

Министерство образования и науки Республики Казахстан

НАО «КазННТУ имени К.И.Сатпаева» - Satbayev University

Нұрман Балауса Шерханқызы

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКІЯ НА НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ**

**Магистерская диссертация на соискание
академической степени магистра технических наук
по специальности 7М07110 «Химические процессы и производство
химических материалов»
(научно-педагогическое направление)**

Алматы, 2021 г.

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева

Институт Химических и Биологических Технологий

Кафедра «Химические процессы и промышленная экология»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой

«Химические Процессы и

Промышленная Экология»

канд. тех. наук, доцент

Кубекова Ш.Н.

« 8 » 06 2021 г.

Магистерская диссертация

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ НА НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ

специальность 7М07110 «Химические процессы и производство химических
материалов»

(научно-педагогическое направление)

Магистрант Нұрман Б.Ш.

Нұрман

Научный руководитель,
доктор технических наук

Капралова В.И.

Капралова

Зав.кафедрой
Кубекова Ш.Н.

Кубекова

Алматы, 2021 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

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

Институт химических и биологических технологий
Кафедра химических процессов и промышленной экологии

7М07110 – Химические процессы и производство химических материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой ХПиПЭ
канд. тех. наук, доцент

Кубекова Ш.Н.

« 08 » 06 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Нұрман Балауса Шерханқызы

Тема: «Исследование возможности переработки отходов флотационного обогащения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия на новые неорганические материалы»

Утверждена приказом ректора № 353 от «14» 11 2019г.

Срок сдачи законченной диссертации «10» 06 2021 г.

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

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

А) изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия;

Б) кислотно-термический синтез кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения руды месторождения Шалкия;

В) исследование водной растворимости синтезированных продуктов;

Г) исследование удобрительных свойств синтезированных продуктов.

Рекомендуемая основная литература:

1. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. - М. : Химия, 1983. - 358 с.

2. Бродский А.А., Эвенчик С.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор по тематике исследований	25.02.2021	Выполнено
Экспериментальная часть. Произвести необходимые лабораторные исследования, касающиеся темы диссертации	30.05.2021	Выполнено
Подготовка магистерской диссертации к печати	10.06.2021	Выполнено

Подписи

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

Наименование разделов	Консультанты, Ф.И.О (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	д.т.н., доцент Капралова В.И.	12.03.2021	
Экспериментальная часть	д.т.н., доцент Капралова В.И..	30.05.2021	
Нормоконтролер	д.т.н., доцент Капралова В.И.	10.06.2021	

Научный руководитель _____

 (подпись)

Капралова В.И.

Задание принял к исполнению обучающийся _____

 (подпись)

Нурман Б.Ш.

Дата

«10» 02 2020 г.

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертация тапсырмадан, кіріспеден, 3 тараудан тұратын эксперименттік бөлімнен, қорытындыдан, дереккөздер мен қосымшалар тізімінен тұрады. Жұмыс 47 бетті, 12 сурет, 10 кесте және 50 дереккөзді қамтиды.

Шалқия кен орнының полиметалл кенін гравитациялық-флотациялық байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамы зерттелді, нәтижесінде негізгі фаза кварц SiO_2 және карбонатты қосылыстар кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ болатындығы анықталды.

900 °C температурада күйдірілген және күйдірілмеген бастапқы Шалқия кен орнының гравитация-флотациялық байытылған кен қалдықтарының негізінде 200 °C, 400°C, 600°C температурада бірқатар кремний-фосфатты өнімдері қышқылды-термиялық әдіспен синтезделді.

Синтезделген кремнефосфат өнімдерінің сулы ерігіштігі зерттелді және синтез температурасы 200°C -тан 600°C -қа көтерілген сайын ерігіштігі 44,9 масс.%–тен 11 масс. % төмендейтіндігі көрсетілген. Күйдірілген байыту қалдықтары негізінде синтезделіп алынған КФӨ ерігіштігі күйдірілмеген қалдық негізіндегі алынған кремне-фосфаты өнімнің ерігіштігінен жоғары. Ең жоғары ерігіштік 61,24 масс.% - да күйдірілген қалдықтар негізінде 200 °C температурада алынған кремний фосфаты өніміне тиесілі.

Сұлы дақылында вегетациялық тәжірибелерде жүргізілген тыңайтқыш қасиеттерін сынау полиметалл кенін гравитациялық-флотациялық байытудың күйдірілген қалдықтары негізінде алынған кремнефосфат тыңайтқыштарын қолдану 200 °C кезінде топырақта фосфордың сіңімді формаларының едәуір қорын құратынын және олардың алюминий мен темірдің ерімейтін қосылыстарына байлануына жол бермейтінін көрсетті, бұл өз кезегінде тұқымның өнуін жылдамдатады және өсімдіктердің өнімділігін арттырады.

АННОТАЦИЯ

Данная магистерская диссертация состоит из задания, введения, экспериментальной части из 3-х глав, заключения, списка источников и приложения. Работа изложена на 47 страницах, включает 12 рисунков, 10 таблиц и 50 источников.

Изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия и установлено, что основной фазой является кварц SiO_2 и карбонатсодержащие соединения кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Кислотно-термическим способом на основе как прокаленных при 900°C , так и непрокаленных исходных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия синтезирован ряд кремнефосфатных продуктов при температуре 200° ; 400° и 600°C .

Исследована водная растворимость синтезированных кремнефосфатных продуктов и показано, что повышение температуры синтеза от 200°C до 600°C снижает растворимость от 44,9 отн.% до 11 отн.%. Растворимость КФП, синтезированных на основе прокаленных отходов обогащения выше, чем растворимость КФП, синтезированных на основе непрокаленных отходов. Максимальной растворимостью 61,24 отн.% обладает кремнефосфатный продукт, полученный при температуре 200°C на основе прокаленных отходов.

Испытания удобрительных свойств, проведенные в вегетационных опытах на культуре овса показали, что применение кремнефосфатных удобрений, полученных на основе прокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия при 200°C создает в почве существенный запас усвояемых форм фосфора и препятствует их связыванию в нерастворимые соединения алюминия и железа, что, в свою очередь, ускоряет всхожесть семян и повышает урожайность растений.

ANNOTATION

This master's thesis consists of a task, an introduction, 3 chapters, a conclusion, a bibliography and application. The work is presented on 47 pages of typewritten text, includes 12 figures, 10 tables. The list of references contains 50 titles.

The material and phase composition of the wastes of gravity-flotation concentration polymetallic ore from the Shalkiya cape was studied and it was found that the main phase is quartz SiO_2 and carbonate-containing compounds: calcite CaCO_3 and dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Acid-thermal method on the basis of both calcined at 900°C and uncalcined initial waste of gravity-flotation ore concentration of Shalkiya deposit a number of silicophosphate products were synthesized at a temperature of 200°C ; 400° and 600°C .

The water solubility of the synthesized silica phosphate products (SPP) was investigated and it was shown that an increase in the synthesis temperature from 200°C to 600°C reduces the solubility from 44.9 rel.% to 11 rel.%.

The solubility of SPP synthesized on the basis of calcined enrichment wastes is higher than the solubility of SPP synthesized on the basis of uncalcined waste. The maximum solubility of 61.24 rel.% is possessed by a silicophosphate product (SPP) obtained at a temperature of 200°C on the basis of calcined waste.

Tests of fertilizing properties carried out in vegetation experiments on oat culture showed that the use of silicophosphate fertilizers obtained on the basis of calcined wastes of gravity-flotation concentration of polymetallic ore from the Shalkiya deposit at 200°C creates a significant supply of assimilable forms of phosphorus in the soil and prevents them from binding into insoluble aluminum and iron compounds, which, in turn, accelerates seed germination and increases plant productivity.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	11
1. Литературный обзор	14
1.1 Фосфорные удобрения, общая характеристика	14
1.2 Производство фосфорных удобрений в Республике Казахстан	16
1.3 Перспективы использования фосфорных удобрений, содержащих усвояемый кремний	19
1.4 Общая характеристика месторождения Шалкия	21
1.5 Анализ литературного обзора	23
2 Методики и методы исследований	24
3 Основные результаты работы и их обсуждение	27
3.1 Изучение вещественного и фазового состава отходов гравитационно-флотационного обогащения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия	27
3.2 Синтез кремне-фосфатных материалов на основе отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия	29
3.3 Исследование водной растворимости синтезированных кремнефосфатных продуктов	31
3.4 Исследование содержания усвояемых форм фосфора и кремния в синтезированных кремнефосфатных материалах	34
3.5 Исследование удобрительных свойств синтезированных кремнефосфатных материалов в вегетативных опытах	38
Заключение	42
Список использованных источников	44
Приложение	48

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей магистерской диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ГОСТ – государственный стандарт

МОН – Министерство образования и науки

РК – Республика Казахстан

СНГ – содружество независимых государств

КФП – кремнефосфатный продукт

$P_2O_5^{вод}$ – водорастворимая форма пентаоксида фосфора в фосфорных удобрениях

$P_2O_5^{цитр}$ – цитратнорастворимая форма пентаоксида фосфора в фосфорных удобрениях

$P_2O_5^{лим}$ – лимоннорастворимая форма пентаоксида фосфора в фосфорных удобрениях

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

мг – миллиграмм

л – литр

г – грамм

РФА – рентгенофазовый анализ

ИКС – инфракрасная спектроскопия

отн. % – относительные проценты

масс. % – массовые проценты

АТФ – аденозинтрифосфорная кислота

ДАФ – комплексное азотно-фосфорное удобрение диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

МАФ – комплексное азотно-фосфорное удобрение моноаммонийфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Анализ тенденций развития минерально-сырьевой базы Казахстана подтверждает мировую тенденцию увеличения в добываемых рудах труднообогатимого сырья. Так, в республике за период с 1975 по 2000 годы доля качественно новых труднообогатимых руд возросла с 15% до 45-50% от общей массы обогащаемого сырья [1-2].

В процессе обогащения таких руд образуется очень большое количество отходов, которые либо накапливаются в шламонакопителях, либо депонируются на открытых площадках, что, несомненно, оказывает негативное влияние на окружающую среду и делает актуальной проблему их утилизации [1].

Как правило, основными компонентами этих отходов являются соединения кремния, что позволяет, на наш взгляд, использовать их в качестве альтернативного сырьевого источника как в процессах получения различных строительных материалов, так и новых неорганических кремне-фосфатных материалов, в частности, кремне-фосфорных удобрений [3], силико-фосфатных адсорбентов [4] и др.

Исследования последних десятилетий, проведенные в основном на фосфорных кремнийсодержащих удобрениях, показали, что присутствие в почве доступных форм кремния очень важно для растений, поскольку он усиливает усвояемость фосфора, калия, магния, влияя на рост и обменные процессы растения, создаёт условия для расширения зоны питания, усиления засухоустойчивости, повышает устойчивость к морозам, радиации, токсическим веществам, повреждениям вредителями [5-7; 10].

В отличие от высокоподвижных анионов (хлора, нитратов), задерживающих при высокой их концентрации проникание в растения анионов фосфорной кислоты, анионы кремневой (как и гуминовой) кислоты, отличаясь пониженной способностью проникать через растительные мембраны, наоборот, усиливают поступление в растения анионов фосфорной кислоты [8-9].

Так как кремний в почве в основном находится в виде диоксида кремния – соединения, которое растениям очень трудно усвоить, а запасы доступного кремния в почве катастрофически снижаются, поскольку значительная часть этого элемента ежегодно безвозвратно выносится урожаем, поэтому дополнительное внесение в почву фосфорных удобрений, содержащих кремний в доступной форме, жизненно необходимо растениям, а разработка технологий получения таких удобрений является важной актуальной задачей современности [10-11].

К одному из возможных источников соединений кремния можно отнести хвосты флотационного обогащения труднообогатимой полиметаллической руды месторождения Шалкия, открытого в начале 60-х годов XX-го века и по общим запасам руды являющееся в настоящее время одним из главных потенциальных сырьевых источников для цветной металлургии Республики Казахстан. По технологическому типу руды характеризуются как свинцово-цинковые с

максимальным суммарным содержанием ценных металлов по месторождению не более 4,5% (70-80% - цинк и 30-20% свинец) [12-13].

Руды месторождения Шалкия имеют относительно простой вещественный состав. Однако, из-за очень тонкой вкрапленности минералов галенита, сфалерита и пирита (0 – 20 мкм), их тесного взаимопрорастания между собой и породообразующими минералами, наличия ультратонких углеродистых веществ (до 5 % C), а также присутствия легко измельчающихся минералов кальцита наряду с трудно измельчаемыми окремненными доломитами (до 50 % SiO₂), их можно характеризовать как труднообогащаемые. К использованию в промышленных условиях для переработки руд месторождения Шалкия была рекомендована селективная схема флотационного обогащения с получением свинцового и цинкового концентратов [12-13]. Данная схема была усовершенствована учеными НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева – Satbayev University», проводившими исследования по разработке комбинированной гравитационно-флотационной технологии обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия при поддержке гранта МОН РК №AP05133980 [14-15]. В результате отработки комбинированной гравитационно-флотационной технологии были получены хвосты обогащения, использованные в данной работе в качестве объектов исследования. Данные отходы в настоящее время не используются из-за отсутствия разработок по их производству и применению, что делает актуальными исследования по теме этой магистерской диссертации.

Целью работы является изучение вещественного и фазового состава отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия и исследование свойств кремне-фосфатных материалов, полученных на их основе.

В задачи работы входят:

- изучение вещественного и фазового состава отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия;
- кислотно-термический синтез кремнефосфатных материалов на основе отходов гравитационно-флотационного обогащения руды месторождения Шалкия;
- изучение водной растворимости синтезированных продуктов;
- исследование удобрительных свойств синтезированных кремнефосфатных материалов.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что впервые исследован вещественный и фазовый состав отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия и на их основе получены кремнефосфатные удобрительные материалы. Впервые установлено, что содержание водорастворимых фосфатов составляет 40 отн.%, а количество цитратнорастворимой формы равно 47,3 отн.% от общей массы фосфора, что позволяет отнести синтезированный продукт к фосфорным удобрениям пролонгированного действия. Впервые показано, что в водной вытяжке этого кремнефосфатного продукта анализируются ортосиликаты, которые являются усвояемой формой соединений кремния для растений. Также

впервые установлено, что внесение КФП, полученных на основе непрокаленных отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия дает прибавку урожая зеленой массы на 15,7 отн.%. Тогда как внесение в почву КФП на основе прокаленных отходов обогащения руды м.Шалкия обеспечивает прибавку урожая зеленой массы 43,3 отн.%.

Результаты работы апробированы на Международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире» (РФ, Санкт-Петербург) и на Сатпаевских чтениях «Сатпаевские чтения – 2021» (РК, Алматы):

1. Нурман Б.Ш., Капралова В.И., Мотовилов И.Ю., Телков Ш.А. исследование возможности получения неорганических кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия/Сборник научных статей по итогам Международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире». – Санкт-Петербург, 25-26 декабря 2020 г. – С.226-229.

2. Нурман Б.Ш., Капралова В.И. Исследование удобрительных свойств кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия/ Сб. Трудов Сатпаевских чтений «Сатпаевские чтения – 2021». – апрель, 2021, том II. – С.319-322.

1 Литературный обзор

1.1 Фосфорные удобрения, общая характеристика

Одним из важнейших признаков плодородия почв является степень обеспеченности растений доступными формами фосфора. Фосфор является одним из трех основных элементов питания растений, который отвечает за нормальное развитие и функционирование репродуктивной системы сельскохозяйственных культур. Первостепенная роль фосфора в физиологии растений обусловлена его влиянием на развитие корневой системы, которая в свою очередь выполняет главную функцию в транспортировке питательных веществ [16, 17].

Минеральные фосфаты присутствуют в тканях растений обычно в небольших количествах, но играют важную роль в создании буферной системы клеточного сока и служат резервом для образования органических фосфорсодержащих соединений. Фосфор имеет большое значение в энергетическом обмене и в разнообразных процессах обмена веществ в растительных организмах. Он участвует в углеводном и азотном обмене, в процессах фотосинтеза, дыхания и брожения. Энергия солнечного света в процессе фотосинтеза и энергия, выделяемая при окислении в процессе дыхания ранее синтезированных органических соединений, аккумулируется в растениях в виде энергии фосфатных связей макроэргических соединений. Важнейшее из таких соединений – аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Накопленная в АТФ энергия используется для всех жизненных процессов роста и развития растения, в том числе для поглощения питательных веществ из почвы, синтеза органических соединений, их транспорта. При недостатке фосфора нарушается обмен энергии и веществ в растениях [17-20].

Основная часть усвоенного растениями фосфора вместе с зерном или другой сельскохозяйственной продукцией выносится с урожаем и не может быть возвращена в почву с навозом или корневыми и стерневыми остатками. Кроме того, если запасы азота в почве пополняются в результате фиксации азота воздуха, то в отношении фосфора нет других источников, кроме фосфорных удобрений. Эти обстоятельства круговорота фосфора определяют высокую потребность в фосфорных удобрениях и большое значение их для повышения урожаев [17-20].

Фосфорные удобрения производятся промышленностью кислотнотермической переработкой природных фосфатов (фосфоритов и апатитов) в виде солей ортофосфорной кислоты. Однако, основная часть солей фосфорной кислоты почвы находится в форме соединений, малодоступных для растений. Нерастворимыми солями являются трёхзамещенные фосфаты двух- и трехвалентных катионов: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, AlPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и др. Водорастворимыми солями являются соли одновалентных катионов в любой степени замещения водорода H_3PO_4 на металлы KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaH_2PO_4 , однозамещенные соли двухвалентных катионов Ca и Mg:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Эти соли являются источником фосфора для растений и носят название доступного фосфора в почве [16-20].

Следует отметить, что при внесении в почву фосфор удобрений претерпевает ряд превращений, направленных на снижение его растворимости и доступности растениям [17]:

- биологическую иммобилизацию почвенной микрофлорой;
- образование нерастворимых осадков с двухвалентными металлами, оксидами и гидрооксидами алюминия, железа, марганца;
- химическую необменную адсорбцию на поверхности аморфных плёнок и глинистых минералов;
- физико-химическую (обменную) адсорбцию минеральными и органическими коллоидами;
- осаждение фосфатов при коагуляции минеральных и органических почвенных коллоидов.

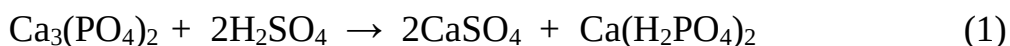
Фосфорные удобрения, в зависимости от растворимости и доступности фосфора для растений, подразделяют на три группы (таблица 1) [17]:

- содержащие фосфор в водорастворимой форме – суперфосфат простой и двойной. Фосфор из этих удобрений легко доступен растениям;
- фосфор которых не растворим в воде, но растворим в слабых кислотах (2 %-ной лимонной кислоте) или в щелочном растворе цитрата аммония – преципитат, томасшлак, термофосфаты, обесфторенный фосфат. Фосфор в них находится в доступной растениям форме;
- не растворимые в воде и плохо растворимые в слабых кислотах, полностью растворимые только в сильных кислотах – фосфоритная и костяная мука. Это более труднодоступные источники фосфора для растений [17].

Таблица 1 – Характеристика основных фосфорных удобрений [17]

Удобрение	Химическая формула	Содержание P_2O_5 , %
Водорастворимые фосфорные удобрения		
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (до 5%)	16-23,5 % (до 40% CaSO_4)
Суперфосфат обогащенный	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4$	23,5-24,5 % P_2O_5
Суперфосфат двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (до 2,5%)	43 - 50
Суперфос	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38 – 40
Цитратнорастворимые фосфорные удобрения		
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25 - 35
Обесфторенный фосфат	$3\text{CaOP}_2\text{O}_5 + 4\text{CaP}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2$	28 - 32
Труднорастворимые фосфорные удобрения		
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + примеси CaCO_3 , CaF_2 , MgCO_3 и др.	Высший сорт 30% 1 сорт 25% 2 сорт 22 % 3 сорт 19 %

Традиционными технологиями получения однокомпонентных фосфорных удобрений является кислотная переработка природного фосфатного сырья [17; 19-20]. На первой стадии в результате взаимодействия между кислотой и апатитом получается суперфосфатная пульпа, при этом образуются фосфорная кислота и сульфат кальция, и выделяется в виде фтористого водорода фтор, содержащийся обычно в апатите [16; 20]:



На второй стадии, наиболее длительной (от 5 до 20 дней), происходит взаимодействие фосфорной кислоты с непрореагировавшим апатитом с образованием монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Смесь монокальцийфосфата и гипса представляет собой товарный продукт – суперфосфат [16; 20].

Иногда в качестве фосфорного удобрения используется преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который получается при взаимодействии фосфорной кислоты с гидроокисью или с карбонатом кальция. В этом удобрении содержание фосфата составляет 30-50% P_2O_5 . Фосфор содержат и некоторые комплексные или сложные удобрения, например ДАФ - диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, содержащий также и азот. В общем случае производство фосфорных удобрений состоит из относительно длинной производственной цепочки, включающей добычу сырья – производство фосфорной кислоты (apatит или фосфорит смешивается с серной кислотой) – производство фосфорных удобрений [16, 19-20].

1.2 Производство фосфорных удобрений в Республике Казахстан

В Республике Казахстан имеются огромные запасы фосфоритовых руд, сосредоточенных в основном в недрах бассейна Каратау, расположенного в Жамбылской и частично в Южно-Казахстанской областях. Здесь выявлено до 5 месторождений фосфоритов с учтенными балансовыми запасами в количестве 5 млрд. тонн по руде и около 1,2 млрд. тонн пентаоксида фосфора (P_2O_5) [22].

В Республике Казахстан основным производителем фосфорсодержащих соединений является ТОО «Казфосфат». Деятельность компании сосредоточена на проведении геологоразведочных работ, добыче и переработке фосфоритной руды, производстве и реализации желтого фосфора и его производных, фосфорных минеральных удобрений и кормовых фосфатов, выпуске на основе минерального сырья промышленной продукции. Продукция ТОО «Казфосфат» поставляется на рынки Восточной и Западной Европы, стран Содружество независимых государств (далее - СНГ), Китая, а также на внутренний рынок [23; 44].

В настоящее время на территории СНГ термическая фосфорная кислота выпускается только в Республике Казахстан, в остальных странах СНГ производство фосфорной кислоты осуществляется экстракционным способом. Природные фосфаты используются для производства таких минеральных удобрений, как суперфосфат, аммофос [23; 44].

В настоящее время ТОО «Казфосфат» совместно с АО "ФНБ «Самрук-Казына» в целях увеличения производства планируют реконструкцию горно-обогатительной фабрики (далее - ГОФ) с получением до 2 млн. тонн товарного высококачественного фосфоритового концентрата с содержанием не менее 30 % P_2O_5 . Местом реализации проекта являются промышленная площадка суспензионной и дробильно-размольной фабрики рудника Жанатас на Каратау, филиала ТОО «Казфосфат», законсервированных в начале 1990-х годов [23-24; 44].

На базе ГОФ ТОО "Казфосфат" планирует строительство цеха по производству серной кислоты мощностью 650 тыс. тонн для производства минеральных удобрений. Земельные участки под промышленными площадками закреплены за собственником - ТОО "Казфосфат", имеются подъездные железнодорожные и автомобильные пути; источники электро-, водо- и теплоснабжения и другие необходимые инженерные коммуникации и сооружения [23].

Моноаммонийфосфат (далее - МАФ) и диаммонийфосфат (далее - ДАФ) производятся из фосфорной кислоты и аммиака. В Республике Казахстан единственным производителем аммофоса является ТОО "Казфосфат". Мощность завода 360 тыс. тонн в год [23].

Спрос на фосфорные удобрения в стране в основном удовлетворяется двойным суперфосфатом, который содержит от 44 % до 48 % P_2O_5 , выпускается в гранулированном и негранулированном виде, также используется как удобрение в смесях (с калийными и азотными удобрениями). Потребность внутреннего рынка в аммофосе и наличие необходимого сырья стало стимулом для реализации крупных проектов по выпуску МАФ, ДАФ [23-24; 44].

В Актюбинском фосфоритном бассейне сосредоточено до 10 млрд. тонн фосфоритов с содержанием 7-12% P_2O_5 (900 млн. тонн), из них подготовленные для промышленного освоения на аммофос (Чилисайское месторождение) - 1160 млн. тонн руды или 110,37 млн. тонн P_2O_5 [24; 44].

В настоящее время на месторождений Чилисай ТОО «Shilisai Chemicals» ведет проектные работы по организации строительства завода мощностью 880 тыс. тонн МАФ, ДАФ. Проект будет располагаться в Мугалжарском районе, Актюбинской области. Одним из положительных факторов при разработке месторождений фосфоритов Кок-Джон и Гиммельфарбское является наличие уже имеющейся инфраструктуры объектов жилищно-бытового назначения и пустующего жилья для расселения специалистов рядом с предполагаемыми производственными площадками (месторождения расположены вблизи горняцкого города Жанатас в Жамбылской области). Особенностью средних и малых месторождений Казахстана является, помимо небольшого объема запасов, также многокомпонентность, относительно низкое содержание полезных компонентов, и тот факт, что эти месторождения зачастую залегают на значительных расстояниях от действующих металлургических предприятий. Это служит существенным препятствием для вовлечения их в освоение, поскольку весьма велики расходы на транспорт руды от места ее добычи до пунктов переработки [24].

По данным Международного торгового центра по итогам 2014 года Казахстан был нетто-экспортером фосфорных удобрений, минеральных и химических. Положительный торговый баланс в торговле удобрениями составил 2,6 млн. долл. США [23; 44]. В последние годы наблюдается тенденция не только роста объемов экспорта, но и диверсификации рынков экспорта, несмотря на то, что он по-прежнему ограничен странами СНГ [23; 44].

По данным национальной таможенной статистики по итогам первого квартала 2015 года Казахстан экспортировал 655,6 тонн фосфорных удобрений, минеральных и химических, на общую сумму 148,1 тыс. долл. США, из которых 450 тонн направлено в Таджикистан, в Болгарию - 205,6 тонн [23; 44].

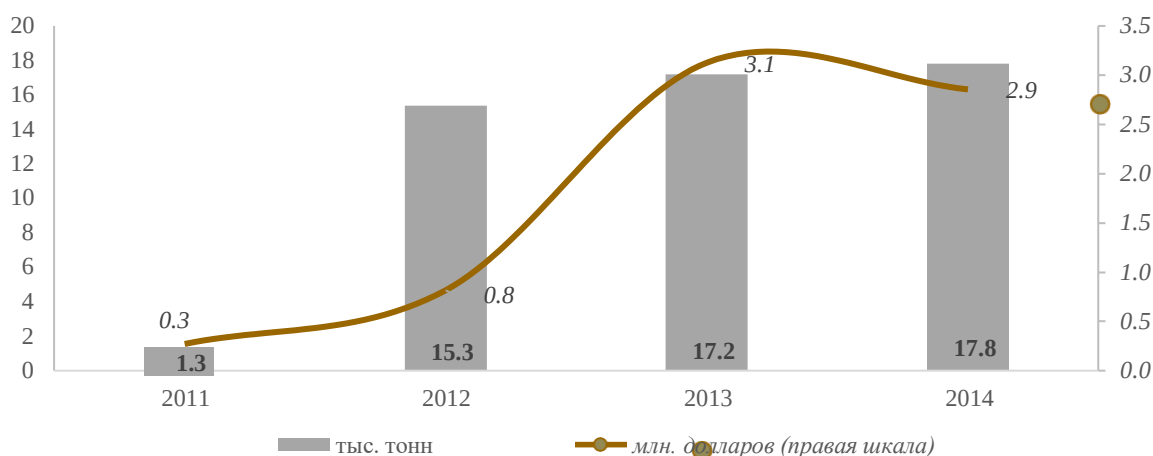


Рисунок 1 - Динамика экспорта фосфорных удобрений из Казахстана в 2010 - 2014 гг.

Основными рынками для экспорта в 2014 году были – Азербайджан (41,3%), Таджикистан (36%), Россия (17,5%) и Кыргызстан (5,3%). Общий объем экспорта данного вида продукции из Казахстана в 2014 году составил 17 825 тонн на 2,85 млн. долл. США [23; 44].

В целом, Казахстан является самодостаточным в плане обеспеченности фосфорными удобрениями – объем внутреннего производства в полной мере удовлетворяет внутреннее потребление, доля импорта незначительна. Потребление фосфорных удобрений в Казахстане в 2014 г. составило 71 тыс. тонн (таблица 2) [23; 44].

По оценкам IFA в 2015/2016 урожайный период спрос на фосфорсодержащие удобрения достигнет уровня 41,8 млн. тонн. В целом, IFA в среднесрочной перспективе прогнозируется сдержанный рост на удобрения на уровне 1,7% в год к 2019/2020 периоду. Рост спроса на фосфорные удобрения в данный период составит 1,8% в год и в 2019/2020 период составит 45,7 млн. тонн. В производстве всех видов фосфорных удобрений IFA прогнозирует рост на уровне 7,1 млн. тонн между 2014 и 2019 годами до 50,4 млн. тонн в основном за счет роста производства ДАФ [23; 44].

Таблица 2 - Потребление фосфорных удобрений в Казахстане

		2010	2011	2012	2013	2014
Фосфорные удобрения, тонн	Производство	40 736,0	64 991,0	69 529,0	71 585,0	87 960,0
	Экспорт	120,0	1 252,9	15 349,8	17 190,7	17 825,0
	Импорт	832,2	1 299,3	783,3	9,0	869,8
	Размер рынка	41 448,2	65 037,4	54 962,5	54 403,3	71 004,8
Фосфор, тонн	Производство	64 167,0	86 379,0	86 920,0	90 164,0	100 139,0
	Экспорт	48 729,0	59 192,3	63 140,3	74 453,4	77 427,8
	Импорт	-	-	0,8	-	-
	Размер рынка	15 438,0	27 186,7	23 780,5	15 710,6	22 711,2

1.3 Перспективы использования фосфорных удобрений, содержащих усвояемый кремний

Современными исследованиями доказано, что присутствие кремния в растениях определяет уровень их природной защиты как от биотического (различные вредители, бактерии) так и абиотического (температура, загрязнение или засоление почвы, недостаток влаги, радиация) стресса [25-29]. Информация о защитной роли кремния входит в ДНК растений и реализуется различными механизмами: механическим (упрочнение эпидермального слоя), физиологическим (ускорение роста корней, упрочнение молекул хлорофилла), биохимическим (ускорение синтеза антиоксидантных и других ферментов защиты) [25-32]. Оптимизация кремниевого питания повышает скорость созревания плодов, ускоряет синтез витаминов и сахара [30]. То есть кремний необходим растениям на генетическом уровне и играет важнейшую роль при формировании урожая и обеспечении его качества.

В научно-технической литературе имеются сведения о положительном влиянии кремниевых удобрений на эффективность традиционных фосфорных удобрений, при этом выделяют несколько типов кремниевых удобрений: синтетические, удобрения на основе растительных остатков, некоторые горные породы, отходы промышленности [31-35].

В научно-технической литературе и обзорах интернета публикуются сведения о различных способах получения кремнийсодержащих комплексных удобрений [36-42]. При этом в качестве кремниевого компонента используют цеолиты [38], золу рисовых растительных остатков, содержащую 88-99% оксида кремния SiO_2 [39], либо аморфный диоксид кремния или соли кремниевых кислот [40-42].

По своим физико-химическим свойствам рисовая солома является одним из наиболее эффективных кремниевых удобрений [39]. Кроме увеличения количества доступного растениям кремния и улучшения физических свойств тяжелых почв [39], было показано, что рисовая солома может снижать

негативное влияние солей в солонцах и увеличивать микробиологическую активность почв [39].

Нестеренко Ю. В. с соавтором [37] предложен способ получения кремнийсодержащего комплексного удобрения путем обжига растительных остатков риса, в частности рисовой шелухи (лузги). Способ получения заключается в том, что в зависимости от температуры обжига получают золу с содержанием аморфного оксида кремния SiO_2 с концентрацией 88-99 масс.%. Кроме того, в составе золы имеются и другие компоненты с соотношением в масс. %: азот 0,20-0,44; фосфор 0,12-0,60; калий 0,90-2,80 и 0,05-5,0 масс.%; микроэлементы - солей цинка, меди, марганца, железа, кальция, магния, титана, алюминия. Полученная зола подвергается измельчению в шаровой мельнице до фракции менее 0,16 мм и просеивается через сетки. Образованный концентрат представляет собой готовое к употреблению удобрение.

Однако широкого распространения в качестве кремнийсодержащего удобрения рисовая солома не получила, так как используется также как эффективная добавка в корм животных, либо в качестве строительного материала.

Пановой Г.Г. [40] предложен способ получения кремнийсодержащего хелатного микроудобрения смешиванием и разбавлением в водопроводной воде в заданном соотношении двух маточных компонентных водных растворов. Способ состоит в том, что готовят два маточных компонентных водных раствора микроэлементов и метасиликата калия или натрия, которые хранят при комнатной температуре в отдельных резервуарах. Для приготовления маточного раствора микроэлементов в качестве комплексообразователя используют гумусовые кислоты, полученные из верхового торфа при обработке его 0,10-0,15 н раствором гидроксида калия в соотношении 1:2 по объему в течение 1-2 суток с последующей заливкой водой в течение 1 суток и обработкой остатка торфа 1,0-1,5 н серной кислотой в пропорции 1:2 при температуре $90 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 5-6 часов и последующей фильтрацией раствора, полученный раствор разбавляют водой до уровня содержания водорастворимого углерода в пределах 15-35 мг/л, затем в него вводят микроэлементы в следующей последовательности и количестве:

- железо сернокислое 2,0-2,5 мг/л;
- борная кислота 0,50-0,55 мг/л;
- марганец сернокислый 0,30-0,40 мг/л;
- медь сернокислая 0,30-0,35 мг/л;
- кобальт хлористый 0,30-0,35 мг/л;
- цинк сернокислый 0,30-0,35 мг/л;
- аммоний молибденовокислый 0,30-0,35 мг/л;

причем каждое вещество растворяют отдельно в растворе гумусовых кислот, сливают в одну емкость, доводят объем до заданного, при этом pH данного раствора становится равным 2,5-3. Для приготовления маточного раствора, содержащего кремний, метасиликат калия или натрия растворяют в водопроводной воде до уровня содержания SiO_2 в форме $\text{Si}(\text{OH})_4$ - 0,12-0,13 г/л. Для приготовления рабочего раствора маточные водные растворы смешивают в

- крупное, среднее, мелкое дробление в щековой и конусных дробилках и тонкое дробление в истирающих валках высокого давления (ИВВД);
- измельчение;
- селективная флотация;
- тонкое доизмельчение концентрата основной цинковой флотации;
- обезвоживание.

Процессы дробления и измельчения применяются для достижения необходимых размеров частицы до раскрытия полезных минералов, поскольку этот фактор крайне важен для последующего процесса флотации.

Селективная флотация — это процесс, основанный на разности физико-химических свойств поверхности минералов. Это позволяет получить несколько компонентов из одной руды. Для разделения ценных минералов от минералов пустой породы, при флотационном обогащении используются химические вещества, называемые флотореагенты (собиратели, регуляторы, пенообразователи), при помощи которых регулируются физико-химические реакции процесса. Ассортимент применяемых флотореагентов традиционный для прямой селективной флотации свинцово-цинковых руд [12-13]. На заводах, перерабатывающих сульфидные свинцово-цинковые руды, основной является схема прямой селективной флотации. В данном случае сначала свинцовую часть руды переводят в пенный слой путем введения в пульпу специальных флотореагентов, затем с помощью других реагентов - цинковую часть руды [12-13]. Все продукты обогащения проходят стадию обезвоживания. Свинцовый и цинковый концентраты после сгущения и фильтрации до оптимальной влажности фасуются в биг-бэги или навалом в вагоны, для последующей транспортировки потребителю. Хвосты флотации после обезвоживания направляются в хвостохранилище для дальнейшего складирования [13].

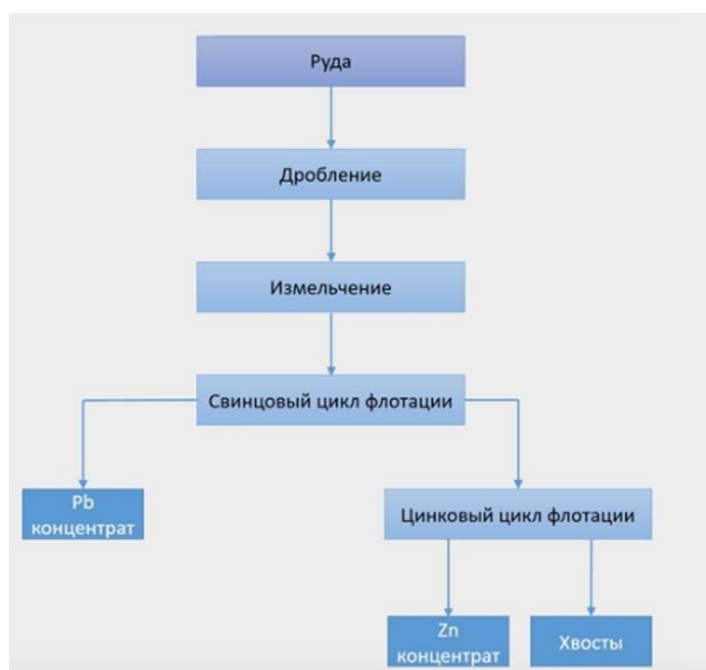


Рисунок 1 - Технологическая схема переработки полиметаллической руды

1.5 Анализ литературного обзора

Выпускаемые действующими предприятиями туковой промышленности Казахстана удобрения, в основном двойной суперфосфат и аммофос, не полностью удовлетворяют потребности отечественных потребителей и имеют низкий спрос на мировом рынке, что обусловлено низким качеством сырья, изношенностью технологического оборудования и использованием устаревших технологий [45].

Кроме того, выпускаемые в настоящее время одно- и двухкомпонентные минеральные удобрения имеют относительно низкий коэффициент использования питательных элементов растениями. Так, авторами [34] было показано, что коэффициент использования азота однокомпонентных удобрений не превышает 40%, пентаоксида фосфора 20%, а диоксида калия – 50-60%.

Поэтому разработка новых типов минеральных удобрений и инновационных технологий их получения является актуальным направлением развития туковой промышленности не только Казахстана, но и стран СНГ в целом.

Однако разобщенность сведений по данному виду удобрений, отсутствие систематических данных о взаимодействии кремниевых удобрений с традиционными минеральными удобрениями тормозит широкое внедрение кремниевых удобрений в сельское хозяйство, вследствие чего мировое производство кремниевых удобрений в настоящее время находится на низком уровне, а в Казахстане вообще отсутствует, что делает актуальными исследования по теме данной магистерской диссертации.

2 Методики и методы исследований

2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

При выполнении экспериментов использовались следующие материалы:

1. Ортофосфорная кислота квалификации «ч»;
2. Отходы гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия.

Исследования молекулярной структуры проводили ИК-спектроскопическим методом. Для получения ИК-спектров исследуемое вещество (0,7-1,0 мг) вводили в навеску бромистого калия (0,25 г) и после тщательного перемешивания прессовали в таблетку [46-47]. Запись инфракрасных спектров поглощения производили на Фурье спектрометре “Nicolett 5700” в области 400-3600 см⁻¹ (исследования проводили в ИХН им. А.Б. Бектурова)

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

Исследование вещественного состава различных типов руд и шламосодержащих продуктов проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором.

Исследования фазового и вещественного состава проводили в Институте геологических наук.

2.2 Методики исследования

2.2.1. Синтез удобрильных материалов на основе отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия проводили кислотнo-термическим методом с использованием в качестве кислотного реагента ортофосфорной кислоты в три стадии. На первой стадии осуществляли мокрый перетир пробы крупностью +0-10 мкм и полученную пастообразную массу продавливали через экструдер с диаметром отверстий 3 мм, на второй - высушивали влажный полупродукт при 105°C в течение часа, а затем прокаливали его при температурах 200°C - 600°C также в течение часа.

2.2.2. Общую водную растворимость синтезированных силикофосфатов определяли по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата, путем растворения в течении 30 минут в 100 мл воды 1 г средней пробы. Затем фильтрат анализировали на содержание P_2O_5 фотоколориметрическим методом, определяя таким образом содержание водорастворимой формы P_2O_5 [48].

2.2.3. Цитратнорастворимую форму P_2O_5 определяли по стандартной методике [48]. 2,5 г навески растерли до размера частиц 1 мм, взятую с точностью до 0,001 г, поместили в фарфоровую ступку диаметром 6-10 см, растерли комочки пестиком, облили 25 мл дистиллированной воды и вновь растираем. 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 $60^{\circ}C$. Через 15 мин колбу встряхнули и оставили в термостате еще на 15 мин, затем колбу выняли 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 определили фотоколориметрическим методом [48].

2.2.4. Лимоннорастворимую форму P_2O_5 определяли следующим образом. 2 г пробы, приготовленной по п.1а.4, взвесили, перенесли в колбу Штохмана вместимостью 250 или 500 cm^3 . Пробу залили 200 cm^3 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 Г и 20 мл воды. Содержание лимоннорастворимой формы пентаоксида фосфора в растворе определяли фотоколориметрическим методом [48].

2.2.5. Растворенные ортосиликаты дают с молибдатом в кислой среде окрашенную в желтый цвет комплексную гетерополиоксиду $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$, пригодную для колориметрического определения. Этим методом можно определить от 1 до 20 мг/л SiO_2 с точностью примерно $\pm 0,5$ мг/л [49]. Для приготовления 10 %-ного раствора молибдата аммония растворяли 10 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и раствор разбавляли дистиллированной водой до 100 мл. Использовали соляную кислоту ч. д. а., разбавленную (1:1). Для приготовления 10 %-ной щавелевой кислоты растворяли 10 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ч. д. а. в дистиллированной воде и разбавляли до 100 мл. В колбу из химически устойчивого стекла наливали 50 мл прозрачной пробы, профильтрованной через плотный фильтр (голубая лента). Прибавляли 2 мл раствора молибдата и перемешивали. Затем приливали 1 мл соляной кислоты и смесь снова перемешивали. Через 5 минут прибавляли 1,5 мл раствора щавелевой кислоты и измеряли оптическую плотность. Одновременно проводили холостое определение с дистиллированной водой, вводили поправку и по калибровочной кривой находили содержание SiO_2 .

2.2.6. Изучение удобрильных свойств синтезированных кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения рудного сырья проводили путем

определения подвижных форм P_2O_5 в системе удобрение – почва – растение на зерновой культуре овса. В сосуды с воздушно-сухой почвой массой 2,5 кг вносили измельченные удобрения в количестве 10 г на сосуд, удобрения смешивали со всей навеской почвы. В каждый сосуд высевали 100 семян овса. Полив растений осуществляли 1 раз в сутки. В качестве контроля использовали систему почва-растение без внесения удобрений. Анализ подвижных соединений фосфора в почве проводили по стандартной методике [50]. Отбор почвы на анализ проводили специальным щупом, вводя его между растениями квадратно-гнездовым способом.

3 Основные результаты работы и их обсуждение

3.1 Изучение вещественного и фазового состава отходов гравитационно-флотационного обогащения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия

Вещественный состав отходов изучали электронно-зондовым анализом с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором, а фазовый - рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр. Полученные данные представлены в таблицах 3-4 и на рисунке 2.

Таблица 3 – Вещественный состав отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия.

	Содержание, масс.%							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
Спектр 1	5,73	1,31	71,62	1,27	0,76	17,31	1,99	100
Спектр 2	5,75	1,30	70,78	1,36	0,44	18,49	1,87	100
Спектр 3	4,28	0,76	71,09	1,58	0,53	19,74	2,02	100
Среднее	5,26	1,12	71,16	1,40	0,58	18,52	1,96	100
Стан. Отклон.	0,84	0,32	0,42	0,16	0,16	1,21	0,08	
Мах	5,76	1,31	71,62	1,58	0,76	19,74	2,02	
Мин	4,28	0,76	71,09	1,27	0,44	17,31	1,87	

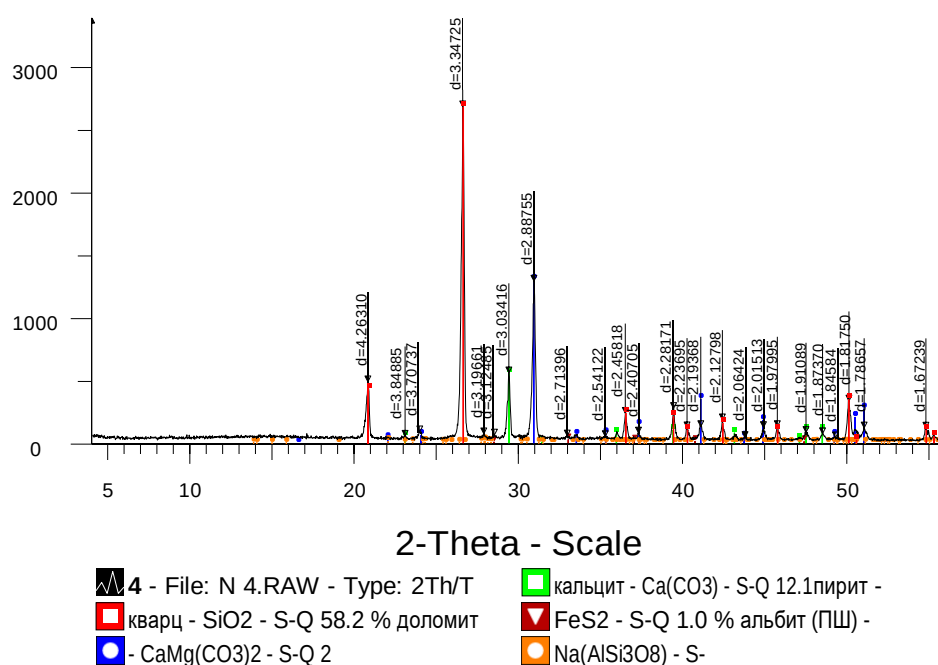


Рисунок 2 - Дифрактограмма отходов флотационного обогащения полиметаллической руды м. Шалкия

Таблица 4 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия

Минерал	Химический состав	Содержание, мас. %
Кварц	SiO_2	58,2
Кальцит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	28,3
Доломит	CaCO_3	12,1
Пирит	FeS_2	1,0
Альбит (полевой шпат)	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0,4

Из результатов следует, что основной фазой отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия является кварц SiO_2 и карбонатсодержащие соединения кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Вредные примеси такие, как свинец, мышьяк, сурьма и кадмий отсутствуют, что позволяет их рекомендовать в качестве кремнийсодержащего сырья при получении кремнефосфатных материалов различного назначения.

Так как по данным [12-15] как исходная руда м.Шалкия, так и отходы ее обогащения содержат некоторое количество углистых веществ, то нами для их удаления было проведено прокаливание пробы отходов при температуре 900°C в течение часа. Для этого навеску отходов обогащения руды Шалкия взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г (масса навески = 10,0157 г), прокаливали в муфельной печи при температуре 900°C в течение 1 часа. Охлаждали спек в эксикаторе и взвешивали. После прокаливания масса навески составила $m_k = 8,6365$ г. Потери при прокаливании = $m_o - m_k = 10,0157 - 8,6365 = 1,3792$ г. Потери при прокаливании в процентах составляют: $1,3792/10,0157 \cdot 100\% = 13,7\%$. После прокаливания и охлаждения цвет отходов обогащения изменился с черного на землисто-серый (рисунок 3).



Рисунок 3 – Отходы гравитационно-флотационного обогащения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия без прокаливания (1) и после прокаливания при 900°C .

3.2 Синтез кремне-фосфатных материалов на основе отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия.

Синтез кремне-фосфатных материалов осуществляли кислотно-термическим методом в несколько стадий. На первой стадии осуществляли мокрый перетир кремнийсодержащего компонента с раствором 85 %-ной ортофосфорной кислоты плотностью 1,65 г/см³ до получения пастообразного продукта, который продавливали через экструдер с размерами отверстий 3 мм (глава 2). Зерна образовавшегося полупродукта высушили при комнатной температуре в течение 24 часов (вторая стадия). Высушенные гранулы затем делили на 4 части, одну оставляли для дальнейших исследований на растворимость, а остальные 3 части подвергали термообработке при температурах 200; 400 и 600 °С в течение 1 часа, (третья стадия). Фотографии исходных отходов и полученных продуктов показаны на рисунке 4. Аналогичным образом были синтезированы кремнефосфатные материалы и на основе прокаленных отходов обогащения, фазовый состав синтезированных продуктов представлен в таблице 5 и на рисунке 5.

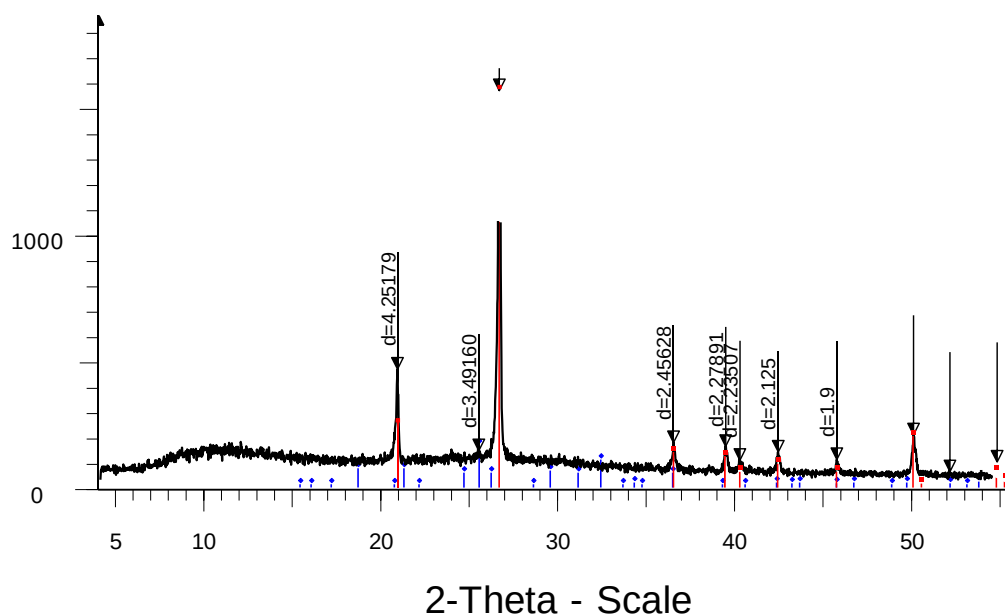


Рисунок 4 - Продукты кислотно-термического синтеза отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия с фосфорной кислотой

Из результатов фазового анализа следует, что продукт, полученный на основе прокаленных отходов имеет довольно однородный фазовый состав и содержит 88,1 масс.% SiO₂ и 11,9 масс.% полифосфата кальция Ca(PO₃)₂. Исходные компоненты отходов в виде кальцита и доломита в этом продукте отсутствуют в отличие от продукта, полученного на основе непрокаленных отходов (таблица 5). Это свидетельствует об увеличении глубины взаимодействия компонентов прокаленных отходов CaO и MgO с фосфорной кислотой по сравнению с труднорастворимым доломитом (рисунок 5, таблица 5).

Таблица 5 – Фазовый состав продуктов кислотно-термической переработки отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия при 200°C

Минерал	Химическая формула	Содержание компонентов в продуктах, масс.%	
		на основе непрокаленных отходов	на основе прокаленных отходов
Кварц	SiO_2	71,7	88,1
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	20,8	0,0
Фосфат кальция	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,0	11,9
Дигидрофосфат алюминия	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	3,8	0,0
Кальцит	CaCO_3	3,7	0,0



N 5B 200

кварц - SiO_2 - S-Q 88.1 %

Calcium Phosphate - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ - S-Q 11.9 %

Рисунок 5 – Дифрактограмма кремнефосфатных материалов, синтезированных на основе отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия после прокаливания

Кроме того, на дифрактограмме (рисунок 5) наблюдается гало в области 7,5-13 углов отражения, что косвенно свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной фазы из фосфатных соединений.

3.3. Исследование водной растворимости синтезированных кремнефосфатных продуктов

Далее нами была изучена общая водная растворимость синтезированных кремнефосфатных продуктов (КФП). Для определения водной растворимости взяли 1 г вещества, добавили 100 мл воды, встряхивали в течение 30 мин на шейкере, затем не растворившуюся часть отфильтровали. Осадок высушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С и взвесили. Полученные результаты показаны в таблице 6.

Установлено, что максимальной растворимостью 49,8 отн.% обладает продукт смешения отходов с фосфорной кислотой, высушенный на воздухе в течение суток. Растворимость термообработанных КФП снижается с ростом температуры синтеза от 44,9 отн.% для 200°С до 11 отн.% при 600°С. Снижение растворимости вероятно связано с процессом дегидратации монофосфатов при повышенных температурах и образованием конденсированных фосфатов. Это подтверждает ИК-спектроскопический анализ синтезированных продуктов.

Таблица 6 - Водная растворимость кремне-фосфатных продуктов, полученных на основе непрокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия и потери в газовую фазу при их синтезе

Показатель	Температура высушивания или прокаливания, °С			
	20	200	400	600
Потери при синтезе, отн.%	4,3	9,4	13,0	15,8
Растворимость, отн.%	49,8	44,9	18,0	11,0

Установлено, что максимальной растворимостью 49,8 отн.% обладает продукт смешения непрокаленных отходов с фосфорной кислотой, высушенный на воздухе в течение суток. Растворимость термообработанных КФП снижается с ростом температуры синтеза от 44,9 отн.% для 200°С до 11 отн.% при 600°С. Снижение растворимости вероятно связано с процессом дегидратации монофосфатов при повышенных температурах и образованием конденсированных фосфатов. Это подтверждает ИК-спектроскопический анализ синтезированных продуктов (рисунки 6-7).

На ИКС воздушно-сухого КФП (рисунок 6) наблюдаются характеристические полосы поглощения непрореагировавшего CaCO_3 (1450 и 780 см^{-1}), а также полосы в области 1095, 907; 720 см^{-1} , характеристичные валентным колебаниям H_2PO_4^- - аниона, что свидетельствует о наличии однозамещенных монофосфатов.

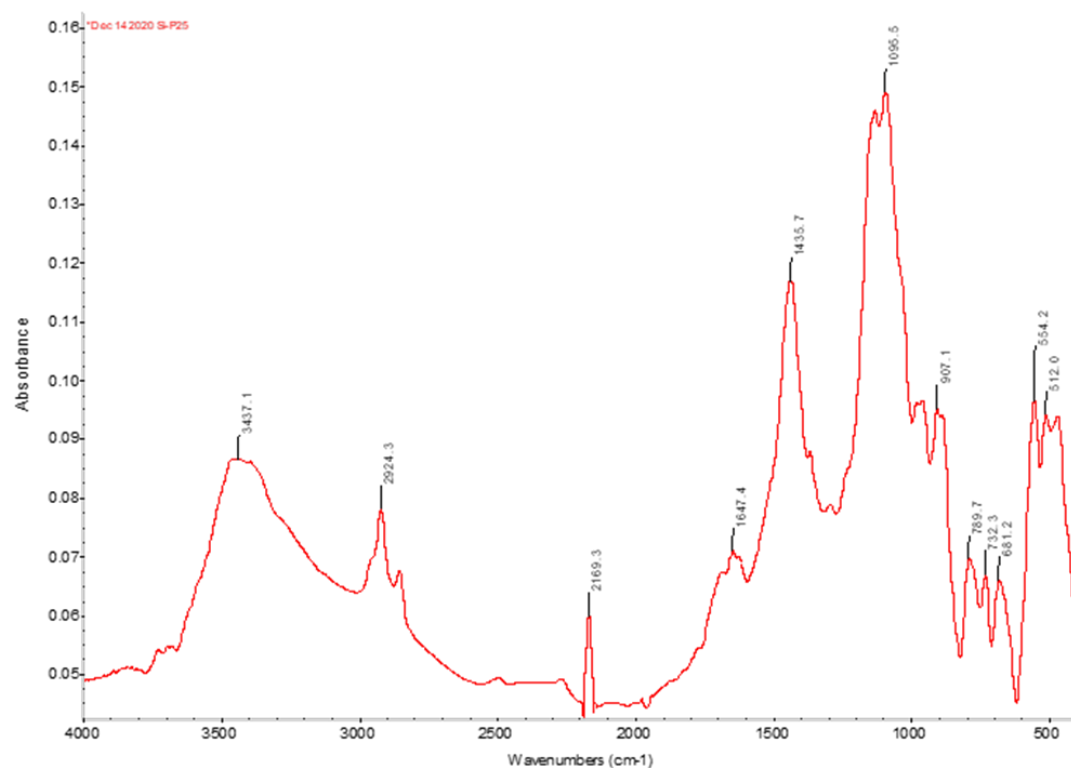


Рисунок 6 – ИК-спектр КФП, синтезированного на основе непрокаленных отходов обогащения руды м.Шалкия и высушенного на воздухе

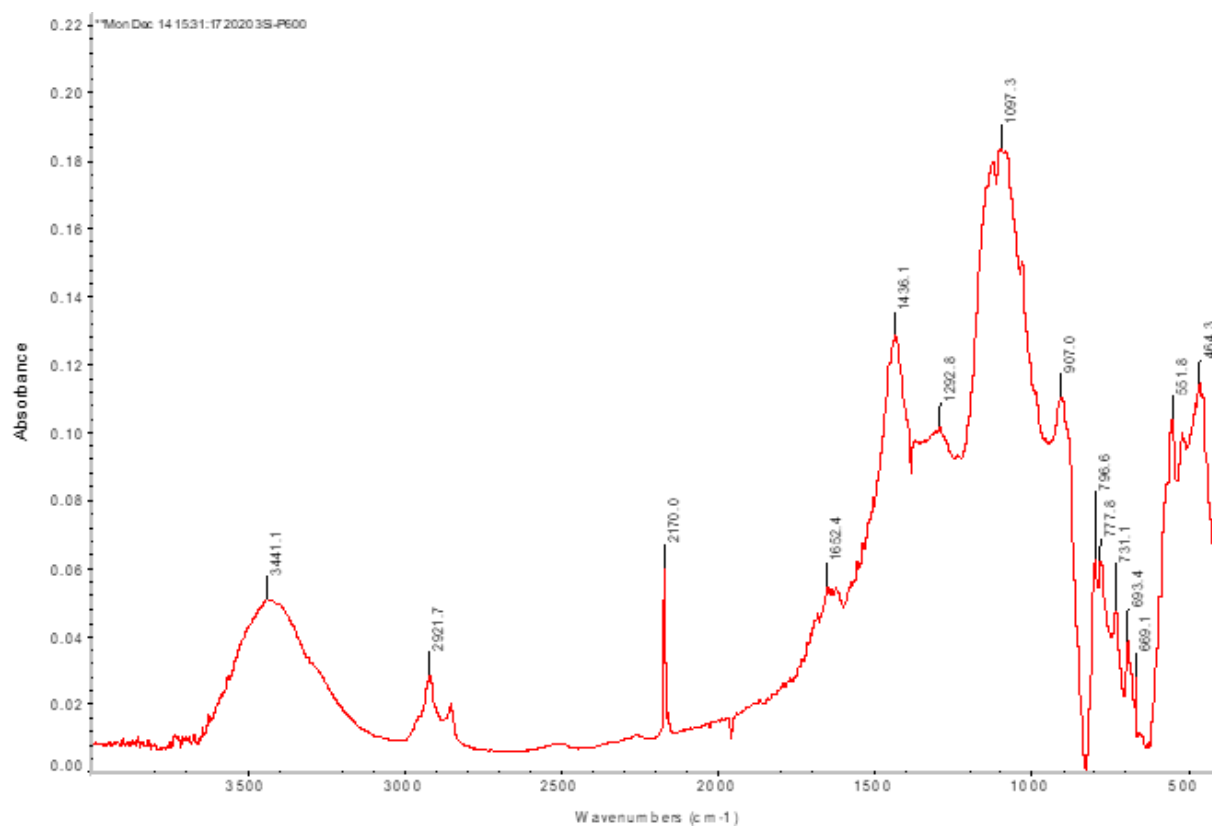


Рисунок 7 – ИКС КФП, синтезированного на основе непрокаленных отходов обогащения руды м.Шалкия и прокаленного при 600° С

На ИКС КФП, синтезированного на основе непрокаленных отходов обогащения руды м.Шалкия и прокаленного при 600° С (рисунок 7) наблюдаются полосы поглощения в области 2170; 1250; 770 см⁻¹, характеристичных валентным колебаниям РОР-связи, что свидетельствует об образовании конденсированных фосфатов. Также здесь отсутствуют полосы поглощения, характеристические валентным колебаниям тетраэдра SiO₄ – в области 1030, 799 см⁻¹, что может косвенно говорить о вхождении тетраэдра SiO₄ в фосфатную структуру.

Водная растворимость кремне-фосфатных продуктов, полученных на основе прокаленных при 900°С отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия представлена в таблице 7, из результатов которой следует, что растворимость всех синтезированных КФП в этом случае выше, чем растворимость КФП, синтезированных на основе непрокаленных отходов. При этом максимальной растворимостью 61,245 отн.% обладает кремнефосфатный продукт, полученный при температуре 200 °С.

Таблица 7 - Водная растворимость кремне-фосфатных продуктов, полученных на основе прокаленных при 900°С отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия и потери в газовую фазу при их синтезе

Показатель	Температура высушивания или прокаливания, °С			
	20	200	400	600
Потери при синтезе, отн.%	1,3	11,82	16,14	20,8
Растворимость, отн.%	52,69	61,245	15,59	11,965

На ИКС кремнефосфатного продукта, синтезированного на основе прокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия при 200°С, наблюдаются основные полосы поглощения соответствуют гидроdifосфату кальция [46-47] CaH₂P₂O₇: 3079; 2982; 2821; 2159; 1632; 1131; 776; 729; 559 см⁻¹ (рисунок 8). Следует отметить, что полоса ассиметричных валентных колебаний Si-O-Si-связей (1080 см⁻¹) находится в одной области с полосой симетричных валентных колебаний срединных групп PO₂ полифосфатных анионов (1090 см⁻¹) и они налагаются друг на друга. Полоса поглощения в области 2982 см⁻¹, характеристичная валентным колебаниям групп OH⁻ (и обычно лежащая в области 3700-3200 см⁻¹) свидетельствует о наличии сильных водородных связей в молекулах синтезированного продукта [46-47]. Все полосы четко выражены, что говорит о кристалличности данного продукта.

Рисунок 8 – ИКС кремнефосфатного продукта, синтезированного на основе прокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия при 200°C

3.4. Исследование содержания усвояемых форм фосфора и кремния в синтезированных кремнефосфатных материалах

В хорошо растворимых кремнефосфатных продуктах, синтезированных на основе непрокаленных отходов обогащения при комнатной температуре и 200°C фотометрическим методом определили наличие усвояемых растениями форм P_2O_5 (водо-, цитратно- и лимоннорастворимой) по стандартным методикам [48].

Для определения содержания $P_2O_5^{общ}$ в синтезированном материале брали 1 г навески из продукта, полученного после прокалки при 200°C и из продукта, высушенного при комнатной температуре; взвешивали с точностью до 0,001 г и переносили в стакан вместимостью 250 мл, добавили 30 мл концентрированной HNO_3 и довели водой до объема 50 мл, стакан накрыли часовым стеклом, медленно кипятили в течение 30 мин (20°C) и 60 минут (200°C), время от времени перемешивая стеклянной палочкой и добавляли воду по мере упаривания раствора до $V=50$ мл. Раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 250 см³ охладили, долили водой до метки, тщательно перемешали и фильтровали через сухой фильтр в сухую посуду, отбрасывая первые порции фильтрата. В мерную колбу вместимостью 100 мл отбирали из фильтрата аликвоту 1 и 2 мл, разбавили водой до 20 мл, после этого добавили 25 мл «раствора Г» (глава 2) и долили водой до метки. Через 15 мин измерили на фотометре оптическую плотность относительно раствора сравнения (холостой раствор). По калибровочному графику определили количества P_2O_5 в мг и вычислили содержание P_2O_5 в процентах. Измерение проводили при $\lambda=420,3$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм [48].

Определение содержания P_2O_5 в процентах (КФП при комнатной температуре):

$$x_1 = 0,55 * 500 * 100 / 1,004 * 1 * 1000 = 27,5 \%$$

$$x_2 = 1 * 500 * 100 / 1,0009 * 2 * 1000 = 25 \%$$

Определение содержание P_2O_5 в процентах (КПФ при 200°C):

$$x_1 = 0,55 * 500 * 100 / 1,009 * 1 * 1000 = 27,5 \%$$

$$x_2 = 1,2 * 500 * 100 / 1,0009 * 2 * 1000 = 29,9 \%$$

Для определения содержания водорастворимых фосфатов взвешиваем 2 г пробы с точностью до четвертого десятичного знака приготовленной по п. 1а.4, и переносим в колбу Штохмана (или мерную колбу) вместимостью 250 мл (глава 2). Пробу заливаем 200 мл воды и сразу же перемешиваем, чтобы избежать образования комков. Колбы закрыли пробкой, установили на аппарат для встряхивания и встряхивают 30 минут. По истечении этого времени содержимое колбы доводили водой до отметки и тщательно встряхиваем в течение нескольких минут. Затем раствор сразу же после осаждения осадка фильтровали через сухой фильтр «белая лента» в сухую колбу, отбирали аликвоту и определяли содержание водорастворимых фосфатов фотометрическим методом [48].

Содержание P_2O_5 определяли в процентах:

(КФП при комнатной температуре):

$$x_1 = 1,9 * 250 * 100 / 2,0012 * 1 * 1000 = 23,74 \%$$

$$x_2 = 3,75 * 250 * 100 / 2,0012 * 2 * 1000 = 23,42 \%$$

(КФП при 200°C):

$$x_1 = 0,95 * 250 * 100 / 2,0012 * 1 * 1000 = 11,8 \%$$

$$x_2 = 1,6 * 250 * 100 / 2,0012 * 2 * 1000 = 9,9 \%$$

Для определения содержания цитратнорастворимой формы P_2O_5 навеску удобрения 2 г, растертую до размера частиц 1 мм, взятую с точностью до 0,001 г, поместили в фарфоровую ступку диаметром 6 - 10 см и облили 25 мл дистиллированной воды и растерли (глава 2). Дали жидкости отстояться 5 минут, затем слили ее на фильтр белая лента диаметром 11 см. Фильтрат собрали в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно налито 25 мл 10 % раствора соляной кислоты. Остаток в ступке обработали водой еще 3 раза, прибавляя каждый раз по 25 мл воды и каждый раз растирая его. Затем остаток перенесли на фильтр и промыли водой до тех пор, пока объем фильтрата в колбе не станет равным 200 мл. Раствор разбавили водой до метки и перемешали (раствор А).

Фильтр с осадком перенесли в коническую колбу емкостью 250 мл, прилили 100 мл раствора Петермана, встряхнули до распада фильтра на волокна и поместили на виденную ванну с температурой 60°C. Через 15 минут колбу встряхиваем и оставляем в термостате еще на 15 минут, затем колбу вынимаем из термостата и охлаждаем до комнатной температуры. Раствор переносим в другую мерную колбу и разбавляем дистиллированной водой до метки,

тщательно перемешиваем и фильтруем через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата (раствор В). Равные объемы растворов А и В по 2 мл объединили, добавили 2 мл 20% HCl и 10 мл воды кипятили в течение 10 минут. Затем охладили, добавили раствора Г и довели до метки для определения P_2O_5 фотометрическим методом [48].

Рассчитываем содержание P_2O_5 в цитратнорастворимой форме:

КФП при комнатной температуре:

$$x_1 = 4,15 * 250 * 100 / 2,009 * 4 * 1000 = 12,9 \%$$

КФП при 200°C

$$x_1 = 4,25 * 250 * 100 / 2,010 * 4 * 1000 = 13 \%$$

Для определения содержания лимоннорастворимой формы P_2O_5 навеску удобрения 2 г, взвесили, перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. Пробу залили 200 мл раствора лимонной кислоты и сразу же перемешали, чтобы избежать образования комков. Колбу закрыли пробкой, установили в ротационный аппарат и перемешали в течение 30 минут. По истечении этого времени долили содержимое колбы раствором лимонной кислоты до отметки, перемешали и фильтровали через сухой фильтрат в сухую посуду, отбрасывая первые 30 - 50 мл фильтрата. Затем 1 и 2 мл фильтрата перелили в мерную колбу вместимостью 100 мл добавили 25 мл воды, 25 мл (раствора Г), долили воды до метки и провели фотометрическое определение фосфатов.

Содержание P_2O_5 :

КФП при комнатной температуре:

$$x_1 = 1,55 * 250 * 100 / 2,0019 * 1 * 1000 = 19,36 \%$$

$$x_2 = 3,15 * 250 * 100 / 2,0019 * 2 * 1000 = 19,67 \%$$

КФП при 200°C:

$$x_1 = 0,85 * 250 * 100 / 2,0004 * 1 * 1000 = 10,6 \%$$

$$x_2 = 1,55 * 250 * 100 / 2,0009 * 2 * 1000 = 9,7 \%$$

Полученные результаты представлены в таблице 8 и на рисунке 9.

Таблица 8 - Содержание усвояемых фосфатов и кремния в КФП, полученных на основе непрокаленных отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия.

Температура высушивания или прокаливания, °C	Содержание, масс. %				Содержание усвояемого кремния, ²⁻ SiO ₃ , мг/л
	^{общ} P ₂ O ₅	^{водораств} P ₂ O ₅	^{цитратнораств} P ₂ O ₅	^{лимоннораств} P ₂ O ₅	
КФП на основе непрокаленных исходных отходов обогащения					
20	27,5	23,6	12,9	19,4	0,0
200	27,5	11,0	13,0	10,2	3,5
КФП на основе прокаленных при 900°С отходов обогащения					
200	37,2	13,4	17,5	19,2	4,0

Из результатов следует, что в воздушно-сухом КФП, синтезированном на основе непрокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия, основной формой усвояемых фосфатов является водорастворимая форма P_2O_5 , содержание которой достигает 85,8 отн.% от общего количества пентаоксида фосфора в продукте. Содержание лимоннорастворимой формы P_2O_5 составляет 70,5% от общего количества пентаоксида фосфора в продукте (таблица 8). Однако данный продукт довольно гигроскопичен и быстро слеживается, что может ограничить его применение в качестве удобрения.

В КФП, полученном на основе непрокаленных отходов обогащения т при 200°С содержание водорастворимых фосфатов составляет 40 отн.%, а количество цитратнорастворимой формы равно 47,3 отн.%, а лимоннорастворимой $P_2O_5^{лим}$ – 37% от общей массы фосфора, что позволяет отнести синтезированный продукт к фосфорным удобрениям пролонгированного действия. Кроме того, в растворе этого КФП анализируются ортосиликаты (таблица 8), которые являются усвояемой формой соединений кремния для растений [26; 28].

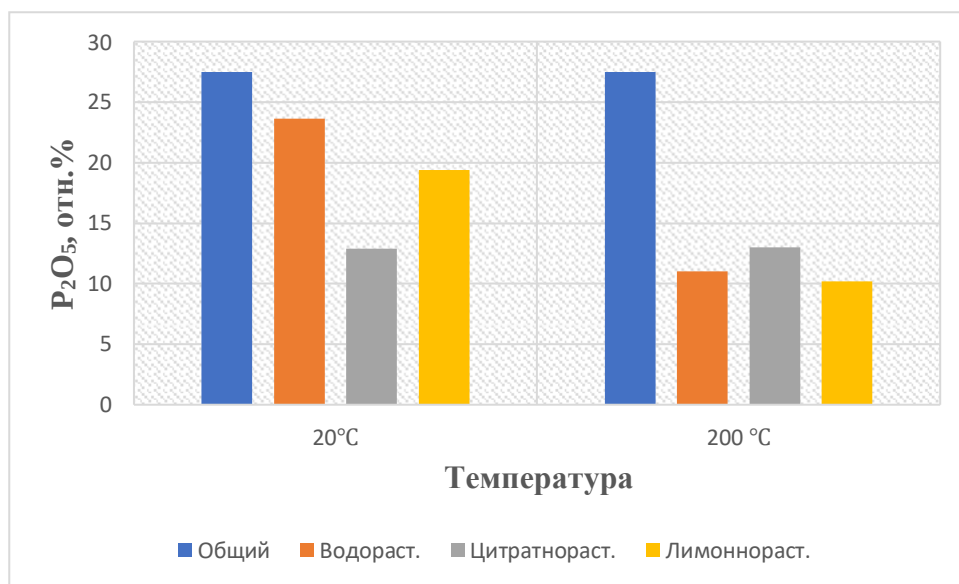
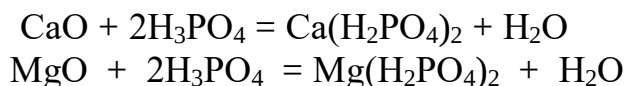


Рисунок 9 – Зависимость содержания усвояемых форм пентаоксида фосфора в кремнефосфатных продуктах, синтезированных на основе непрокаленных отходов обогащения руды м. Шалкия, от температуры синтеза

В КФП, синтезированном при 200°С, на основе прокаленных при 900°С отходов обогащения содержание общих фосфатов в 1,35 раз выше, чем в КФП, полученном при той же температуре на основе непрокаленных отходов и составляет 37,2 масс.% (таблица 8). Это, вероятно, связано с тем, что при прокаливании часть плохо растворимого в ортофосфорной кислоте доломита подверглась кальцинации с образованием CaO и MgO , которые, взаимодействуя с H_3PO_4 , привели к образованию дигидрофосфатов кальция и магния (что и

подтверждается данными РФА), повысивших содержание общего фосфора в продукте:



Однако, в этом продукте, несмотря на повышенное содержание общих фосфатов, количество водорастворимых фосфатов составляет 36 отн.%, а количество цитратнорастворимой формы практически одинаково с $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{цитрат-}}$ в КФП на основе непрокаленных отходов и равно 47 отн.%, тогда как содержание лимоннорастворимой формы $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{лим}} = 51,6\%$ от общей массы фосфора (рисунок 10, таблица 8) и практически в 2 раза больше, чем в КФП на основе непрокаленных отходов.

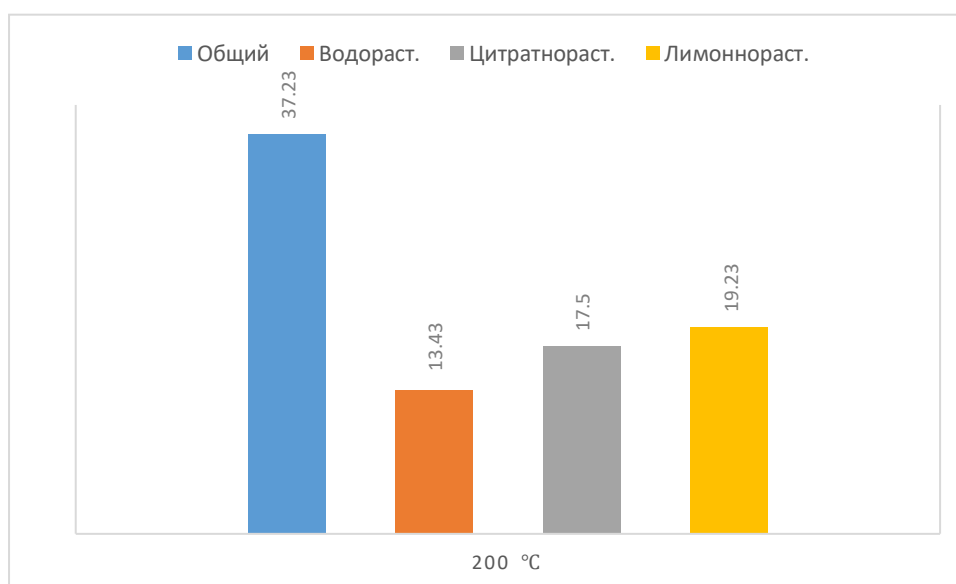


Рисунок 10 – Зависимость содержания усвояемых форм пентаоксида фосфора в кремнефосфатных продуктах, синтезированных на основе прокаленных отходов обогащения руды м. Шалкия, от температуры синтеза

3.5. Исследование удобрительных свойств синтезированных кремнефосфатных материалов в вегетативных опытах

Изучение удобрительных свойств синтезированных кремнефосфатных материалов на основе отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия проводили путем определения подвижных форм P_2O_5 в системе удобрение – почва – растение. Исследования проводили на дерново-подзолистой суглинистой почве Алматинской области на культуре овса.

В сосуды с воздушно-сухой почвой массой 2,5 кг вносили измельченные удобрения в количестве 10 г на сосуд, удобрения смешивали со всей навеской почвы. Таким образом массовое соотношение удобрение:почва = 1:250.

В каждый сосуд высевали 40 семян овса. Полив растений осуществляли 1 раз в сутки. В качестве контроля использовали систему почва-растение без

внесения удобрений и с внесенным товарным простым суперфосфатом. Анализ подвижных соединений фосфора в почве проводили по стандартной методике [48]. Отбор почвы на анализ проводили специальным щупом, вводя его между растениями квадратно-гнездовым способом. Опыт проводили в течение 15 суток. Об удобрительных свойствах исследуемых удобрений судили по времени всхожести семян и количеству зеленой массы овса через 15 суток. Полученные данные показаны на рисунке 11 и приведены в таблице 9.

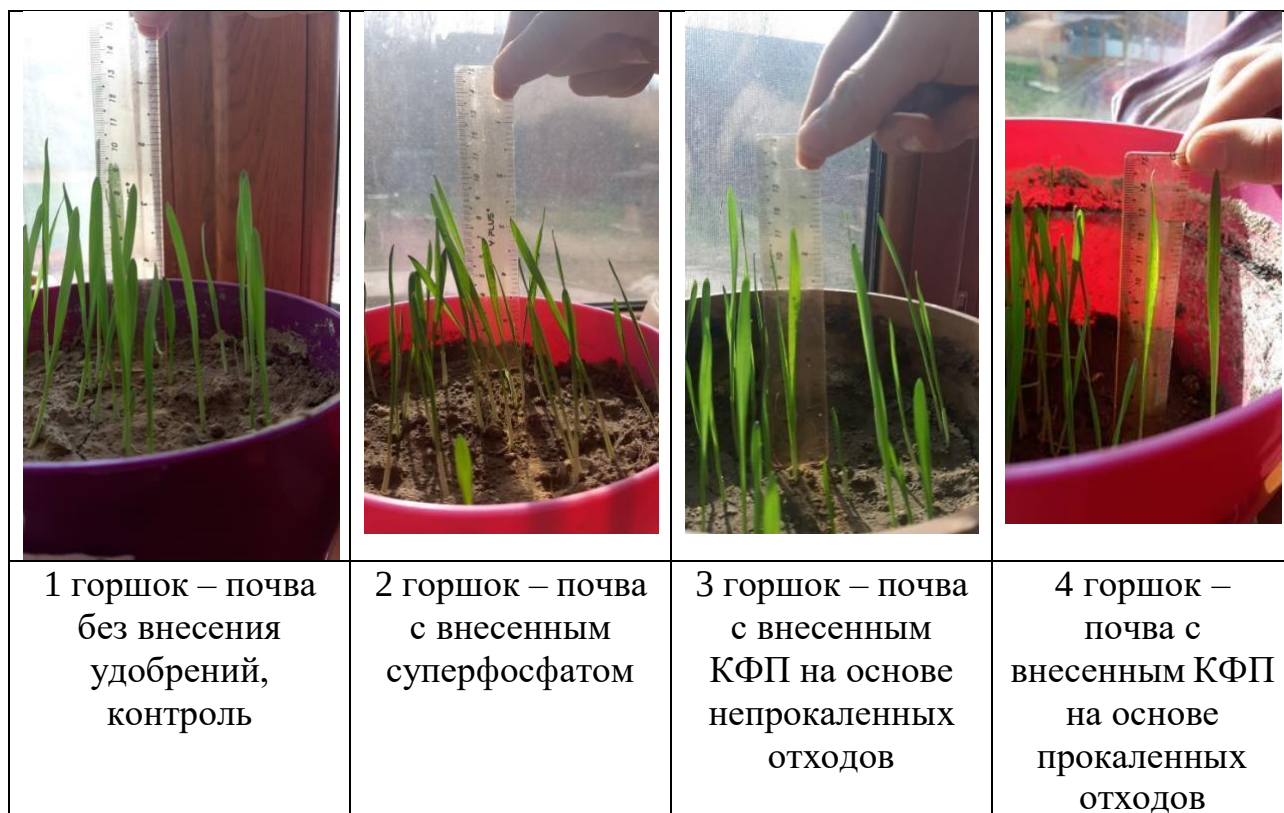


Рисунок 11 – Вегетационные испытания синтезированных КФП

Через 15 суток все растения были срезаны до корня и количество зеленой массы взвесили (таблица 9, рисунок 12). Масса овса в контрольном опыте составила 7,25 г; в присутствии суперфосфата 4,87 г, при добавке КФП на основе непрокаленных отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия – 8,39 г (что соответствует прибавке урожая зеленой массы на 15,7 отн.%), а при добавке КФП на основе прокаленных отходов обогащения руды м.Шалкия – 10,39 г, что соответствует прибавке урожая зеленой массы 43,3 % (таблица 9).

После окончания испытаний из каждого горшка квадратно-гнездовым способом отобрали навеску почвы, примерно 10 г и поместили эти навески в дистиллированную воду и 30 минут на шейкере перемешали. Отфильтровали и в фильтрате замерили рН и сделали анализ на содержание водорастворимых фосфатов $P_2O_5^{водн}$ (Подвижный фосфор). Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 9 – Результаты вегетационных испытаний КФП на основе отходов обогащения руды м.Шалкия

Дата посева: 7 апреля 2021г.				
Окончание испытаний: 21 апреля 2021 г.				
День	Номер опыта (№ горшка)			
	1 горшок – почва без внесения удобрений, контроль	2 горшок – почва с внесенным суперфосфатом	3 горшок – почва с внесенным КФП на основе непрокаленных отходов	4 горшок – почва с внесенным КФП на основе прокаленных отходов
Количество взошедших семян				
4 день	6	12	6	9
5 день	28	25	18	21
15 день	33	35	30	36
Всхожесть семян, %				
15	82,5	87,5	75,0	90,0
Масса ростков (зеленый массы), г				
15 день	7,25	4,87 /-1,48	8,39 /+1,16	10,39 /+1,43
Прибавка урожая, отн. %				
	контроль	отсутствует	15,7	43,3



Рисунок 12 – Количество зеленой массы овса в вегетационных испытаниях

Таблица 10 - Содержание подвижных фосфатов в почве и рН водной вытяжки

Номер опыта (№ горшка)	Содержание водорастворимых фосфатов	рН водной вытяжки
1	4,12	7,5
2	16,75	7,25
3	28.87	7,42
4	48.40	7,32

Из результатов следует, что максимальный запас усвояемых форм фосфора, который в 11,7 раз выше, чем в почве без удобрений, обеспечивает внесение КФП, синтезированного при 200°С на основе прокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия (таблица 10). Увеличение содержания подвижного фосфора в почве с внесенным суперфосфатом в 4 раза выше, чем в почве без добавок, но в 2,9 раз меньше, чем в почве с внесенным синтезированным КФП. В испытаниях отмечено небольшое снижение рН водной вытяжке из почвы с внесенным КФП 7,32-7,42 (таблица 10) по сравнению с рН водной вытяжки из почвы без внесения удобрений. Тогда как внесение простого суперфосфата снижает рН до 7,25 ед.

Хотя опыт до стадии колошения и созревания овса доведен не был, все же проведенные испытания показали, что применение кремнефосфатных удобрений, полученных на основе прокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия при 200°С создает в почве существенный запас усвояемых форм фосфора и препятствует их связыванию в нерастворимые соединения алюминия и железа, что, в свою очередь, ускоряет всхожесть семян и повышает урожайность растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенной работе можно сделать следующие краткие выводы:

1. С использованием электронно-зондового и рентгенофазового методов анализа установлено, что основной фазой отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия является кварц SiO_2 и карбонатсодержащие соединения кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Вредные примеси такие, как свинец, мышьяк, сурьма и кадмий отсутствуют, что позволяет их рекомендовать в качестве кремнийсодержащего сырья при получении кремнефосфатных материалов различного назначения.

2. Кисотно-термическим способом на основе как прокаленных при 900°C , так и непрокаленных исходных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия синтезирован ряд кремнефосфатных продуктов при температуре 200° ; 400° и 600°C .

3. Изучена водная растворимость кремнефосфатных продуктов, синтезированных на основе непрокаленных отходов обогащения, и установлено, что максимальной растворимостью 49,8 отн.% обладает продукт смешения непрокаленных отходов с фосфорной кислотой, высушенный на воздухе в течение суток. Растворимость термообработанных КФП снижается с ростом температуры синтеза от 44,9 отн.% для 200°C до 11 отн.% при 600°C , что, по результатам ИКС-анализа, связано с процессом дегидратации монофосфатов при повышенных температурах и образованием конденсированных фосфатов. Растворимость КФП, синтезированных на основе прокаленных отходов обогащения выше, чем растворимость КФП, синтезированных на основе непрокаленных отходов. При этом максимальной растворимостью 61,24 отн.% обладает кремнефосфатный продукт, полученный при температуре 200°C .

4. Установлено, что в воздушно-сухом КФП, синтезированном на основе непрокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения руды м.Шалкия, основной формой усвояемых фосфатов является водорастворимая форма P_2O_5 , содержание которой достигает 85,8 отн.% от общего количества пентаоксида фосфора в продукте. Содержание лимоннорастворимой формы P_2O_5 составляет 70,5% от общего количества пентаоксида фосфора в продукте. Однако данный продукт довольно гигроскопичен и быстро слеживается, что может ограничить его применение в качестве удобрения.

5. Показано, что в КФП, полученном на основе непрокаленных отходов обогащения при 200°C содержание водорастворимых фосфатов составляет 40 отн.%, количество цитратнорастворимой формы равно 47,3 отн.%, а лимоннорастворимой $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{лим}}$ – 37% от общей массы фосфора. Кроме того, в растворе этого КФП анализируются ортосиликаты (3,5 мг/л), которые являются усвояемой формой соединений кремния для растений. В КФП, синтезированном при 200°C на основе прокаленных при 900°C отходов обогащения, содержание общих фосфатов в 1,35 раз выше, чем в КФП, полученном при той же температуре на основе непрокаленных отходов и составляет 37,2 масс.%. Количество водорастворимых фосфатов в этом КФП составляет 36 отн.%, а

количество цитратнорастворимой формы практически одинаково с $P_2O_5^{\text{цитрат-}}$ в КФП на основе непрокаленных отходов и равно 47 отн.%, тогда как содержание лимоннорастворимой формы $P_2O_5^{\text{лим}} = 51,6\%$ от общей массы фосфора и практически в 2 раза больше, чем в КФП на основе непрокаленных отходов.

6. Испытания удобрительных свойств синтезированных КФП, проведенные в вегетационных опытах на культуре овса показали, что внесение КФП, полученных на основе непрокаленных отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия дает прибавку урожая зеленой массы на 15,7 отн.%. Тогда как внесение в почву КФП на основе прокаленных отходов обогащения руды м.Шалкия обеспечивает прибавку урожая зеленой массы 43,3 отн.%.

7. Установлено, что максимальный запас усвояемых форм фосфора, который в 11,7 раз выше, чем в почве без удобрений, обеспечивает внесение КФП, синтезированного при 200°C на основе прокаленных отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды м.Шалкия. Увеличение содержания подвижного фосфора в почве с внесенным суперфосфатом в 4 раза выше, чем в почве без добавок, но в 2,9 раз меньше, чем в почве с внесенным синтезированным КФП.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все поставленные в магистерской диссертации задачи выполнены в полном объеме: изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационно-флотационного обогащения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия. Показано, что вредные примеси в них отсутствуют, а основной фазой являются соединения кремния и карбонаты, что позволяет рекомендовать их как сырье для получения кремнефосфатных удобрительных материалов. Проведен кислотно-термический синтез и исследованы растворимость, содержание усвояемых форм фосфора и кремния, а также удобрительные свойства полученных кремнефосфатных материалов.

Оценка достоверности полученных результатов. Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с применением современных физических и физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, фотометрия, электронно-зондовый и рентгенофазовый анализы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Студенцов В.В. Клец А. Вопросы теории и практики обогащения руд. /Кн.
2. Горно-металлургический комплекс Республики Казахстан // Анализ, запасы, технологии. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1997. – 78 с.
2. Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. Обогащение тонковкрапленных руд – приоритетное направление горно-металлургического комплекса //Промышленность Казахстана. – 2000. - №2. – С.96.
3. Капралова В.И., Кубекова Ш.Н., Ибраимова Г.Т., Раимбекова А.С., Мырзабекова Ш.У. Исследование свойств новых кремне-фосфорных удобрений на основе природного и техногенного сырья Казахстана/Сб. научных статей по итогам национальной научно-практической конференции «Интеграция и дифференциация науки и практики в контексте приоритетных парадигм развития цивилизации», Санкт-Петербург, 23-24 октября 2020 г. – С.177-181.
4. Sholpan N. Kubekova, Viktoria I. Kapralova, & Shamil A. Telkov Silicophosphate sorpbents, based on ore-processing plants waste in Kazakhstan / International Journal of Environmental & Science Education. – 2016. – vol. 11. – № 12. – p.4985-4996.
5. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. Л.: Наука, 1974. 324 с.
6. Прянишников Д.Н. Агрохимия. Избр. соч. М.: Колос, 1965. Т. 1. 767 с.
7. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // Агрохимия. 2001. №12. С 30-37.
8. Takahashi E., Ma J.F. The possibility of silicon as an essential element for higher plants // Com. Agric. and Food Chem. - 1991. - V. 2. № 3. - P. 188-194.
9. Потатуева Ю.А. О биологической роли кремния (обзор) // Агрохимия. - 1968.- № 9. - С. 128-139.
10. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // Агрохимия. - 2001. №12. - С 30-37.
11. Нурман Б.Ш., Капралова В.И., Мотовилов И.Ю., Телков Ш.А. Исследование возможности получения неорганических кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия//Сб. Научных статей по итогам международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире». – Санкт-Петербург, 25-26 декабря 2020. – С.226-229.
12. Совершенствование технологии обогащения тонковкрапленной свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия / Семушкина Л. П., Турысбеков Д. П., Тусупбаев Н. К. [и др.] // Обогащение руд. – 2015. – № 2. – С. 8-14.
13. Асончик К. М. Исследования по уточнению схемы и показателей обогащения руды месторождения Шалкия / Асончик К. М., Жакселеков М. М. // Обогащение руд. – 2009. – № 3. – С. 5-8.
14. Telkov Sh. A., Motovilov I. Yu., Barmenshinova M. B., Medyanik N. L., Daruesh G. S. Substantiation of Gravity Concentration to the Shalkiya Deposit Lead-

Zinc Ore // Journal of Mining Science. – 2019. – No. 3. – P. 99-105. SJR – 0,410, percentile – 38/34.

15. Motovilov I. Yu. Telkov Sh. A., Barmenshinova M. B., Nurmanova A. N. Examination of the preliminary gravity dressing influence on the Shalkiya deposit complex ore // Non ferrous Metals – 2019. – No.2. – P. 3-8. SJR – 0,375, percentile – 45/30.

16. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений и солей. Л.: Химия, 1973.

17. Михайлова Л.А. 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.

18. Небытов, В.Г. Влияние фосфорных удобрений и их длительного последействия на устойчивость озимой ржи к неблагоприятным погодным условиям. //Агрохимия. 2005. - № 2. – С. 27-32.

19. Минеев, В.Г. Агрохимия: учебник. / В.Г. Минеев. – М.:Из-во Моск. Ун-та; Наука, 3-е изд., 2006. – 720 с.

20. Бродский А.А., Эвенчик С.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

21. Кидин В.В. Особенности питания и удобрения сельскохозяйственных культур. – М.:изд. РГАУ-МСХА, 2009. – 412 с.

22. Ершов В.А. Проблемы комплексной переработки фосфоритов Каратау - // Фосфорная промышленность. 1972 вып. 3(8) с.16-19.

23. United Nations Commodity Trade Statistics Database // <https://comtrade.un.org/>

24. Комитет по статистике МНЭ РК, United Nations Commodity Trade Statistics Database

25. Бочарников Е.А., Матыченков В.В., Погорелов А.Г. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых удобрений//Агрохимия. – 2011, №11. – С.25-30.

26. Матыченков В.В. Аморфный диоксид кремния в дерново-подзолистой почве и его влияние на растения. – Автореферат дисс....канд.биол.наук – М.: МГУ, 1990. – 26 с.

27. Матыченков В.В., Абишева З.С., Бектурганов Н.С., Бочарникова Е.А. Кремниевые удобрения на основе отходов металлургических и химических предприятий//Доклады НАН РК. – 2006, №2. – С.27-31

28. Куликова А.Х. Кремний и высококремниевые породы в системе удобрений сельскохозяйственных культур. – Ульяновск: изд-во Ульян.ГСХА, 2012. – 167 с.

29. Безуглова О.С. Удобрения, биодобавки и стимуляторы роста для вашего урожая. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007.

30. Куликова А.Х., Яшин Е.А., Данилова Е.А. и др. Влияние диатомита и минеральных удобрений на урожайность и качество корнеплодов сахарной свеклы//Агрохимия. – 2007, №6. – С.27-31

31. Гладкова К.Ф. Роль кремния в фосфатном питании растений//Агрохимия. – 1982, №2. – С.133-144
32. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А. Использование некоторых отходов металлургической промышленности для улучшения фосфорного питания и повышения засухоустойчивости растений//Агрохимия. – 2003, №5. – С.50-56
33. Матыченков И.В. Взаимное влияние кремниевых, фосфорных и азотных удобрений в системе почва-растение. – Автореферат дисс....канд.биол.наук. – М.: МГУ, 2014. – 23 с.
34. Киперман Ю.А., Ильин А.В., Комаров М.А. Минеральные удобрения на рубеже XXI века // Химическая промышленность. – 1998. - № 12. – С.752-757.
35. Патент РФ №2713692. Способ приготовления кремнийорганического удобрения /Рабинович Г.Ю., Смирнова Ю.Д., Фомичева Н.В. Заявл.21.05.2019, опубл.06.02.2020. БИ №3
36. Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов / Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И., Шевченко В.А. Заявл. 18.05.2007, опубл. 16.11.2009, бюлл.№11
37. Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение (C05G1/00)/Нестеренко Ю.В., Нестеренко С.В. Заявл. 20.07.2011, опубл. 20.08.2014, бюлл.№9
38. Патент RU № 2497785. Способ получения удобрения пролонгированного действия C05G1/00)/Реутов Ю.И. Заявл.30.06.2011. Оpubл.10.11.2013, бюлл.№11
39. Патент РК №27551. Способ получения сложно-смешанного минерального удобрения / Жантасов Н.К., Бишимбаев В. К., Молдабеков Ш.М., Жантасов К. Т., Жантасов М. К., Айбалаева К. Ж., Алтыбаев Ж.М. Заявл. 07.11.2014, опубл. 15.10.2013, бюлл. №10.
40. Патент РФ №2515389. Кремнийсодержащее хелатное микроудобрение и способ его получения. Панова Г. Г., Аникина Л.М.. Заявл. 29.08.2012. Оpubл. 10.03.2014, бюлл.№3.
41. Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов/ Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И., Шевченко Н.А. Заявл. 18.05.2007. Оpubл. 16.11.2009, бюл. № 11.
42. Патент РК № 30349. Способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов/ Батъкаев Р.И., Мырхалыков Ж.У., Назарбекова С.П., Назарбек У.Б., Холошенко Л.Х., Батъкаева Л.Р. Заявл. 20.10.2014. Оpubл. 15.09.2015, бюл. № 9.
43. Web страница: <http://www.zinc.kz/production/technology/>
44. Рынок удобрений Республики Казахстан: производство, производители, объемы экспорта и импорта, прогноз развития. Маркетинговый справочник KazDATA. Источник: <http://kazdata.kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-productionudobreniya.html>
45. Назарбек У.Б., Бестереков У., Назарбекова С.П. Современное состояние и проблемные вопросы сельскохозяйственной отрасли Республики Казахстан./Научный журнал «Наука и мир» Волгоград 2014г., №3(7). С. 230-232.

46. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Наука, 1976. – 376 с.
47. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.
48. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
49. Унифицированные методы анализа вод/Под ред.проф. Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1973. – 612 с.
50. Матыченков И.В. Взаимное влияние кремниевых, фосфорных и азотных удобрений в системе почва-растение. – Автореферат дисс....канд.биол.наук. – М.: МГУ, 2014. – 23 с.

"САТПАЕВ ОҚУЛАРЫ - 2021"

СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ

ЕҢБЕКТЕРІ

II Том

ТРУДЫ

САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ

"САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2021"

Том II

PROCEEDINGS

SATPAYEV'S READINGS

"SATPAYEV READINGS - 2021"

II volume

Алматы 2021 Almaty

УДК 001
ББК 42
С21

Рысбеков К.Б.

Елемесов К.К.

Сейлова Н.А.

Туйебахова З.К.

Омарбеков Б.О.

Куспангалиев Б.У.

Субалова М.А.

Саренова А.С.

Узбаева Б.Ж.

Баудагулова Г.Т.

- И.о. Проректор по науке и инновациям **председатель оргкомитета**
- Директор Института геологии, нефти и горного дела, **заместитель председателя оргкомитета**
- Заведующий кафедрой «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», **ответственный исполнитель**
- Директор Института металлургии и промышленной инженерии
- Директор Института кибернетики и информационных технологий
- Директор Института химических и биологических технологий
- Директор Института промышленной автоматизации и цифровизации
- Директор Института архитектуры и строительства
- Директор Института управления проектами
- Директор Института базового образования
- Директор Научной библиотеки
- Специалист минералогического музея кафедры ГСПиРМП, **ответственный секретарь конференции**

«ҚҰЛТТЫҚ ЖЕМЕКТЕТІК КІТАП ПАДАТАСЫ»
ХАЛЫҚАРАЛЫҚ СТАНДАРТТЫҚ КІТАП НЕМІР (ISSN)
ӘМБЕБАП ОНДЫҚ ЖҮЗЕТ КІТАПХАНАЛЫҚ - БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ЖҮЗЕТ
ШТРИХ - КОД БЕРІЛДІ
«НАЦИОНАЛЬНАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ КНИЖНАЯ ПАЛАТА РК»
ПРИСВОЕНА (ЗАРЕГИСТРИРОВАНА) МЕЖДУНАРОДНЫЙ
УНИФИЦИРОВАННЫЙ КОД КЛАССИФИКАЦИИ
БИБЛИОТЕК - БИБЛИОТЕКАЛЬНЫЙ КОД
ШТРИХ - КОД

Cdf

«Сатпаевские чтения -2021»: сборнике представлены материалы конференции Сатпаевские чтения.

– Алматы: КазНУ имени Сатпаева, 2021.

ISBN 5-88-601323-246-1

ISBN 978-601-323-247-8
Конференція посвящена святкуванню

Конференция посвящена празднованию 30-летия независимости Казахстана, обобщению опыта развития горно-геологической, металлургической, химической отраслей, машиностроения, строительства, коммуникаций, а также развитию творческого и интеллектуального потенциала обучающихся и молодых ученых университета. Конференция будет способствовать подготовке нового поколения лидеров, способных решать глобальные задачи устойчивого развития, узнаваемости университета и популяризации научных исследований.

ISBN

УДК
ББК

ББК 42

ISBN 978-601-323-246-1

ISBN 978-601-323-247-8

असुख

I mean

© Казахский национальный
исследовательский технический
университет имени К.И.Сатпаева

Елемесова Г.К., Наурызова С.З. Мұнай битумдарының әртүрлі сипаттағы полимерлермен өзара әрекеттесуін зерттеу	234
Д. Қ. Мұратпеков, К.С. Рафикова. Гидрогенизация реакциясы үшін рутений катализаторларының қасиеттерін зерттеу	238
Д.А. Манашев, П.В. Кеняйкин, Г.И. Бойко, Р.Г. Сармурзина, Н.П. Любченко. Создание новых эффективных и экологически устойчивых источников водорода	240
О.В. Киселев, Д.Е. Сейлханова, М. Т. Естаева. А.Ж. Касанова. Получение 1,2,3-триазолов реакцией азид-алкинового циклоприсоединения	244
Л.Е. Боранбаева, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина, А.Г. Дидух. Сравнительное исследование депрессорной активности новых депрессорных присадок	247
М.Ә. Сәулімбай, С.З. Наурызова. Полимерлі талшықтарды модификациялау ерекшеліктерін зерттеу	252
Н.С. Демеубаева, А.А. Абетов, Г.И.Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина. Десульфуризация нефтеместорождения Каражанбас методом термогазохимической обработки	255
Накан У, Иманбек М, Сулейменова А, Тілеубеков Н.Б, Чуғунова Н.И, Нұрсұлтанов М.Е, Толқын Б. Полиакрил қышқылы негізіндегі суперпластификаторды синтездеу	257
П.В. Кеняйкин, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина, Д.А. Манашев. Анализ и очистка нефтесодержащих сточных вод	260
С.Б. Рыспаева, К.А. Садыков, Н.А.Бектенов. Синтез и исследование нового ионита на основе двойного и тройного сополимера глицидилметакрилата	263
Т. Қамашай, Керимкулова А.Ж. Дизель отындарын күкірт құрамды қоспалардан тазарту үшін металл құрамды катализаторларды жасау	267
Т.Р. Зияева, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина, У.С. Карабалин, Д.С. Тиесов, Исследование влияния температуры на эффективность защиты от коррозии стали марки Ст3. ингибиторами SMATween-A и SMATween-PA	271
Х.С. Рафикова, Ш.С. Ислам, С.Б. Рыспаева. Использование ионных жидкостей для экстрактивной очистки моторных топлив от соединений серы	275
Kostandyan E.S., A.Sh. Zainullina. Study of the properties of polyampholytes synthesized based on the sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid	279
Kostandyan E.S., A.Sh. Zainullina. Synthesis and study of properties of highly charged linear polyampholytes	282

Секция «Актуальные проблемы неорганической химии и химической технологии» Направление «Химические и биологические технологии»

А.Ж. Амиров, С.Азат. Обзор видов, структур и использования ресурсов сельскохозяйственных отходов в качестве адсорбентов для удаления загрязнителей окружающей среды	287
К.Аскарулы, С.Азат, М. Елеуов, А. Таурбеков. Синтез аморфного SiO ₂ из рисовой шелухи в качестве анодного материала в ЛИБ	290
У.Е. Жантукеев, К. Аскарулы, К.С. Бексейтова, А.Б. Конаева, А.У. Жумабек, Б.О. Абдибек, С.Азат. Синтез наноразмерного диоксида кремния из рисовой шелухи	294
А.К. Кудайберген, В.И. Капралова. Исследование процесса сгущения тонких глинистых шламов неорганическим алюмосиликатным флокулянт	299
А.Б. Калюова, В.Ә.Отарова. Химиялық реагенттер қатысындағы өшіру сұйықтығының модельдік ерітінділерінің коррозиялық белсенділігін зерттеу	302
А.Қ. Қалымбет, Ш.Н. Кубекова. Изучение состава силикофосфатных сорбентов на основе техногенного сырья месторождения Ашиктас	306
Б.Қ. Қайыржан. Модификацияланған кальций полифосфаттарының синтезі және олардың қасиеттерін зерттеу	310
М.С. Қашым, Б. К.Мустахимов. Бактериальное выщелачивание золота из концентратов	312
Р.Ф.Мухамедова Синтез и исследование моно- и диэфиров на основе некоторых биологически активных пиперидолов	316
Б.Ш.Нурман Исследование удобрительных свойств кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия	319
Е.Б.Ражан, Б.Н. Суримбаев, Л.С. Болотова, К.Р. Плехова Алтынқұрамынды кеннің заттық құрамын зерттеу	322
А.С.Раимбекова Исследование возможности фосфорнокислотного извлечения марганца из вскрышных пород месторождения Жайрем	325
Х.Р.Садиева, Қ.Ж.Бакберген «Теңіз» күкіртінен литий сульфиді, полисульфиді, тиосульфатын алу	329
С.Е.Сайлаубай, Р.А.Кайынбаева, Г.Ш.Султанбаева, Н.Н.Кожобекова, А.А.Агатаева, У.Ж.Джусипбеков Исследование сорбционной способности природного монтмориллонита по отношению к катионам двух- и четырехвалентных металлов в водной среде	333
А.Б.Сатан, Б. К. Мустахимов Сүт өнімдерін фракциялық кристалдандыру арқылы концентрациялау	337

7. Boyko G.I., Orazbekuly E., Lyubchenko N.P., Mukhamedova R.F., Maymakov T.P., Shaykhutdinov E.M. Analysis of new high-biodegradable nonionic surface – active substances/ III st Russian-Hellenic Symposium with International Participation. «Biomaterials and bionanomaterials» - Heraklion, 7 – 12 may, 2012, Grete-Greece.

8. Мухамедова Р.Ф., Усмангалиев Т.Т., Ибраева А.К. Синтез модифицированных сополимеров малеинового ангидрида и исследование их строения методом ямр ¹³с-спектроскопии //Сб. тезисов докладов VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014». Москва, 27-31 января 2014г. – С.399

9. Мухамедова Р.Ф., Бойко Г.И., Любченко Н.П. Фитоактивные полимеры – новая группа биологически активных соединений //Сб. тезисов докладов VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017». Москва, 13-17 июня 2017г. - С.162.

Р.Ф.Мухамедова.

Кейбір биологиялық белсенді пиперидолдар негізінде моно- және диэфирлерді синтездеу және зерттеу.
1,4-бис (1,2,5-триметил-4-оксипиперидил-4)-бутадиин 1,3, 1,2,5-триметил-4-/3-бутоксипропил-1-ил/пиперидол-4 онымен қатар ди(1-оксициклогексил) бутадиин 1,3 негізінде жана моно- және диэфирлер алынған. Алынған заттардың қасиеттері зерттелген.

Түпінді сөздер: моно - және диэстерлер; пиперидол; биологиялық белсенді заттар.

R.F. Mukhamedova.

Synthesis and research of mono- and diesters based on some biologically active piperidols

Novel mono- and diethers on the basis of 1,4-bis(1,2,5-trimethyl-4-oxypiperidyl-4)-butadiene-1,3, 1,2,5-trimethyl-4/3-butoxypropyl-1-yl/piperidol-4 and di(1-oxycyclohexyl)butadiene-1,3 were synthesized. Their properties were studied.

Keywords: mono - and diesters; piperidol; biologically active substances.

УДК 651.152

Б.Ш.Нурман

*Научный руководитель – В.И.Капралова, профессор, доктор технических наук, доцент
Satbayev University – Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы
nurman-1998@mail.ru*

ИССЛЕДОВАНИЕ УДОБРИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ

Аннотация. Изучены свойства кремнефосфатных материалов, полученных на основе прокаленных отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия. Показано, что термообработка исходных отходов при 900°С в течение часа приводит к конверсии карбонатных соединений в оксиды кальция и магния. В результате взаимодействия оксидов с фосфорной кислотой образуется однородный продукт, содержащий 88,1 масс.% SiO₂ и 11,9 масс.% Ca(PO₃)₂. Продукты на основе непрокаленных отходов имеют более сложный состав и содержат остатки непрореагировавших карбонатов. Установлено, что растворимость продуктов на основе прокаленных отходов обогащения, полученных при 20° и 200°С в 1,2-1,36 раз выше, чем продукта на основе непрокаленных отходов.

Ключевые слова. Кремнефосфатные материалы, отходы обогащения, полиметаллическая руда.

Исследования последних десятилетий, проведенные в основном на фосфорных кремнийсодержащих удобрениях, показали, что присутствие в почве доступных форм

кремния очень важно для растений, поскольку он усиливает усвояемость фосфора, калия, магния, влияя на рост и обменные процессы растения, создаёт условия для расширения зоны питания, усиления засухоустойчивости, повышает устойчивость к морозам, радиации, токсическим веществам, повреждениям вредителями [2-3].

В отличие от высокоподвижных анионов (хлора, нитратов), задерживающих при высокой их концентрации проникание в растения анионов фосфорной кислоты, анионы кремневой (как и гуминовой) кислоты, отличаясь пониженной способностью проникать через растительные мембраны, наоборот, усиливают поступление в растения анионов фосфорной кислоты [6-7].

Так как кремний в почве в основном находится в виде диоксида кремния – соединения, которое растениям очень трудно усвоить, а запасы доступного кремния в почве катастрофически снижаются, поскольку значительная часть этого элемента ежегодно безвозвратно выносятся урожаем, поэтому дополнительное внесение в почву фосфорных удобрений, содержащих кремний в доступной форме, жизненно необходимо растениям, а разработка технологий получения таких удобрений является важной актуальной задачей современности [12].

В качестве кремнийсодержащего компонента при получении фосфорных удобрений, содержащих усвояемый кремний, можно использовать отходы обогатительных фабрик, которые в основном представлены различными силикатными соединениями.

Ранее нами в работе [6] была показана возможность получения кремне-фосфатных продуктов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия с содержанием водорастворимых фосфатов 40 отн.% и цитратнорастворимых – 47,3 отн.% от общей массы фосфора, что позволяет отнести эти продукты к фосфорным удобрениям пролонгированного действия.

Так как руды месторождения Шалкия и отходы их обогащения содержат до 5 масс.% ультратонких углеродистых веществ, то нами были проведены исследования по изучению их влияния на состав и свойства образующихся кремнефосфатных продуктов.

Для этого исходные отходы обогащения были прокалены при 900°C в течение 1 часа. В результате цвет отходов изменился с черного на светло-серый, а потери при прокаливании составили 13,7 %.

На основе прокаленных отходов были синтезированы кремне-фосфатные продукты кислотно-термическим методом и исследованы их фазовый состав с использованием РФА и водная растворимость. Полученные результаты представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов кислотно-термической переработки отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия при 200°C

Минерал	Химическая формула	Содержание компонентов в продуктах, масс.%	
		на основе непрокаленных отходов	на основе прокаленных отходов
Кварц	SiO_2	71,7	88,1
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	20,8	0,0
Фосфат кальция	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,0	11,9
Дигидрофосфат алюминия	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	3,8	0,0
Кальцит	CaCO_3	3,7	0,0

Из результатов следует, что продукт, полученный на основе прокаленных отходов имеет довольно однородный фазовый состав и содержит 88,1 масс.% SiO_2 и 11,9 масс.%

полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Исходные компоненты отходов в виде кальцита и доломита в этом продукте отсутствуют в отличие от продукта, полученного на основе непрокаленных отходов (таблица 1). Это свидетельствует об увеличении глубины взаимодействия компонентов прокаленных отходов CaO и MgO с фосфорной кислотой по сравнению с труднорастворимым доломитом.

Таблица 2 – Водная растворимость синтезированных кремне-фосфатных продуктов и потери в газовую фазу при их синтезе

Исходное сырье	Показатель	Температура высушивания или прокаливания, °C			
		20	200	400	600
Непрокаленные отходы обогащения, содержащие углистые вещества	Потери при синтезе, отн. %	4,3	9,4	13,0	15,8
	Растворимость, отн. %	49,8	44,9	18,0	11,0
Прокаленные отходы обогащения	Потери при синтезе, отн. %	1,3	11,8	16,1	20,8
	Растворимость, отн. %	60,1	61,2	15,6	12,0

Растворимость продуктов на основе прокаленных отходов обогащения, полученных при 20° и 200°С в 1,2-1,36 раз выше, чем продукта на основе непрокаленных отходов (таблица 2).

Содержание водорастворимой формы $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{водо}}$ в продукте, полученном при комнатной температуре составляет 47,3 % , а цитратнорастворимой формы $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{цитр}}$ – 37,5 % от общего количества фосфатов в продукте. Тогда как в продукте, полученном при 200°С $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{водо}}$ – 40,8%, а $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{цитр}}$ – 37,5 %. Однако продукт, полученный при комнатной температуре довольно гигроскопичен и быстро слеживается, что может ограничить его применение в качестве удобрения, тогда как гигроскопичность продукта, полученного при 200°С низкая.

Список литературы

- 1 Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. Л.: Наука, 1974. 324 с.
- 2 Прянишников Д.Н. Агрохимия. Избр. соч. М.: Колос, 1965. Т. 1. 767 с.
- 3 Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // Агрохимия. 2001. №12. С 30-37.
- 4 Takahashi E., Ma J.F. The possibility of silicon as an essential element for higher plants // Com. Agric. and Food Chem. - 1991. - V. 2. № 3. - P. 188-194.
- 5 Потатуева Ю.А. О биологической роли кремния (обзор) // Агрохимия. - 1968.- № 9. - С. 128-139.
- 6 Нурман Б.Ш., Капралова В.И., Мотовилов И.Ю., Телков Ш.А. Исследование возможности получения неорганических кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия//Сб. Научных статей по итогам международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире». – Санкт-Петербург, 25-26 декабря 2020. – С.226-229.

Nurman B.Sh.

Supervisor - Kapralova V.I., Professor, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor
Satbayev University - Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Kazakhstan, Almaty
Study of fertilizing properties of silicophosphate materials based on wastes of concentration of polymetallic ore of Shalkia deposit

Properties of silicophosphate materials obtained on the basis of calcined wastes of concentration of polymetallic ore of Shalkia deposit are studied. It is shown that heat treatment of initial wastes at 900° C for an hour leads to conversion of carbonate compounds to calcium and magnesium oxides. The reaction of the oxides with phosphoric acid

produces a homogeneous product containing 88.1 % SiO_2 and 11.9 % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Products based on unprocessed waste have a more complex composition and contain residues of unreacted carbonates. It was found that the solubility of products based on calcined enrichment wastes obtained at 20° C and 200° C is 1.2-1.36 times higher than products based on uncured wastes.

Keywords. Silicophosphate materials, enrichment wastes, polymetallic ore.

Нурман Б.Ш.

Ғылыми кеңесші - Капралова В.И., техника ғылымдарының докторы, профессор
- Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық ғылыми-техникалық университеті, Қазақстан, Алматы

**Шалқия кен орнының полиметалл кендерін байыту қалдықтары негізінде алынған
кремнефосфатты материалдарының тыңайтқыштық қасиеттерін зерттеу**

Шалқия кен орнының полиметалл кендерінің калыңдалған байыту қалдықтары негізінде алынған кремнефосфат материалдарының қасиеттері зерттелді. Бастапқы қалдықтарды бір сағат ішінде 900 °C температурада термиялық өңдеу кезінде карбонатты қосылыстардың кальций мен магний оксидтеріне айналуына әкелетіні көрсетілген. Оксидтердің фосфор қышқылымен әрекеттесуі нәтижесінде құрамында 88,1 масс.% SiO_2 және 11,9 масс.% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ бар біртекті өнім түзіледі. Күйдірілмеген қалдықтарға негізделген өнімдердің құрамы күрделі және құрамында реакциялана түспеген карбонаттардың қалдықтары болады. 20 °C және 200°C температурада күйдірілген байыту қалдықтары негізінде алынған өнімнің ерігіштігі күйдірілмеген қалдықтар негіздегі өнімнен 1,2-1,36 есе жоғары екендігі анықталды.

Түйінді сөздер. Кремнефосфаты материалдар, байыту қалдықтары, полиметалл кені.

УДК 622.342.1; 622.342; 622.342.2; 622.362.3

Е.Б. Ражан¹, Б.Н. Суримбаев^{2,3}, Л.С. Болотова², К.Р. Плехова³

Ғылыми жетекшісі – Суримбаев Б.Н., доктор PhD, аға оқытушы¹, аға ғылыми
қызметкер²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Қазақстан

²«Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі
ұлттық орталығы» РМҚ «Қазмеханообр» мемлекеттік өнеркәсіптік экология ғылыми-
өндірістік бірлестігі» филиалы, Алматы, Қазақстан

³Қ.И.Сәтбаев атындағы Геология Институты, Алматы, Қазақстан
pevec_eldar98.kz@mail.ru

АЛТЫНҚҰРАМЫНДЫ КЕННІҢ ЗАТТЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа. Зерттеу мақсатында Алматы облысындағы Қазақстанның кенорындарының бірінің алтынқұрамынды кені пайдаланылды. Сынамалы-гравиметриялық талдау нәтижелері бойынша кендегі алтынның орташа құрамы 11,84 г/т, күмістің құрамы 6,10 г/т құрады. Кен аз сульфидті біріншілік кен түріне жатады. Сынаманың негізгі кен минералдары пирит пен темір гидроксидтерімен ұсынылған. Жыныстүзуші минералдардың ішінде шамамен 80%-ында кварц, мусковит және амфибол басым болып келеді, альбит, калий дала шпаты, хлорит, кальцит және басқалары бағынышты мәнге ие. Өзіндік (самородное) алтын аншилифтерде байқалатындығы анықталды. Ол өз кезегінде пирит, темір гидроксиді және кварцпен байланыса отырып, олармен 0,005-тен 0,06 мм-ге дейінгі өсінділер мен жұқа шашырандылар түзеді.

Түйінді сөздер: заттық құрам, алтынқұрамынды кен, сынамалық талдау, химиялық талдау, минералогиялық талдау, алтын.

Кенді қайта өңдеудің тиімді схемаларын құру және байыту процесін жетілдіру заттық құрамды терең зерделеу және олардың минералды-технологиялық қасиеттерін белгілеу нәтижелері бойынша жүргізіледі [1, 2].

Зерттеу мақсатында Алматы облысындағы Қазақстанның кенорындарының бірінің алтынқұрамынды кені пайдаланылды. Сынамалы-гравиметриялық талдау нәтижелері бойынша кендегі алтынның орташа құрамы 11,84 г/т, күмістің құрамы 6,10 г/т құрады.



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. К.И. САТПАЕВА

САТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



SATBAYEV
UNIVERSITY

СЕРТИФИКАТ

«САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2021»

Секция: «Актуальные проблемы неорганической химии и химической технологии»

Авторы: Нурман Б.Ш.

Тема: Исследование удобрительных свойств кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкыя

Директор института ХиБТ

З.К.Туйебахова

Санкт-Петербургский Центр Системного Анализа

Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире

*Сборник
научных статей по итогам
международной научно-практической конференции*

25-26 декабря 2020 года

Санкт-Петербург

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ЦЕНТР СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА

КОРРЕЛЯЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАУКИ И ПРАКТИКИ В НОВОМ МИРЕ

*СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ
ПО ИТОГАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ*

25-26 декабря 2020 года

Санкт-Петербург

ИЗДАТЕЛЬСТВО
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ЭКОНОМИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2020



ФИЛОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Ахметзянова Г.Р., Шамсеева Г.Х., Тазеев Г.Г.</i> СТРУКТУРА СЛОЖНОСУФИКСАЛЬНЫХ СЛОВ.....	190
<i>Григорьева Т.И.</i> ОТРАЖЕНИЕ МАСКУЛИННОСТИ ВО ФРАЗЕОЛОГИИ РУССКОГО И ЯКУТСКОГО ЯЗЫКОВ.....	194
<i>Максимова В.Е.</i> ПРОЕКТНАЯ МЕТОДИКА – ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ МОТИВАЦИИ У СТУДЕНТОВ.....	197
<i>Мирзахонова М.М.</i> СПЕЦИФИКА ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ СООТНОСИТЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ФЕ ТАДЖИКСКОГО И РУССКОГО ЯЗЫКОВ.....	199
<i>Ногайбаева Ж.А., Шыныбекова А.С., Жумагали Қ.</i> ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ КАЗАХСКОГО ЯЗЫКА ДРУГИХ НАЦИЙ.....	203
<i>Пахоменкова О.М.</i> СЕМАНТИКА ФРАЗЕОЛОГИЗМОВ С СУБСТАНТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ <i>БОЙ</i>	206
<i>Смолина Л.И.</i> НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ.....	208
<i>Токарь Э.К.</i> СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ И УПОТРЕБЛЕНИЕ ОККАЗИОНАЛИЗМОВ В ПОВСЕДНЕВНОЙ ЖИЗНИ.....	210
<i>Фарамазян З.А.</i> ВЕРБАЛЬНО-СЕМАНТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ ГРЕЧЕСКОЙ ЯЗЫКОВОЙ ЛИЧНОСТИ (НА ПРИМЕРЕ ГЛАВНОГО ГЕРОЯ РОМАНА Н. КАЗАНДЗАКИСА «ГРЕК ЗОРБА»).....	213
<i>Фарамазян З.А.</i> ПРАГМАТИКОН ГРЕЧЕСКОЙ ЯЗЫКОВОЙ ЛИЧНОСТИ (НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ДИСКУРСА ЛИТЕРАТУРНОГО ПЕРСОНАЖА).....	216
<i>Шамсеева Г.Х., Валиева И.Х., Ахметзянова Г.Р.</i> К ВОПРОСУ О ЮРИДИЧЕСКОЙ ТЕРМИНОЛОГИИ В ТАТАРСКОМ ЯЗЫКЕ.....	218

ФИЛОСОФСКИЕ НАУКИ

<i>Песоцкая Е.Н., Иичина В.И., Шамрова Е.А., Макарова Ю.А.</i> СОЦИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЛИЧНОСТИ И ПРОБЛЕМА ЕЁ ОНТОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ФОКУСЕ ХРОНОТОПА.....	220
--	-----

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Зверевич Ю.К., Дьякова Ю.Г., Ацапина С.А., Кострамина Н.В.</i> ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	223
<i>Нурман Б.Ш., Капралова В.И., Мотовилов И.Ю., Телков Ш.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ.....	226
<i>Раимбекова А.С., Капралова В.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖАЙРЕМ.....	229
<i>Сатап А.Б., Мустахимов Б.К.</i> НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	232

ЭКОЛОГИЯ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

<i>Володин И.И.</i> СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИНЦИПОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ОЧИСТКИ СУДОВЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД.....	234
<i>Зайнуллин М.А., Рахимов И.И.</i> РОЛЬ ВОДОЕМОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА В СОХРАНЕНИИ БИОРАЗНООБРАЗИЯ ПТИЦ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН.....	239

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Аббасов В.Г., Гаджиев С.С.</i> ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ КАК ИННОВАЦИОННЫЙ ИНСТРУМЕНТ В ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	241
<i>Азиева Р.Х., Таймасханов Х.Э., Абуев А.И.</i> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ОСВОЕНИИ ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ ЗАПАСОВ НЕФТИ И ГАЗА.....	247



УДК 661.152
ББК 35

Нурман Балауса Шерханкызы, магистрант,
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева – Sathayev University,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: nurman-1998@mail.ru

Капралова Виктория Игоревна, д-р техн. наук, профессор,
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева – Sathayev University,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: ykapralova@mail.ru

Мотовилов Игорь Юрьевич, д-р PhD, ассистент профессора,
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева – Sathayev University,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: motovilov88@mail.ru

Телков Шамиль Абдуллаевич, канд. техн. наук, доцент, профессор
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева – Sathayev University,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: naukaty@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ

Аннотация: Изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия. Показано, что основными компонентами отходов являются кварц и карбонатные соединения при отсутствии таких вредных примесей как свинец, кадмий, мышьяк. Кислотно-термическим методом синтезирован ряд кремне-фосфатных продуктов и исследована их водная растворимость. Установлено, что достаточно высокой растворимостью 49,8 и 44,9 отн.% обладают воздушно-сухие и продукты, термообработанные при 200°C. Последние можно отнести к кремне-фосфорным удобрениям, так как они содержат усвояемые растениями формы фосфора и кремния.

Ключевые слова: полиметаллическая руда, отходы гравитационно-флотационного обогащения, кремне-фосфорные удобрения.

Nurman Balansa Sherkhankyzy, undergraduate
Kazakh national research technical university named after K.I.Sathayev – Sathayev University
e-mail: nurman-1998@mail.ru

Kapralova Viktoriya Igorevna, doctor of technical sciences, professor
Kazakh national research technical university named after K.I.Sathayev – Sathayev University
e-mail: ykapralova@mail.ru

Motovilov Igor Uryevich, PhD, assistant professor
Kazakh national research technical university named after K.I.Sathayev – Sathayev University
e-mail: motovilov88@mail.ru

Telkov Shamil Abdullaevich, candidate of Technical Sciences, Associate Professor, professor
Kazakh national research technical university named after K.I.Sathayev – Sathayev University
e-mail: naukaty@mail.ru

STUDY OF POSSIBILITY OF PRODUCTION OF INORGANIC SILICOPHOSPHATE MATERIALS BASED ON WASTES OF CONCENTRATION OF POLYMETALLIC ORE OF SHALKIA DEPOSIT

Summary: The material and phase composition of wastes of gravity-flotation concentration of polymetallic ore of Shalkia deposit has been studied. It has been shown that the main components of waste are quartz and carbonate compounds in the absence of harmful impurities such as lead, cadmium, arsenic. The acid-thermal method synthesized a number of silicon-phosphate products and investigated their aqueous solubility. It has been found that air-dry and heat-treated products at 200 °C



Анализ тенденций развития минерально-сырьевой базы Казахстана подтверждает мировую тенденцию увеличения в добываемых рудах труднообогатимого сырья. Так, в республике за период с 1975 по 2000 годы доля качественно новых труднообогатимых руд возросла с 15% до 45-50% от общей массы обогащаемого сырья [1-2].

В процессе обогащения таких руд образуется очень большое количество отходов, которые либо накапливаются в шламонакопителях, либо депонируются на открытых площадках, что, несомненно, оказывает негативное влияние на окружающую среду и делает актуальной проблему их утилизации [1].

Как правило, основными компонентами этих отходов являются соединения кремния, что позволяет, на наш взгляд, использовать их в качестве альтернативного сырьевого источника как в процессах получения различных строительных материалов, так и новых неорганических кремне-фосфатных материалов, в частности, кремне-фосфорных удобрений [3], силико-фосфатных адсорбентов [4] и др.

К одному из возможных источников соединений кремния можно отнести хвосты флотационного обогащения труднообогатимой полиметаллической руды месторождения Шалкия, открытого в начале 60-х годов XX-го века и по общим запасам руды являющееся в настоящее время одним из главных потенциальных сырьевых источников для цветной металлургии Республики Казахстан. По технологическому типу руды характеризуются как свинцово-цинковые с максимальным суммарным содержанием ценных металлов по месторождению не более 4,5% (70-80% – цинк и 30-20% свинец) [5-6].

Руды месторождения Шалкия имеют относительно простой вещественный состав. Однако, из-за очень тонкой изкрапленности минералов галенита, сфалерита и пирита (0 – 20 мкм), их тесного взаимопрорастания между собой и породообразующими минералами, наличия ультратонких углеродистых веществ (до 5% C), а также присутствия легко извлекающихся минералов кальцита наряду с трудно извлекаемыми окремненными доломитами (до 50% SiO_2), их можно характеризовать как труднообогатимые. К использованию в промышленных условиях для переработки руд месторождения Шалкия была рекомендована селективная схема флотационного обогащения с получением свинцового и цинкового концентратов [5-6]. Данная схема была усовершенствована учеными НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева – Satbayev University», проводившими исследования по разработке комбинированной гравитационно-флотационной технологии обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия при поддержке гранта МОН РК №AP05133980 [7-8]. В результате отработки комбинированной гравитационно-флотационной технологии были получены хвосты обогащения, использованные в данной работе в качестве объектов исследования.

Целью работы является изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия и исследование свойств кремне-фосфатных материалов, полученных на их основе.

Вещественный состав отходов (таблица 1) изучали электронно-зондовым анализом с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором. Фазовый состав (таблица 2) изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением, β -фильтр. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Образцы для записи ИК-спектров готовили прессованием исследуемых веществ в матрице из бромида калия. Запись производили с использованием ИК Фурье спектрометра «Nicolett 5700» в интервале частот 4000-400 cm^{-1} .

Таблица 1 – Вещественный состав отходов обогащения полиметаллической руды м. Шалкия

	Содержание компонентов, масс. %							Итого, %
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	FeO	
Среднее	5,26	1,12	71,16	1,40	0,58	18,52	1,96	100
Стандарт. отклонение	0,84	0,32	0,42	0,16	0,17	1,21	0,08	

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа отходов обогащения полиметаллической руды м. Шалкия

Минерал	Химический состав	Содержание, масс. %
Кварц	SiO ₂	58,2
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	28,3
Кальцит	CaCO ₃	12,1
Пирит	FeS ₂	1,0
Альбит (полевой шпат)	Na(AlSi ₃ O ₈)	0,4

Из результатов следует, что основной фазой отходов обогащения полиметаллической руды м.Шалкия является кварц SiO_2 и карбонатсодержащие соединения кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Также вредные примеси как мышьяк, сурьма, кадмий, свинец в данных отходах отсутствуют, что позволяет рекомендовать их в качестве кремнийсодержащего сырья при получения кремнефосфатных материалов различного назначения.



Синтез кремне-фосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды м. Шалкия вели кислотно-термическим методом в три стадии при массовом соотношении компонентов «отходы: $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2:1$ ». На первой стадии осуществляли мокрый перетир пробы крупностью $+0-10$ мкм с 85%-ной ортофосфорной кислотой, полученную пастообразную массу продавливали через экструдер с диаметром отверстий 3 мм и высушивали влажный полупродукт на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. Высушенный таким образом продукт затем делили на 4 части, одну оставляли для исследований, а остальные подвергали часовой термообработке при 200°C , 400°C и 600°C .

Синтезированные кремне-фосфатные продукты (КФП) исследовали на водную растворимость (таблица 3), путем растворения навески в дистиллированной воде при $T:Ж = 1:100$ и перемешивании на шейкере в течение 30 минут.

Таблица 3 – Водная растворимость кремне-фосфатных продуктов и потери в газовую фазу при их синтезе

показатель	Температура высушивания или прокалкивания, $^\circ\text{C}$			
	20	200	400	600
Потери при синтезе, отн. %	4,3	9,4	13,0	15,8
Растворимость, отн. %	49,8	44,9	18,0	11,0

Установлено, что максимальной растворимостью 49,8 отн. % обладает продукт смешения отходов с фосфорной кислотой, высушенный на воздухе в течение суток. Растворимость термообработанных КФП снижается с ростом температуры синтеза от 44,9 отн. % для 200°C до 11 отн. % при 600°C .

Снижение растворимости, по-видимому, связано с термической дегидратацией монофосфатных анионов и образованием менее растворимых конденсированных фосфатов кальция, что и подтверждается данными ИК-спектроскопического анализа. На ИКС продукта, высушенного при комнатной температуре присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний монофосфатных анионов в области 1000 и 907 см^{-1} . Тогда как на ИКС КФП, прокаленного при 600°C наблюдаются полосы и плечи в области 1290 ; 1097 ; 970 и 770 см^{-1} , характеристичные валентным колебаниям PO_4 -связей и средних PO_2 -групп конденсированных фосфатов.

Кислотная активация продукта, полученного при 600°C , путем 6-часовой выдержки в 0,5М растворе соляной кислоты, привела к еще большему снижению его водной растворимости до 1,2 отн. %. Электроно-микроскопические снимки поверхности кислотоактивированного КФП, полученного при 600°C показали, что он обладает свободным пористым пространством, представляющим собой лабиринт из расширений и сужений различной формы с размерами от 0,2 до 50 мкм, что позволяет рекомендовать его для дальнейших исследований в качестве сорбционно-фильтрующего материала для очистки водных сред.

Хорошо растворимые КФП были исследованы на наличие усвояемых растениями форм P_2O_5 – водо-, цитратно- и лимоннорастворимой форм по стандартным методикам [9] (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание усвояемых фосфатов в КФП, полученных на основе отходов обогащения полиметаллической руды м. Шалкия

Температура высушивания или прокалкивания, $^\circ\text{C}$	Содержание, масс. %				Содержание усвояемого кремния, SiO_2 , мг/л
	$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ}}$	$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{водораств}}$	$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{цитратораств}}$	$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{лимоннораств}}$	
20	27,5	23,6	12,9	19,4	0,0
200	27,5	11,0	13,0	10,2	3,5

Из результатов следует, что в воздушно-сухом КФП основной формой усвояемых фосфатов являются водорастворимая форма P_2O_5 , содержание которой достигает 85,8 отн. % от общего количества пентаоксида фосфора в продукте. Однако данный продукт довольно гигроскопичен и быстро слеживается, что может ограничить его применение в качестве удобрения.

В КФП, термообработанном при 200°C содержание водорастворимых фосфатов составляет 40 отн. %, а количество цитратнорастворимой формы равно 47,3 отн. % от общей массы фосфора, что позволяет отнести синтезированный продукт к фосфорным удобрениям пролонгированного действия. Кроме того, в растворе этого КФП анализируются ортосиликаты (таблица 4), которые являются усвояемой формой соединений кремния для растений [10].

Таким образом проведенные исследования показали возможность использования отходов гравитационно-флотационного обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия в качестве сырья в процессах получения нового типа кремне-фосфорных удобрений.

Литература

1. Студенцов В.В., Клец А. Вопросы теории и практики обогащения руд. /Ки. 2. Горно-металлургический комплекс Республики Казахстан // Анализ, запасы, технологии. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1997. – 78 с.
2. Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. Обогащение тонковкрапленных руд – приоритетное направление горно-металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. – 2000. – № 2. – С. 96.



3. Капралова В.И., Кубекова Ш.Н., Ибраимова Г.Т., Раимбекова А.С., Мырзабекова Ш.У. Исследование свойств новых кремне-фосфорных удобрений на основе природного и техногенного сырья Казахстана / Сб. научных статей по итогам национальной научно-практической конференции «Интеграция и дифференциация науки и практики в контексте приоритетных парадигм развития цивилизации», Санкт-Петербург, 23-24 октября 2020 г. – С. 177-181.
4. Sholpan N. Kubekova, Viktoria I. Kapralova, & Shamil A. Telkov Silicophosphate sorbents, based on ore-processing plants waste in Kazakhstan / International Journal of Environmental & Science Education. – 2016. – Vol. 11. – № 12. – P. 4985-4996.
5. Совершенствование технологии обогащения тонковкрапленной свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия / Семушкин Л.П., Турысбеков Д.П., Тусупбаев Н.К. [и др.] // Обогащение руд. – 2015. – № 2. – С. 8-14.
6. Асочник К.М. Исследования по уточнению схемы и показателей обогащения руды месторождения Шалкия / Асочник К.М., Жакселеков М.М. // Обогащение руд. – 2009. – № 3. – С. 5-8.
7. Telkov Sh.A., Motovilov I.Yu., Barmenshinova M.B., Medyanik N.L., Daruesh G.S. Substantiation of Gravity Concentration to the Shalkiya Deposit Lead-Zinc Ore // Journal of Mining Science. – 2019. – No. 3. – P. 99-105. SJR – 0,410, percentile – 38/34.
8. Motovilov I.Yu. Telkov Sh.A., Barmenshinova M.B., Nurmanova A.N. Examination of the preliminary gravity dressing influence on the Shalkiya deposit complex ore // Non ferrous Metals. – 2019. – No. 2. – P. 3-8. SJR – 0,375, percentile – 45/30.
9. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». – М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
10. Матыченко В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // Агрохимия. – 2001. – № 12. – С. 30-37.

УДК 661.152

ББК 35

Раимбекова Айнура Сагинжанкызы, докторант,
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева – Satbayev University,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: ainura_748@mail.ru

Капралова Виктория Игоревна, д-р техн. наук, профессор,
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева – Satbayev University,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: vkapralova@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖАЙРЕМ

Аннотация: Изучен вещественный и фазовый состав отвальных хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем. Показано, что основными компонентами отходов являются карбонат кальция (76,4%) и кварц (16,4%). Отходы также содержат марганец (2,7% в пересчете на MnO). Одностадийным кислотно-термическим методом синтезирован ряд кальций-марганец фосфатных продуктов. Изучены антикоррозионные свойства хорошо растворимого фосфата кальция-марганца, полученного при 200°C и показано, что в его растворах с концентрацией 50 мгP₂O₅/л и выше коррозия стали (Ст3) отсутствует. При концентрациях 10 и 20 мгP₂O₅/л степень защиты составляет 24,7% и 78,3 % соответственно.

Ключевые слова: марганцевая руда, отходы обогащения, антикоррозионные свойства, фосфаты кальция-марганца.

Raimbekova Ainura Saginzhankyzy, doctoral candidate
Kazakh national research technical university named after K.I. Satbayev – Satbayev University
e-mail: ainura_748@mail.ru

Kapralova Viktoriya Igorevna, doctor of technical sciences, professor
Kazakh national research technical university named after K.I. Satbayev – Satbayev University
e-mail: vkapralova@mail.ru

INVESTIGATION OF THE ANTICORROSION PROPERTIES OF THE INORGANIC MATERIALS BASED ON MANGANESE ORE CONCENTRATION WASTES OF JAYREM DEPOSIT

Summary: The material and phase composition of the tailings of the large-piece deposition of manganese ore of the Zhayrem deposit was studied. It was shown that the main components of the waste are calcium carbonate (76.4%) and quartz (16.4%). The waste also contains manganese (2.7% based on MnO). A number of calcium-manganese phosphate products



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ЦЕНТР СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА**

СПРАВКА

Дана о том, что Нурман Балауса Шерханкызы, Капралова Виктория Игоревна, Мотовилов Игорь Юрьевич, Телков Шамиль Абдуллаевич принимают участие в Международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире».

Статья Нурман Балауса Шерханкызы, Капраловой Виктории Игоревны, Мотовилова Игоря Юрьевича, Телкова Шамиля Абдуллаевича «Исследование возможности получения неорганических кремне-фосфатных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды месторождения Шалкия» принята к публикации в сборнике научных статей по итогам Международной научно-практической конференции.

Сборник включает статьи участников Международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире» 25-26 декабря 2020 года город Санкт-Петербург, проводится на базе «Санкт-Петербургского Центра Системного Анализа».

Электронная версия сборника размещается в Научной электронной библиотеке (eLibrary.ru) (лицензионный договор № 2423-10/2014К), включена в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Генеральный директор
«Санкт-Петербургского
Центра Системного Анализа»
к.э.н., доцент



Н.Н. Сисина



Санкт-Петербургский Центр Системного Анализа

Диплом

I степени

Журман Балаусы Мерханкызы

вручается за доклад по теме:

«Исследование возможности получения неорганических
кремне-фосфатных материалов на основе отходов
обогащения полиметаллической руды
месторождения Малкия»

на Международной научно-практической конференции

«Корреляционное взаимодействие науки
и практики в новом мире»

Направление – Химические науки

25-26 декабря 2020 года

г. Санкт-Петербург

Генеральный директор
«Санкт-Петербургского
Центра Системного Анализа»,
канд. экон. наук, доцент



Сусина Н.Н.

водопроводной воде в количестве 20-40 г/л. В качестве маточного раствора, содержащего кремний, использован однопроцентный раствор силиката калия или натрия, а рабочий раствор кремнийсодержащего хелатного микроудобрения получен разбавлением и смешением маточных растворов в водопроводной воде в соотношении, объемные части:

- маточный раствор микроэлементов 0,8-1,2 г/л;
- маточный раствор, содержащий кремний 0,8-1,2 г/л;
- водопроводная вода 45,0-55,0 г/л.

при этом рН рабочего раствора становится равным 5,5-6,0.

Жантасовым Н. К. с соавторами [39] предложен способ получения сложно-смешанного минерального удобрения путем высокотемпературной обработки шихты, содержащее фосфорное сырье в виде фосфоритовой мелочи, кремнийсодержащий материал в виде отходов угледобывающей промышленности, вермикулит. Способ получения заключается в том, что фосфоритовая мелочь предварительно измельчает до шлама <0.1 мм, а вермикулит и отходы угледобывающей промышленности до шлама 0-1 мм. Полученную шихту увлажняют водой до влажности 6-8 % масс., подвергли обработке при 750-900 °С, охлаждали до $t = 25-40$ °С и смешивали с 8-12 % гранулированной NH_4NO_3 . Содержание компонентов составляет (масс.%):

- фосфорное сырье – 60-72
- отходы – 8-15
- вермикулит – 7-16
- NH_4NO_3 – 8-12

1.4 Общая характеристика месторождения Шалкия

Месторождение полиметаллических руд (цинк и свинец) Шалкия расположено на территории Жанакорганского района в Кызылординской области на юге Казахстана. Шалкиинское свинцово-цинковое месторождение было открыто в 1959 году и только 5 лет спустя провели разведывательные работы, периодически возобновляя их на протяжении следующих сорока лет. Работа по освоению месторождения началась с 1978 г. и в то время уже обеспечила весь СССР свинцово-цинковой рудой. Но работа продолжалась с перерывом до 2008 года. По некоторым финансовым и техническим причинам рудник был законсервирован в 2008 году. После семи лет простоя в 2015 году возобновили работу. Руда из рудника «Шалкия» перерабатывается в цинковые и свинцовые консерванты с использованием традиционной флотационной технологии на Кентауской обогатительной фабрике [12-13; 43].

Месторождение «Шалкия» по запасам цинка входит в пятерку крупнейших в мире месторождений. По оценкам специалистов разведанные запасы месторождения составляют более 120 млн. тонн руды, а по запасам цинка - это одно из крупнейших месторождений в мире: 6,5 млн. тонн цинка и 1,7 млн. тонн свинца по классификации JORC (2014) [13; 43].

На обогатительной фабрике по переработке цинково-свинцовый руды процесс обогащения включает четыре основных этапа [13; 43]: