуына және теңіз мекендейтін жерлердің жойылуына әкелуі мүмкін. Осы себептерге байланысты фосфаттарды өндіру мен өңдеудің қоршаған ортаға әсерін азайту үшін инновациялық өндіру әдістерін қолдану және фосфаттарды қайта өңдеу сияқты тұрақты әдістер әзірленді.

Тасберіш фосфориттер жаһандық азық-түлікпен қамтамасыз етуде шешуші рөл атқарады және әртүрлі өнеркәсіптік мақсаттарда қолданылады деп айтуға болады. Осы тау жыныстарынан фосфаттарды алу қоршаған ортаға кері әсерін тигізуі мүмкін болса да, фосфаттарды өндіру мен өңдеудің әсерін азайтудың тұрақты әдістері жасалуда.

Өзінің күрделі химиялық құрамына орай тасберіш фосфориттерді қолдану шектелген, себебі құрамындағы жартылай оксидтердің, карбонаттардың және т.б. қосылыстардың көп мөлшерде кездесуі оны фосфорқұрамдас өнімдерге өңдеуге жарамсыз етіп отыр. Дегенмен, фосфор (V) оксидінің құрамы бойынша сапалы фосфат шикізаттарының сарқылуы аталған кен орындарды технологиялық тұрғыдан игерудің маңыздылығын туындатып отыр. Осы орайда, авторлар Ақтөбе фосфорит алабындағы Шилісай тасберіш фосфориттерінің физика-химиялық құрамын кешенді зерттеу жұмыстарын жүргізген болатын. Бұл зерттеудің мақсаты құрамында фосфор бар өнімдерге өңдеу үшін тасберіш фосфориттерінің жарамдылығын бағалау болды. Мақсатқа жету үшін тасберіш фосфориттерінің химиялық, фазалық, минералогиялық және элементтік-массалық құрамына кешенді талдау жүргізу міндеттері қойылды.

2. Зерттеу әдістері

Зерттеуде қолданылатын тасберіш фосфорит үлгілері Ақтөбе фосфорит алабындағы Шилісай фосфорит кен орнынан алынды. Бұл мақсатта арнайы механикалық сынама алу құрылғысы қолданылды. Таңдалып алынған үлгілер МШЛ зертханалық диірмен көмегімен ұсақталып, Analyzette дірілде елегінде фракцияларға бөлінді. 215-500 мм фракциялы үлгілер әрі қарай химиялық талдаулар жүргізуге қолданылды.

Фосфор (V) оксидінің құрамын талдау үшін шамамен 1-2 г сынама аналитикалық таразыда 0.0002 г дәлдікпен өлшеніп, 250 мл өлшеуіш колбаға және концентрациясы 50 мл HCl ерітіндісіне құйылады. 20% тұз қышқыл қосылып, 30 минут буландырылады, ерітінді шамамен 50 мл көлемге дейін буланған кезде су қосылады. Салқындағаннан кейін дистилденген сумен белгішеге дейін сұйылтылады. 1 мл фильтратты пипеткамен алып, 100 мл өлшегіш колбаға құяды, үстіне 50 мл дейін су құяды, 25 мл фосфаттарға арналған реагент (Г ерітіндісі) қосылады және сумен белгіге дейін жеткізеді, мұқият араластырады. 10...15 минуттан кейін оптикалық тығыздық эталондық ерітіндіге қатысты спектрофотомтерде өлшенеді. Әдіс үлгіні қайнау температурасында азот және тұз қышқылдары қоспасында ерітуге, сіңірімді фосфаттарды трилон Б ерітіндісімен бөліп

алуға, суда еритін фосфаттарды және бос қышқылдарды сумен бөліп алуға, тұндыруға негізделген. Магний-аммоний фосфаты түріндегі магний қоспасы бар фосфат ионының, магний пирофосфатына ауыса отырып, 700-ден 800°C-қа дейінгі температурада тұнбаны күлге айналдыруда, магний пирофосфатын 1000°C және 1050°C-қа дейінгі температурада күйдіру, сары түсті фосфор-ванадий-молибден кешенінің түзілуі және P₂O₅ белгілі мөлшері бар эталондық ерітіндіге қатысты X-430-450 нм толқын ұзындығында осы кешенің оптикалық тығыздығын фотометриялық өлшеу жүргізіледі.

Фосфорит құрамындағы кремний диоксидін анықтау әдісі оптикалық тығыздығы дифференциалды фотометриямен өлшенетін көк түсті редуцияланған кремний-молибден кешенін түзуге негізделген. Ал, темір (III) оксидін анықтауда ортофенантролинмен немесе оның аналогтарымен бірнеше сағат бойы тұрақты темірдің сарғыш-қызыл комплексті қосылысын түзуге негізделген әдіс бойынша жүзеге асады. Алюминий оксидін анықтау әдісі рН 2-3 кезінде алюминиймен трилон Б күрделі қосылысын түзуге және ксиленол қызғылт сары индикаторымен рН 5.5 цинк ацетаты бар трилон Б артық мөлшерін титрлеуге негізделген. Натрий және калийдің массалы үлестерін анықтау үшін талданатын ерітінділер мен эталонды ерітінділерді енгізген кезде газ-ауа қоспасының жалынында түзілетін элементтердің резонанстық сызықтарының сәулелену қарқындылығын өлшеумен жүргізіледі. Натрий сызығының эмиссия қарқындылығы 590 нм, калий 770 нм өлшенеді.

Микроқұрылымдық және элементті-салмақтық зерттеулер РЭМ (JSM6490 LV маркалы JEOL растрлы электронды микроскобы) заманауи құрылғысында жүргізілді. Тасберіш фосфорит үлгілерінің ИК-спектралды талдауы PikeTechnologies фирмасының Shimadzu IR Prestige-21 ИК-Фурье спектрометрінде жүргізілді. Фазалық құрам Bruker D8 (Германия) дифрактометрінде зерттелді, онда үлгідегі атомдардың козуы рентген сәулесімен жүзеге асырылады және рентген сәулелерінің үлгі арқылы өту кезіндегі дифракциясының үлгісі өлшенеді (түсіру бұрышы 3-180°). Үлгінің кристалдық құрылымын және оның атомдарының орналасуын анықтау үшін дифракциялық үлгіні пайдалануға болады. Bruker D8 дифрактометрінде үлгіні рентген сәулесінде дәл орналастыруға мүмкіндік беретін қуатты рентген көзі, детектор және гониометр бар. Ол сондай-ақ деректерді жинау және талдау процесін автоматтандыратын озық деректерді жинау және талдау бағдарламалық құралымен жабдықталуы мүмкін, бұл оны тиімді және сенімді құрылымдық талдау құралы етеді. Алынған мәліметтер Diffrac Plus Search дерекқорында өңделді. Бағдарламалық жасақтама дифракциялық суреттегі шыңдарға мәліметтер базасындағы шыңдарға сәйкес келетін және ықтимал сәйкестіктердің тізімін бере алатын іздеу функциясын ұсынады. Сондай-ақ, PDF2 радиографиялық стандарттарының дерекқоры қолданылды, олардың әрқайсысында дифракциялық, кристаллографиялық және библиографиялық мәліметтер, сондай-ақ эксперименттер жүргізу шарттары бар 450000-ға жуық белгілі қосылыстардың рентгенографиялық карталары бар.

Төменсұрыпты фосфориттердің минералогиялық құрылымын анықтау үшін NEOPHOT-21 (Германия) металлографиялық микроскобы пайдаланылды. Алынған микротүсірілімдерді өңдеуге арналған компьютерлік

бағдарламалық қамтамасыз етумен жабдықталған. Минералогиялық құрылымды анықтауда шикізатты алдынала дайындау үшін STRUERS (Дания) маркалы қондырғылары қолданылды. Материалдардың дифференциалды термиялық талдауы Q-1500 d (Венгрия) дериватографында жүргізілді. Бұл құрылғы әртүрлі материалдардың термиялық тұрақтылығын және ылғалдану мен дегидратация процестерін зерттеуге мүмкіндік береді. Дифференциалды термиялық талдау-температураға байланысты үлгі мен анықтамалық материал арасындағы температура айырмашылығын өлшеу әдісі. Бұл ақпаратты үлгінің термиялық қасиеттерін, оның балқу температурасын, қайнау температурасын және фазалық ауысу температурасын анықтау үшін пайдалануға болады. Ылғалдандыру және дегидратация жағдайында дифференциалды термиялық талдау судың сінуі немесе жоғалуы нәтижесінде үлгі массасының өзгеруін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл ақпарат материалдардың тұрақтылығын және олардың физикалық және химиялық өзгерістерге ұшырауы мүмкін жағдайларды түсіну үшін маңызды.

Деректер жиынының стандартты ауытқуын есептеу деректердің орташа мәнінің вариация немесе дисперсия шамасын анықтауды қамтиды. Стандартты ауытқуды есептеу қадамдары келесідей:

- деректер жиынтығының орташа мәнін анықтау: барлық деректер нүктелерін қосып, деректер нүктелерінің санына бөлу;

- әрбір деректер нүктесінің ауытқуын алу үшін әрбір деректер нүктесінен орташа мәнді алып тастау;

- ауытқу квадраттарын алу үшін 2-қадамда алынған ауытқуларды квадраттау;

- ауытқу квадраттарын қосып, минус бір деректер нүктелерінің санына бөлу. Бұл деректер жиынтығының дисперсиясын береді;

- стандартты ауытқуды алу үшін 4-қадамда алынған дисперсияның квадрат түбірін алу. Стандартты ауытқу деректердің орташа мәнен орташа ауытқуын білдіреді.

Айта кету керек, стандартты ауытқу-бұл өзгергіштік немесе деректердің таралу өлшемін қамтамасыз ететін кеңінен қолданылатын статистика. Ол гипотезаны тексеру және регрессиялық талдау сияқты көптеген статистикалық қосымшаларда деректердің таралуын түсіну және үлгі негізінде популяция туралы қорытынды жасау үшін қолданылады.

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Шилісай тасберіш фосфориттерінің химиялық құрамы 1-кестеде көрсетілген.

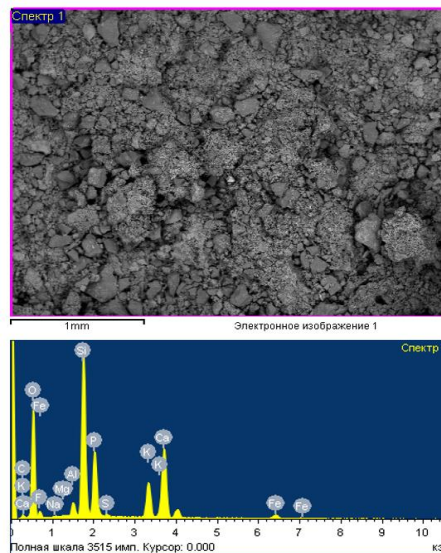
Кесте 1. Шилісай фосфориттерінің химиялық құрамы

Көрсеткіш атауы	Көрсеткіш құрамы, %	Стандартты ауытқу
P ₂ O ₅ жалпы	17.78	0.84
P ₂ O ₅ сіңірімді	13.91	0.56
CaO	26.14	1.01
MgO	0.62	0.21
Fe ₂ O ₃	2.49	0.54
Al ₂ O ₃	2.12	0.37
SiO ₂	33.65	1.14

Анықталған химиялық құрамға сай фосфориттердің маңызды компоненттерінің бірі - фосфор (V) оксиді, оның зерттелген үлгілердегі мөлшері шамамен 17.78%, ал сіңірімді түрінде-13.91% құрайды.

Нәтижелер P₂O₅ жалпы көрсеткішінің төмендігін көрсетеді, бұл фосфориттердің мақсатты салаларда қолданылуын шектейді. Бұл құрамында фосфор бар өнімдер өндірісіне теріс әсер ететін бір жарты оксидтер түріндегі зиянды қосылыстардың болуына байланысты. Кальций оксидінің үлесі 26.14%, ал магний оксиді 0.62% құрайды, бұл кальцийдің салыстырмалы түрде жоғары мөлшерін көрсетеді. Темір (III) оксидінің болуы 2.49%, ал алюминий (III) оксиді 2.12% екені анықталды. Бұл мәліметтерде темір мен алюминийдің болуы салыстырмалы түрде аз болғанымен, фосфориттердің химиялық құрамында әлі де рөл атқаратынын көрсетеді. Химиялық құрамның маңызды көрсеткіштерінің бірі кремний диоксиді болып табылады, ол зерттелген үлгілерде шамамен 33.65% құрады. Бұл нәтиже фосфориттердің жалпы химиялық құрамындағы кремний диоксидінің маңыздылығын көрсетеді. Бұл нәтижелер фосфориттердің химиялық құрамы және әртүрлі элементтер мен қосылыстардың болуы туралы құнды ақпарат береді. Осы элементтердің әртүрлі салаларда фосфориттердің сапасы мен қолданылуына әсерін зерттеу үшін қосымша зерттеулер жүргізілуі мүмкін.

Алынған деректерді толықтыру және салыстыру мақсатында кескіндік электронды микроскоп қондырғысының көмегімен алынған микроқұрылымдылық және элементтік-салмақтық талдау нәтижелері 1-сурет және 2-кестеде көрсетілген.



Сурет 1. Шилісай фосфориттерінің микроқұрылымы және элементтік-салмақтық құрамы

Сканерлеуші электронды микроскоптың (SEM) көмегімен алынған фосфат жынысының бейнесі жынысты құрайтын фосфат минералдарының жеке дәндері туралы егжей-тегжейлі түсінік береді. Сурет тасберіш фосфориттеріндегі апатит дәндерінің пішіндері мен өлшемдерінің әртүрлілігін, сондай-ақ болуы мүмкін кез келген қосындыларды немесе қоспаларды көрсетеді. SEM кескіні сонымен қатар апатит дәндерінің жыныстағы таралуын, соның ішінде фосфориттердің түзілуі кезінде

пайда болуы мүмкін кез келген текстураларды немесе құрылымдарды көрсетеді. Бұл ақпарат тау жыныстарының пайда болуына әкелген геологиялық процестерді түсіну үшін өте маңызды және осы кен орындарынан фосфат минералдарын барлау және өндіру үшін құнды ақпарат береді. SEM кескінінің назар аударарлық ерекшеліктерінің бірі-шеттері мен беттері жақсы анықталған апатит дәндерінің ұсақ кристалды құрылымы. Бұл тасберіш фосфориттеріндегі апатит дәндеріне тән және олардың бақыланатын ортада, мысалы, апатит минералдарының шөгуге қолайлы жағдайлар болған шөгінді бассейндерде пайда болуын көрсетеді.

Кесте 2. Шилісай фосфориттерінің элементтік-салмақтық құрамы

Элемент	Салмақтық құрамы, %	Оксидтері	Оксидтерге қайта есептегендегі құрамы, %
C	7.26	-	-
O	48.24	-	-
F	2.55	-	-
Na	0.18	Na ₂ O	0.24
Mg	0.14	MgO	0.23
Al	1.21	Al ₂ O ₃	2.28
Si	14.23	SiO ₂	30.43
P	8.10	P ₂ O ₅	18.55
S	0.28	-	-
K	1.15	K ₂ O	1.38
Ca	11.31	CaO	15.82
Fe	1.36	Fe ₂ O ₃	1.94

SEM кескіні сонымен қатар фосфат жынысындағы апатит минералдарының тазалығы туралы ақпарат береді. Жыныстағы кез келген қоспалар немесе қоспалар оның тыңайтқыш өндірісінде қолдануға жарамдылығына, сондай-ақ оның жалпы сапасына әсер етуі мүмкін. SEM кескіні жыныста болуы мүмкін кез келген ластаушы заттарды анықтауға көмектеседі және тыңайтқыш өндіру

Кесте 3. Шилісай фосфориттері ИК-Фурье спектроскопиялық түсірілімінің шыңдары

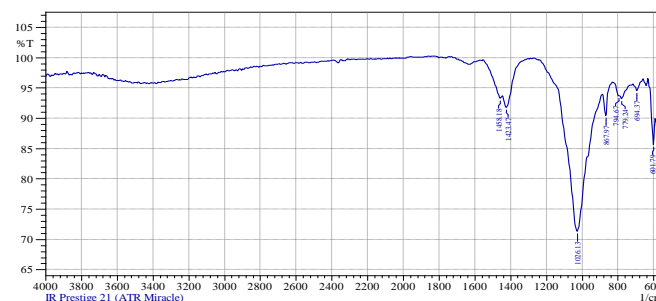
No	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	563.21	86.477	2.113	570.93	547.78	1.218	0.095
2	601.79	85.619	6.204	628.79	590.22	1.723	0.457
3	694.37	94.527	1.400	713.66	659.66	1.090	0.152
4	779.24	93.215	2.472	825.53	729.09	2.367	0.513
5	794.67	93.655	0.235	829.39	790.81	0.873	-0.024
6	867.97	90.399	3.988	883.40	829.39	1.514	0.297
7	1026.13	71.278	24.952	1234.44	887.26	20.359	15.330
8	1423.47	91.730	2.729	1442.75	1303.88	2.075	0.419
9	1458.18	93.259	1.076	1550.77	1446.61	1.705	0.133

Шилісай фосфорит үлгісінің ИҚ спектрі екі негізгі минералдың, фосфат пен кварцтың болуын анық көрсетеді. Спектрдегі қарқынды жолақтар осы минералдарға сәйкес келеді және олардың болуын анықтау үшін қолданылады. 794-867 см⁻¹-де табылған дублет үлгіде шамамен 15% кварц бар екенін көрсетеді, бұл айтарлықтай мөлшер. Бұл дублет кварцтың болуының маркері ретінде қызмет етеді және оның үлгідегі концентрациясы туралы ақпарат береді. Сонымен қатар, 563 см⁻¹ шыңдары кейбір саз минералдарының болуын көрсетеді. Бұл шыңдар үлгінің минералды құрамы туралы ақпарат береді және пайда болған қалыптасу және өзгеру процестерін түсінуге көмектеседі [12]. Фосфаттарды ИҚ-Фурье-спектрометриялық зерттеу нәтижелері тиісті қарқындылықтағы шыңдар сериясы ретінде ұсынылған. Шыңдар үлгідегі молекулалық бөлшектердің тән

үшін фосфат жыныстарын таңдау және өңдеу үшін құнды ақпарат береді.

Фосфат жынысының SEM бейнесі жыныстың құрамы мен құрылымы және оны құрайтын апатиттің жеке дәндері туралы кең ақпарат береді. Бұл ақпарат фосфориттерді тыңайтқыш өндіруге жарамдылығын түсіну және барлау мен өндіру жұмыстарына қажетті мәлімет ретінде қолданылады.

Зерттелетін үлгілердің элементтік-салмақ құрамын зерттеу фосфориттердің құрамындағы негізгі элементтердің болуын және олардың санын анықтады. Мәліметтерден фосфор мен фосфор (V) оксидінің концентрациясы сәйкесінше 8.10% және 18.55% құрайды, бұл негізгі элементтерді және олардың кейбірін оксидтерге қарай бағалау нәтижесінде анықталды. 1-суреттегі және 2-кестедегі ақпаратта зерттелген үлгілерде фтордың айтарлықтай болуын көрсетеді. Сонымен қатар, фосфорит үлгілерінде алюминий, кремний және кальций сияқты қосымша компоненттер бар.



Сурет 2. Шилісай фосфориттерінің ИК-Фурье спектроскопиялық түсірілімі

2-суретке сәйкес Шилісай фосфориттерінің ИК-Фурье спектроскопиялық түсірілімі және 3-кестеде шыңдары көрсетілген.

тербелмелі режимдеріне сәйкес келеді және олардың қарқындылығы әр түрдің салыстырмалы көптігі туралы ақпарат береді.

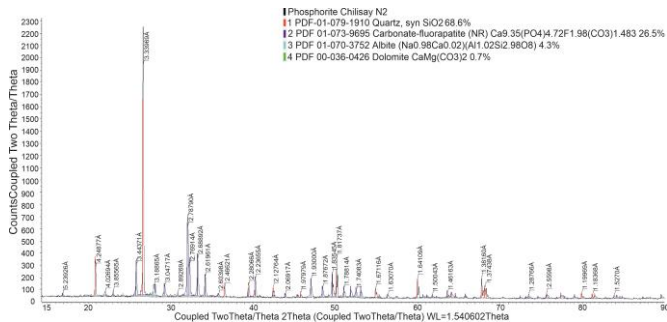
Бұл жағдайда ИҚ Фурье спектрометрінің нәтижелері тоғыз шыңды көрсетеді 563.21, 601.79, 694.37, 779.24, 794.67, 867.97, 1026.13, 1423.47 және 1458.18 см⁻¹. Бұл шыңдар үлгіде белгілі бір молекулалық түрлердің болуын көрсетеді және олардың қарқындылығы әр түрдің салыстырмалы көптігі туралы ақпарат береді.

601.79 см⁻¹ шыңдары, әдетте, фосфаттарда байқалатын PO₄-3 иондарының тербелістерінің болуына байланысты болуы мүмкін. 694.37 см⁻¹ шыңы бөлшектердің тербелісіне байланысты болуы мүмкін P-O-P, ал 779.24 см⁻¹ шыңдары P=O қосылыстардың тербелісіне сәйкес келеді. 1026.13 см⁻¹ шыңы P-O-H бөлшектерінің тербелісіне байланысты болуы мүмкін, ал 1423.47 және

1458.18 см⁻¹ шыңдары P-O-C бөлшектерінің тербелісіне байланысты болуы мүмкін [12].

Шилісай фосфорит үлгісінің ИҚ спектрі үлгідегі әртүрлі минералдардың болуы, концентрациясы және химиялық құрамы туралы құнды ақпарат береді. Бұл ақпарат үлгіні қалыптастыру және өзгерту процестерін зерттеу және оның қалыптасқан геологиялық жағдайлары туралы қорытынды жасау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Шилісай фосфориттерінің рентгендік құрылымдық зерттеулерінің нәтижелері 3-суретте және 4-кестеде көрсетілген. Бұл зерттеулер Шилісай фосфориттерінің фазалық құрамын анықтауға және олардың минералогиялық құрамы туралы кешенді түсінік алуға бағытталған.



Сурет 3. Шилісай фосфориттерінің диффрактограммасы

Кесте 4. Шилісай фосфоритінің XRD талдауы негізінде анықталған фазалар

Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
PDF 01-079-1910	Quartz, syn	SiO ₂	68.6%
PDF 01-073-9695	Carbonate-fluorapatite (NR)	Ca _{9.35} (PO ₄) _{4.72} F _{1.98} (CO ₃) _{1.483}	26.5%
PDF 01-070-3752	Albite	(Na _{0.98} Ca _{0.02})(Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)	4.3%
PDF 00-036-0426	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	0.7%

3-суретте үлгідегі әртүрлі минералды фазаларды көрсететін Шилісай фосфориттерінің рентгенографиясы көрсетілген. Дифракция үлгісіндегі шыңдар үлгідегі минералдардың тән кристалдық құрылымдарына сәйкес келеді және олардың қарқындылығы әрбір минералды фазаның салыстырмалы мазмұны туралы ақпарат береді.

4-кестеде Шилісай фосфориттерінде кездесетін минералды фазалардың егжей-тегжейлі талдауы, олардың кристалдық құрылымы, химиялық құрамы және салыстырмалы таралуы ұсынылған. Бұл ақпарат үлгінің минералогиялық құрамын және оның тыңайтқыштар өндірісінде және басқа да өнеркәсіптік қолданбаларда қолдануға жарамдылығын түсіну үшін өте маңызды.

Рентгендік құрылымдық зерттеулердің нәтижелері Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамы туралы жан-жақты түсінік береді. Осы зерттеулерден алынған ақпаратты Шилісай фосфориттерін тыңайтқыш өндіру және соңғы өнімнің сапасын жақсарту үшін өңдеуді оңтайландыру үшін пайдалануға болады.

Шилісай фосфориттерінде жүргізілген рентгендік құрылымдық зерттеудің нәтижелері үлгінің 26.5% карбонат-фтороапатитпен тұратындығын көрсетті. Бұл осы заттардағы PO₄³⁻ фосфат топтарының едәуір бөлігі CO₃²⁻ карбонат тобымен алмастырылғанын көрсеткен басқа арнайы фосфорит зерттеулеріне сәйкес келеді [13].

Алайда, конкрециялық фосфориттердің басқа зерттеулерімен салыстырғанда [14], Шилісай сынамасында 0.7% карбонатты типті фосфориттер мен СаMg(CO₃)₂ доломитті қосылыстардың табылуы салыстырмалы түрде аз. Бұл үлгінің құрамы жағынан басқа белгілі фосфориттерден ерекшеленетінін немесе осы зерттеуде қолданылатын әдістер басқа зерттеулерде қолданылатындар сияқты сезімтал емес екенін көрсетуі мүмкін. Фосфорит үлгісінде 68.6% кварцтың болуы басқа белгілі фосфорит зерттеулеріне сәйкес келеді [15], олар сонымен қатар кварцтың осы заттардың жалпы құрамдас бөлігі екенін анықтаған. Үлгіде 4,3% альбиттің тең пропорцияда болуы альбиттің тасберіш фосфориттерінде жиі кездесетін минерал екенін анықтаған басқа зерттеулерге де сәйкес келеді.

Тасберіш фосфориттерін рентгендік құрылымдық зерттеу нәтижелері карбонат-фтороапатит, кварц және альбитті қоса алғанда, үлгідегі минералдар бойынша басқа конкрециялық фосфорит зерттеулеріне сәйкес келеді. Алайда, басқа зерттеулермен салыстырғанда [16] сынамада карбонат типті фосфориттер мен доломит қосылыстарының төмен анықталуы сынама құрамындағы айырмашылықтарды немесе қолданылатын әдістердегі айырмашылықтарды көрсетуі мүмкін.

Үлгінің құрамындағы фазалық өзгерістерді сипаттау мақсатында жүргізілген дифференциалды-термиялық талдаудың нәтижелері 4-суретте көрсетілген.



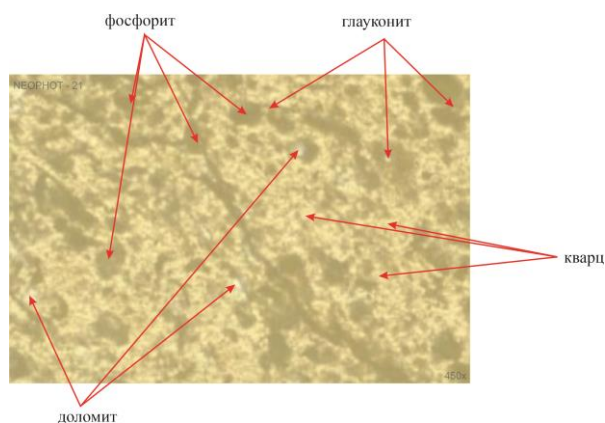
Сурет 4. Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің дериватограммасы

Үлгінің дифференциалды термиялық талдауының (DTA) нәтижелері үлгідегі құрылымдық судың ыдырауы 70-180°C температура аралығындағы эндотермиялық әсерлермен сипатталғанын көрсетті. Кварцтың модификациялық түрленуі 200°C және одан жоғары температурада байқалады, ал үлгідегі құрамында карбонаты бар қосылыстардың ыдырауы 700°C температурада басталады. Бұл нәтижелер үлгінің термиялық мінез-құлқы және оған әртүрлі температуралар әсер еткенде болатын құрылымдық өзгерістер туралы маңызды ақпарат береді [17-18].

DTT 82 минуттан кейін үлгінің 6.67% жоғалуы да маңызды салдарға әкеледі. Бұл үлгінің жоғары температурада айтарлықтай өзгерістерге ұшырағанын көрсетеді, бұл оның кейбір құрылымдық компоненттерінің жоғалуына әкелуі мүмкін. Бұл ақпарат материалтану, геология, керамика және материалдардың

жылу әрекетін түсіну маңызды басқа салалардағы қосымшалар үшін өте маңызды.

Тұтастай алғанда, ДТТ нәтижелері үлгінің құрылымдық құнды бейнесін береді және оған әртүрлі температуралар әсер еткенде болатын құрылымдық өзгерістер туралы түсінік береді. Бұл нәтижелер болашақ зерттеулер мен жаңа материалдар мен технологияларды әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін. Шилісай фосфориттерінің минералогиялық түсірілімі 5-суретте көрсетілген.



Сурет 5. Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің минералогиялық құрамы

Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамын зерттеу кезінде тасберіш түрінде фосфат минералдарының болуы анықталды. Кендеудің бұл түрі Шилісай фосфориттерінің айрықша белгісі болып саналады. Сонымен қатар, үлгінің едәуір бөлігі кварц сияқты минералдардан тұратыны анықталды. Сондай-ақ, аз мөлшерде болса да, гидрослюдетер тобындағы минерал глаукониттің болуы байқалады. Глауконит темір алюминий силикатынан, кварцтан және калий оксидтерінен тұратын тұрақсыз құрамды минерал болып саналады. Ол әдетте шөгінді жыныстарда кездеседі және тығыздығы 2.6 г/см^3 , минералогиялық шкала бойынша 2-3 қаттылық мәніне ие [19]. Үлгіде доломиттер болғанымен, олар аз мөлшерде табылды, бұл кальцитпен шатасуға әкелуі мүмкін. Алайда, доломиттің кристалдық құрылымы кальций мен магний иондарының үш ось бойымен қозғалуымен сипатталады, бұл ерекше белгі ретінде қызмет етеді [20].

Тұтастай алғанда, минералогиялық зерттеудің нәтижелері Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамы және олардың басқа минералды түзілімдерден ерекшеленетін ерекше сипаттамалары туралы жаңа түсінік береді. Тасберіш фосфат минералдарының болуы және доломит кристалдарындағы иондардың тән қозғалысы минералдың қасиеттері мен құрылымын тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

4. Қорытынды

Шилісай фосфориттері олардың химиялық, фазалық және минералогиялық құрамын анықтауға бағытталған кешенді зерттеу нысаны ретінде таңдалды. Зерттеулер нәтижесінде алынған мәліметтер осы кен орнының фосфориттерінің заттық құрамына толық сипаттама береді және бұрын белгілі болған ақпаратты толықтырады. Құрамында фосфор бар өнімдерді алу үшін фосфориттердің негізгі компоненті – фосфор пентоксиді жеткіліксіз екендігі анықталды. Бұл тұжырым фосфор

пентоксидінің құрамына негізделген, ол шикізаттың осы өнімдерді өндіруге жарамдылығын анықтаудағы негізгі компонент болып табылады.

Зерттеу нәтижелері құрамында фосфор бар өнімдерді өндіру үшін жаңа шикізат көздерін іздеу және игеру тұрғысынан маңызды. Жиналған ақпарат осы саладағы қосымша зерттеулерді бағыттау және құрамында фосфор бар шикізаттың басқа ықтимал көздерін анықтау үшін пайдаланылуы мүмкін. Сонымен қатар, осы зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер тыңайтқыштар мен басқа да фосфорлы өнімдерді өндіруде практикалық қолданыста пайдалы болады. Шилісай фосфориттерінің химиялық және минералогиялық құрамы туралы жиналған ақпаратты өндіріс процесін оңтайландыру және соңғы өнімнің сапасын жақсарту үшін пайдалануға болады.

Жалпы, Шилісай фосфориттерін зерттеу бұл кен орнын жақсы түсінуге ықпал етті және құрамында фосфор бар өнімдерді өндіру үшін шикізаттың жаңа көздерін барлау және игеру үшін құнды ақпарат берді. Бұл зерттеудің нәтижелері осы саладағы болашақ зерттеулер үшін пайдалы нұсқаулық болып табылады және тыңайтқыштар мен басқа да фосфор бар өнімдерді өндіруде практикалық маңызы бар.

Әдебиеттер / References

- [1] Nunes, F.C., Alves, L.J., Carvalho, C., Soares, T.M. & Prasad, M.N. (2020). Soil as a complex ecological system for meeting food and nutritional security. *Climate Change and Soil Interactions*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818032-7.00009-6>
- [2] Gobinatha, R., Ganapathyb, P., Gayathiri, E., Salunkhe, A.A., Pourghasemi, H.R. (2022). Ecoengineering practices for soil degradation protection of vulnerable hill slopes. *Computers in Earth and Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89861-4.00002-6>
- [3] Yeilagi, S., Rezapour, S., Asadzadeh, F. (2021). Degradation of soil quality by the waste leachate in a Mediterranean semi-arid ecosystem. *Scientific Reports*, 11, 11390. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90699-1>
- [4] Usmanov, K., Chernyakova, R., Dzhushipbekov, U. (2010). Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites. *Perspectives of Innovations Economics and Business*, 6(3), 131-133. <http://dx.doi.org/10.15208/pieb.2010.98>
- [5] GOST 5716-74. Retrieved from: <https://chilisai.kz/index.php?lang=ru> (Available at 25.11.2022)
- [6] Besterekov, U., Kydyralieva, A.D., Petropavlovskiy, I.A., Bolysbek, A.A. & Urakov, K.N. (2020). Results of computational and experimental studies on the production of np-fertilizers with a regulated ratio of nutrients. *Chemistry Journal of Kazakhstan*, 2(70), 257-262
- [7] Elsworth, L.R., Paley, W.O. (2008). Fertilizers: Properties Applications and Effects. *New York, Nova Science Publishers*
- [8] Nielsson, F.T. (2018). Manual of Fertilizer Processing. *Routledge*
- [9] Yu, X., Keitel, C., Dijkstra, F.A. (2021). Global analysis of phosphorus fertilizer use efficiency in cereal crops. *Global Food Security*, 29, 100545. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2021.100545>
- [10] Wang, H., Wu, L., Wang, X., Zhang, S., Cheng, M., Feng, H., Fan, J., Zhang, F. & Xiang, Y. (2020). Optimization of water and fertilizer management improves yield, water, nitrogen, phosphorus and potassium uptake and use efficiency of cotton under drip fertigation. *Agricultural Water Management*, 245, 106662. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106662>
- [11] Vorobyov, N.I. (2015). Technology of phosphorus and complex fertilizers: lecture texts. *Minsk*
- [12] Korovkin, M.V., Ananyeva, L.G. (2016). Infrakrasnaja spektroskopija karbonatnyh porod i mineralov. *Tomsk*

- [13] Smirnov, A.A. (1974). Veshhestvennyj sostav fosforitovyh rud osnovnyh promyshlennyh mestorozhdenij SSSR. *Geologija i mestorozhdenija fosforitov*, 26, 84-101
- [14] Zhang, P. (2014). Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources. *Procedia Engineering*, 83, 37-51. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.010>
- [15] Hermann, L., Kraus, F., Hermann, R. (2018). Phosphorus Processing-Potentials for Higher Efficiency. *Sustainability*, 10(5), 1482. <https://doi.org/10.3390/su10051482>
- [16] Birch, W.D. (2005). Sedimentary Rocks | Phosphates. *Encyclopedia of Geology*, 2005, 120-128. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00282-3>
- [17] Nakamoto, K. (1991). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *John Wiley and Sons*
- [18] Papko, L.F., Kravchuk, A.P. (2013). Fiziko-himicheskie metody issledovaniya neorganicheskikh veshhestv i materialov. *Minsk*
- [19] Nriagu, J.O., Moore, P.B. (1984). Phosphate Minerals. *Springer-Verlag*
- [20] Yoder, C.H. (2006). Ionic Compounds. Applications of Chemistry to Mineralogy. *John Wiley and Sons*
- [21] Petruk, W. (2000). Applied Mineralogy in the Mining Industry. *Elsevier*
- [22] Bulakh, A.G., Zolotarev, A.A. & Krivovichev, B.G. (2008). Obshhaja mineralogija. *Moscow*

Төменсұрыпты фосфат шикізатының физика-химиялық қасиеттерін кешенді зерттеу

А.И. Кареева, А.Ә. Болысбек, У.Б. Назарбек, П.А. Абдуразава, Е.Б. Райымбеков*

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: epplusr@bk.ru

Андатпа. Мақалада негізгі назар төмен сұрыпты Шилисай фосфориттерін олардың физика-химиялық қасиеттерін кешенді талдау арқылы сипаттауға аударылады. Аталған кен орын фосфориттерінің өқрамы химиялық және энергодисперсиялық талдауларды, ИК-Фурье-спектроскопияны, рентгенқұрылымдық талдауды және минералогиялық талдауды қоса алғанда, заманауи аспаптық әдістерді пайдалана отырып зерттелді. Химиялық талдау нәтижелері бойынша тасберіш фосфориттерінің заттық құрамы анықталды, ал элементтік-салмақтық құрамы энергодисперсиялық талдау әдісімен айқындалды. ИК-Фурье-спектроскопия әдісімен төмен сұрыпты фосфориттердің сапалық құрамы анықталды. Осы зерттеу әдістерінің үйлесімі зерттелетін үлгілердің заттық құрамы мен сапасы туралы жан-жақты түсінік берді. Бұл зерттеу төмен сұрыпты Шилисай фосфориттері және олардың құрамында фосфор бар өнімдерге өңдеуге жарамдылығы туралы құнды ақпарат береді.

Негізгі сөздер: төменсұрыпты фосфорит, тасберіш фосфорит, фазалық құрамы, изоморфты алмасу, фосфор ангидриді.

Комплексное исследование физико-химических свойств низкосортного фосфатного сырья

А.И. Кареева, А.Ә. Болысбек, У.Б. Назарбек, П.А. Абдуразава, Е.Б. Райымбеков*

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

*Автор для корреспонденции: epplusr@bk.ru

Аннотация. Основное внимание в статье уделяется характеристике низкосортных Чилисайских фосфоритов путем комплексного анализа их физико-химических свойств. Структура фосфоритов данного месторождения исследована с использованием современных инструментальных методов, включая химический и энерго-дисперсионный анализ, ИК-Фурье-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и минералогический анализ. По результатам химического анализа был определен вещественный состав желваковых фосфоритов, а элементно-массовый состав определен методом энергодисперсионного анализа. Методом ИК-Фурье-спектроскопии определен качественный состав низкосортных фосфоритов. Сочетание этих методов исследования дало всестороннее представление о вещественном составе и качестве исследуемых образцов. Это исследование предоставляет ценную информацию о низкосортных фосфоритах Чилисай и их пригодности для переработки в фосфорсодержащие продукты.

Ключевые слова: низкосортный фосфорит, желваковый фосфорит, фазовый состав, изоморфное замещение, фосфорный ангидрид.

Received: 03 December 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023