

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт химических и биологических технологий

Кафедра химические процессы и промышленная экология

ХАМИДОЛЛАЕВА Ә.Т.

Синтез фосфорных удобрений, содержащих микроэлементы, активацией
природного и техногенного сырья и исследование их свойств

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

6M072000 – Химическая технология неорганических веществ

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Кафедра Химические процессы и промышленная экология

УДК 622.771:661.152

На правах рукописи

Хамидоллаева Әсел Талғатқызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание степени магистра

Название диссертации «Синтез фосфорных удобрений, содержащих микроэлементы, активацией природного и техногенного сырья и исследование их свойств»

Направление подготовки 6M072000 – Химическая технология неорганических веществ

Научный руководитель,
д.т.н, доцент

Капралова В.И.
« 30 » июня 2020 г.

Рецензент

Елигбаева Г.Ж.
« 4 » августа 2020 г.

Нормоконтроль

д.т.н., доцент
Капралова В.И.
« 30 » июня 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой ХП и ПЭ
к.т.н., доцент

Кубекова Ш.Н.
« 10 » августа 2020г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт химических и биологических технологий

Кафедра Химические процессы и промышленная экология

6M072000 – Химическая технология неорганических веществ

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ХП и ПЭ

к.т.н., доцент

Кубекова Ш. Н.

« 10 » августа 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Хамидоллаевой Эсел Талғатқызы

Тема: «Синтез фосфорных удобрений, содержащих микроэлементы, активацией природного и техногенного сырья и исследование их свойств»

Утверждена приказом Ректора Университета №1226-м от «31» 10 2018г.

Срок сдачи законченной диссертации «8» августа 2020 г.

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

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) *исследование вещественного и фазового состава отходов обогащения марганцевых руд Казахстана;*

б) *синтез марганезированных фосфорных удобрений механохимической активацией смесей фосфоритов Каратау с отходами обогащения марганцевых руд;*

в) *изучение физико-химических и удобрительных свойств синтезированных марганезированных фосфорных удобрений.*

Рекомендуемая основная литература:

1. Болдырев В.В. О некоторых проблемах механохимии неорганических твердых веществ. // Изв. СО АН СССР, сер. Хим. Наук – 1982. № 7. С. 3 -10.

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

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор. Анализ литературных данных по переработке отходов добычи рудного сырья на неорганические материалы	05.12.2019	Выполнено
Экспериментальная часть. Произвести необходимые лабораторные исследования, касающиеся темы диссертации	30.05.2020	Выполнено
Подготовка магистерской диссертации к печати	30.06.2020	Выполнено

Подписи

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

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	д.т.н., доцент Капралова В.И.	12.03.2020	
Экспериментальная часть	д.т.н., доцент Капралова В.И.	20.05.2020	
Нормоконтроль	д.т.н., доцент Капралова В.И.	30.06.2020	

Научный руководитель  Капралова В.И.

Задание принял к исполнению обучающийся  Хамидоллаева Э.Т.

Дата « 31 » октября 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, 1 приложения, изложена на 54 страницах, включает 10 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 59 наименований.

Ключевые слова: фосфорит, отходы обогащения, марганецсодержащая руда, механохимическая активация.

Объекты исследования: отходы гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III, отвальные хвосты крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем.

Цель магистерской диссертации: изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения марганцевых руд месторождений Ушкатын-III и Жайрем, получение на их основе марганизированных фосфорных удобрений механохимическим методом и исследовании их свойств.

Задачи магистерской диссертации: изучить с использованием современных инструментальных физико-химических методов вещественный и фазовый состав отходов обогащения марганцевых руд месторождений Ушкатын-III и Жайрем; с использованием механической и механохимической активации получить марганизированные фосфорные удобрения на основе природных фосфатов Казахстана и отходов обогащения марганцевых руд; исследовать растворимость и удобрительные свойства полученных удобрений по содержанию усвояемых форм пентаоксида фосфора.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, электронно-зондовый анализ.

Полученные результаты: С использованием комплекса современных инструментальных методов (РФА, электронно-зондовый анализ) изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III и отвальных хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды м. Жайрем. Показано, что основной фазой отходов как гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III, так и крупнокусковой отсадки марганцевой руды м. Жайрем является кальцит CaCO_3 в количестве 65,7 масс.% и 76,4 масс.% соответственно. Марганец в отходах обогащения находится в виде браунита $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$. Его содержание в отходах крупнокусковой отсадки руды м. Жайрем составляет 2,4 масс.%, в отходах обогащения руды м. Ушкатын-III - 1,3 масс.%. Показано, что совместная механическая активация фосфорита с отходами обогащения марганцевой руды м. Жайрем (сухой метод) приводит к появлению в продуктах водорастворимой формы P_2O_5 , отсутствующей в механоактивированном фосфорите, и увеличению содержания усвояемой формы ($\text{P}_2\text{O}_5^{\text{B.P.}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{M.P.}}$) в 1,27 раз. Показано, что оптимальным составом, обеспечивающим присутствие в растворе водорастворимых фосфатов и водорастворимых соединений марганца и максимальное содержание усвояемых фосфатов является механоактивированная смесь фосфорита с

марганецсодержащими отходами обогащения при их соотношении 1:1 и оптимальном времени измельчения 10 минут. Показано, что МХА (мокрый метод) в 2,8 раза увеличивает содержание усвояемых форм фосфатов в продукте по сравнению с механической активацией (сухой метод): $P_2O_5^{водн} + P_2O_5^{цитр} = 28,9$ отн.% и 10,9 отн.% соответственно. Установлено, что при сухой МА смесей природных фосфатов с отходами обогащения марганцевой руды, содержание фтора в продуктах снижается в 6,6 раз, тогда как МХА с добавками ортофосфорной кислоты позволяет получать полностью обезфторенные продукты.

АНДАТПА

Магистрлік диссертация кіріспеден, 3 тараулардан, қорытындыдан мен қосымшадан тұрады, 54 беттерінде жазылған, 10 суреттер, 17 кестелер және 59 атаудан тұратын әдебиеттер тізімі бар.

Түйінді сөздер: фосфорит, марганец құрамды кен, синтез, механохимиялық активтендіру.

Зерттеу нысандары: Үшқатын-III кен орнының марганец құрамды кенінің гравитациялық байыту қалдықтары, Жәйрем кенінің марганец кенін ірі кесекті шөгінді қалдықтары.

Магистрлік диссертацияның мақсаты: Үшқатын-III және Жәйрем кендерінің марганец кендерін байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамын зерттеу, олардың негізінде марганизденген фосфор тыңайтқыштарын механикалық химиялық әдіспен алу және олардың қасиеттерін зерттеу.

Магистрлік диссертацияның міндеттері: қазіргі заманғы аспаптық физико-химиялық әдістерді қолдана отырып, Үшқатын-III және Жәйрем кендерінің марганец кендерін байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамын зерттеу; механикалық және механохимиялық белсендіруді пайдалана отырып, Қазақстанның табиғи фосфаттары мен марганец кендерін байыту қалдықтарының негізінде марганец фосфорлы тыңайтқыштарды алу; алынған тыңайтқыштардың ерігіштігі мен тыңайтқыш қасиеттерін фосфор пентоксидінің сіңірілетін формаларының құрамы бойынша зерттеу.

Зерттеу әдістері: рентгенофазды талдау, электронды-зондтық талдау.

Алынған нәтижелер: қазіргі заманғы аспаптық әдістер кешенін (РФТ, электронды-зондтық талдау) пайдалана отырып, марганец кенін гравитациялық байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамы Үшқатын-III және Жәйрем марганец кенін ірі бөлменің үйінді қалдықтары зерттелді. Үшқатын-III марганец кенін гравитациялық байытудың, сондай-ақ Жәйрем марганец кенін ірі бөліктеудің негізгі фазасы 65,7 масс көлемінде кальцит CaCO_3 болып табылады.% және 76,4 масс.% тиісінше. Марганец байыту қалдықтарында браунит $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$ түрінде орналасқан. Оның құрамында Жәйрем кенін ірі кесекті бөлектеу қалдықтарында 2,4 масс.% құрайды. Кенді байыту қалдықтарында Үшқатын-III-1,3 масс.%. Жәйрем (құрғақ әдіс) марганец кенін байыту қалдықтарымен бірге фосфоритті механикалық активтендіру өнімдерде механикалық белсендірілген фосфоритте жоқ P_2O_5 суда еритін форманың пайда болуына және сіңірілетін форманың ($\text{P}_2\text{O}_5^{\text{B.P.}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{C.P.}}$) 1,27 есе ұлғаюына әкеледі. Суда еритін фосфаттар мен суда еритін марганец қосылыстарының ерігіндісінде болуын қамтамасыз ететін оңтайлы құрам және сіңірілетін фосфаттардың максималды құрамы 1:1 арақатынасы және ұсақтаудың оңтайлы уақыты 10 минут болған кезде құрамында марганец бар байыту қалдықтарымен фосфориттің механикалық белсендірілген қоспасы болып табылатыны көрсетілген. Мүк (Сулы әдіс) механикалық белсендірумен (құрғақ әдіс)

салыстырғанда өнімдегі фосфаттардың сіңірілетін формаларының мөлшерін 2,8 есе ұлғайтатыны көрсетілген: $P_2O_5^{\text{водн}} + P_2O_5^{\text{цитр}} = 28,9$ отн.% және 10,9 ішкі% тиісінше. Марганец кенін байыту қалдықтарымен табиғи фосфаттар қоспаларының құрғақ МА кезінде өнімдердегі фтор құрамы 6,6 есе төмендейді, ал ортофосфор қышқылы қосылған мүк толығымен фторланған өнімдерді алуға мүмкіндік береді.

ANNOTATION

The master's dissertation consists of an introduction, 3 chapters, conclusion and an appendice is presented on 54 pages, includes 10 figures, 17 tables and a list of references from 59 titles.

Keywords: phosphorite, manganese-containing ore, synthesis, mechanochemical activation.

Objects of research: waste of gravitational enrichment of manganese-containing ore of the Ushkatyn-III field, dump tails of large-lump deposition of manganese ore of the Zhayrem field.

The purpose of the master's dissertation: to study the material and phase composition of waste from the enrichment of manganese ores of The Ushkatyn-III and Zhayrem fields, to obtain on their basis of manganese phosphorous fertilizers by mechanochemical method and to study their properties.

Tasks of master dissertation: study with the use of modern instrumental physico-chemical methods physical and phase composition of tailings of manganese ore fields of Ushkatyn-III and Zhayrem; using mechanical and mechanochemical activation to obtain mehanizirovannaya phosphate-based fertilizers natural phosphate of Kazakhstan and waste of enrichment of manganese ore; investigate the solubility and fertilizing properties of the obtained fertilizers on the content of assimilable forms of phosphorus pentoxide.

Research methods: x-ray phase analysis, electron-probe analysis.

Obtained result: Using a complex of modern instrumental methods (x-ray phase analysis, electron-probe analysis), the material and phase composition of the waste of gravitational enrichment of manganese ore of Ushkatyn-III field and dump tails of large-lump deposition of manganese ore of Zhayrem field was studied. It is shown that the main phase of waste from both gravitational enrichment of manganese ore of Ushkatyn-III and large-scale deposition of manganese ore of Zhayrem is calcite CaCO_3 in the amount of 65.7 mass% and 76.4% mass% respectively. Manganese in the enrichment waste is found as braunite $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$. Its content in the waste of large-scale depositing of ore Zhayrem field is 2.4 mass%. It is shown that the combined mechanical activation of phosphorite with the waste of manganese ore enrichment of Zhayrem field (dry method) leads to the appearance of a water-soluble form of P_2O_5 in the products, which is absent in mechanically activated phosphorite, and an increase in the content of the assimilable form ($\text{P}_2\text{O}_5^{\text{B-P}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{H-P}}$) by a factor of 1.27.

It is shown that the optimal composition that ensures the presence of water-soluble phosphates and water-soluble manganese compounds in the solution and the maximum content of assimilable phosphates is a mechano-activated mixture of phosphorite with manganese-containing enrichment waste at a ratio of 1: 1 and an optimal grinding time of 10 minutes. It is shown that MCA (wet method) increases the content of assimilable forms of phosphates in the product by 2.8 times compared to mechanical activation (dry method): $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{water}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{citr}} = 28.9 \text{ Rel.}\%$ and 10.9 Rel.% respectively. It was found that when dry MA mixtures of natural

phosphates with waste from manganese ore enrichment, the content of fluorine in the products is reduced by 6.6 times, while MCA with orthophosphoric acid additives allows to obtain completely fluorinated products.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	12
1 Литературный обзор	16
1.1 Значение фосфора в жизни растений	16
1.2 Состав и свойства фосфорных удобрений	17
1.2.1 Водорастворимые фосфорные удобрения	18
1.2.2 Фосфорные удобрения, растворимые в слабых кислотах	19
1.2.3 Труднорастворимые фосфорные удобрения	20
1.3 Получение фосфорных удобрений	20
1.4 Механическая активация фосфоритов как перспективный способ получения новых видов фосфорных удобрений	22
1.5 Роль и содержание марганца в растениях, почвах и применение марганцевых микроудобрений	23
1.6 Способ получения удобрения на основе отходов	25
1.7 Анализ литературного обзора	34
2 Методы и методики исследования	36
2.1 Характеристика исходных веществ и методы анализа	36
2.2 Методики проведения экспериментов	36
3 Экспериментальная часть и обсуждение результатов	39
3.1 Изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения марганцевых руд месторождений Жайрем и Ушкатын-III	39
3.2 Синтез марганезированных фосфорных удобрений методом механической активации (сухой метод)	43
3.3 Синтез марганезированных фосфорных удобрений методом механической активации (мокрый метод)	47
Заключение	50
Список использованной литературы	52
Приложение	57

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. По количеству и разнообразию ресурсов минерально-сырьевой комплекс Казахстана занимает одно из ведущих мест в мире и остается одним из важных направлений привлечения инвестиций в развитие казахстанской экономики. Однако, добыча и обогащение полезных ископаемых сопровождаются образованием огромного количества отходов, увеличивающих вредную техногенную нагрузку на окружающую среду, в том числе и на земельные площади, отводимые под их депонирование. Как правило, эти отходы, состоящие из пустых и вмещающих пород, не утилизируются, и лишь в небольших количествах перерабатываются на строительные материалы. Поэтому проблема вовлечения их в промышленный передел как с технологической, так и с экологической точек зрения остается важной актуальной задачей.

Одним из перспективных направлений переработки таких отходов является их использование в качестве сырьевого компонента для производства микроудобрений.

В условиях многолетнего интенсивного использования почва сельскохозяйственных угодий довольно истощена и нуждается во внесении питательных веществ в доступной для растений форме и в оптимизации питательного режима путем компенсации утрачиваемых не только основных питательных компонентов азота, фосфора и калия, но и магния, марганца, бора, цинка и других микроэлементов, что достигается их введением в почву в виде комплексных или микроудобрений. При этом необходимы такие удобрения, которые могли бы компенсировать недостаток элементов питания, но не приводили бы к существенным изменениям почвенного покрова [1].

Фосфорная отрасль нашей Республики представлена предприятием ТОО «КАЗФОСФАТ». Деятельность компании направлена на решение приоритетных задач по развитию предприятий химической подотрасли Казахстана, выходу на мировые рынки с качественной конкурентоспособной продукцией, созданию имиджа Республики Казахстан как поставщика высокотехнологичных товаров, являющихся результатом высокого уровня переработки сырья [2].

Длительная эксплуатация фосфатных месторождений бассейна Каратау привела к исчерпанию запасов богатых по содержанию P_2O_5 руд и в передел в настоящее время поступают фосфориты с низким содержанием основного компонента. Сложный состав фосфоритов и близкие физико-химические свойства фосфатных минералов и вмещающих пород не позволяют использовать известные методы обогащения и получать концентраты необходимого качества. Это в свою очередь приводит к снижению качества традиционных фосфорных удобрений и образованию значительного количества отходов.

В этой ситуации определенный научный и практический интерес приобретают безреагентные способы переработки, и в частности, механическая активация фосфатного сырья. При этом возможны два пути реализации механохимической переработки. Первый путь или сухой метод - безреагентная механическая активация (МА) природных фосфоритов с целью перевода фосфатного вещества в легкорастворимые в почвенных растворах усвояемые растениями формы [3-6].

Второй путь или мокрый метод - механохимическая переработка (МХА) фосфатной руды с добавками реагентов в жидком состоянии. К тому же, поскольку механохимическая активация твердых веществ сопровождается изменением их структуры, фазовыми превращениями и возможными химическими превращениями составляющих компонентов, то можно прогнозировать появление в продуктах МХА не только усвояемых фосфатных форм, но и различных доступных растениям микроэлементов, влияющих на рост и обменные процессы растения [1-3].

В научно-технической литературе имеются сведения об использовании МХА в процессах получения минеральных удобрений. Так, российскими учеными вместе с немецкими учеными было показано [3-5], что, проводя механическую обработку фосфорной руды в специальном аппарате, называемом механическим активатором, можно сразу получить фосфорное удобрение без кислотной обработки. Судя по количеству подвижного фосфора, определяемого по лимонной (растворимость в лимонной кислоте) и цитратной (растворимость в цитрате аммония) пробе, это удобрение приближается по качеству к традиционным фосфорным удобрениям, например, к суперфосфату.

Экономически наиболее эффективным является использование для механохимического получения удобрений фосфорного сырья низкого качества и сырья из малых месторождений, где невыгодна организация сернокислотного или термического производства фосфорных удобрений [6-7]. Простота осуществления является основным преимуществом механохимической технологии. Проводятся только две операции: дробление больших кусков и механическая активация. Для получения удобрения не используется серная кислота. В отличие от традиционных методов получения фосфорных удобрений новый метод является экологически чистым. Выбросы в атмосферу и сбросы сточных вод отсутствуют [8].

МХА также позволяет получать достаточно широкий ассортимент продуктов – комплексных или микроудобрений простой добавкой нужных компонентов и последующим сверхтонким истиранием рецептурной смеси. При этом сырьевым источником микроэлементов могут быть отходы обогащения руд цветных металлов, и, в частности, марганцевых руд РК.

Марганец является одним из важных микроэлементов, так как принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, является составной частью многих ферментов, восстанавливает диоксид углерода в процессе фотосинтеза. Марганец влияет на передвижение фосфора из

стареющих нижних листьев в верхние и репродуктивные органы, оказывает влияние на углеводный и белковый обмен [9].

По оценкам ученых [10] прогнозные запасы марганецсодержащих руд Республики Казахстан совместно с разведанными месторождениями составляют около 700 млн. т. Так как в мировой промышленности наметился устойчивый спрос на сплавы марганца, выплавляемые из казахстанских низкофосфористых концентратов, то в Казахстане наращиваются объемы добычи марганцевых руд. Разрабатываются месторождения Ушкатын-III, Тур, Жомарт, Шоинтас, западный Каражал и др., действует Жайремский горно-обогатительный комбинат и Жездинская обогатительная фабрика [11]. Вместе с ростом объемов добычи, растет соответственно и объем отходов рудного обогащения.

Необходимость наличия марганца в жизни растений, а также возможность вовлечения марганецсодержащих отходов в производство делает актуальными исследования по получению новых видов марганизированных фосфорных удобрений на основе отходов обогащения марганцевых руд Казахстана.

Объектами исследования данной магистерской диссертации являются отходы гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III и отвальные хвосты крупнокусовой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем.

Цель диссертационной работы состоит в изучении вещественного и фазового состава отходов обогащения марганцевых руд месторождений Ушкатын-III и Жайрем, получении на их основе марганизированных фосфорных удобрений механохимическим методом и исследовании их свойств.

Задачами работы являются:

1. изучить с использованием современных инструментальных физико-химических методов вещественный и фазовый состав отходов обогащения марганцевых руд месторождений Ушкатын-III и Жайрем;
2. с использованием механической и механохимической активации получить марганизированные фосфорные удобрения на основе природных фосфатов Казахстана и отходов обогащения марганцевых руд;
3. исследовать растворимость и удобрительные свойства полученных удобрений по содержанию усвояемых форм пентаоксида фосфора.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые методом механической активации смесей фосфорита Каратау с марганецсодержащими отходами получены марганизированные фосфорные удобрения со сниженным содержанием фтора в продукте. Также впервые показано, что совместная механическая активация фосфорита с отходами обогащения марганцевых руд приводит к появлению в продуктах водорастворимой формы P_2O_5 и увеличению содержания усвояемой формы

($P_2O_5^{B.P.} + P_2O_5^{C.P.}$) в 1,27 раз по сравнению с механоактивированным фосфоритом, не содержащим марганца.

Результаты работы были доложены на X-ом Международном Беремжановском съезде по химии и химической технологии:

Хамидоллаева А., Капралова В.И. Синтез фосфорных удобрений активацией природного и техногенного сырья и исследование их свойств/Сб. трудов X Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы, 24-25 октября 2019. - С.49-50

1 Литературный обзор

1.1 Значение фосфора в жизни растений

Фосфор по своему значению в жизни растений уступает место лишь азоту. Его необходимость для растений определяется, прежде всего, тем, что он входит в состав протоплазмы и клеточных ядер, основу которых составляют белки. В отличие от азота, фосфор непосредственно не входит в состав белка, а является неотъемлемой частью нуклеиновых кислот, которые соединены с простым белком, образуя сложные белки – нуклеопротеиды. Содержание их в растениях и растительных тканях меняется с возрастом растений и отдельных его органов. В молодых растениях нуклеопротеидов больше, чем в старых, в верхних листьях больше, чем в нижних. Содержание их зависит также от условий произрастания растений [12].

Фосфор входит в состав многих ферментов, регулирующих биохимические процессы растительных и животных организмов. При участии фосфорных соединений происходят дыхание растений и синтез углеводов – крахмала и сахаров [13].

Исследованиями установлена важная роль фосфора в процессах накопления энергии в растениях. Фосфор, получаемый растением из почвы, сразу входит в состав органического вещества (аденазинтрифосфорной кислоты). Содержание фосфора в растениях обычно незначительное – десятые доли процента; в зерне оно достигает 1% от сухого вещества. [14].

При прорастании семени (при образовании первых корешков и появлении всходов) расходуется практически весь запас фосфора семени, растение нуждается в поступлении его из почвы. Недостаток фосфора в этот период резко снижает развитие корневой системы. Когда фосфор с самого начала корневого питания поступает в растения в достаточном количестве, то образуется больше репродуктивных органов, в конечном счете увеличивается урожай. Недостаток фосфора проявляется и на внешнем виде растений: происходит скручивание листьев, образуются пятна различной окраски – фиолетовые, красноватые, бурые (рисунок 1) [4]. Зерновые культуры с урожаями от 10 до 30 ц с 1 га выносят из почвы 15–40 кг фосфорной кислоты, картофель при урожае 200–500 ц – 40–70 кг, сахарная свекла при урожае 200–500 ц – 25–30 кг [14-15].

Единственным источником фосфора для растений является почва. Его запасы не могут пополняться из воздуха, как это происходит с азотом. В почвах с высоким плодородием содержание фосфора (P_2O_5) в пахотном слое достигает 5–6 т на 1 га, а на песчаных дерново-подзолистых уменьшается до 1–1,5 т. Поэтому длительное время получать высокие и устойчивые урожаи за счет почвенных запасов невозможно. Для обеспечения нормального питания растений необходимо наряду с органическими удобрениями вносить минеральные фосфорные удобрения [14-15].



1 – кукуруза, 2- овес, 3- кормовая свекла, 4- сахарная свекла, 5- картофель

Рисунок 1 – Признаки фосфорного голодания у растений

1.2 Состав и свойства фосфорных удобрений

По степени растворимости фосфорные удобрения делятся на три группы, наименование и состав которых представлены в таблице 1 [15]:

1. Водорастворимые - фосфор содержится в виде соединений, хорошо растворимых в воде. К ним относятся простой и двойной суперфосфаты, комплексные удобрения, почти на всех почвах они хорошо используются растениями.
2. Не растворимые в воде, но растворимые в растворе лимоннокислого аммония или лимонной кислоты. Углекислота, выделяемая корнями растений и кислотность самой почвы, растворяют фосфор этих соединений. К удобрениям данной группы относятся преципитат, обесфторенный фосфат, мартеновский шлак, томасшлак, метафосфат кальция. Фосфор из названных удобрений хорошо используется растениями почти во всех почвенноклиматических зонах.
3. Труднорастворимые, содержащие фосфор в виде не растворяющихся в воде и слабых кислотах соединений, но под действием почвенной кислотности и корневых выделений растений постепенно переходят в усвояемую растениями форму. Представителем этой группы соединений является фосфоритная и костяная мука [16].

Таблица 1 – Состав фосфорных удобрений

Наименование	Содержание P_2O_5 , %
Суперфосфат простой порошковидный	15-22
Суперфосфат двойной гранулированный	38-53

Продолжение таблицы 1

Фосфоритная мука	19-23
Преципитат	38-40
Обесфторенный фосфаты	32

Промышленное производство фосфорных удобрений основано на переработке полезных ископаемых – апатитов и фосфоритов. Содержание P_2O_5 в фосфорной руде варьирует от 5 до 35%, поэтому они подлежат обогащению. В ходе переработки фосфатного сырья осуществляют перевод фосфора в усвояемую для растений форму.

1.1.1 Водорастворимые фосфорные удобрения

К этой группе относят суперфосфаты. Водорастворимый, легкодоступный растениям фосфор суперфосфата используется растениями не полностью. Значительная его часть закрепляется почвой. На почвах, насыщенных основаниями, фосфорная кислота из однозамещенного переходит в двузамещенный, и затем трехзамещенный слаборастворимый фосфат. На кислых почвах фосфорная кислота, взаимодействуя с полуторными окислами железа и алюминия, становится вообще недоступной растениям. Поэтому чем сильнее перемешаны с почвой водорастворимые фосфаты, тем скорее они переходят в труднодоступное состояние. Гранулирование водорастворимых фосфатов благодаря уменьшению поверхности удобрений способствует снижению их взаимодействия с почвой и является лучшим способом повышения их эффективности. По способу производства и, соответственно, по содержанию P_2O_5 их подразделяют на простые и двойные суперфосфаты [17].

Суперфосфат простой - самое распространенное универсальное фосфорное удобрение серого цвета. Содержит 16–20% P_2O_5 , выпускается в порошковидной и гранулированной форме. В удобрении содержатся в небольшом количестве необходимые для полноценного функционирования растительного организма микроэлементы: железо, марганец, медь, цинк, бор, молибден. Гигроскопичность и слеживаемость слабая [17-18].

Суперфосфат двойной - универсальное высококонцентрированное фосфорное удобрение в виде порошка или гранул. Очень удобен для смешивания с другими удобрениями. В отличие от простого суперфосфата не содержит сульфата кальция (балласта). В зависимости от исходного сырья содержание доступного фосфора в двойном суперфосфате колеблется от 38 до 54%. Основная масса фосфора находится в легкоусвояемой форме, в виде монокальция фосфата, хорошо растворимого в воде. Это обстоятельство делает двойной суперфосфат пригодным для использования на любых почвах под любые культуры [19].

Силикометафосфаты кальция – новое высококонцентрированное удобрение, содержащее фосфор в водорастворимой форме. Концентрация P_2O_5 в этом удобрении составляет более 60%. Это малоигроскопичный стеклообразный продукт. [20].

Метафосфат калия – высококонцентрированное фосфорнокалийное удобрение с содержанием 38% K_2O и 53–54% водорастворимой P_2O_5 . По своей эффективности близко к обычным фосфорным и калийным удобрениям [21].

Метофосфат аммония – аммиачно-фосфорное полноценное удобрение. Содержание питательных веществ равно почти 100%. Содержание фосфора может быть доведено до 75%, азота – до 15% и выше [20].

Аммофос – высококонцентрированное фосфорное удобрение, содержащее около 50% P_2O_5 и 10–12% азота. Относится к группе сложных удобрений, получаемых при нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты. Это удобрение обладает хорошими физическими свойствами, неигроскопично, легко рассеивается, хорошо используется растениями, эффективно на всех почвах [22]. Аммофос пригоден как для основного внесения, так и для подкормки растений.

1.1.2 Фосфорные удобрения, растворимые в слабых кислотах

Преципитат – фосфорное удобрение, получаемое в результате осаждения фосфорной кислоты мелом или известковым молоком. Это нерастворимый в воде дикальцийфосфат. В зависимости от качества исходного сырья содержание фосфора в преципитате варьирует от 27 до 31%. Фосфор преципитата не растворим в воде, но растворяется в лимоннокислом аммонии и хорошо используется растениями [23]. По внешнему виду преципитат – легкий тонкий порошок белого цвета, неигроскопичен, не слеживается, обладает хорошей рассеиваемостью.

Томасшлак – побочный продукт переработки богатого фосфором чугуна на сталь и железо. По внешнему виду порошок темносерого или черного цвета, тяжелый, неигроскопичен, не слеживается. Согласно стандарту это удобрение должно содержать не менее 14% фосфора, но обычно его количество колеблется в широких пределах и может достигать 20% и более. Томасшлак имеет преимущества перед суперфосфатом в силу нейтрализующей способности, обусловленной содержанием в нем кальция и магния. Нейтрализующая способность этого удобрения важна при использовании его с физиологически кислыми формами азотных удобрений [24].

Термофосфаты получают путем спекания фосфоритов или апатитов с содой, поташом или другими щелочными солями. В результате получают продукт, фосфор которого растворим в лимонной кислоте и более доступен для растений. Это порошок темно-серого цвета, тяжелый, неигроскопичный,

нелетучий. По физическим и химическим свойствам близкий к томасшлаку [25].

Обесфторенные фосфаты получают в результате обработки апатитового концентрата парами воды при температуре 1 400– 1 500°C (с добавлением в шахту 2–3% кремнезема) или каратауского фосфорита (с добавлением извести). При такой обработке природная кристаллическая решетка апатита разрушается и происходит удаление фтора на 90%. Продукт превращается в доступное для растений удобрение [26]. Это дорогостоящее фосфорное удобрение, содержание доступного фосфора находится в пределах 26– 28%. Обесфторенные фосфаты обладают хорошими свойствами, не слеживаются при хранении и перевозке, нельзя смешивать с аммонийными удобрениями.

1.2.3 Труднорастворимые фосфорные удобрения

Фосфоритная и костная мука иначе, чем суперфосфат, взаимодействует с почвой. При тщательном перемешивании с почвой они лучше отдают фосфорную кислоту. При этом почва с повышенной кислотностью за счет кальция фосфоритной или костной муки снижает кислотность [27].

Фосфоритная мука - дешевое фосфорное удобрение, получаемое простым размолотом фосфорита. Главное условие повышения растворимости фосфоритной муки - тонина помола. Установлено, что фосфориты различных месторождений обладают различной растворимостью, следовательно, неодинаковой агрохимической ценностью. Необходимо, чтобы не менее 27-30% фосфора от общего содержания его в фосфоритной муке растворялось в 2%-ной лимонной кислоте [28].

1.3 Получение фосфорных удобрений

Фосфор – один из трех главных химических элементов питания растений, важнейший жизненный элемент (второе место после азота). Принадлежит к числу достаточно распространенных элементов, но в свободном состоянии в природе не встречается. Является действующим веществом простых и сложных фосфорных удобрений. Источником сырья для производства фосфоритных удобрений служат природные фосфорные руды. Они делятся на две основные группы: апатиты и фосфориты [29].

Фосфатное сырье перерабатывается на удобрения четырьмя способами [30]:

1. Измельчение фосфатов в фосфоритную муку (самый простой способ).
2. Разложение фосфатов кислотами – серной, фосфорной и азотной (наиболее распространенный и изученный метод).
3. Электротермическое восстановление фосфатов углеродом в присутствии диоксида кремния с извлечением элементарного фосфора

и последующей его переработкой в фосфорную кислоту и ее соли. Этот способ пригоден для переработки менее качественного сырья, однако удобрения получаются с меньшим содержанием примесей.

4. Термическая обработка фосфатов. В этом случае удобрения получаются невысокого качества, поэтому данный способ широко не применяется.

В сельском хозяйстве для производства химических удобрений и кормовых добавок используются порядка 85% добываемых фосфатов. Остальные 15% находят применение в различных отраслях промышленности, ведущие позиции среди которых занимает производство моющих средств (12%) (путем производства триполифосфата натрия) [31]. Около 30% добываемых фосфатов используются непосредственно для производства конечного продукта, преимущественно удобрений и кормовых добавок (93%). Другие две трети добычи перерабатываются в промежуточный продукт – фосфорную кислоту [30-32]. Другими промышленными приложениями фосфора являются очистка питьевой воды, огнезащитные покрытия, производство керамики, производство красок, антикоррозионное покрытие металлов (алюминия и его сплавов).

По данным Международной Ассоциации индустрии удобрений (IFA) по итогам 2011 года зафиксированы следующие данные применения фосфорных удобрений по видам культур [33]:



Рисунок 2- Применение фосфорных удобрений по видам культур

Цепочка коммерческого производства фосфорных удобрений начинается с добычи сырья, из которого производится фосфорная кислота и далее конечный продукт – фосфорные удобрения.

Из фосфатной руды получают фосфорную кислоту термическим либо экстракционным способом. В большинстве случаев фосфорная кислота, полученная обоими способами, нагревается для выпаривания воды и получения наиболее концентрированной фосфорной кислоты с содержанием фосфора 72-76%. Полученная кислота в данном состоянии является как ортофосфорной, так и полифосфорной. При этом, полифосфаты состоят из

химически соединенных между собой ортофосфатов и при попадании в почву полифосфаты обращаются обратно в ортофосфаты. Добавление различных элементов на разных стадиях позволяет получать продукты с содержанием азота, фосфора и калия. Для получения суперфосфатов фосфорную кислоту отделяют от осадка и упаривают, повышая ее концентрацию. Полученным концентрированным раствором фосфорной кислоты обрабатывают высокопроцентный, менее загрязненный посторонними примесями (особенно полторными оксидами) фосфорит [32].

1.4 Механическая активация фосфоритов как перспективный способ получения новых видов фосфорных удобрений

Активация - это способ повышения усвояемости фосфора в удобрениях (разновидности- механоактивация и химическая активация). Механоактивация- это способ повышения $P_2O_{5_{усв}}$ измельчением фосфорсодержащего сырья в высоконапряженных мельницах, механохимическая активация- измельчение в присутствие добавок катионообменных агентов, способных к поглощению или связыванию Ca^{2+} - ионов фосфатов (при этом увеличивается растворимость минералов) [34].

Анализ ранее опубликованных работ показал, что чем тоньше размолото фосфатное сырье, чем меньше его частицы, тем больше его удельная поверхность, тем большие изменения происходят в структуре самого фосфатного минерала и тем больше вероятность его непосредственного использования в качестве фосфорсодержащего удобрения. Эти особенности дали толчок бурному развитию направления механохимической активации фосфатного сырья [35].

Проводимые в течение длительного времени активные систематические исследования показали, что метод механической активации фосфоритного сырья может рассматриваться как перспективный путь для повышения эффективности производства и применения фосфорных и комплексных удобрений. Метод механической активации особенно значим для переработки фосфоритных руд, которые из-за сложного и переменного химического состава и плохой обогатимости являются в своем большинстве некондиционными [36].

Механическая активация фосфоритных руд в планетарных мельницах позволяет перевести 80-90% фосфорного вещества в легкорастворимые формы и получать готовые удобрения. Приведенные в работе [37] данные по механической активации фосфорных руд различного типа и состава показали, что даже из таких руд, как фосфориты Каратау и Хибинский апатит, 75-85% фосфата переходит в растворимые в 2%-ной лимонной кислоте.

Влияние механической активации на физико-химические свойства фосфата и апатита детально изучалось в связи с проблемой разработки

бескислотного метода получения фосфорных удобрений. Было показано, что скорость растворения апатита и фосфорита в слабых кислотах в результате механической активации существенно увеличивается [38].

Химическая активация предполагает простое смешивание фосфорного удобрения с химической добавкой, например, с полимером хондроэтиновой, альгиновой или фумаровой кислот (0,5-25%) [38-39]. Сущность увеличения биодоступности фосфора удобрений заключается в том, что добавки полимеров образуют комплексные соединения с фосфатами, которые стабильны в почве и легко усваиваются растениями. Основным недостатком является резкое уменьшение содержания P_2O_5 при введении значительных количеств дорогих добавок.

Биологическая активация - новое и перспективное направление, предполагает смешение фосфатов с биологическими препаратами. Сущность увеличения биодоступности фосфора удобрений заключается в том, что микроорганизмы превращают минеральный фосфор в более доступные для растений формы. Достоинство - существенное увеличение коэффициента усвояемости фосфора растениями и высокие урожаи, недостаток - жизнедеятельность микроорганизмов зависит от климатических условий и тепло-влажностного режима [39].

1.5 Роль и содержание марганца в растениях, почвах и применение марганцевых микроудобрений

Основная часть марганца сосредоточена в листьях и хлоропластах. Он активизирует реакции превращения ди- и трикарбоновых кислот, входит в состав около 30 металлоферментных комплексов. Принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, являясь составной частью многих ферментов, таких как гидроксилламинредуктаза; восстанавливающий гидроксилламин до аммиака и ассимиляционный фермент, восстанавливающий диоксид углерода при фотосинтезе; увеличивает содержание сахаров, их отток из листьев в корни, усиливает дыхание. При использовании растениями азота в форме нитратов он действует как восстановитель и, наоборот, при использовании азота аммония - как окислитель. Он активизирует действие индомилуксусной кислоты на рост клеток растений. При исключении марганца из питательной среды накапливаются неорганические соединения основных макроэлементов, нарушается в тканях растений баланс основных макроэлементов [40].

Марганец влияет на передвижение фосфора из стареющих нижних листьев в верхние и репродуктивные органы. При резком недостатке марганца не формируются органы плодоношения у редиса, капусты, томатов, гороха. Он оказывает влияние на углеводный и белковый обмен. Недостаток марганца могут испытывать сахарная, столовая и кормовая свекла, овес, горох и некоторые другие культуры на щелочных и известкованных почвах.

Внешним признаком недостатка марганца у растений является хлороз листьев, проявляющийся по-разному: у зерновых – в виде длинных полос на листьях или серой пятнистости; у картофеля на молодых листьях появляется множество мелких бурых крапинок, число которых со временем увеличивается, у кормовой и столовой свеклы листья приобретают темно-красную с фиолетовым оттенком окраску; у белокочанной капусты частичный хлороз листьев с краев, слабое формирование кочана; у огурцов хлороз выражен в пожелтении листьев, у черешков листьев окраска темная, плети короткие, тонкие, легко ломающиеся; у плодовых культур на листьях появляется серая пятнистость, происходит усыхание молодых веток [9].

Содержание марганца в растениях варьирует от тысячных до сотых долей процента на сухое вещество. Наибольшее количество марганца в бобовых растениях (клевер, люцерна), листовой капусте, в зерновых; меньше – в овощных растениях. Причем, больше марганца в вегетативной массе и меньше – репродуктивных органах. В зерне пшеницы его содержание 11-12 мг, соломе – от 60 до 146 мг/кг; в зерне ячменя – 8-40 мг/кг, соломе – 37-90 мг/кг; в клубнях картофеля – 8-12 мг, ботве – 298-325 мг/кг; в корнеплодах столовой свеклы – 34-77 мг, в листьях – 240-770 мг, в листьях огурца – 40-120, томата – 100-120 мг/кг, в листьях яблони – 20-200 мг/кг, плодах – 1-3 мг/кг сухой массы. Вынос марганца с удобрениями сельскохозяйственных культур более высокий, чем других микроэлементов (порядка от 40 до 450 г/га, в отдельных случаях до 2-3 кг/га). Зерновые выносят 160-400 г/га, картофель – 300-450, клевер – 300-400, люцерна – 400 г/га, яблоня – до 2,8 кг, столовая свекла – до 4 кг, капуста – до 8 и томаты до 12 кг/га [9].

Марганец входит в состав 150 минералов, находящихся в почвах в распыленном состоянии в виде 2-х, 3-х и 4-валентного, растениям доступен только 2-валентный как катион. Его избыток может оказать вредное действие. Валовое содержание марганца в почвах от 130 до 1000 мг/кг почвы. Больше всего его в лугово-дерновых и торфяных почвах, кислых дерново-подзолистых тяжелосуглинистых. Меньше марганца в дерново-карбонатных и аллювиальных дерновых почвах [9].

Эффективность марганцевых удобрений зависит от количества подвижного марганца в почвах. Это суммарное содержание обменного и водорастворимого марганца. Его подвижность зависит от реакции среды, от окислительно-восстановительных реакций в почве. Двухвалентный марганец может переходить в 4-х валентный и становится недоступным для растений и, наоборот, 4-валентный в результате восстановления может переходить в 2-валентный. При нейтральной реакции среды марганец в виде MnO_2 выпадает в осадок. Окультуривание почв за счет внесения органических удобрений повышает содержание подвижного марганца в почве, а нейтрализация кислотности почвы известью снижает его подвижность. Возникают условия проявления недостатка марганца и на кислых почвах [40].

В качестве марганцевых удобрений используют сернокислый марганец и различные отходы промышленности (таблица 2) [41].

Таблица 2 – Характеристика основных марганцевых удобрений

Удобрение	Содержание марганца в %	Форма
Сульфат марганца, $MnSO_4 \times 5H_2O$	21-22	водорастворимая
Марганизированный суперфосфат	1-2	водорастворимая
Марганизированная нитрофоска	0,9	водорастворимая
Марганцевые шламы	0,8-1,1	легкорастворимая

Марганцевые удобрения применяют, главным образом, под сахарную свеклу, кукурузу, картофель, овощные, плодовые и ягодные культуры, что способствует значительному повышению урожайности. Так, применение марганцевых удобрений на черноземах позволяет получать прибавку урожайности сахарной свеклы 1,4-2,5 т/га при одновременном увеличении сахаристости корнеплодов на 0,11-0,33%, озимой пшеницы – 0,32-0,47 т/га, капусты, картофеля, томатов и огурца – 3-5 т/га. Весьма эффективно намачивание семян томатов в 0,5% растворах, содержащих марганец, цинк; лука-севка – 0,1% растворах меди, кобальта и марганца. Прибавка томатов при намачивании сернокислым цинком составила 142%, сернокислым марганцем 20%. Прибавки лука-севка от микроэлементов – от 110 до 154,7% к фону [9].

1.6 Способ получения удобрений на основе отходов

В работе [42] проведены исследования по отработке технологии получения и исследованию свойств марганизированного суперфосфата с использованием в качестве источника марганца марганецсодержащих отходов шлама Руставского химического завода и шлака производства металлического марганца. Предложено для получения водорастворимой формы марганцевых соединений на первой стадии процесса проводить выщелачивание серной кислотой концентрацией 14-18 % H_2SO_4 . При 60°C и 80°C и норме кислоты 80 и 110 (в расчете на марганец и силикат кальция) степень перехода марганца в раствор составляет 85-87%, а концентрация марганца в растворе при этом равна 1,8%. В то же время при взаимодействии смеси шлама и апатита с серной кислотой степень выщелачивания марганца составляет 70-74%. Показано, что наиболее рациональным методом получения марганизированного суперфосфата является предварительная

подготовка марганцевого шлама путем его обработки серной кислотой и последующего введения полученного раствора в процесс получения суперфосфата. Содержание водорастворимых соединений марганца в готовом продукте при этом составляет 1,36-2,05% и степень выщелачивания марганца превышает 98%, степень разложения апатита в готовом продукте составляет 95% [42].

Учеными Южно-Казахстанского государственного университета им.М.Ауэзова [43] предложен способ получения фосфорного удобрения, содержащего микроэлементы, из техногенных отходов, в котором в качестве сырья используют фосфорсодержащий шлам, переработку которого осуществляют путем выщелачивания раствором на основе активированной путем электролиза воды с добавлением 50%-ной серной кислоты в количестве 10% и 1% карбоксиметилцеллюлозы. Для повышения эффективности процесса выщелачивания фосфорсодержащего шлама и повышения содержания фосфорного ангидрида в готовом продукте в раствор добавляют в качестве микроэлементов 2 %-ный раствор борной кислоты, 1 %-ный раствор сульфата меди, 1 %-ный раствор сульфата железа, 0,5 %-ный раствор сульфата марганца, 0,5 %-ный раствор сульфата цинка и 0,5 %-ный раствор молибдата аммония, проводят выщелачивание фосфорсодержащего шлама, нейтрализуют сульфатом аммония до рН 6-7 и сушат при температуре 100-110°C. При этом содержание P₂O₅ в готовом продукте составляет 35,5 % в отличие от 10% в исходном сырье [43].

В работе [44] предложен способ получения комплексного полимерсодержащего фосфорного удобрения путем разложения фосфорного шлама при 60 °С в течение 60 минут серной кислотой при непрерывном перемешивании. За 15 минут до окончания процесса в пульпу добавляют вермикулит и гидрализованные этерифицированные производные полиакрилонейтрила. Полученные пасты гранулируют и сушат в течение 120 минут при 105°C.

Автором [45] разработан метод получения однокомпонентных фосфорных и комплексных РК- удобрений пролонгированного действия на основе Вятско-Камских фосфоритов путем спекания с натриевым компонентом, в качестве которого вместо дефицитного Na₂CO₃ используют дешевые техногенные отходы: сульфатно-содовую смесь глиноземного производства; натрийсодержащий горючий шлам некоторых производств нефтехимического синтеза и продукт его сжигания. При этом в оптимальном режиме 900-1000°C получены продукты не уступающие по содержанию лимоннорастворимой формы P₂O₅ (17-20%) простому суперфосфату из Каратауского фосфорита.

Учеными Института химических наук им.А.Б.Бектурова предложен способ получения марганецсодержащего фосфорного удобрения, отличающийся от известных использованием в качестве источника марганца марганецсодержащего шлама металлургического предприятия [46]. Способ заключается в разложении смеси фосфатного сырья и марганецсодержащего

шлама в течение 90 минут 68%-ной серной кислотой в соотношении фосфатное сырье : шлам : H_2SO_4 равном 1 : (0,20-0,25) : (0,65-0,75) при 95°C с дальнейшей сушкой и грануляцией готового продукта. Это позволяет повысить сумму питательных компонентов (P_2O_5 цитр, $Mn_{общ}$, $Mn_{водн}$) и снизить слеживаемость готового продукта (влаги и $P_2O_{5своб}$) в результате высокой степени разложения сырьевой смеси. Кроме того, сумма питательных компонентов повышается и за счет содержания в готовом продукте калия, входящего в состав марганецсодержащего шлама.

В работах [47-48] предложен способ получения фосфорных удобрений механоактивацией природных фосфатов в центробежно-планетарных мельницах. Показано, что при этом происходит аморфизация исходной руды на 30-100% [47]. Измельчение в присутствии цеолита при соотношении фосфат:цеолит = 1: (2-5) увеличивает растворимость продукта МА на 30-80%. Однако в этом случае происходит уменьшение содержания P_2O_5 общ с 38% до 13 %, хотя содержание усвояемой формы пентаоксида фосфора увеличивается с 2 до 5% [48].

В работе Бишимбаева В.К., Жантасова К.Т. и др. ученых [49] описана разработка способа переработки отходов фосфорного производства, в частности, фосфоритной мелочи, коттрельного молока, мелочи возврата и пыли процесса агломерации с допустимым содержанием P_2O_5 не менее 20% на сложное NPK удобрение с улучшением промышленной и экологической безопасности предприятий фосфорной подотрасли. Способ переработки отходов фосфорного производства, в частности, фосфоритной мелочи, включает разложение их кислотой, с последующей нейтрализацией полученной пульпы водным раствором аммиака и сушкой готового продукта, отличающийся тем, что фосфоритную мелочь предварительно измельчают до класса менее 0,1мм, смешивают с коттрельным молоком производства желтого фосфора с влажностью 68,2%, разложение осуществляют 56%-ой азотной кислотой при постоянном перемешивании и температуре 60-70°C в течение 120 мин, нейтрализуют 16,5%-ым водным раствором аммиака до рН среды, равном 6 - 7, и сушат при 60°C. Следует однако отметить, что для получения сложного NPK-удобрения необходимо проводить жёсткий контроль содержания фосфора в коттрельном молоке и корректировку расхода азотной кислоты по содержанию фосфора [49].

Авторы [50] предлагают способ получения фосфорсодержащего удобрения, в котором в качестве фосфорсодержащего компонента используют шлам от производства фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений, проводят его разложение кислотой при Т:Ж=1:(0,7-3,8) до получения пульпы, содержащей свободную кислоту. В качестве фосфорсодержащих отходов берут фосфогипс и вводят его в пульпу при весовом соотношении P_2O_5 сухого шлама: фосфогипс, равном 1:(4-39), а сушку полученной смеси ведут при 100-150°C. На кислотную обработку фосфорсодержащих отходов можно подавать как серную кислоту, так и фосфорную. При этом содержание свободной кислоты при серноокислом

разложении составляет 2-4%, а при фосфорно-кислотном 1-2%. Сущность этого способа заключается в следующем. На кислотную переработку подают фосфорсодержащий шлам- продукт обезвреживания сточных вод от производства ЭФК и фосфорсодержащих удобрений путем обработки их мелом или известковым молоком, который содержит (в пересчете на сухое вещество),%: P_2O_5 13,0-25,2 в основном виде ди- и трикальцийфосфатов, CaO 31,4-32,6%- часть в виде ди- и трикальцийфосфатов, часть в виде карбонатов кальция и/или CaO, а также примеси других элементов. Количество воды в шламе составляет 50-85% [50].

В работе [51] описывается производство минеральных удобрений с высокой степенью усвояемости полезных компонентов из отходов различных производств. Предложен способ получения сложно-смешанного минерального удобрения путем высокотемпературной обработки шихты, содержащей фосфатное сырье в виде фосфоритной мелочи, кремнийсодержащий материал в виде отходов угледобывающей промышленности, вермикулит. Согласно способу, фосфоритную мелочь предварительно измельчают до класса менее 0,1 мм, полученную шихту увлажняют до влажности 6-8% масс., подвергают высокотемпературной обработке при 750-900°C во вращающейся барабанной печи, охлаждают до температуры 25-40°C и смешивают с 8-12% гранулированной аммиачной селитры, причем процесс ведут при следующем содержании компонентов шихты, масс. % :

Фосфатное сырье- 60-72,

Отходы угледобывающей промышленности- 8-15,

Вермикулит- 7-16,

Аммиачная селитра- 8-12%.

В качестве отходов угледобывающей промышленности используют внутренние вскрышные породы (ВВП). Усредненные химические составы компонентов шихты приведены ниже в таблицах 3-5:

Таблица 3- Химический состав фосфатного сырья

	Содержание компонентов, %							
	P_2O_5	н.о.	K_2O	CaO	MgO	R_2O_3	$C_{св}$	CO_2
Фосфоритная мелочь	20,1	26,4	0,6	34,7	2,1	4,7	следы	5,8
Возврат мелочи процесса агломерации	21,9	26,9	0,7	37,8	2,4	4,9	0,1	0,1

Таблица 4 - Химический состав Куландинского вермикулита

Содержание, в %									
Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	H_2O	MnO
6,5	6,5	6,0	2,0	13,5	38	3,0	19,5	5,0	0.8-1,1

Таблица 5- Химический состав ВВП

Месторождение	Содержание, в %									
	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	C _{св}	MnO
Ленгерское месторождение	0,5	0,5	0,1	9,3	8,3	49,9	1,8	1,8	28	0,1-0,6

Преимуществом данного технического решения является возможность получения минерального удобрения, которое при внесении в почву позволяет значительно повысить ее качественные показатели, влагоемкость и содержание микроэлементов.

В одной из работ [52] предложен способ получения органоминерального удобрения, содержащего отходы угледобычи и углеобогащения, сульфат аммония и фосфоритную муку, включающий помол исходных компонентов и их смешение, в котором в качестве отходов угледобычи и используют бурые угли или выветренные угли. Способ осуществляется следующим образом: фосфоритную муку класса 0-0,1 мм смешивают с предварительно обожженным при 750-900°С вермикулитом крупностью 0-3 мм, калийсодержащим материалом (карналлит, сильвинит, полигалит) класса 0-5 мм, бурыми или выветренными углями фракции 0-10 мм, сульфатом аммония, мочевиной либо с аммофосом или аммиачной селитрой, золой подсолнечника либо бардяного угля, взятых в определенных соотношениях и измельчают до крупности 0-0,1 мм в шаровой мельнице в течение 28-30 мин или в дезинтеграторе в течение 4-6 мин. Полученное азот-фосфор-калийсодержащее комплексное органоминеральное удобрение представляет собой сухую массу, содержащую в своем составе следующие питательные вещества: гумат P₂O₅ в усвояемой форме, азот, карбонат, сульфат или хлорид калия, вермикулит и микроэлементы, такие как железо, марганец, титан, цинк, ванадий, медь, кобальт, бор, молибден и другие. Способ позволяет повысить экономичность процесса, экологическую безопасность, а полученное удобрение позволяет улучшить урожайность и качество сельскохозяйственных культур, обогатив почву.

В работе российских академиков [53] описан способ получения органоминерального удобрения из отходов перерабатывающих предприятий и может быть использовано в сельском хозяйстве для повышения плодородия земель и улучшение структуры почвы. Способ включает получение органоминерального удобрения, содержащего источник органического вещества, микро- и макроэлементы. В качестве органического вещества и микро- и макроэлементов удобрение содержит отходы пивоварения-остаточные дрожжи и кизельгуровые фильтрационные осадки, отходы добывающих предприятий - природные цеолиты, отходы химического

производства - фосфогипс полугидрат, отходы цементного производства-цементную пыль и мел в соотношении (5-31):(1-5):(1-2,5):(1-2,5) соответственно. Данное удобрение получают смешиванием всех компонентов до однородной массы и вносят в почву (весной или осенью). Способ позволяет получить удобрение пролонгированного действия, экологически безопасное, обладающее способностью восстанавливать и улучшать структуру почвы.

Остаточные пивные дрожжи богаты азотом, фосфором, калием и органическими веществами в более доступных для почвы формах. Таким образом, в почву вносятся неспецифические органические вещества не гумусовой природы, определяющие функциональные (процессные) свойства почв: развитие микрофлоры, дыхание почвы, биогеохимические циклы углерода и зольных элементов. Остаточные пивные дрожжи также действуют как мелиорант при внесении в солонцы и солонцовые почвы, вызывая временную мелиорацию почв, способствуют самомелиорации карбонатных почв. Способствуют пролонгации мелиорирующего эффекта, так как органические вещества подвергаются дальнейшему окислению, в результате чего почва подкисляется. Кроме органического вещества, в почву вносятся макро- и микроэлементы, необходимые для роста и развития растений (кальций, фосфор, натрий, железо, цинк, медь), в незначительных количествах, что обеспечивает соблюдение условий нормирования по данным веществам в почве [53].

Кизельгуровые фильтрационные осадки способствуют разрыхлению почвы, увеличению объема пор, улучшению микробиологического действия почвы, повышению количества удерживаемой влаги и питательных веществ и десорбции фосфатов, регулированию рН почвы, повышению прочности стеблей и устойчивости растений к различным заболеваниям и их урожайности. В качестве источника калия предложено использование природных цеолитов и цементной пыли [53].

Природные цеолиты сохраняют влагу в почве, удерживая ее длительное время и снабжая ею растения медленно и постоянно, являются источником микроэлементов и терморегулятором почв. Препятствуют вымыванию удобрений из почвы, восстанавливается и увеличивается способность земли к обмену питательных веществ для растений, предотвращаются заболевания корней растений, снижается количество нитратов в плодах на 7-38%, повышается урожайность, увеличивается содержание в плодах сахаров и аскорбиновой кислоты. А цементная пыль способствует устранению вредной для сельскохозяйственных растений кислотности почвы и обогащает ее калием [53].

Фосфогипс способствует улучшению водно-физических свойств почвы, положительно влияет на развитие ценных в агрономическом отношении групп микроорганизмов и их биохимическую активность, способствует усилению процессов гумусообразования в почве и повышению содержания обменного кальция [53].

Мел улучшает водопоглощающую способность почвы, способствует образованию почвенных агрегатов, комков и коагуляции почвенных коллоидов, что улучшает структуру почвы, аэрацию, облегчает ее обработку; восстанавливает нормальный уровень рН на кислых почвах, повышает эффективность от использования других удобрений. Улучшаются физические качества почвы, увеличивается микробиологическая деятельность, повышается доступность фосфора для культур, увеличивается содержание кальция в почве, снижается процентное содержание в почве алюминия [53].

Все применяемые составляющие удобрения - природного происхождения, являются экологически безопасными, широкодоступными и крупнотоннажными отходами перерабатывающих и добывающих предприятий. В полученном удобрении хорошо сбалансированы как органоминеральная часть, так и микро- и макроэлементы [53].

Почвенные процессы на границе контакта частиц удобрений с влагой протекают медленно, в течение нескольких лет, чем и объясняется пролонгированное действие удобрения. Соотношения исходных компонентов в заявляемом изобретении подобраны таким образом, чтобы обеспечить в удобрении содержание основных компонентов и микро- и макроэлементов, необходимых для повышения плодородия земель и улучшения структуры почвы [53].

Следующая работа относится к сельскому хозяйству [54]. Способ получения комплексного органоминерального удобрения на основе природных алюмосиликатов заключается в одновременном перемешивании и измельчении органических и минеральных компонент, причем измельчение алюмосиликатного сырья и фосфогипса ведут до достижения размеров частиц менее 30 мкм, а затем происходит последующее смешивание с биогумусом. Все компоненты взяты при определенном соотношении. Способ позволяет повысить агрохимическую эффективность удобрения, оказать положительное влияние на урожайность сельскохозяйственных культур, сократить затраты при производстве удобрения. Смешивание происходит при следующем соотношении компонент, масс. %:

Алюмосиликаты- 50-60,

Фосфогипс- 10-20,

Биогумус- 20-40.

Предложенный способ позволяет получить комплексное удобрение, высокая агрохимическая эффективность которого обусловлена тем, что в нем, помимо основных элементов питания растений и микроэлементов, содержатся стимулятор роста и развития растений- органический биогумус в оптимальном по отношению к минеральной части количестве [54].

Использование высокоактивного алюмосиликатного сырья позволяет получить удобрение с повышенной концентрацией наиболее важных компонентов, макро- и микроэлементов. Помимо этого, алюмосиликаты

обладают высокими сорбционными свойствами, что дает возможность оздоровления загрязненных почв [54].

Входящий в состав удобрения фосфогипс - крупнотоннажный промышленный отход - характеризуется высоким содержанием фосфора. В концентрированном виде он практически не применяется из-за неудовлетворительных физико-химических и технологических свойств [54].

Биогумус - это органическое удобрение, полученное путем направленной биоконверсии органических отходов (коровьего навоза, птичьего помета, растительных остатков и др.) с помощью консорциума бактерий или колонии технологических червей [54].

Фосфолитические бактерии, содержащиеся в биогумусе, переводят недоступные органические и минеральные соединения фосфора в легкодоступные для растений. Они снижают вредное воздействие длительного применения минеральных удобрений и пестицидов, оздоравливают почву и снижают содержание нитратов в получаемой продукции (плодах) [54].

Полученное удобрение, являясь комплексным, сочетает в себе полезные свойства всех входящих в него компонентов. Оно обладает структурообразующими свойствами, а также обогащает почву такими элементами, как К, Na, P, содержащимися в минеральной составляющей в форме сменных катионов, в то же время обладает буферными свойствами, регулируя pH удобряемой почвы. Минералы и биогумус, входящие в состав удобрения, служат прекрасным субстратом для развития полезных почвенных микроорганизмов. Кроме того, благодаря сорбционным свойствам алюмосиликатов, удобряемая почва очищается от вредных химических соединений, которые могут в ней присутствовать (соли тяжелых металлов, остатки пестицидов, нефтепродукты, нитраты, радионуклиды и др.). Также совместное присутствие алюмосиликатов и фосфогипса снижает отрицательный эффект воздействия на почву последнего, который может быть обусловлен наличием в нем небольшого количества токсичных компонентов [54].

1.7 Анализ литературного обзора

Как следует из анализа научно-технической литературы и обзоров интернета, проблема качественного питания растений путем внесения в почву различных видов минеральных удобрений очень актуальна для сельского хозяйства в мировом масштабе. Также актуальна проблема получения микроудобрений, и, в частности, марганизированных фосфорных удобрений.

Из анализа научно-технической литературы также следует, что одним из перспективных способов получения минеральных удобрений из минерального сырья является механическая активация измельченной руды,

приводящей к изменению ее структуры и реакционной активности, ввиду простоты аппаратного оформления и малостадийности процесса. Полученные таким способом фосфорные удобрения содержат до 80-100% пентаоксида фосфора в лимоннорастворимой и 50-60% - в цитратнорастворимой форме. Из анализа источников также следует, что механическая активация позволяет также получать комплексные и удобрения, содержащие микроэлементы.

Анализ источников также показал, что в отличие от кондиционных солей марганца, применяемых в настоящее время в производстве смешанных туков, промышленные отходы марганца содержат его в водно-нерастворимой форме. С целью их использования в качестве источника микроэлемента процесс получения марганезированных фосфорных удобрений усложняется за счет введения на начальной стадии производства суперфосфата технологических операций выщелачивания или растворения промышленных марганецсодержащих отходов в исходной серной кислоте (в отличие от технических солей марганца, вводимых преимущественно на стадии гранулирования продукта).

На основе проведенного анализа были поставлены цель и задачи данной диссертации.

2 Методы и методики исследования

2.1 Характеристика исходных веществ и методы анализа

В качестве объектов исследования использовали отвальные хвосты крупнокусковой отсадки, полученные при обогащении марганцевой руды месторождения «Жайрем», которые представляют собой материал с размерами частиц от 0,2 до 2 мм розовато-серого цвета с включениями темно-серого и желтоватого цвета и отходы гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III, представляющие собой материал темно-серого цвета с размерами частиц до 1 мм.

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

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

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1. Марганизированные фосфорные удобрения получали механической активацией смесей фосфоритов Каратау и отходов обогащения марганцевой руды без добавок жидких реагентов (сухой метод) в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S» (рисунок 3) в зависимости от соотношения компонентов (фосфорит:отходы) и времени измельчения.

2.2.2. Общую водную растворимость полученных марганизированных фосфорных удобрений определяли по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата, путем растворения в течении 30 минут в 100 мл воды 1 г средней пробы [55]. пульпу отфильтровывали, осадок высушивали и определяли общую растворимость по разнице масс твердого до и после растворения. Фильтрат анализировали на содержание ортофосфат-ионов в пересчете на P_2O_5 фотоколориметрическим методом, определяя таким образом содержание водорастворимой формы $P_2O_5^{водн}$ [55].

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



Рисунок 3 - Шаровая планетарная мельница типа «Агитатор 2S»

2.2.3. Цитратнорастворимую форму P_2O_5 определяли по стандартной методике [55]. Усредненную пробу в количестве 2,5 г, взятую с точностью до 0,001 г, растирали до размера частиц 1 мм, помещали в фарфоровую ступку диаметром 6-10 см, растирали комочки пестиком, приливали 25 мл дистиллированной воды и вновь растирали. Дали жидкости отстояться и затем слили ее на фильтр белая лента диаметром 11-13 см. Фильтрат собрали в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно налито 20-25 мл 10%-ного раствора HCl. Остаток в ступке обработали водой еще 3 раза, прибавляя каждый раз по 20-25 мл воды и каждый раз растирая его. Остаток перенесли на фильтр и промыли водой до тех пор, пока объем фильтрата в колбе не станет равным 200-230 мл. Раствор разбавили водой до метки и перемешали. Фильтр с остатком перенесли в другую мерную колбу емкостью 250 мл, прилили 100 мл раствора Петермана, встряхнули до распада фильтра на волокна и погрузили в водяной термостат с температурой 60°C. Через 15 мин колбу встряхнули и оставили в термостате еще на 15 мин, затем колбу вынули из термостата и охладили до комнатной температуры. Раствор разбавили дистиллированной водой до метки, тщательно перемешали и фильтровали через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Равные объемы растворов анализировали фотоколориметрическим методом.

2.2.4. Лимоннорастворимую форму P_2O_5 определяли следующим образом. 2 г пробы, взвешивали и переносили в колбу Штохмана вместимостью 250 или 500 cm^3 . Пробу заливали 200 cm^3 2 %-ного раствора лимонной кислоты и сразу же перемешали, чтобы избежать образования комков. Колбу закрыли пробкой, установили в ротационный аппарат и перемешивали в течение 30 минут. Взяли 2 мл пробы в мерную колбу вместимостью 100 cm^3 залили 25 мл раствора для анализа на фосфаты и 20 мл воды. Содержание фосфатов в растворе определили фотоколориметрическим методом [55].

2.2.5. Содержание марганца в фильтрате после определения водной растворимости определяли фотоколориметрическим методом с персульфатом аммония [56]. Из водной вытяжки, полученной при определении общей растворимости продукта, отбирали аликвоту в объеме 50 мл, добавляли 10 мл № %-ной азотной кислоты, 1 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и нагревали до 50-60°C. Затем прибавляли 0,5-1,0 г сухого персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и снова нагревали до тех пор, пока окраска не переставала усиливаться. Затем раствор быстро охлаждали и фотоколориметрировали при длине волны 520 нм. В качестве стандартного раствора при построении калибровочной кривой использовали титрованный раствор перманганата калия.

3 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

3.1 Изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения марганцевых руд месторождений Жайрем и Ушкатын-III

В настоящее время обогащение марганцевых руд месторождения Ушкатын – III осуществляется на Жайремском горно-обогатительном комбинате по гравитационной технологии с использованием концентрационных столов при общем извлечении марганца 70,6% от его содержания в руде. Контрольное обогащение хвостов отсадки машинных классов крупностью 60 – 14 мм и 14 – 1,0 мм марганцевой руды действующей обогатительной фабрики показали, что процесс отсадки данных классов крупности протекает недостаточно эффективно, поэтому эти отходы обогащения в настоящее время не перерабатываются и не утилизируются [57].

Дифрактограммы образцов проб отходов обогащения марганцевых руд месторождений Ушкатын-III и Жайрем показаны на рисунках 4-5, а фазовый состав – в таблицах 6-7.

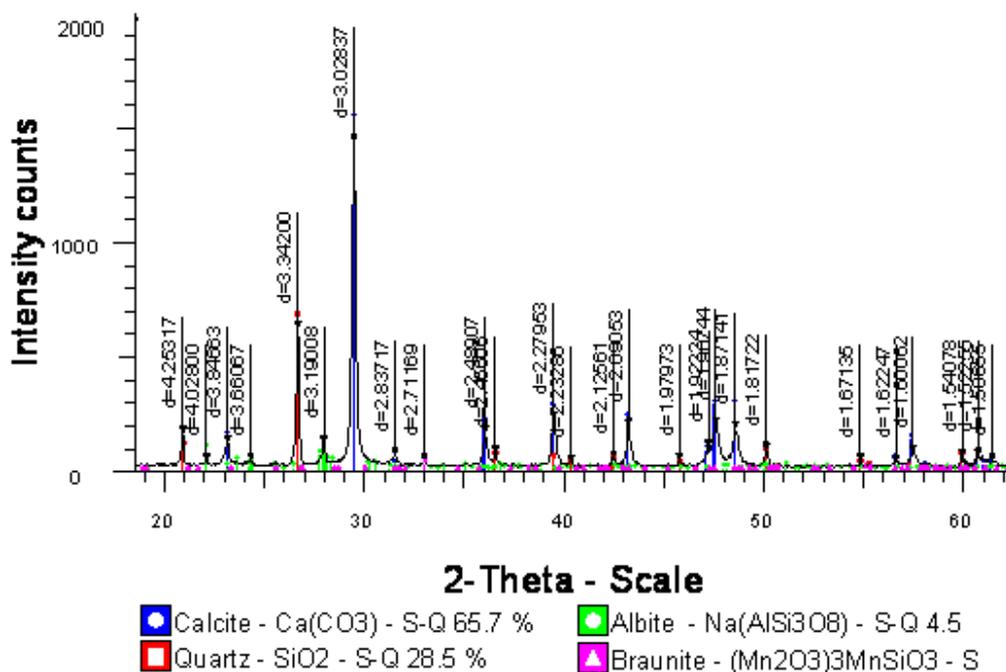


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца технологической пробы отходов гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III

Таблица 6 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа отходов гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III

Название фазы	Химическая формула	Содержание, масс. %
Calcite	CaCO_3	65,7
Quartz	SiO_2	28,5
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	4,5
Braunite	$(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$	1,3

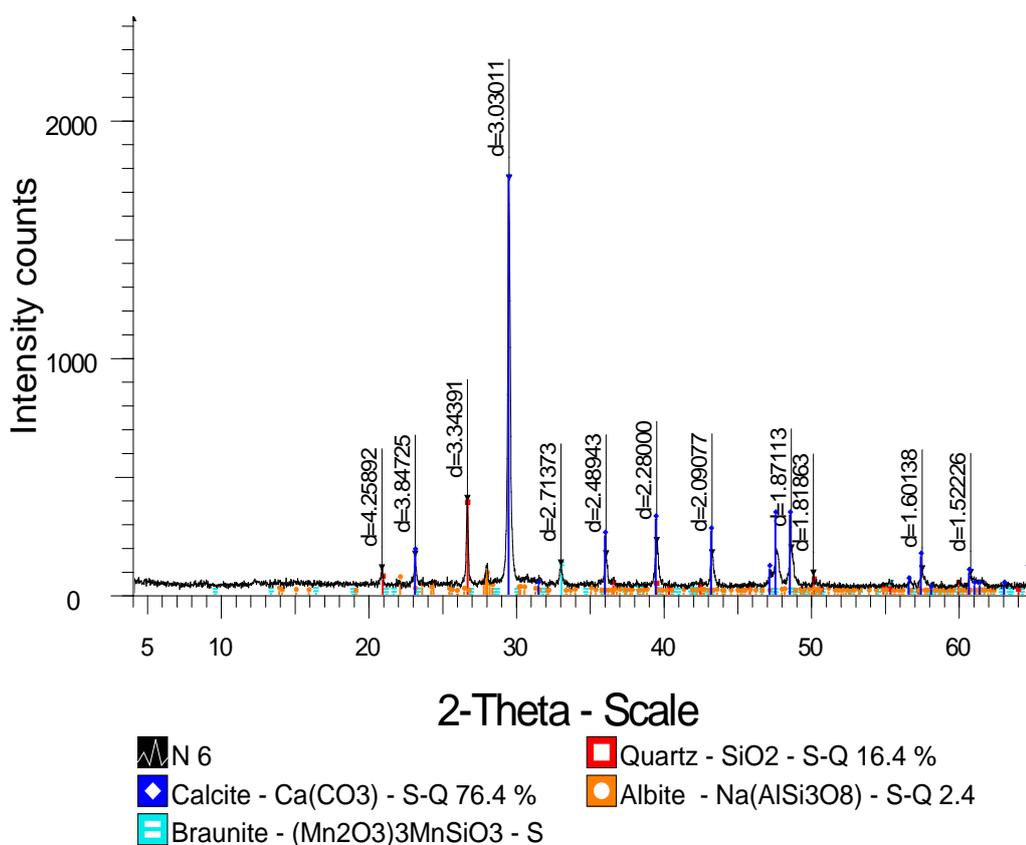


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца технологической пробы отходов крупнокусковой отсадки марганецсодержащей руды месторождения Жайрем

Таблица 7 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа отходов обогащения марганецсодержащей руды месторождения Жайрем

Название фазы	Химическая формула	Содержание, масс. %
Calcite	CaCO_3	76,4
Quartz	SiO_2	16,4
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	4,9
Braunite	$(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$	2,4

Из результатов РФА следует, что основной фазой отходов как гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III, так и крупнокусковой отсадки марганцевой руды м.Жайрем является кальцит CaCO_3 в количестве 65,7 масс.% и 76,4 масс.% соответственно. В отходах также содержится кварц, содержание которого выше в отходах обогащения руды м.Ушкатын-III – 28,5 масс.% по сравнению с 16,4 масс.% в отходах обогащения руды м.Жайрем (таблицы 6-7). Марганец в обоих случаях находится в виде браунита $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$, причем его содержание практически в 2 раза выше в отходах крупнокусковой отсадки руды м.Жайрем – 2,4 масс.%, чем в отходах обогащения руды м.Ушкатын-III (1,3 масс.%).

Вещественный состав проб отходов обогащения марганцевых руд был изучен методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором. Полученные результаты представлены на рисунках 6-7 и в таблицах 8-9.

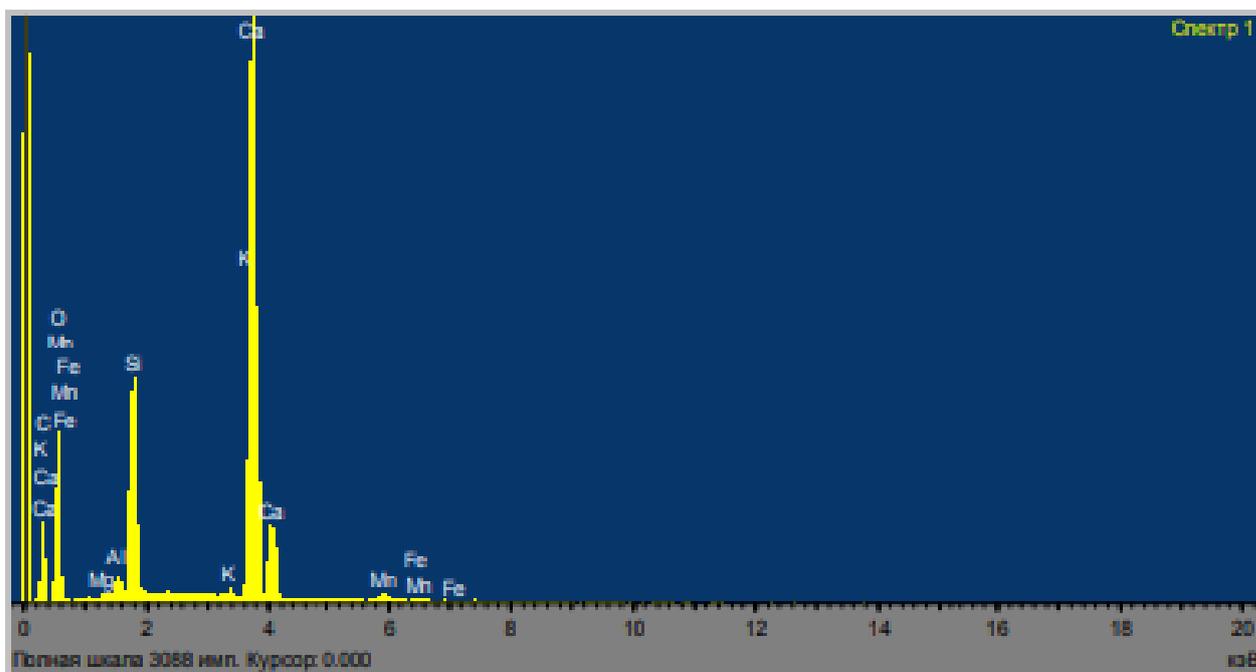


Рисунок 6 – Спектрограмма отходов гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III

Таблица 8 – Вещественный состав отходов обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III

	Содержание компонентов, масс.%								
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
Спектр 1	0,59	1,97	27,36	0,0	0,41	66,87	0,0	2,07	0,73
Спектр 2	0,75	2,76	30,68	0,0	0,57	62,07	0,0	2,58	0,60
Спектр 3	0,78	2,13	25,98	0,0	0,56	67,59	0,0	2,22	0,75
Среднее	0,71	2,28	28,00	0,0	0,51	65,51	0,0	2,29	0,69

Продолжение таблицы 8

Станд.откл	0,10	0,42	2,42	0,0	0,09	3,00	0,0	0,26	0,08
Мах	0,78	2,76	30,68	0,0	0,57	67,59	0,0	2,58	0,75
мин	0,59	1,97	25,98	0,0	0,41	62,07	0,0	2,07	0,60

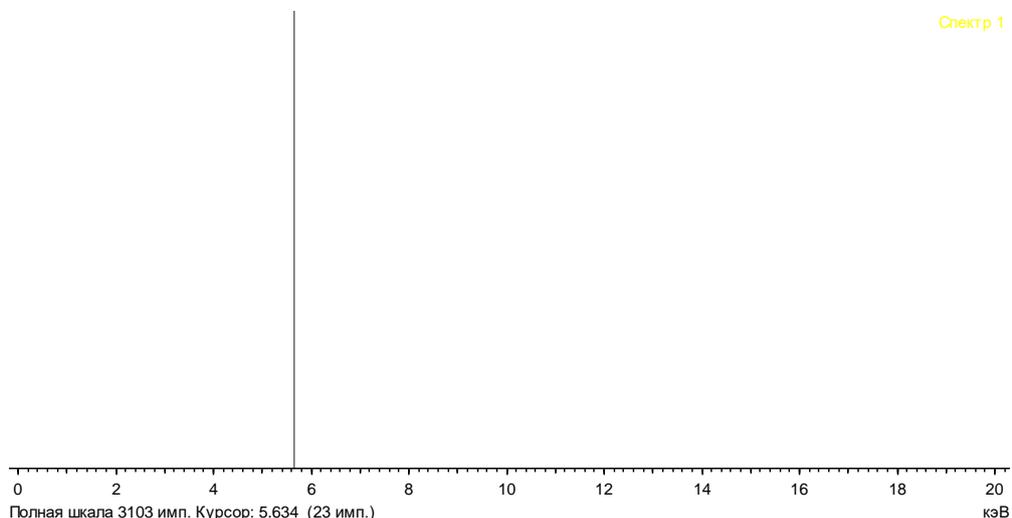


Рисунок 7 - Спектрограмма отходов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения «Жайрем»

Таблица 9 - Вещественный состав отвальных хвостов крупнокусковой отсадки, полученных при обогащении марганцевой руды месторождения «Жайрем»

Спектр	Содержание, масс.% (кислород по стехиометрии, нормализован)									
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
Спектр 1	0,66	1,71	3,03	20,02	0,71	0,71	61,71	0,36	9,14	1,95
Спектр 2	1,22	1,77	4,07	31,56	0,78	0,59	52,53	0,43	5,21	1,84
Спектр 3	1,01	1,21	3,40	21,43	1,78	1,01	49,02	0,91	16,02	4,21
Среднее	0,96	1,56	3,50	24,34	1,09	0,77	54,42	0,56	10,12	2,67
Станд. Отклонение	0,28	0,30	0,53	6,30	0,60	0,21	6,55	0,30	5,47	1,34
Макс.	1,22	1,77	4,07	31,56	1,78	1,01	61,71	0,91	16,02	4,21
Мин.	0,66	1,21	3,03	20,02	0,71	0,59	49,02	0,36	5,21	1,84

Результаты электронно-зондового анализа коррелируют с данными РФА и показывают, что содержание марганца в отходах крупнокусковой отсадки марганцевой руды м. Жайрем составляет 10,12 масс.% по сравнению с 2,29 масс.% в отходах гравитационного обогащения руды м. Ушкатын-III. Поэтому дальнейшие исследования, а именно синтез марганезированных фосфорных удобрений и изучение их свойств проводили на основе отходов крупнокусковой отсадки руды м. Жайрем.

Полученные результаты также показали, что такие вредные примеси как свинец, кадмий, мышьяк, сурьма, барий в изученных отходах отсутствуют, что позволяет рекомендовать данные отходы в качестве исходного марганецсодержащего компонента для получения марганезированных фосфорных удобрений, содержащих также ценный микроэлемент – марганец.

3.2 Синтез марганезированных фосфорных удобрений методом механической активации (сухой метод)

Синтез фосфорных удобрений на основе природного и техногенного сырья проводили механической активацией смесей природных фосфоритов месторождения Каратау с отходами обогащения рудного сырья в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S» при соотношении компонентов 1:1 в зависимости от времени измельчения.

Перед синтезом был изучен вещественный и фазовый состав технологической пробы фосфоритов Каратау м. Жанатас (рисунки 8-9, таблицы 10-11).

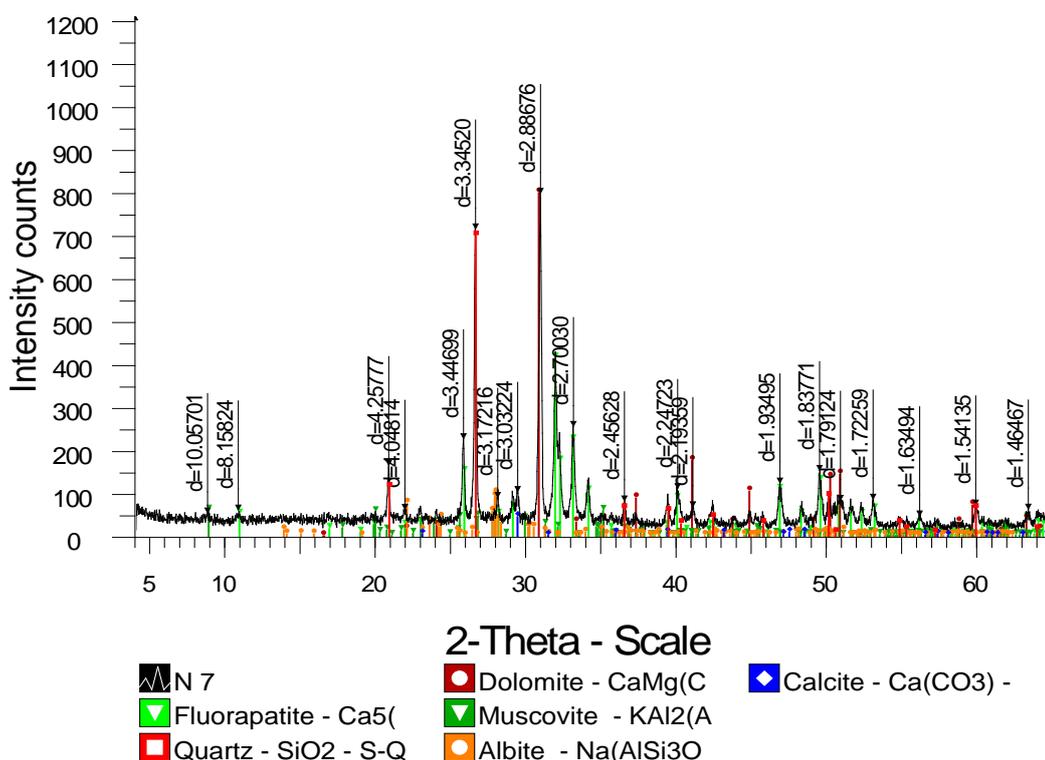


Рисунок 8 - Дифрактограмма образца технологической пробы фосфорита Каратау м.Жанатас

Таблица 10 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа образца фосфоритов Каратау

Название фазы	Химическая формула	Содержание, масс.%
Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	51,6
Кварц	SiO_2	20,0
ДОЛОМИТ	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	22,9
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	2,0
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	2,1
Кальцит	CaCO_3	1,3

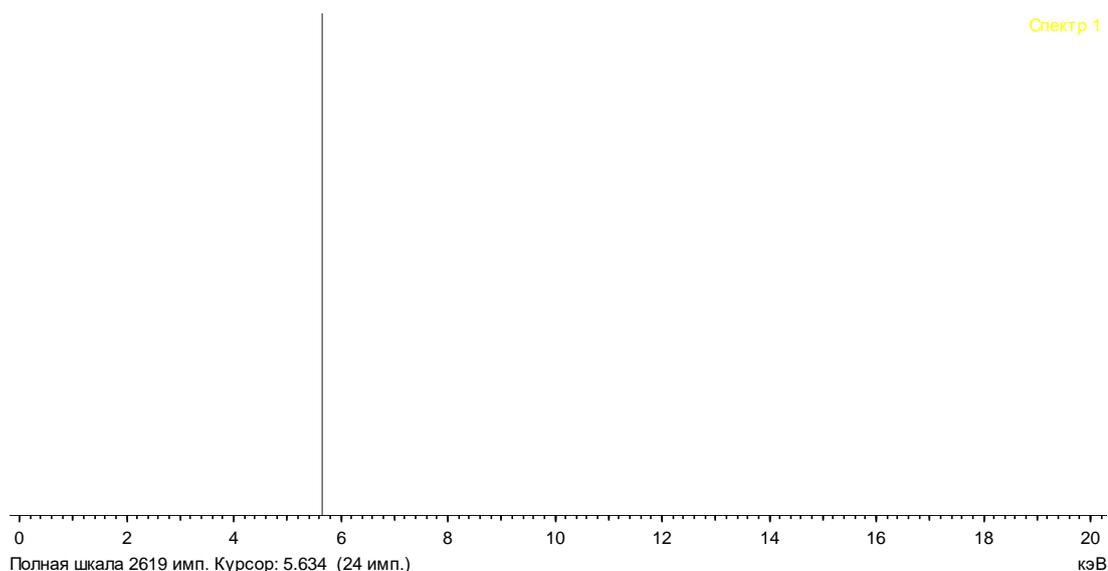


Рисунок 9 – Спектрограмма образца технологической пробы фосфоритов Каратау

Таблица 11 – Вещественный состав исходных фосфоритов Каратау

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

Состав механоактивированного фосфорита и продукта на его основе, полученный с применением электронно-зондового анализа, показан в таблице 12.

Таблица 12 - Вещественный состав механоактивированного фосфорита и продукта на его основе. Время измельчения 10 мин. Сухой метод

Состав МА продукта	Содержание компонентов, масс.%										
	F	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
фосфорит	3,11	3,82	2,53	25,59	24,06	0,90	0,97	36,82	0,0	0,39	1,82
фосф.:Мпотх = 1:1	0,47	2,88	2,77	21,95	15,20	0,96	0,81	48,63	0,23	4,06	2,03

Из результатов следует, что механическая активация смеси фосфорита с марганецсодержащими отходами при соотношении компонентов фосфорит: Мпотходы = 1:1 и времени измельчения 10 минут приводит к существенному снижению содержания фтора в продукте: 3,11 масс.% в МА фосфорите и 0,47 масс.% в манганизованном продукте (таблица 12). При этом содержание марганца в манганизованном продукте практически на порядок выше, чем в исходном фосфорите и составляет 4,06 масс.% по сравнению с 0,39 масс.% в фосфорите.

Удобрительные свойства фосфорных удобрений, полученных механической активацией (МА) смесей фосфоритов Каратау с отходами обогащения марганцевой руды м.Жайрем, оценивали по содержанию в них пентаоксида фосфора P₂O₅ в формах, усвояемых растениями (т.е. по сумме водо- и цитратнорастворимой), (таблица 13), которые определяли по стандартным методикам [58].

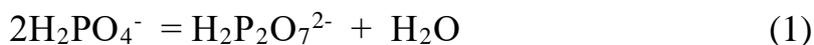
Было показано (таблица 13), что совместная механическая активация фосфорита с отходами обогащения марганцевой руды приводит к появлению в продуктах водорастворимой формы P₂O₅ и увеличению содержания усвояемой формы (P₂O₅^{в.р.} + P₂O₅^{ц.р.}).

Таблица 13 – Зависимость содержания усвояемых форм P₂O₅ в продуктах механической активации от времени измельчения при соотношении фосфорит:Мпотходы = 1:1

Состав удобрений	Время измельчения, мин	Содержание водорастворимого Мп, мг/л	Содержание усвояемых форм P ₂ O ₅ , отн.%		
			Водорастворимая	Цитратнорастворимая	Лимоннорастворимая
МА фосфорит	5	0,0	0,0	7,4	57,5
	10	0,0	0,0	8,6	58,5
	20	0,0	0,0	8,7	59,2
МА смесь фосфорит : Мпотходы = 1 : 1	5	0,0	0,4	7,5	62,4
	10	0,7	1,6	9,3	65,7
	20	0,9	1,2	9,2	65,1

При этом зависимость содержания водо- и цитратнорастворимых форм P₂O₅ от времени измельчения имеет экстремальный характер с максимумом при 10 минутах (таблица 13). Уменьшение содержания водорастворимой

формы P_2O_5 с 1,6 до 1,2 отн.% при увеличении времени измельчения от 10 до 20 минут вероятно связано с дегидратацией монофосфатов при повышенных температурах и появлением конденсированных фосфатных форм, так как увеличение времени измельчения приводит к сильному разогреву продуктов МА:



На основании полученных данных оптимальным временем процесса МА было выбрано 10 минут и последующий синтез манганизированных продуктов в зависимости от соотношения компонентов вели при времени измельчения 10 минут (таблица 14).

Таблица 14 – Зависимость содержания усвояемых форм P_2O_5 в продуктах механической активации от их состава при времени измельчения 10 минут

Состав удобрений	Содержание водорастворимого Mn, мг/л	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн.%		
		Водорастворимая	Цитратнорастворимая	Лимоннорастворимая
МА фосфорит	0,0	0,0	8,6	58,5
МА смесь фосфорит:отходы = 1:0,2	0,0	0,0	8,6	59,0
МА смесь фосфорит:отходы=1:0,4	0,0	0,0	8,7	59,5
МА смесь фосфорит:отходы = 1:1	0,7	1,6	9,3	65,7

Исследование зависимости содержания усвояемых форм P_2O_5 в продуктах механической активации от их состава при времени измельчения 10 минут показало, что оптимальным составом, обеспечивающим присутствие в растворе водорастворимых фосфатов и водорастворимых соединений марганца и максимальное содержание усвояемых фосфатов является механоактивированная смесь фосфорита с марганецсодержащими отходами обогащения при их соотношении 1:1. (таблица 14)

Также было показано, что полученные МА удобрения можно отнести к удобрениям длительного действия, так как основная часть фосфатов в них находится в лимоннорастворимой форме (таблицы 13-14).

3.3 Синтез манганизированных фосфорных удобрений методом механической активации (мокрый метод)

Недостатком получения фосфорных удобрений механической активацией смесей фосфорита с отходами обогащения марганцевой руды – сухой метод является большой пылеунос вследствие высокой дисперсности

образующихся при измельчении частиц, что также затруднит внесение таких удобрений в почву. Поэтому нами была исследована возможность получения удобрений механохимическим или «мокрым» методом в двухфазной системе Т:Ж, при этом в качестве жидкого реагента использовали 40 %-ный раствор ортофосфорной кислоты. Смесь фосфорита с отходами обогащения марганцевой руды м. Жайрем предварительно смешивали с 40 %-ным раствором H_3PO_4 до увлажненно-рассыпчатого состояния и затем подвергали активации в планетарной мельнице в течение 10 минут. В результате в мельнице образовывалась очень вязкая, липкая масса с трудом извлекаемая из мельницы. Эту массу продавливали через экструдер с диаметром отверстий 2 мм и полученные гранулы сушили на воздухе в течение 24 часов. Соотношение компонентов в продукте соответствовало фосфорит:Мпотходы: H_3PO_4 = 1:1:0,57. Вещественный состав данного продукта по данным электронно-зондового анализа представлен в таблице 15.

Таблица 15 - Вещественный состав продукта механохимической активации (МХА) смеси фосфорита с отходами обогащения марганцевой руды в присутствии фосфорной кислоты. Время измельчения 10 мин. Мокрый метод

Состав МА продукта	Содержание компонентов, масс.%										
	F	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
фосфорит	3,11	3,82	2,53	25,59	24,06	0,90	0,97	36,82	0,0	0,39	1,82
фосф.:Мпотх = 1:1	0,47	2,88	2,77	21,95	15,20	0,96	0,81	48,63	0,23	4,06	2,03
Фосф.: Мпотходы: H_3PO_4 = 1:1:0,57	0.0	2,30	2,81	19,81	26,61	0,60	0,73	40,67	0,21	3,99	2,29

Из результатов следует (таблица 15), что при МХА в отличие от МА образуются практически обесфторенные продукты, что несомненно является положительным моментом как с агрохимической, так и с экологической точек зрения.

Эти результаты подтверждаются данными РФА (рисунок 10, таблица 16), согласно которым фторапатит исходного фосфорита вследствие МХА конвертирует в гидроксидапатит.

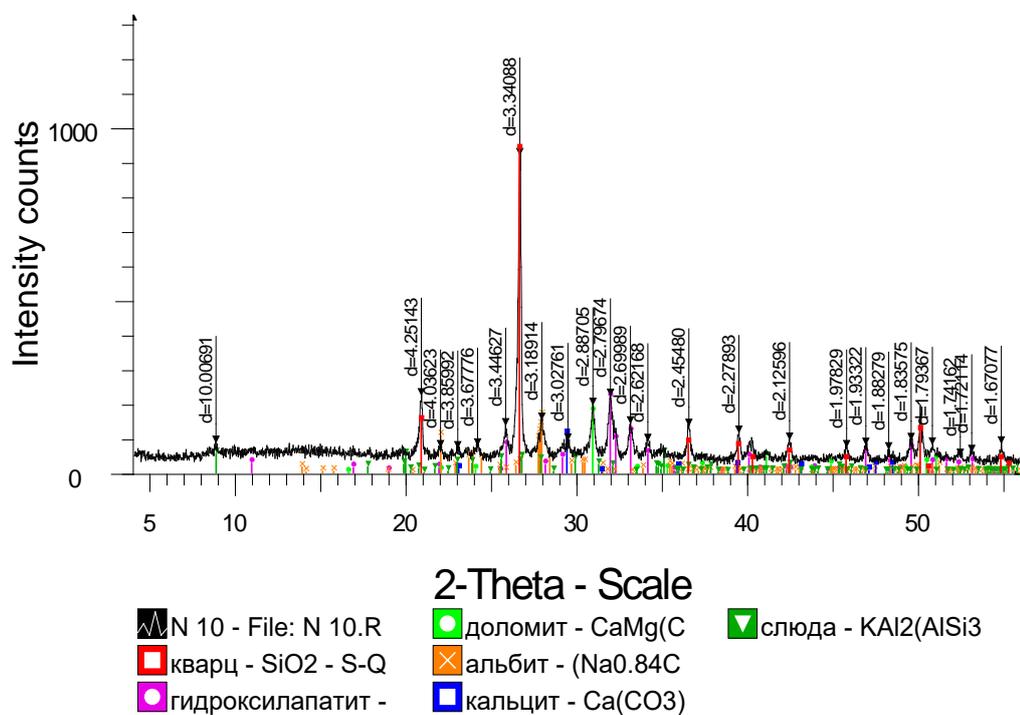


Рисунок 10 - Дифрактограмма образца продукта МХА мокрым методом фосфоритов Каратау с отходами обогащения марганцевой руды м.Жайрем.

Таблица 16 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа образца фосфоритов Каратау

Название фазы	Химическая формула	Содержание, масс.%
Гидроксилапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	51,6
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	22,9
Кварц	SiO ₂	13,6
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	6,0
Кальцит	CaCO ₃	3,4
Мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	2,5

Содержание усвояемых форм P₂O₅ в продукте механохимической активации показано в таблице 17.

Из результатов следует, что МХА в 2,8 раза увеличивает содержание усвояемых форм фосфатов в продукте по сравнению с механической активацией: P₂O₅^{водн} + P₂O₅^{цитр} = 28,9 отн.% и 10,9 отн.% соответственно. Также несколько увеличилось содержание водорастворимых соединений марганца в водной вытяжке (таблица 17).

Гранулы воздушно-сухого продукта испытали на механическую прочность методом истирания с использованием виброгрохота [59]. Показатель механической прочности при этом составил 78,5%.

Таблица 17 – Зависимость содержания усвояемых форм P_2O_5 в продуктах механохимической активации от их состава при времени измельчения 10 минут. Мокрый метод

Состав удобрений	Содержание водорастворимого Mn, мг/л	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн. %		
		Водорастворимая	Цитратно-растворимая	Лимоннорастворимая
МА фосфорит	0,0	0,0	8,6	58,5
МА смесь фосфорит:Мпотходы = 1:1	0,7	1,6	9,3	65,7
МХА смесь фосфорит :Мпотходы:Н ₃ РО ₄ =1:1:0,57	0,9	9,2	19,7	89,8

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения фосфорных удобрений, содержащих микроэлемент марганец, путем механохимической активации смеси природных фосфоритов с отходами обогащения марганцевой руды в двухфазной системе Т:Ж(Н₃РО₄).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований можно сделать следующие краткие выводы:

1. С использованием комплекса современных инструментальных методов (РФА, электронно-зондовый анализ) изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III и отвальных хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды м. Жайрем. Показано, что основной фазой отходов как гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III, так и крупнокусковой отсадки марганцевой руды м. Жайрем является кальцит CaCO_3 в количестве 65,7 масс.% и 76,4 масс.% соответственно. В отходах также содержится кварц, содержание которого выше в отходах обогащения руды м. Ушкатын-III составляет 28,5 масс.% по сравнению с 16,4 масс.% в отходах обогащения руды м. Жайрем. Марганец в обоих случаях находится в виде браунита $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$, причем его содержание практически в 2 раза выше в отходах крупнокусковой отсадки руды м. Жайрем и составляет 2,4 масс.%, тогда как в отходах обогащения руды м. Ушкатын-III содержание марганца составляет 1,3 масс.%.

2. Установлено, что вредные примеси (свинец, кадмий, мышьяк, сурьма, барий) в изученных отходах обогащения отсутствуют, что позволяет рекомендовать их в качестве исходного сырья для получения фосфорных удобрений, содержащих микроэлемент марганец.

3. Показано, что совместная механическая активация фосфорита с отходами обогащения марганцевой руды м. Жайрем (сухой метод) приводит к появлению в продуктах водорастворимой формы P_2O_5 , отсутствующей в механоактивированном фосфорите, и увеличению содержания усвояемой формы ($\text{P}_2\text{O}_5^{\text{в.р.}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{ц.р.}}$) в 1,27 раз.

4. Установлено, что зависимость содержания водо- и цитратнорастворимых форм P_2O_5 от времени измельчения имеет экстремальный характер с максимумом при времени измельчения 10 минут. Также показано, что оптимальным составом, обеспечивающим присутствие в растворе водорастворимых фосфатов и водорастворимых соединений марганца и максимальное содержание усвояемых фосфатов является механоактивированная смесь фосфорита с марганецсодержащими отходами обогащения при их соотношении 1:1.

5. Исследована возможность получения удобрений механохимическим или «мокрым» методом в двухфазной системе Т:Ж, с использованием в качестве жидкого реагента 40 %-ного раствора ортофосфорной кислоты. Показано, что МХА в 2,8 раза увеличивает содержание усвояемых форм фосфатов в продукте по сравнению с механической активацией: $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{водн}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{цитр}} = 28,9 \text{ отн.}\%$ и $10,9 \text{ отн.}\%$ соответственно. Также повышается

содержание водорастворимых соединений марганца в водной вытяжке в 1,3 раза.

6. Установлено, что при сухой МА смесей природных фосфатов (фосфориты Каратау) с отходами обогащения марганцевой руды, содержание фтора в продуктах снижается в 6,6 раз, тогда как МХА с добавками ортофосфорной кислоты позволяет получать полностью обесфторенные продукты.

Оценка полноты решения поставленных задач. Все поставленные в диссертационной работе задачи выполнены в полном объеме, так как изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды м. Ушкатын-III и отвальных хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды м.Жайрем. На основе отобранных проб отходов обогащения марганцевой руды м.Жайрем и природных фосфоритов Каратау м.Жанатас методами механической и механохимической активации с использованием планетарной мельницы синтезирован ряд марганцированных фосфорных удобрений, исследован их состав и удобрительные свойства.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Программа по развитию агропромышленного комплекса в Республике Казахстан на 2013 - 2020 годы «Агробизнес – 2020»
2. Тургумбаева Х.Х., Т.И.Бейсекова, Лапшина И.З., Тургумбаева Р.Х. и др. Системный анализ утилизации отходов фосфорной промышленности на примере ТОО «Казфосфат» // Журнал «Промышленность Казахстана».-Алматы, 2003. - №4.- С. 107-111.
3. Колосов А.С., Болдырев В.В., Чайкина М.В. и др. Механическая активация фосфатных руд. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. - 1979. № 7. вып. 3. с. 24-28
4. Хейнике Г., Паудурт Р., Харенц Х. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму. // ЖПХ. 1977. т. 50. № 5. с. 969.
5. Болдырев В.В. О некоторых проблемах механохимии неорганических твердых веществ. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук - 1982. № 7. с. 3 - 10.
6. Pawelczyk A. et al. Pr.nauk. Inst. technol. nieorg. i nawoz. miner. Wroclaw (Polska), 1989, N36, s.68-72.
7. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Логвиненко А.Т. и др. Эффективность измельчительных аппаратов для механического активирования твердых тел. – В кн.: Обогащение полезных ископаемых. – Новосибирск, 1977. – С.5-10.
8. Чайкина М.В. Тез.докл. Региональной научно-практ.конф Химическая и химико-фармацевтическая промышленность на современном этапе, Новосибирск, 1999, с.62.
9. Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1.Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего. образов. «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 426 с.
10. Месторождения марганца в Казахстане // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nauka.kz>
11. Акылбеков С. А., Битимбаев М. Ж. и др. Состояние минерально-сырьевой базы Республики Казахстан и перспективы ее развития (марганцевые руды) // Минеральные ресурсы Казахстана. Алматы, 1995. 14 с.
12. Алимкулов С. О., Мурадова Д. К. Биологическая роль фосфора в жизни растений. Журнал «Молодой ученый». №10 (90), май-2 2015 г. стр. 44-46.
13. Минеев В.Г., Сычев В.Г., Амелянчик О.А., Большеева Т.Н., Гомонова Н.Ф., Дурынина Е.П., Егоров В.С., Егорова Е.В., Едемская Н.Л., Карпова Е.А., Прижукова В.Г. Практикум по агрохимии : учеб. пособие. 2-е изд. перераб. и доп. / под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. М. : Изд-во МГУ, 2001. 689 с.

14. Вильдфлуш, И.Р. Рациональное применение удобрений : учебное пособие / И.Р. Вильдфлуш, А.Р. Цыганов, В.В. Лапа. – Горки: БГСХА, 2002. – 321 с.
15. Расчет доз удобрений на планируемую урожайность сельскохозяйственных культур /В.В. Лапа [и др.]. – Горки: БГСХА, 2003. – 36 с.
16. Спирина В.З., Соловьева Т.П. Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений : учеб. пособие. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 336 с.
17. Агрохимия. /Под редакцией Б.А. Ягодина. М.: Колос, 2002. -584 с.
18. Агрохимия: учебник / И. Р. Вильдфлуш [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 703 с.
19. Кидин, В.В. Особенности питания и удобрения сельскохозяйственных культур: учебное пособие / В.В. Кидин. – М.: Изд-во РГАУ–МСХА, 2009. – 412 с.
20. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. - Л.: Наука, 1974. 324 с
21. Павлов К.В., Новиков М.М. Влияние локального внесения калийных удобрений в чернозем на урожайность ячменя // Агрохимия. 2013. № 4. С. 48– 54.
22. Кидин, В.В. Система удобрения: учебник / В.В. Кидин. – М.: Изд-во РГАУ–МСХА, 2012. – 534 с.
23. Михайлова Л.А. Особенности питания и удобрение основных сельскохозяйственных культур на почвах Предуралья : учебное пособие / Л.А. Михайлова, Т.А. Кротких; ред. Л.А. Михайлова - Пермь: Пермская ГСХА, 2012. – 223 с.
24. Алимкулов С. О., Мурадова Д. К. Использование фосфорных удобрений: томасшлак, фосфатшлак и обесфторенные фосфаты. Журнал «Молодой ученый». №10 (90), май-2 2015 г. стр. 44-46.
25. Алимкулов С. О., Рахимова М. и др. Использование растениями фосфора почвы и удобрений. «Вестник современной науки» научно-теоретический журнал. ISSN 2410-2563. Педагогика. Россия, Волгоград-2015. №4. стр. 20-22.
26. Беглов Б. М., Ибрагимов Г. Г., Садыков Б. Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Химическая промышленность. 2005. № 9. С. 453–468.
27. Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 7. С. 11–17.
28. Беглов Б. М., Ибрагимов Г. Г., Садыков Б. Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Химическая промышленность. 2005. № 9. С. 453–468.

29. Соболев Н.В. Переработка низкосортного фосфатного сырья с получением удобрений, обогащенных серой, кальцием и магнием: дисс. канд. техн. наук., М., - 2007. - 142 с.
30. Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Клеицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.
31. Увалиев, Юмаш Каримович и др. Химия и технология производства продуктов химической промышленности Республики Казахстан: Учеб. пособие / Ю. К. Увалиев, Д. Х. Камысбаев, Р. А. Аубакирова, С. К. Кабдрахманова.- Усть- Каменогорск: Изд- во ВКГУ, 2003.
32. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Копылев Б.А., - Л.: Химия, - 1981. - 224 с.
33. Коршунов В. В., Коршунов Д. В. Рынок минеральных удобрений: долгосрочные тенденции и текущая ситуация // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 4–10.
34. Болдырев В.В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в РФ // Механохимический синтез в неорганической химии. -Новосибирск: Наука, 1991.-С. 5-32.
35. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ.Новосибирск: Наука, 1983.6с.
36. Садырова А.Т., Калауова А.С. Основные принципы создания безотходных/малоотходных производств при переработке фосфоритов Каратау // Химический журнал Казахстана. - 2012. - №4. -С. 174-190.
37. Болдырев В.В., Чайкина М.В., Аввакумов Е.Г. О механической активации апатита и апатитсодержащих пород // ДАН СССР. -1977. - Т.233. -№5. -С. 892-895.
38. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций //Успехи химии. -1971 -Т. 40.-№ 11. -С. 1935-1959.
39. Болдырев В.В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в РФ // Механохимический синтез в неорганической химии. -Новосибирск: Наука, 1991.-С. 5-32.
40. Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1.Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего. образов. «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 289-291 с.
41. Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1.Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего. образов. «Пермская гос. с.-х. Патент РФ №2607600. Способ получения акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 292 с.
42. Агаев Нарча Бахман-оглы . Разработка технологии модифицированного суперфосфата с применением промышленных отходов, содержащих

- соединения микроэлементов. Диссертация на соискание степени канд.техн. наук. – Москва, 1984.- 137 с.
43. Иннов. Патент № 30349 способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов Мырхалыков Ж.У., Назарбекова С.П., Холощенко Л.Х., назарбек У.Б., Батькаева Л.Р., Батькаев Р.И. Оpubл. 15.09.2015, БИ №9.
 44. Назарбек У.Б., Бейсенбаев О.К., Назарбекова С.П., Иса А.Б. Получение и исследование комплексного полимерсодержащего удобрения на основе фосфорного шлама и вермикулита/Химический журнал Казахстана. – 2015, №4. – С.273-283.
 45. Хузиахметов Р.Х. Физико-химические основы переработки нетрадиционного агрорудного сырья на пролонгированные комплексные минеральные удобрения. – Диссертация на соискание учен. степени доктора техн. наук - Казань, 2017. – 365 с.
 46. Патент РК №29737. Способ получения марганецсодержащего фосфорного удобрения/ Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Бержанов Д.С. – 2015. – Бюл. №4.
 47. Патент РФ № 2112740. Композиция на основе комплексных соединений кальция и магния и способ ее получения/Зуев А.А., Воробьев В.С., Воробьев Ф.П., Новиков Э.А., Юлис А.Я., Жилин В.А., Кочемба Ю.И. Заявлен 21.11.1997. Оpubл. 10.06.1998, БИ №6.
 48. Патент РФ №2144012. Способ получения удобрения/Лухтала Ярмо (FI)/ Заявлен 26.07.1996. Оpubл. 10.01.2000, БИ №14.
 49. Патент РК №26160. Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Франгулиди Л.Х. и др./ Способ переработки отходов фосфорного производства.- 2015.- Бюл. №9.
 50. Патент РФ №2243196. Способ переработки фосфорсодержащих отходов на минеральные удобрения/ Классен П.В., Черненко Ю.Д., Завертяев Т.И. и др.- 2004.
 51. Патент №27551. Способ получения сложно-смешанного минерального удобрения/ Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Молдабеков Ш.М. и др.- 2013.- Бюль. №10.
 52. Патент РК №27474. Способ получения комплексного органоминерального удобрения/ Молдабеков Ш., Жантасов К.Т., Балабеков О.С. и др.- 2013.- Бюль. №10.
 53. Патент РФ №2444501. Способ получения органоминерального удобрения/ Далдашев М.Н., Оганесянц Л.А., Кобелев К.В. и др.- 2010.- Бюл. №7.
 54. Синтез комплексного органоминерального удобрения на основе природных алюмосиликатов/ Зеленова А.Н., Назаров В.А., Синельцев А.А.- 2017.- Бюль. №1.
 55. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

56. Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 367-369.
57. Телков Ш.А., Райвич И.Д., Безгинова Л.И. и др. Закономерности гравитационной обогатимости дробленых руд основных месторождений марганца в Казахстане //Вестник КазНТУ, № 3. – Алматы, 1995.
58. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
59. ГОСТ 24290-80 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ УПОРНОЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ В НЕПРЕРЫВНОМ ЗАМКНУТОМ ЦИКЛЕ НА УКРУПНЕННОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ	28
Г.К. Малдыбаев, Р.А. Шаяхметова, А.С. Степаненко, П.А. Осипов, А.А. Мухаметжанова ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОВЕСНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПРОПАНТОВ	29
С.С. Мукатай, Х.К. Оспанов, А.К. Жусупова НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	31
А.А. Мұратбекова, А.Б. Тәтеева, Б.М. Мананов, Н.Ж. Сисенбаева ӨНЕРКӨСПІ ҚАЛДЫҚТАРЫН ТИІМДІ ӨҢДЕУ ЖОЛДАРЫ	33
Х.К. Оспанов, Н. Нуртазина, А. Кадылбекова ПРОГНОЗ РАЗЛИЧИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ СЕРЕБРА	35
Х.К. Оспанов, К.М. Смаилов, Е. Нурулы ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НИКЕЛЯ	37
Е.К. Мухамбетгалiev, С.О. Байсанов, А.А. Жарменов, Ю. Хайн ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ	39
R.K. Nadirov, L.A. Mussayrova, G.A. Karamyrzaev MECHANICAL ACTIVATION AND SUBSEQUENT LEACHING OF COPPER SMELTER SLAG	41
А.О. Сыдыков, Е.А. Мазулевский, Н.М. Сейдахметова, Б.А. Сейтханов, А. Сарсенбай СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛОГО БАРИТА ИЗ БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	43
Х.С. Тасибеков, Р.А. Батиев, Қ.Ә. Әзімхан, Ж.Ж. Бекишев, Б.Б. Буркуманов, М.К. Наурызбаев, М.М. Буркитбаев ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ РУДНИКА «КУЛАНДЫ» АО «СП «АКБАСТАУ»	45
T.N. Khavaza, Z.T. Ibraimov, R.R. Tokrayev, E.V. Zlobina, M.K. Nauryzbayev LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS (REES) FROM KAZAKHSTAN PHOSPHOGYPSUM	47
А. Хамидоллаева, В.И. Капралова СИНТЕЗ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ АКТИВАЦИЕЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	49
С.К. Ыдырышева, Ш.Н. Кубекова, В.И. Капралова, Б.Б. Апапиев, Г.Т. Ибраимова ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНОГО ПРОДУКТА НА РОСТ И СКОРОСПЕЛОСТЬ СОРГО В АРИДНЫХ УСЛОВИЯХ ЮГО-ВОСТОКА КАЗАХСТАНА	51
А.Д. Алтынбек, К.А. Кадирбеков, А.К. Кадирбеков, А.Ж. Приазарова, А.Ж. Абюров, А.А. Рыспаева, К.Т. Тилеуханова, Р.Н. Ажигулова ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ	

СИНТЕЗ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ АКТИВАЦИЕЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. Хамидоллаева, В.И. Капралова

Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет имени К.И. Сатпаева – Satbayev University

Республика Казахстан, г. Алматы, ул.Сатпаева 22

В современном Казахстане одним из способов повышения урожайности пахотных земель без дополнительных капитальных вложений является более полное использование растительного потенциала культуры, сорта, почвенного покрова и удобрений. В сложившейся ситуации необходим поиск безотходных, экологически чистых методов переработки чистых фосфоритов. Одним из таких методов является механическая активация фосфатных руд с целью получения готового удобрения [1-3].

Сущность механической активации фосфоритной муки заключается в тонком измельчении в специальных аппаратах, типа планетарной мельницы [2]. Показано, что при механической активации, сопровождающейся структурной деформацией, снижается кристалличность природных фосфатов, возрастает их аморфность и удельная поверхность, и как следствие этого, повышается агрохимическая активность измельченных продуктов за счет увеличения содержания цитратно- и лимоннорастворимых форм P_2O_5 [2-3].

В КазННТУ им. К.И.Сатпаева ведутся работы по исследованию свойств фосфорных удобрений, содержащих микроэлемент марганец, полученных механической активацией смесей фосфоритов Каратау и отходов обогащения рудного сырья. Исходными веществами служили фосфорит Каратау, отходы гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III и отвальные хвосты крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем. Марганец, как микроэлемент, активирует ферменты, играет определенную роль в окислительно-восстановительных процессах, в синтезе аскорбиновой кислоты, в фотосинтезе и образовании хлорофилла и необходим для всех сельскохозяйственных культур [4].

Вещественный состав марганецсодержащих отходов, изученный методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором показан в таблице 1, а фазовый состав, изученный рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $CuK\alpha$ – излучением, β -фильтр представлен в таблице 2.

Таблица 1 - Вещественный состав проб марганцевых руд

Место-рождение	Содержание компонентов, масс.%										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	PbO
Жайрем	0,96	1,56	3,50	24,34	1,09	0,77	54,42	0,56	10,12	2,67	0,0
Ушкатын-III	0,0	1,41	13,93	18,21	0,37	0,0	42,98	0,0	20,26	2,71	0,13

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз отходов обогащения марганцевых руд

Минерал	Химическая формула	Месторождение	
		Жайрем	Ушкатын-III
		Содержание, масс.%	
Кальцит	CaCO ₃	76,4	65,7
Кварц	SiO ₂	16,4	28,5
Бравнит	(Mn ₂ O ₃) ₃ MnSiO ₃	4,9	1,3
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	2,4	4,5

Из результатов следует, что основной фазой в обоих пробах является кальцит CaCO₃ при содержании от 65,7 (м. Ушкатын-III) до 76,4 (м.Жайрем) масс.%.

Содержание марганца в пересчете на диоксид довольно высокое и составляет 10,12 масс.% в отвальных хвостах крупнукосковой отсадки руды м.Жайрем и 20,26 масс.% в отходах гравитационного обогащения руды м. Ушкатын-III. Несмотря на более высокое содержание марганца в хвостах обогащения м. Ушкатын-III для дальнейших исследований были выбраны отвальные хвосты крупнукосковой отсадки руды м.Жайрем не содержащие токсичных соединений свинца (таблица 1).

Синтез фосфорных удобрений на основе природного и техногенного сырья проводили механической активацией смесей природных фосфоритов месторождения Каратау с отходами обогащения рудного сырья в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S» при соотношении компонентов 1:1 в зависимости от времени измельчения. Состав механоактивированного фосфорита и продукта на его основе показан в таблице 3. Удобрительные свойства фосфорных удобрений, полученных механической активацией (МА) смесей фосфоритов Каратау с отходами обогащения марганцевой руды м.Жайрем, оценивали по содержанию в них пентаоксида фосфора P_2O_5 в формах, усвояемых растениями (т.е. по сумме водо- и цитратнорастворимой), (таблица 4), которые определяли по стандартным методикам [5].

Таблица 3 - Вещественный состав механоактивированного фосфорита и продукта на его основе. Время измельчения 10 мин.

Состав МА продукта	Содержание компонентов, масс.%										
	F	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
фосфорит	3,11	3,82	2,53	25,59	24,06	0,90	0,97	36,82	0,0	0,39	1,82
фосф.:Мпотх = 1:1	0,47	2,88	2,77	21,95	15,20	0,96	0,81	48,63	0,23	4,06	2,03

Таблица 4 – Зависимость содержания усвояемых форм P_2O_5 в продуктах механической активации от времени измельчения

Состав удобрений	Время измельчения, мин	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн.%		
		Водорастворимая	Цитратно-растворимая	Лимонно-растворимая
МА фосфорит	5	0,0	7,4	57,5
	10	0,0	8,6	58,5
	20	0,0	8,7	59,2
МА смесь фосфорит : Мпотхы = 1 : 1	5	0,4	7,5	62,4
	10	1,6	9,3	65,7
	20	1,2	9,2	65,1

Из результатов следует, что механическая активация смеси фосфорита с марганецсодержащими отходами приводит к существенному снижению содержания фтора в продукте (таблица 3). Также, совместная механическая активация фосфорита с отходами обогащения приводит к появлению в продуктах водорастворимой формы P_2O_5 и увеличению содержания усвояемой формы ($P_2O_5^{в.р.} + P_2O_5^{ц.р.}$) (таблица 4).

Литература

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
2. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. - Новосибирск: изд. СО РАН, Филиал ГЕО, 2002. - 223 с.
3. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Умаров Т.Ж. Активация природного фосфатного сырья. – Ташкент-Ургенч: изд-во «Хорезм», 1999. – 112 с.
4. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Колос, Мир, 1989. – 439 с.
5. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.