

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

Берекель Аружан

Изучение возможности получения марганезированных фосфорных удобрений
на основе техногенного сырья Казахстана

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5B072000 – «Химическая технология неорганических веществ»

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой

«Химические процессы и
промышленная экология»

канд. техн. наук, доцент

Ш.Н.Кубекова

2022 г.



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «Изучение возможности получения марганизированных фосфорных
удобрений на основе техногенного сырья казахстана»

по специальности 5В072000 – «Химическая технология неорганических
веществ»

Выполнила

Берекель Аружан

Рецензент

канд. техн. наук, ст. преп. кафедры
физ. химии, катализа и нефтехимии

Батырбаева А.А.

«20» 05 2022 г.

Научный руководитель

доктор техн. наук,
доцент, профессор

Капралова В.И.

«18» 05 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

5B072000 – «Химическая технология неорганических веществ»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

«Химические процессы и
промышленная экология»

канд. техн. наук, доцент

Ш.Н.Кубекова

2022 г.



ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся: Берекель Аружан

Тема: Изучение возможности получения марганизированных фосфорных удобрений на основе техногенного сырья Казахстана

Утверждена приказом Ректора Университета №489–П/Ө от "24" декабря 2021г.

Срок сдачи законченной работы: 20.05.2022 г.

Исходные данные к дипломной работе: производственная практика

Краткое содержание дипломной работы:

- а) Литературный обзор и выводы из него;
- б) Методы исследований и методики экспериментов;
- в) Основные результаты дипломной работы и их обсуждение;
- г) Заключение.

Перечень графического материала: представлены 24 слайда презентации

Рекомендуемая основная литература: из 37 наименований 17.

ГРАФИК
подготовки дипломной работы (проекта)

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечания
Литературный обзор и его выводы	31.01.2022 г.	
Методы исследований и методики экспериментов	01.03.2022 г.	
Основные результаты дипломной работы и их обсуждение	29.04.2022 г.	

Подписи консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу (проект) с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтроль	Далбанбай А., сениор-лектор, магистр	11.03.2022	

Научный руководитель  Капралова В.И.

Задание принял к исполнению обучающийся  Берекель А.

Дата « 13 » 05 2022 г.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыстың тақырыбы: «Қазақстанның техногендік шикізаты негізінде марганизацияланған фосфор тыңайтқыштарын алу мүмкіндігін зерттеу».

Жәйрем кен орнының марганец кенін гравитациялық байыту қалдықтарының химиялық және фазалық құрамы зерттелді. Негізгі компонент 76,4 масс.% мөлшеріндегі кальций карбонаты болып табылатыны көрсетілген. Марганец 2,4 масс.% мөлшерінде браунит түрінде болады. Қалдықтарда зиянды қоспалар (қорғасын, кадмий, сынап, сурьма) жоқ. Осы қалдықтар негізінде марганец микроэлементімен байытылған фосфат өнімдері қышқыл-термиялық әдіспен синтезделді. Қышқыл реагенті ретінде ортофосфор қышқылын пайдаланды. Синтез температурасы 200; 400 және 600°C. Алынған өнімдердің тыңайтқыш қасиеттері туралы фосфор пентаоксидінің су, цитрат және лимон еритін формаларының ерітінділеріндегі құрамы бойынша сотталды. Су еріткіштігі ең жоғары 92,41% -дың 200°C кезінде алынған өнімге ие екендігі анықталды. Синтез температурасының артуы 600°C кезінде су ерігіштігінің 9,91% -ға дейін төмендеуіне әкеледі. $P_2O_5^{сут} + P_2O_5^{цитр} = 56,0\%$ ең жоғары сіңіргіштігі 200°C кезінде алынған марганизацияланған фосфаттың бар екендігі көрсетілді, онда фосфор пентаоксидінің суда еритін формасының құрамы 24,5% құрайды, ал цитратты еритін форманың мөлшері 31,5% -ға тең. Сондай-ақ барлық синтезделген марганизацияланған фосфаттардың құрамында лимон еритін $P_2O_5^{лим}$ формасы жоғары, бұл марганецпен байытылған осы өнімдерді ұзақ қолданылатын тыңайтқыштарға жатқызуға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: гравитациялық байыту, қалдықтар, марганизацияланған фосфор тыңайтқыштары, қышқыл-термиялық әдіс.

АННОТАЦИЯ

Тема дипломной работы: «Изучение возможности получения марганизированных фосфорных удобрений на основе техногенного сырья Казахстана».

Изучен химический и фазовый состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем. Показано, что основным компонентом является карбонат кальция в количестве 76,4 масс.%. Марганец присутствует в виде браунита в количестве 2,4 масс.%. Вредные примеси (свинец, кадмий, ртуть, сурьма) в отходах отсутствуют. На основе данных отходов были синтезированы кислотнo-термическим методом фосфатные продукты, обогащенные микроэлементом марганец. В качестве кислотного реагента использовали ортофосфорную кислоту. Температура синтеза составляла 200; 400 и 600°C. Об удобрительных свойствах полученных продуктов судили по содержанию в растворах водо-, цитратно- и лимоннорастворимых форм пентаоксида фосфора. Установлено, что наиболее высокой водной растворимостью 92,41 отн.% обладает продукт, полученный при 200°C. Повышение температуры синтеза приводит к снижению водной растворимости до 9,91 отн.% при 600°C. Показано, что наиболее высокой усвояемостью $P_2O_5^{\text{вод}} + P_2O_5^{\text{цитр}} = 56,0$ отн.% обладает марганизированный фосфат, полученный при 200°C, у которого содержание водорастворимой формы пентаоксида фосфора составляет 24,5 отн.%, а содержание цитратнорастворимой формы равно 31,5 отн.%. Также показано, что все синтезированные марганизированные фосфаты обладают довольно высоким содержанием лимоннорастворимой формы $P_2O_5^{\text{лим}}$, что позволяет отнести эти обогащенные марганцем продукты к удобрениям длительного действия.

Ключевые слова: гравитационное обогащение, отходы, марганизированные фосфорные удобрения, кислотнo-термический метод.

ANNOTATION

The theme of the thesis: "Study of the possibility of obtaining marganized phosphate fertilizers based on technogenic raw materials of Kazakhstan."

The chemical and phase composition of gravitational enrichment wastes of manganese ore of the Zhayrem deposit was studied. It has been shown that the main component is calcium carbonate in an amount of 76.4 wt%. Manganese is present as brownite in an amount of 2.4 wt%. There are no harmful impurities (lead, cadmium, mercury, antimony) in the waste. Based on these wastes, phosphate products enriched with manganese trace element were synthesized by acid-thermal method. Orthophosphoric acid was used as the acid reagent. The synthesis temperature was 200; 400 and 600 ° C. The fertilizing properties of the obtained products were judged by the content of phosphorus pentoxide in water, citrate and lemon soluble forms in solutions. It was found that the product obtained at 200 ° C has the highest aqueous solubility of 92.41 vol.%. An increase in the synthesis temperature results in a decrease in aqueous solubility to 9.91% v/v at 600 ° C. It has been shown that the highest digestibility of $P_2O_5^{\text{water}} + P_2O_5^{\text{citr}} = 56.0\%$ is marganized phosphate obtained at 200 ° C, in which the content of the water-soluble form of phosphorus pentoxide is 24.5%, and the content of the citrate-soluble form is 31.5%. It has also been shown that all synthesized marganized phosphates have a rather high content of the lemon-soluble form of $P_2O_5^{\text{citr}}$, which makes it possible to classify these manganese-enriched products as long-acting fertilizers.

Keywords. gravitational enrichment, wastes, marganized phosphorus fertilizers, acid-thermal method.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Литературный обзор	11
1.1 Общие сведения о минеральных удобрениях и их классификация	11
1.2 Роль фосфорных удобрений в производстве сельскохозяйственной продукции	12
1.3 Производство фосфорных удобрений в Казахстане	14
1.4 Использование техногенных отходов в производстве фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементами	18
1.5 Выводы из обзора научно-технической литературы	21
2 Методы исследований и методики экспериментов	22
2.1 Характеристика объектов исследований	22
2.2 Методики экспериментов	22
3 Основные результаты дипломной работы и их обсуждение	25
3.1 Изучение химического и фазового состава отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем	25
3.2 Синтез марганизированных фосфорных удобрений на основе отходов гравитационного обогащения марганцевой руды	27
3.3 Исследование удобрительных свойств синтезированных марганизированных фосфатов	32
Заключение	33
Список использованной литературы	34

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Одной из главных проблем современной цивилизации является безопасность освоения и использования минерально-сырьевых ресурсов. Ежегодно из недр земли добывается около триллиона тонн твердых полезных ископаемых, большая часть которых в виде отходов различного качества и состава складывается на поверхности, занимая большие площади земли, создавая уродливые ландшафты, а в некоторых случаях загрязняя окружающую среду вредными химическими веществами [18].

Проблема экологической безопасности использования минерального сырья на стадии освоения месторождений полезных ископаемых особенно актуальна для горно-металлургического комплекса Казахстана [17], так как по запасам, добыче и переработке ценного минерального сырья наша Республика занимает одно из ведущих мест в мире.

Лишь некоторая часть отходов горнодобывающей промышленности перерабатывается на строительные материалы [18], хотя существенная часть этих отходов может быть использована в качестве ценного минерального сырья для нужд химической промышленности, так как это отходы по своему минеральному составу представлены в основными силикатными и карбонатными породами.

Перспективным направлением является использование отходов горнодобывающей промышленности в качестве сырья для производства минеральных удобрений, так как они содержат остаточные количества таких ценных элементов как медь, цинк, марганец (в зависимости от типа руды) и использование этих отходов позволит создать удобрения, обогащенные микроэлементами.

Примерно четвертую часть пищевых продуктов на нашей планете получают за счет применения в сельском хозяйстве минеральных удобрений. В природе существует естественный круговорот азота, и возможных проблем с получением азотных удобрений в перспективе не предвидится. Сейчас наибольший дефицит ощущается по фосфору, сельское хозяйство получает его примерно в 3,5 раза меньше, чем необходимо [2; 4-5; 7]. Потери фосфора происходят при поливах растений с поливными водами. Кроме того, выпускаемые известные фосфорные удобрения относятся к монофосфатам, солям ортофосфорной кислоты. Монофосфат-ион может взаимодействовать в почве с катионами железа или алюминия, что также приводит к потере части фосфора, происходит так называемая ретроградация фосфорных удобрений.

Проблема получения эффективных фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементами очень актуальна для нашей Республики, так как длительная эксплуатация фосфатных месторождений бассейна Каратау привела к исчерпанию запасов богатого по содержанию фосфора сырья и в производство сейчас поступают фосфориты с низким содержанием основного компонента [1; 13]. Сложный состав фосфоритов и близкие физико-химические свойства

фосфатных минералов и вмещающих пород не позволяют использовать известные методы обогащения и получать концентраты необходимого качества, что ведет к снижению качества традиционных фосфорных удобрений [13].

Одним из важных микроэлементов, принимающих участие в окислительно-восстановительных процессах, в фотосинтезе и др. [2; 5-6] является марганец. Известные фосфорные удобрения, содержащие марганец – марганизированный суперфосфат, сульфат марганца [16] используют технические марганецсодержащие соли, что повышает стоимость удобрений. Поэтому изучение возможности марганецсодержащих техногенных отходов в производстве фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементами, является актуальной задачей.

Целью дипломной работы является изучение возможности получения фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементом марганец, с использованием техногенных отходов горнодобывающих предприятий Казахстана.

В задачи работы входят:

- изучить химического и фазового состава отходов гравитационного обогащения марганцевых руд;
- синтезировать на основе отходов обогащения марганцевых руд и фосфорной кислоты новые фосфорные удобрения, обогащенные микроэлементом марганцем и изучить водную растворимость полученных продуктов;
- провести оценку усвояемости полученных удобрений путем исследования перехода в раствор водной, цитратной и лимоннорастворимой форм пентаоксида фосфора.

Научная новизна результатов дипломной работы состоит в том, что впервые на основе отходов гравитационного обогащения марганцевой руды м. Жайрем кислотно-термическим методом синтезированы новые неорганические материалы и показана возможность их применения в качестве фосфорных удобрений, обогащенных марганцем.

Практическая значимость результатов заключается в создании новых типов фосфорных удобрений на основе отходов обогащения рудного сырья, что расширяет их ассортимент, а также уменьшает количество отвалов в районах расположения обогатительных фабрик.

1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения о минеральных удобрениях и их классификация

Минеральные удобрения – вещества, применяемые для улучшения питания растений и свойств почвы. Растения состоят из воды, углекислого газа и минеральных веществ почвы, которые выносятся с каждым урожаем из почвы, обедняя ее. Чтобы восполнить эти потери, в почву необходимо вносить удобрения – неорганические и органические вещества, применяемые в сельском хозяйстве для повышения урожайности культурных растений. Они бывают: минеральные (или химические), органические и бактериальные (искусственное внесение микроорганизмов с целью повышения плодородия почв) [2-5].

Минеральные удобрения - это добытые из недр или промышленно полученные химические соединения, содержащие основные элементы питания (азот, фосфор, калий) и важные для жизнедеятельности растений микроэлементы (медь, бор, марганец и др.) [6].

По содержанию питательных веществ минеральные удобрения подразделяются на простые (одинарные, односторонние, однокомпонентные) и комплексные. Простые минеральные удобрения содержат только один из трех главных элементов питания. К ним относятся азотные, фосфорные, калийные удобрения и микроудобрения. Комплексные удобрения содержат не менее двух главных питательных элементов. В свою очередь, комплексные минеральные удобрения делят на сложные, сложно-смешанные и смешанные [2-5].

По агрохимическому воздействию минеральные удобрения разделяют на прямые, косвенные и препараты, регулирующие рост растений. Прямые удобрения предназначены для непосредственного питания растений. Они содержат азот, фосфор, калий, магний, серу, железо и микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк и др.) и делятся на простые и комплексные [2-5].

Простые, или односторонние, удобрения содержат один главный питательный элемент: азот, фосфор, калий. В свою очередь их подразделяют на:

- азотные удобрения (например, аммиачная селитра), которые различают по форме соединений азота: аммиачные, аммонийные, нитратные, амидные, и их сочетания [2-5];
- фосфорные удобрения (например, простой и двойной суперфосфаты) [2-5];
- калийные удобрения (например, KCl) разделяют на сырые соли (минералы каинит, сильвинит), концентрированные удобрения, полученные переработкой природных калийных солей (KCl, K_2SO_4) и золы (древесные и торфяные), содержащие поташ K_2CO_3 [2-5; 8].

Косвенные удобрения применяют для химического, физического, микробиологического воздействия на почву с целью улучшения условий использования удобрений. Например, для нейтрализации кислотности почв

применяют молотые известняки, доломит, гашеную известь; для мелиорации солонцов используют гипс; для подкисления почв используют гидросульфит натрия [7].

По концентрации действующих веществ различают минеральные удобрения [2-5; 7]:

- низкоконтрированные (до 25%),
- контрированные (до 60%);
- высококонтрированные (более 60%).

В зависимости от агрегатного состояния минеральные удобрения подразделяют на жидкие удобрения и твердые [2-5; 7]:

- порошковидные (размер частиц < 1 мм),
- кристаллические (> 0,5 мм),
- гранулированные (1-4 мм).

1.2 Роль фосфорных удобрений в производстве сельскохозяйственной продукции

Фосфор является одним из трех основных питательных элементов (азот, фосфор, калий) обеспечивающих рост и развитие растений. Фосфор является частью нуклеиновых кислот, которые соединены с простым белком, образуя сложные белки – нуклеопротеиды. Содержание их в растениях и растительных тканях меняется с возрастом растений и отдельных его органов. В молодых растениях нуклеопротеидов больше, чем в старых, в верхних листьях больше, чем в нижних. Содержание их зависит также от условий произрастания растений [9].

Фосфор входит в состав многих ферментов, регулирующих биохимические процессы растительных и животных организмов. При участии фосфорных соединений происходят дыхание растений и синтез углеводов – крахмала и сахаров [9].

При прорастании семян (образование первых корешков и появление всходов) расходуется практически весь запас фосфора, находящийся в семени, и его недостаток в этот период резко снижает развитие корневой системы. Когда фосфор с самого начала корневого питания поступает в растения в достаточном количестве, то образуется больше репродуктивных органов, в конечном счете увеличивается урожай. Недостаток фосфора проявляется и на внешнем виде растений: происходит скручивание листьев, образуются пятна различной окраски – фиолетовые, красноватые, бурые [9].

Запасы фосфора не могут пополняться из воздуха, как это происходит с азотом. В почвах с высоким плодородием содержание фосфора (в пересчете на P_2O_5) в пахотном слое достигает 5–6 т на 1 га, а на песчаных дерново-подзолистых уменьшается до 1–1,5 т. Поэтому длительное время получать высокие и устойчивые урожаи за счет только почвенных запасов фосфора

невозможно. Для обеспечения нормального питания растений необходимо постоянно вносить в почву минеральные фосфорные удобрения [10].

Фосфорные удобрения по своей химической природе представляют собой соли ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и полифосфорных кислот $(HPO_3)_n$ [10].

Ортофосфаты встречаются в природе в виде минеральных образований, важнейшие из них – апатиты - $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, OH, F)_2$ и фосфориты - $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. В зависимости от количества преобладающего в руде минерала различают фторапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; гидроксилapatит - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; карбонатапатит и др. Фосфориты обычно содержат больше примесей, чем фторапатит [11].

Природные фосфаты являются единственным значимым источником фосфора. В сельском хозяйстве для производства химических удобрений и кормовых добавок используются порядка 85% добываемых фосфатов [12]. Остальные 15% находят применение в различных отраслях промышленности, ведущие позиции среди которых занимает производство моющих средств (12%). Около 30% добываемых фосфатов используются непосредственно для производства конечного продукта, преимущественно удобрений и кормовых добавок (93%). Другие две трети добычи перерабатываются в промежуточный продукт – фосфорную кислоту. Фосфорная кислота с различными концентрациями P_2O_5 используется в производстве удобрений и кормовых добавок с более высоким содержанием фосфора и в промышленности. На рисунке 1 показаны наиболее распространенные технологии переработки природного фосфатного сырья на фосфорные удобрения [10; 12].

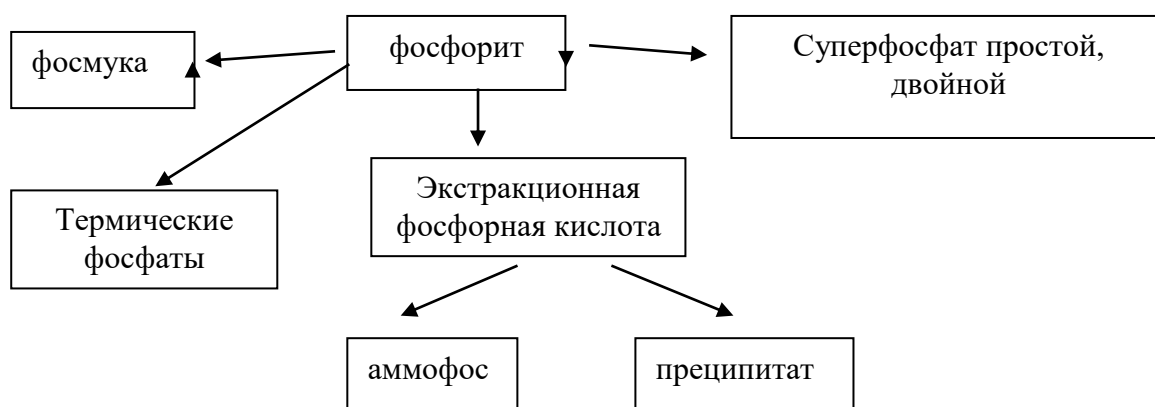


Рисунок 1 - Наиболее распространенные технологии переработки природного фосфатного сырья на фосфорные удобрения

Чтобы растения могли усваивать фосфор из природного фосфатного сырья, он должен находиться в составе растворимого соединения. По степени растворимости фосфорные удобрения делятся на три группы, наименование и состав которых представлены в таблице 1 [10; 12].

К водорастворимым фосфорным удобрениям относятся простой и двойной суперфосфаты, в которых фосфор находится в виде хорошо

растворимых соединений, почти на всех почвах они хорошо усваиваются растениями. [10]

Таблица 1 - Состав и свойства основных фосфорных удобрений

Удобрение	Химический состав	Форма фосфатов	Воздействие на почву
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Водорастворимая	Подкисляет
Суперфосфат двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Водорастворимая	Подкисляет
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Растворимая в цитрате аммония	Слабо нейтрализует кислотность

Не растворимые в воде, но растворимые в почвенных растворах, например, в растворе лимоннокислого аммония или лимонной кислоты. К удобрениям данной группы относятся преципитат, обесфторенный фосфат, мартеновский шлак, томасшлак, метафосфат кальция. Фосфор из названных удобрений хорошо используется растениями почти во всех почвенно-климатических зонах [2-3; 10].

Труднорастворимые, содержащие фосфор в виде не растворяющихся в воде и слабых кислотах соединений, но под действием почвенной кислотности и корневых выделений растений постепенно переходят в усвояемую растениями форму. Представителем этой группы соединений является фосфоритная и костяная мука [2-3; 10].

Традиционными технологиями получения однокомпонентных фосфорных удобрений является кислотная переработка природного фосфатного сырья [3; 10]. 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 [3]:



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 [3; 10].

1.3 Производство фосфорных удобрений в Казахстане

Крупнейшими потребителями минеральных удобрений в мире являются Китай, Индия, США, Европа, Бразилия. При этом Китай и Индия обеспечивают почти треть мирового спроса на удобрения, среди которых доля азотных

удобрений составляет 59,3%, тогда как на долю фосфорных удобрений, занимающих второе место в мировом спросе, приходится 22,9% (рисунок 2) [13]:

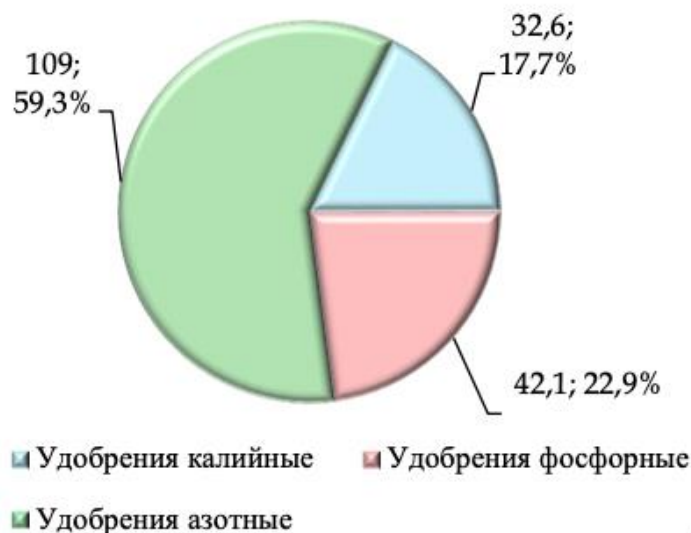


Рисунок 2 – Диаграмма мирового потребления минеральных удобрений

В перспективе, с учетом мирового спроса Казахстан, являющийся лидером по запасам фосфатного сырья в Центрально-Азиатском регионе, может стать и крупным импортером фосфорных удобрений.

В Республике Казахстан большие запасы фосфоритовых руд сосредоточены в основном в недрах бассейна Каратау, расположенного в Жамбылской и частично в Южно-Казахстанской областях. Здесь находятся до 50 месторождений фосфоритов с учтенными балансовыми запасами в количестве 5 млрд. тонн по руде и около 1,2 млрд. тонн пентаоксида фосфора (P_2O_5) [13].

Основным производителем фосфорсодержащих соединений в республике является ТОО «Казфосфат». Компания была основана 27 октября 1999 г и является уникальной компанией, имеющая в своей собственности полную линию от добычи до поставки фосфатов собственными средствами Железнодорожного комплекса [13]. Деятельность компании сосредоточена на проведении геологоразведочных работ, добыче и переработке фосфоритной руды, производстве и реализации элементного фосфора и его производных, фосфорных минеральных удобрений и кормовых фосфатов. Продукция ТОО «Казфосфат» поставляется на рынки Восточной и Западной Европы, стран Содружества независимых государств (СНГ), Китая, а также на внутренний рынок [13]. Основной продукцией компании является двойной суперфосфат, который выпускается в гранулированном и негранулированном виде, аммофос, в также экстракционная и термическая фосфорные кислоты. В настоящее время на территории СНГ термическая фосфорная кислота выпускается только в Республике Казахстан, в остальных странах СНГ производство фосфорной кислоты осуществляется экстракционным способом [13].

В состав компании входят следующие филиалы:

- Новоджамбулский фосфорный завод
- завод минеральных удобрений
- горно-перерабатывающий комплекс Каратау
- горно-перерабатывающий комплекс Чулактау
- железнодорожный транспортный комплекс [13].

Вторым по значимости фосфоритонесным бассейном в Казахстане является Актюбинский фосфоритный бассейн с запасами до 10 млрд. тонн фосфоритов с содержанием 7-12% P_2O_5 (900 млн. тонн), из них подготовлены для промышленного освоения на аммофос - 1160 млн. тонн руды или 110,37 млн. тонн P_2O_5 на Чилисайском месторождении [13].

По отчетам Комитета таможенного контроля Министерства финансов РК в 2012 году было экспортировано 171,2 тыс. тонн минеральных удобрений, главные потребители казахстанской продукции показаны на рисунке 3 [14-15].

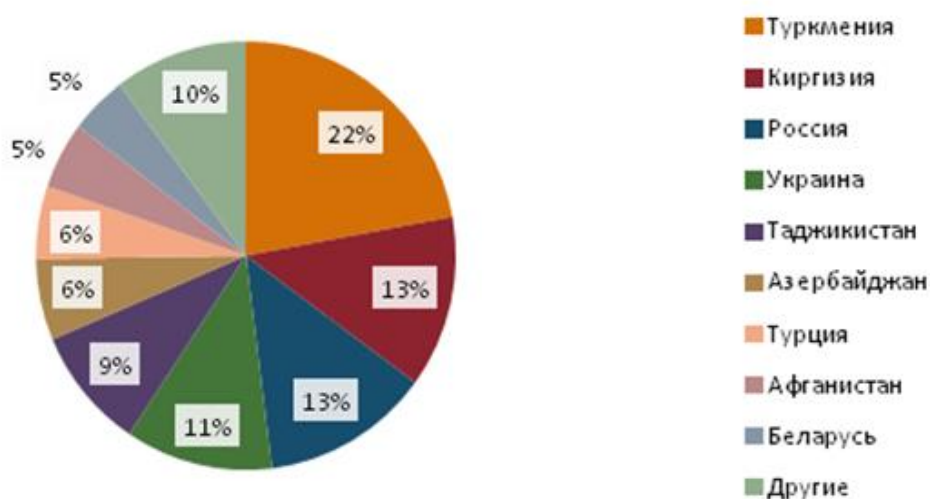


Рисунок 3 – Главные потребители удобрений, производимых в Казахстане

Количество экспортируемой продукции увеличивается, о чем свидетельствуют данные 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 [14].

Объем внутреннего производства фосфорных удобрений компанией «Казфосфат» полностью удовлетворяет потребность в них казахстанских сельхозпроизводителей (таблица) [14-15].

Выпускаемые в нашей стране фосфорсодержащие удобрения (аммофос, простой и двойной суперфосфат и др.) получают путем кислотно-термического разложения и переработки природного фосфатного сырья, что требует значительных энергозатрат, большого количества минеральных кислот, применения кислотостойкого оборудования и способствует повышению

себестоимости продуктов. Выпускаемые фосфорные удобрения к тому же имеют относительно низкий коэффициент использования питательных элементов растениями [1; 10; 16].

Таблица 2 - Потребление фосфорных удобрений в Казахстане [13]

		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
	Объем рынка	41 448,2	65 037,4	54 962,5	54 403,3	71 004,8

Более эффективными в плане питания растений и повышения урожайности сельскохозяйственных культур являются комплексные удобрения [10; 16]. Их подразделяют по составу на двойные (азотно-фосфорные, азотно-калийные, фосфорно-калийные) и тройные (азотно-фосфорно-калийные); а по способу производства на сложные, сложно-смешанные (комбинированные) и смешанные удобрения [10].

Сложные и сложно-смешанные удобрения (нитрофос, нитрофоска, нитроаммофос, нитроаммофоска, фосфорно-калийные, жидкие комплексные и др.) получают при химическом взаимодействии исходных компонентов в едином технологическом процессе из простых или сложных удобрений [10].

Смешанные удобрения получают путем смешивания простых удобрений. Сложные и сложно-смешанные удобрения характеризуются высокой концентрацией питательных веществ, поэтому применение таких удобрений обеспечивает значительное сокращение расходов хозяйства на их транспортировку, смешивание, хранение и внесение [10]. Преимуществом сложно-смешанных и смешанных удобрений является возможность введения в их состав различных микроэлементов, также необходимых растениям, как и основные питательные элементы.

Микроэлементы (основными из которых являются цинк, медь, бор, молибден, кобальт, марганец, железо, кремний) выполняют свои строго определенные функции в жизнедеятельности растений и не могут быть заменены на какие-либо другие элементы [2; 6].

Медь повышает урожайность зерновых культур, ускоряет созревание урожая, участвует в образовании многих окислительно-восстановительных ферментов и активизирует биохимические процессы, в том числе фотосинтеза. При недостатке меди у зерновых культур наблюдается побеление кончиков молодых листьев, скручивание, увядание и отмирание, а также уродливость развития колоса. У плодовых культур при недостатке меди отмирают молодые побеги, резко задерживается цветение и плодообразование [2; 6].

Соединения цинка являются средством борьбы с такими заболеваниями

растений как розеточность листьев, суховершинность, мелколистность. При недостатке цинка на листьях овощных культур проявляется пятнистость [2; 6].

Молибден повышает урожайность зерновых и технических культур, участвует в таких важных процессах как фосфорный и белковый обмен, а также способствует фиксации молекулярного азота клубеньковыми бактериями [2; 6].

Марганец повышает урожайность большинства сельскохозяйственных культур, улучшает качество плодов (способствует накоплению в них сахара, витанима С), участвует в обменных реакциях в клетках растений (фотосинтез, образование хлорофилла, белковый обмен). Недостаток марганца в почве приводит к задержке роста растений. У овощных культур молодые листья принимают светло-зеленую окраску, а по краям становятся желтоватыми [2; 6]. В качестве марганцевых удобрений используют сернокислый марганец, марганезированный суперфосфат, марганезированную нитрофоску или марганцевые шламы. Наиболее широко применяют марганезированный суперфосфат, содержащий 1-2% марганца. Его получают путем добавления при грануляции в порошковидный суперфосфат 10-15% марганцевого шлама, представляющего собой отходы марганцевого производства. Шлам содержит 10-17% марганца, 20% кальция и магния, 8-10% полуторных оксидов и 25-28% кремниевой кислоты [2; 6-7].

В настоящее время большинство микроудобрений выпускают в виде хелатов, представляющих высококонцентрированные водные растворы 1-гидроксиэтилидендифосфонатов и других комплексных солей Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Mo^{6+} . Достоинством хелатных удобрений является их совместимость со всеми минеральными удобрениями, отсутствие связывания с почвой, не подверженность разрушения микроорганизмами [6-7].

Недостатком большинства известных способов получения обогащенных микроэлементами фосфорных удобрений является то, что необходимые для растений полезные микроэлементы вносятся в удобрение в виде чистых солей в твердом виде на стадии грануляции, то есть при получении гранулированных удобрений. Использование технических солей удорожает себестоимость продукции и сужает ее ассортимент, так как эта технология не используется в случае порошкообразных удобрений.

1.4 Использование техногенных отходов в производстве фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементами

Одной из глобальных проблем современности является экологический ущерб от огромных масс промышленных минеральных отходов: они занимают большие площади земли, создают уродливые ландшафты, загрязняют окружающую среду. Центральное место среди таких отходов занимают отходы горнодобывающей промышленности в виде отвалов вскрышных и вмещающих пород, хвостов обогащения, в которых рудная часть связана с различными силикатными минералами [17-18]. Существенная часть этих отходов может

быть использована в качестве ценного сырьевого источника микроэлементов в производстве минеральных удобрений, например, фосфорных. При этом кремний может повысить эффективность создаваемых удобрений, так как его доступные для растений формы усиливают усвояемость фосфора, калия, магния, влияя на рост и обменные процессы растения, создают условия для расширения зоны питания, усиления засухоустойчивости, повышают устойчивость к морозам, радиации, токсическим веществам, повреждениям вредителями и др. [20-25]. Поэтому использование отходов горнодобывающих предприятий в производстве минеральных удобрений, обогащенных микроэлементами, является одним из перспективных направлений создания новых видов эффективных удобрений.

Сотрудники Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова [26] разработали способ получения фосфорного удобрения, обогащенного микроэлементами, в котором в качестве сырья используют отход производства - фосфорсодержащий шлам. Способ заключается в выщелачивании шлама раствором на основе активированной путем электролиза воды с добавлением 50%-ной серной кислоты в количестве 10% и 1% карбоксиметилцеллюлозы. Для повышения эффективности процесса выщелачивания фосфорсодержащего шлама и повышения содержания фосфорного ангидрида в готовом продукте в раствор добавляют в качестве микроэлементов 2 %-ный раствор борной кислоты, 1 %-ный раствор сульфата меди, 1 %-ный раствор сульфата железа, 0,5 %-ный раствор сульфата марганца, 0,5 %-ный раствор сульфата цинка и 0,5 %-ный раствор молибдата аммония. Раствор после выщелачивания нейтрализуют сульфатом аммония до pH 6-7 и сушат при температуре 100-110°C. При этом содержание P_2O_5 в готовом продукте составляет 35,5 % в отличие от 10% в исходном сырье [26].

Авторы работы [27] предложили способ получения комплексного удобрения путем обжига рисовой шелухи, который 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.

В работе [28] 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 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 pH рабочего раствора становится равным 5,5-6,0.

Авторами [29] предложен способ получения комплексного полимерсодержащего фосфорного удобрения путем разложения фосфорного шлама при 60°C в течение 60 минут серной кислотой при непрерывном перемешивании. За 15 минут до окончания процесса в пульпу добавляют вермикулит и гидрализированные этерифицированные производные полиакрилонейтрила. Полученные пасты гранулируют и сушат в течение 120 минут при 105°C [29].

Учеными Института химических наук им.А.Б.Бектурова РК предложен способ получения марганецсодержащего фосфорного удобрения, отличающийся от известных, использованием в качестве источника марганца марганецсодержащего шлама металлургического предприятия [30]. Способ заключается в разложении смеси фосфатного сырья и марганецсодержащего шлама в течение 90 минут 68 %-ной серной кислотой в соотношении фосфатное сырье: шлам : H_2SO_4 равном 1 : (0,20-0,25) : (0,65-0,75) при 95°C с дальнейшей сушкой и грануляцией готового продукта. Это позволяет повысить

сумму питательных компонентов (P_2O_5 цитр, $Mn_{общ}$, $Mn_{водн}$) и снизить слеживаемость готового продукта (влаги и $P_2O_{5своб}$) в результате высокой степени разложения сырьевой смеси. Кроме того, сумма питательных компонентов повышается и за счет содержания в готовом продукте калия, входящего в состав марганецсодержащего шлама [30].

В работе [31] в качестве источника марганца используют бедную марганцевую руду или марганцевый шлак, который обрабатывают отработанной серной кислотой концентрацией 5-20 % в течение 5-60 минут при температуре 60-70 °С для получения раствора сернокислого марганца. Разложение фосфатного сырья проводят вначале серной кислотой, взятой в количестве 84-92 % от общего количества кислоты, необходимой для разложения, а остальное количество сернокислого раствора вводят через 15-20 минут после начала разложения в виде раствора сернокислого марганца. Предлагаемый способ позволяет уменьшить срок вызревания суперфосфата до 15 суток и получить продукт с содержанием 20,2-20,95 % $P_2O_5^{усв}$, обогащенный микроэлементом марганцем с его содержанием в готовом продукте 1,38-1,41 %.

Способ получения комплексного микроудобрения с ростостимулирующими свойствами предложен авторами [32]. Способ включает приготовление рабочего раствора путем растворения и смешивания в водопроводной воде неорганических солей макро- и микроэлементов в следующей последовательности: кальций азотнокислый четырехводный, калий азотнокислый, калий хлористый, калий фосфорнокислый однозамещенный, магний сернокислый семиводный, метасиликат калия или натрия, борная кислота, аммоний молибденовокислый с получением раствора макро- и микроэлементов и добавлением к нему водного раствора фуллеренола, состава $C_{60}(OH)_{n1}O_{n2}$, где $n_1+n_2=12\div34$, при этом рН рабочего раствора равен 5,5-6,0 [32].

1.5 Выводы из обзора научно-технической литературы

Анализ рассмотренных источников показал, что традиционные фосфорные удобрения и технология их производства недостаточно эффективны и не позволяют длительное время обеспечивать плодородие почвы. Более эффективны фосфорные удобрения, обогащенные микроэлементами, например, марганцем. Однако, в качестве источника микроэлементов используют в основном технические соли в твердом виде на стадии гранулирования удобрений. Это удорожает готовую продукцию и исключает получение порошкообразных удобрений с микроэлементами. Более перспективны технологии с использованием в качестве сырьевых источников микроэлементов отходов горнорудных предприятий. На основании сделанных выводов были поставлены цель и задачи дипломной работы.

2 Методы исследований и методики экспериментов

2.1 Характеристика объектов исследований

В качестве объектов исследований использовали:

- отходы гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем;
- фосфорную кислоту концентрации 85 масс.%.

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

Исследования молекулярной структуры синтезированных продуктов проводили ИК-спектроскопическим методом, путем прессования исследуемого вещества с навеской бромистого калия. Запись инфракрасных спектров поглощения производили в Институте химических наук им.А.Б.Бектурова на Фурье спектрометре “Nicolet 5700” в области $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

2.2 Методики экспериментов

2.2.1 Получение удобрений проводили кислотнo-термическим методом, смешивая навеску отходов с фосфорной кислотой, норму которой рассчитывали на основные кислотопоглощающие компоненты отходов. Полупродукт затем прокаливали при 200° ; 400° и 600°C .

2.2.2 Определение общей P_2O_5 . Приблизительно 1 г синтезированного фосфатного продукта взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,001 г, переносили в термостойкий стакан емкостью 250 мл и добавляли 15 мл 20%-ной соляной кислоты, накрывали часовым стеклом и кипятили на медленном огне 30 мин., добавляя воду по мере упаривания раствора до объема примерно 50 мл. После охлаждения раствор вместе с осадком переносили в мерную колбу емкостью 250 мл, доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали и фильтровали, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирали пипеткой 1 мл фильтрата и переносили в мерную колбу на 100 мл, доливали водой до 50 мл, прибавляли 25 мл реактива на фосфаты (раствор Г) и доводили объем водой до метки. Через 10-15 мин измеряли оптическую плотность относительно раствора

сравнения. Раствор сравнения готовили одновременно с пробой: в мерную колбу на 100 мл брали 25 мл раствора Г и доводили объем дистиллированной водой до метки [33].

Содержание общего фосфора в продукте в пересчете на $P_2O_5^{общ}$ определяли по формуле:

$$P_2O_5^{общ} = (m_1 V_1 100) / (m_2 V_2 100), \%$$

где m_1 – масса P_2O_5 , найденная по калибровочному графику, мг;

V_1 – объем мерной колбы на анализ, мл;

m_2 – навеска, г

V_2 – объем колбы, где растворена навеска, мл.

2.2.3 Общую водную растворимость синтезированных продуктов определяли по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата [33], путем растворения в течении 30 минут при перемешивании в 100 мл воды 1 г средней пробы. Нерастворившуюся часть отфильтровывали и высушивали при $105^\circ C$ в течение 1 часа. Общую растворимость в относительных процентах определяли по формуле:

$$P_{общ} = 100(m_o - m_k) / m_o, \text{отн.}\%$$

где m_o – начальная масса пробы, взятой на растворение, г;

m_k – масса остатка после растворения и высушивания, г.

Из фильтрата отбирали аликвоту 1 -5 мл и переносили в мерную колбу на 100 мл, доливали водой до 50 мл, прибавляли 25 мл реактива на фосфаты (раствор Г) и доводили объем водой до метки. Через 10-15 мин измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения, определяя содержание водорастворимой формы пентаоксида фосфора $P_2O_5^{водн}$ [33].

2.2.4 Цитратнорастворимую форму P_2O_5 определяли по стандартной методике [33]. 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 вынимали 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 переносили в мерную колбу на 100 мл,

доливали водой до 50 мл, прибавляли 25 мл реактива на фосфаты (раствор Г) и доводили объем водой до метки. Определяли содержание цитратнорастворимой формы $P_2O_5^{цитр}$ фотоколориметрическим методом [33].

2.2.5 Лимоннорастворимую форму $P_2O_5^{лим}$ определяли следующим образом [33]. 2 г пробы, взвешивали, переносили в коническую колбу вместимостью 250 или 500 см³. Пробу заливали 200 мл 2 %-ного раствора лимонной кислоты и сразу же перемешали, чтобы избежать образования комков. Колбу закрыли пробкой, установили в шейкер и перемешивали в течение 30 минут. Отбирали 2 мл пробы в мерную колбу вместимостью 100 см³, заливали 25 мл раствора Г и 20 мл воды. Содержание лимоннорастворимой формы пентаоксида фосфора в растворе определяли фотоколориметрическим методом [33].

3 Основные результаты дипломной работы и их обсуждение

3.1 Изучение химического и фазового состава отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем

Изучение состава отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем проводили методами классического химического анализа, начиная с определения потерь при прокаливании, которые показывают присутствие в пробе в первую очередь карбонатных соединений.

Потери при прокаливании (п.п.п.) определяли прокаливанием пробы отходов при температуре 900 °С в течение 1 часа [34]. Масса исходной навески до прокаливания составила 10,000 г. Масса навески после прокаливания и охлаждения составила 6,709 г. Отсюда количество потерь после прокаливания составляет $100(10,000-6,709)/10 = 32,91\%$.

Затем определяли количество нерастворимого осадка (н.р.о.) после кипячения пробы в соляной кислоте HCl (1:1), который показывает наличие в пробе силикатных соединений и SiO₂, нерастворимых в кислоте. Навеску пробы 10,000 г взвешивали, прибавляли кислоту в количестве 100 мл и кипятили в течение 30 минут [34]. Затем пульпу отфильтровывали, остаток на фильтре высушивали и взвешивали. Масса остатка после высушивания составляла 1,564 г.

$$\text{н.р.о.} = 100 \times 1,564 / 10 = 15,64\%.$$

В фильтрате определяли кислоторастворимые компоненты: кальций, марганец, железо.

Кальций определяли комплексонометрическим методом титрованием с трилоном Б 0,1 М в присутствии индикатора эриохром черного в аммиачной буферной среде [34]. Нормальность трилона Б 0,1 г-экв/л, объем трилона Б на титрование 8,4 мл, объем аликвоты, взятой на титрование 1 мл. $E_{\text{CaO}} = 56$. Объем фильтрата, из которого отбирали аликвоту 100 мл. Отсюда,

$$\text{CaO} = 0,1 \times 8,4 \times 56 \times 100 \times 100 / 1000 \times 10 = 47,04\%$$

Железо определяли спектрофотометрическим методом на КФК-3 с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде, образуется желтый окрашенный комплекс [34]. Замеряли оптическую плотность раствора и по калибровочной кривой находили концентрацию ионов Fe³⁺ в пробе и пересчитывали это количество на содержание оксида Fe₂O₃, которое составило 0,56 %.

Марганец определяли фотоколориметрическим методом с персульфатом аммония [34]. Из фильтрата отбирали аликвоту в объеме 50 мл, добавляли 10 мл 3 %-ной азотной кислоты, 1 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра AgNO₃ и нагревали до 50-60 °С. Затем прибавляли 0,5-1,0 г сухого персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ и снова нагревали до тех пор, пока окраска не переставала усиливаться. Затем раствор быстро охлаждали и фотоколориметрировали при длине волны 520 нм. По калибровочной кривой определяли количество марганца в пробе и пересчитывали его на содержание MnO, которое составило

2,94 %.

Результаты проведенного анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем

Содержание компонентов, масс. %				
п.п.п.	н.р.о.	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO
32,91	15,64	47,04	0,56	2,94

Кроме химического анализа в институте геологических наук им. К.И.Сатпаева был проведен рентгенофазовый анализ этих отходов (рисунок 4, таблица 4).

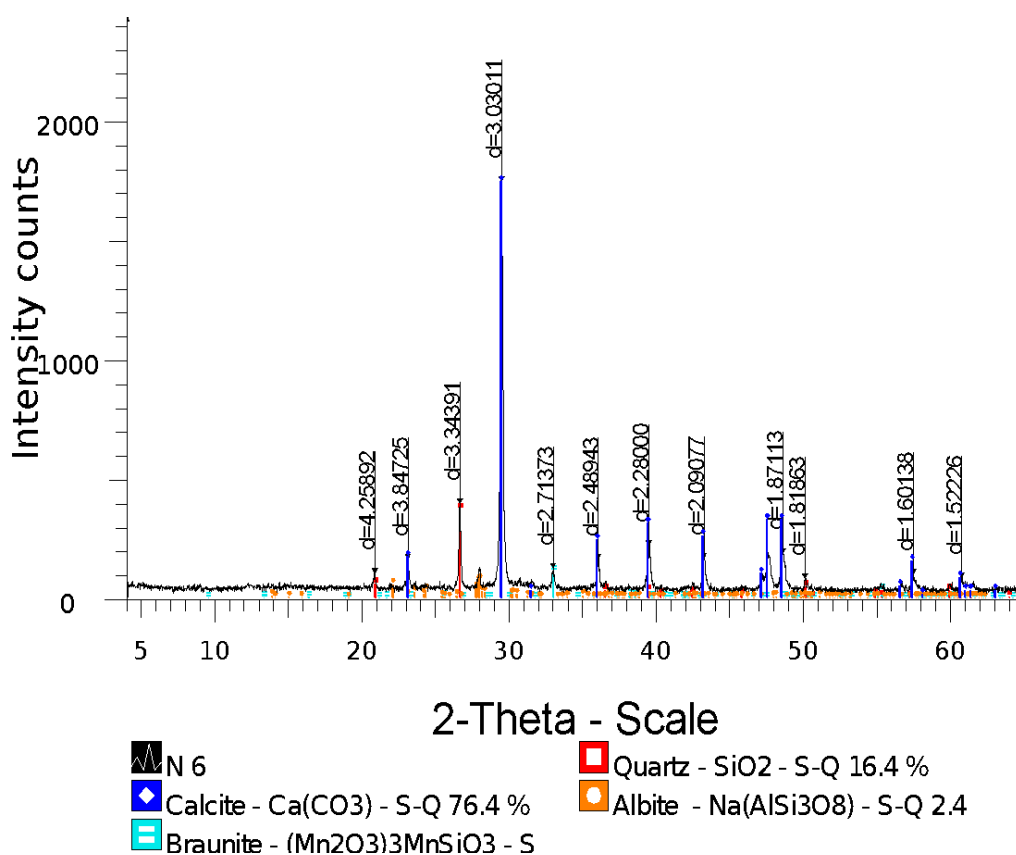


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца пробы отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем

Таблица 4 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем

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

Полученные результаты достоверны, так как данные химического анализа подтверждаются данными РФА.

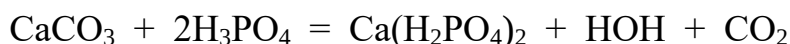
Из результатов следует, что основным компонентом отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем является карбонат кальция CaCO_3 в количестве 76,4 %. Кислотонерастворимыми компонентами являются кварц SiO_2 и полевой шпат или альбит (Albite) в количестве 16,4 % и 4,9 % соответственно. Марганец в отходах содержится в виде браунита (Braunite) в количестве 2,4 %.

Такие вредные примеси как свинец, ртуть, кадмий, сурьма в отходах не выявлены, также, как и не выявлены и такие металлы как медь, цинк, молибден, хром.

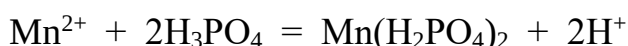
Эти результаты позволяют рекомендовать данные отходы в качестве исходного сырьевого компонента при получении марганезированных фосфорных удобрений, то есть фосфорных удобрений, содержащих такой микроэлемент как марганец.

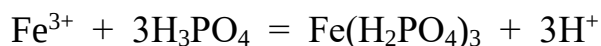
3.2 Синтез марганезированных фосфорных удобрений на основе отходов гравитационного обогащения марганцевой руды

На основе отходов обогащения марганцевой руды были синтезированы фосфатные продукты кислотно-термическим методом. Так как по данным анализа основным компонентом является кальцит, то основной реакцией при синтезе будет реакция взаимодействия карбоната кальция с ортофосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата кальция:



Также во взаимодействие с H_3PO_4 могут вступать катионы марганца и железа, содержащиеся в компонентах отходов, с образованием дигидрофосфатов этих элементов:





Синтез вели следующим образом:

Рассчитали количество фосфорной кислоты на взаимодействие со 100 г отходов по вышеприведенным реакциям.

Пересчитали состав отходов по результатам таблицы 3 на 100 г отходов: в 100 г содержится 47,04 г CaO; 2,94 г MnO и 0,56 г Fe₂O₃. Молекулярная масса H₃PO₄ = 98 г.

Количество H₃PO₄ на взаимодействие с 47,04 г CaO составит:

$X = 2 \times 98 \times 47,04 / 56 = 164,64$ г; Молекулярная масса CaO = 56 г

Количество H₃PO₄ на взаимодействие с 2,94 г MnO составит:

$Y = 2 \times 98 \times 2,94 / 71 = 8,11$ г; Молекулярная масса MnO = 71 г

Количество H₃PO₄ на взаимодействие с 0,56 г Fe₂O₃ составит:

$Z = 0,56 \times 6 \times 98 / 160 = 2,06$ г; Молекулярная масса Fe₂O₃ = 160 г

Суммарное количество фосфорной кислоты на взаимодействие $164,64 + 8,11 + 2,06 = 174,81$ г H₃PO₄. Для синтеза использовали 85%-ную H₃PO₄ с плотностью 1,689 г/см³. Объемное количество H₃PO₄ $174,81 / 1,689 = 103,5$ см³.

Если брать это расчетное количество кислоты, то в результате взаимодействия у нас образуется пульпа с довольно большим количеством воды, на упаривание которой потребуются дополнительные энергозатраты. Поэтому мы решили провести синтез при меньшем количестве кислоты, а именно при отношении Т:Ж = 2:1. В результате при смешении 100 г отходов и 50 мл H₃PO₄ мы получили пластичную массу, которую подсушили на воздухе.

Затем эту массу разделили на три части и прокаливали одну часть при 200°; вторую при 400°, а третью при 600°C. Определяли потери при синтезе в газовую фазу. После прокаливания и охлаждения определяли водную растворимость синтезированных продуктов. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Потери в газовую фазу при синтезе и водная растворимость синтезированных марганезированных фосфатных продуктов

Температура синтеза, °C		
200	400	600
Потери в газовую фазу, отн. %		
22,22	27,97	38,09
Водная растворимость, отн. %		
92,41	29,53	9,91

Из результатов видно, что с ростом температуры синтеза увеличивается выход газообразных продуктов (таблица 5), что связано с потерей структурносвязанной воды. Растворимость продуктов с повышением температуры синтеза снижается практически на порядок с 92,41 отн.% при 200°C до 9,91 отн.% при 600°C. Вероятно, при более высоких температурах

происходит дальнейший процесс потери структурносвязанной воды – дегидратация с изменением состава фосфатов. Чтобы подтвердить это предположение был изучен молекулярный состав синтезированных продуктов с использованием ИК-спектроскопического анализа (рисунки 5-7).

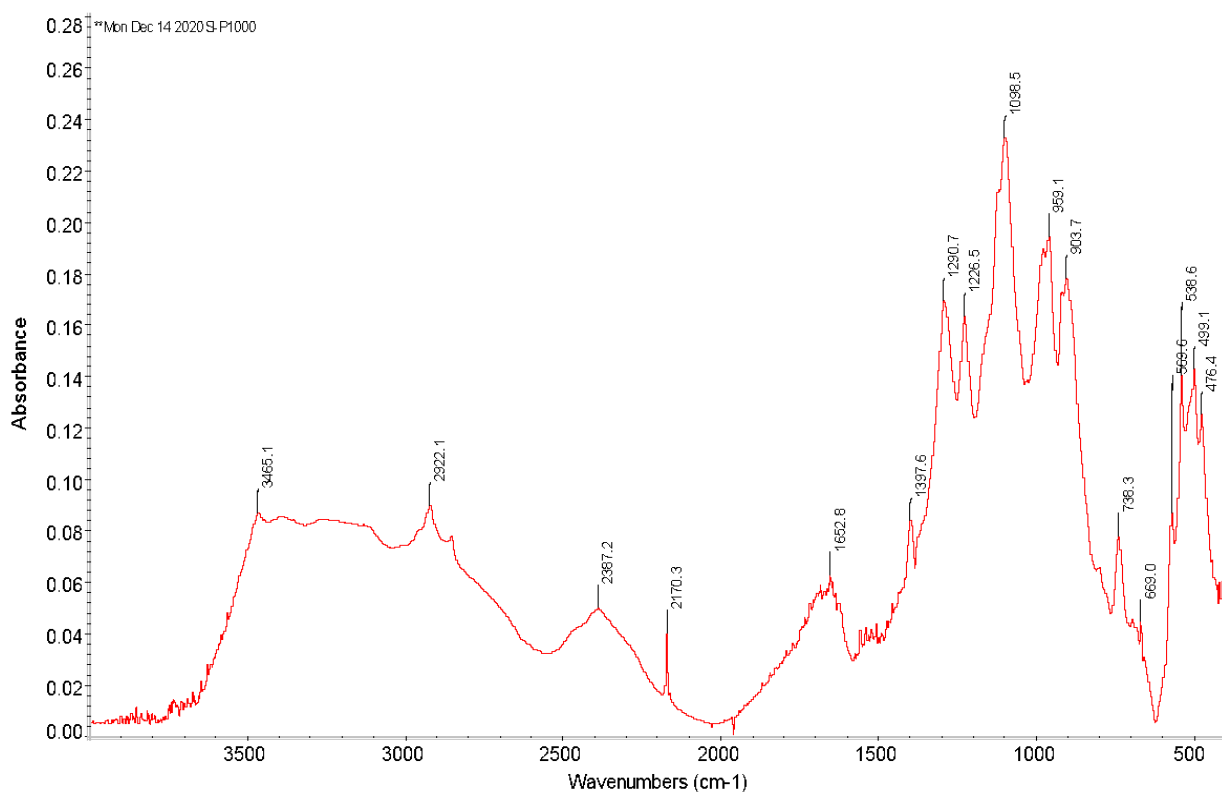


Рисунок 5 – ИК-спектр марганизированного фосфатного продукта, синтезированного при 200°C

На ИК-спектре продукта, полученного при 200°C, основные полосы поглощения соответствуют гидроdifосфату кальция [35-36] $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 3465; 2387; 1652; 1290; 1226; 1098; 903; 738; 560; 538 и 499 cm^{-1} (рисунок 5). Также наблюдается некоторое количество полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ – 1290; 1226; 1098; 738 cm^{-1} и дифосфата кремния SiP_2O_7 – 1226; 669; 560; 499 cm^{-1} [36]. Следует отметить, что полоса ассиметричных валентных колебаний Si-O-Si-связей (1080 cm^{-1}) находится в одной области с полосой симметричных валентных колебаний срединных групп PO_2 полифосфатных анионов (1090 cm^{-1}) и они налагаются друг на друга. Полоса поглощения в области 2922 cm^{-1} , характеристичная валентным колебаниям групп OH^- (и обычно лежащая в области 3700-3200 cm^{-1}) свидетельствует о наличии сильных водородных связей в молекулах синтезированного продукта [35]. Все полосы четко выражены, что говорит о кристалличности данного продукта.

На ИКС продукта, синтезированного при 400 °C (рисунок 6) в основном наблюдаются полосы поглощения полифосфата кальция [36]: 1294; 1123; 1102; 901; 806; 757; 736; 624; 573; 517; 495 и 462 cm^{-1} (рисунок 4) и, в небольшом количестве, дифосфата кальция - 3400; 2405; 1652; 1290; 1100; 901; 736 и

495 см⁻¹.

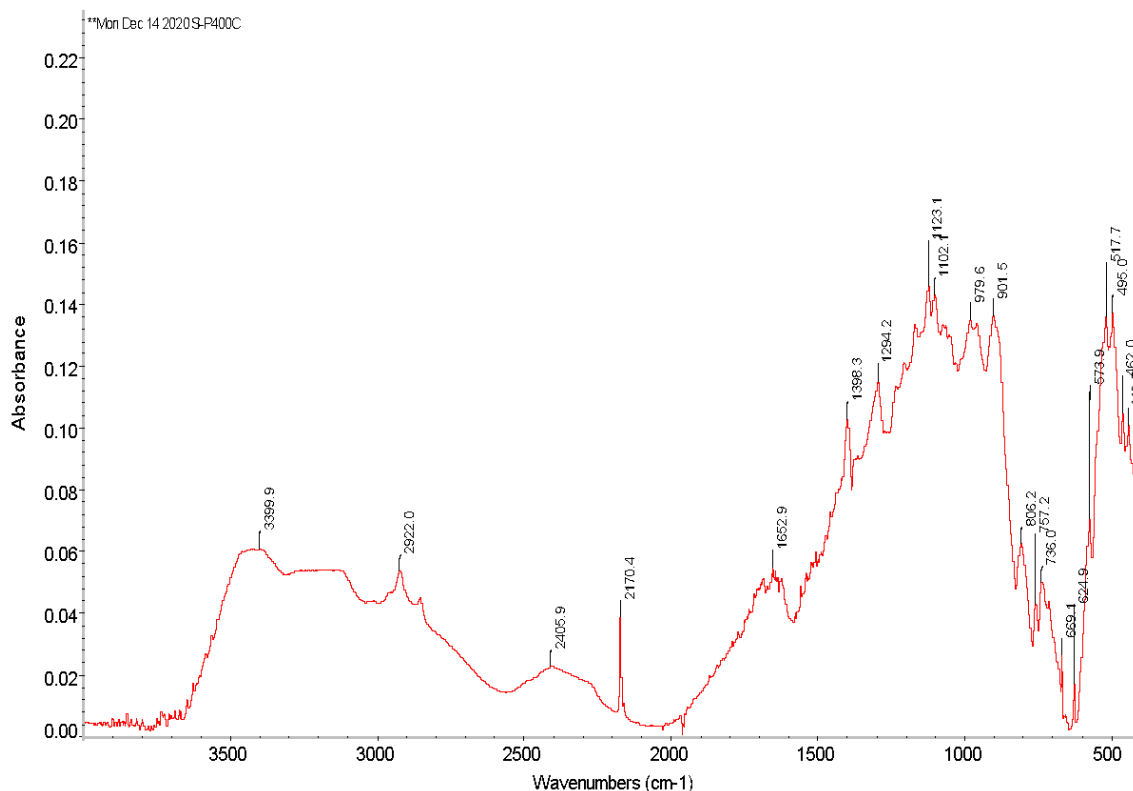


Рисунок 6 – ИК-спектр марганизированного фосфатного продукта, синтезированного при 400 °С

На ИК-спектре фосфатного продукта, синтезированного при 600 °С (рисунок 7) отчетливо прослеживаются полосы поглощения кальцита [35] CaCO_3 – 1430; 879 и 713 см⁻¹. Также на ИК-спектре наблюдается сильная полоса в области 1124 см⁻¹, характеристичная ассиметричным валентным колебаниям концевых групп PO_3 конденсированных фосфатов и слабая полоса в области 730 см⁻¹, характеристичная симметричным валентным колебаниям PO_3 -связей. Сдвиг этой полосы от области 738-740 см⁻¹ (для полифосфатов кальция) к меньшему волновому числу, вероятно, можно объяснить увеличением содержания марганца в полифосфате из-за большего размера катиона марганца по сравнению с кальцием [35]. Полоса валентных колебаний SiOSi -связей (для кристобаллита 1105 см⁻¹) перекрывается с полосой валентных колебаний концевых групп PO_3 , тогда как в области 791 см⁻¹ имеется полоса симметричных валентных колебаний связи SiOSi , характеристичная для кристобаллита [35].

ИК-спектроскопические исследования подтвердили изменения молекулярного состава синтезированных продуктов, связанного с процессом дегидратации исходных монофосфатов и превращением их в конденсированные полимерные формы:



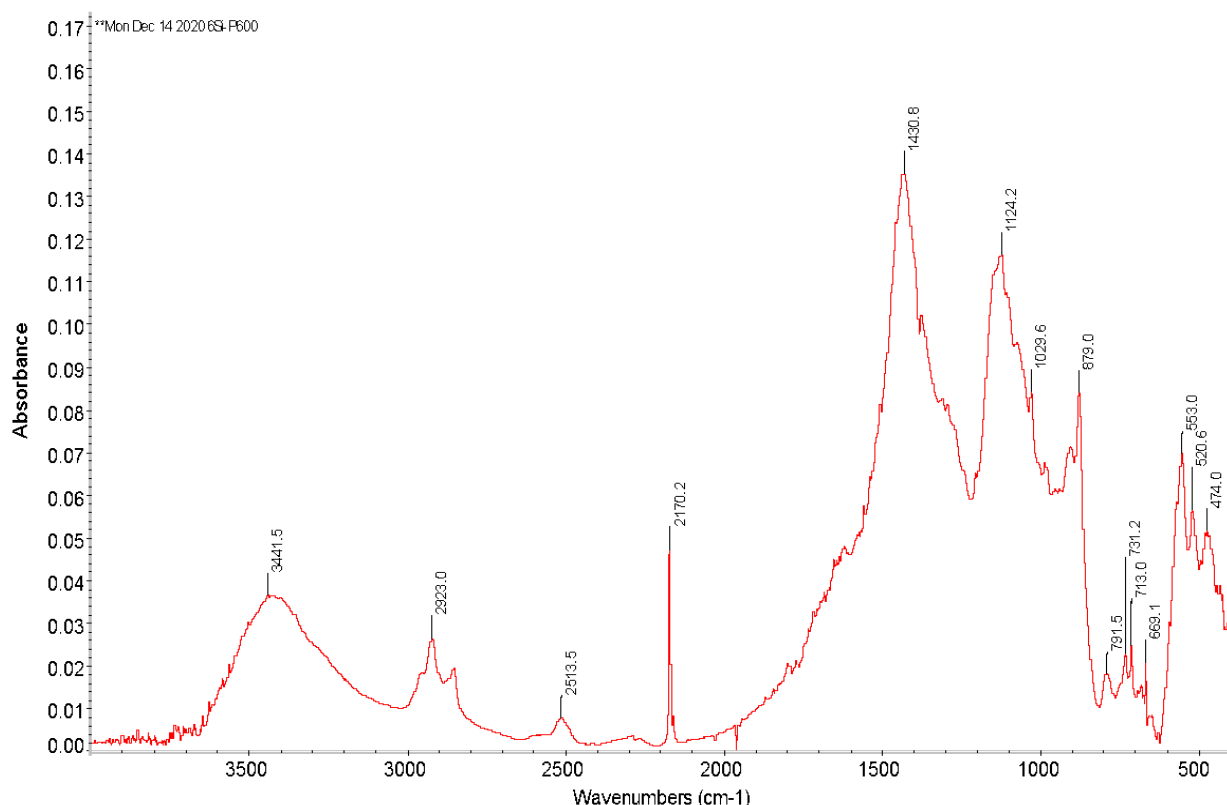


Рисунок 7 – ИК-спектр марганизированного фосфатного продукта, синтезированного при 600°C

Известно [37], что полимерные фосфаты, и в первую очередь, кальция плохо растворимы в воде, что и объясняет снижение растворимости синтезированных продуктов с ростом температуры синтеза (таблица 4).

Образец, полученный при 200 °C практически полностью растворим в воде – 92,41 отн.%. Высокую растворимость этого продукта можно объяснить не только образованием хорошо растворимых дигидрофосфатов и гидратированных гидродифосфатов (рисунок 5), но и присутствием в составе продукта достаточно растворимого дифосфата кремния. Известно [37], что возможно взаимодействие диоксида кремния с фосфорной кислотой уже при обычных температурах с образованием дифосфата кремния SiP_2O_7 , который может существовать в двух модификациях: хорошо растворимой в воде низкотемпературной, образующейся при 250-350 °C и нерастворимой в воде и минеральных кислотах высокотемпературной, образующейся при 697 °C. Поскольку переход низкотемпературной модификации SiP_2O_7 в высокотемпературную осуществляется при 1027 °C [37], то в нашем фосфатном продукте, синтезированном при 200 °C, присутствует в основном низкотемпературная модификация SiP_2O_7 .

Все синтезированные продукты были затем испытаны в качестве удобрительных материалов.

3.3 Исследование удобрительных свойств синтезированных марганезированных фосфатов

Удобрительные свойства синтезированных марганезированных фосфатов, полученных термической обработкой смесей отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем с фосфорной кислотой в соотношении Т:Ж = 2:1, оценивали по содержанию в них пентаоксида фосфора P_2O_5 в формах, усвояемых растениями (т.е. по сумме водо- и цитратнорастворимой P_2O_5), которые определяли по стандартным методикам [33]. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимость содержания усвояемых форм P_2O_5 в марганезированных продуктах от температуры синтеза

Температура синтеза, °С	Содержание водорастворимого Mn, мг/л	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн.%			
		Водорастворимая $P_2O_5^{\text{вод}}$	Цитратнорастворимая $P_2O_5^{\text{цитр}}$	Усвояемость $P_2O_5^{\text{вод}} + P_2O_5^{\text{цитр}}$	Лимоннорастворимая $P_2O_5^{\text{лим}}$
200	0,5	24,5	31,5	56,0	59,0
400	0,2	7,2	29,7	36,9	59,5
600	0,0	1,6	9,3	10,9	65,7

Из результатов следует, что все продукты обладают довольно высоким содержанием лимоннорастворимой формы пентаоксида фосфора $P_2O_5^{\text{лим}}$: от 59,0 до 65,7 отн.%, что позволяет отнести их к удобрениям длительного действия, которые можно вносить в почву один раз в два-три года.

Также установлено, что наиболее высокой усвояемостью $P_2O_5^{\text{вод}} + P_2O_5^{\text{цитр}} = 56,0$ отн.% обладает марганезированный фосфат, полученный при 200°С, у которого содержание водорастворимой формы пентаоксида фосфора составляет 24,5 отн.%, а содержание цитратнорастворимой формы равно 31,5 отн.%. У этого продукта также наиболее высокое содержание водорастворимых соединений марганца – 0,5 мг/л, что позволяет отнести полученный продукт к фосфорному удобрению обогащенному микроэлементом марганцем.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения на основе отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем марганезированных фосфорных удобрений с довольно высокой усвояемостью и обладающих эффектом длительного действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По полученным результатам работы можно сделать следующие краткие выводы:

1) Изучен химический и фазовый состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем и установлено, что основным компонентом является кальцит CaCO_3 в количестве 76,4 масс.%. Отходы также содержат кварц в количестве 16,4 масс.% и полевой шпат – 4,9 масс.%. Марганец в отходах находится в виде браунита: 2,4 масс.%. Вредные примеси (свинец, кадмий, ртуть, сурьма) в отходах отсутствуют, что позволяет рекомендовать их в качестве исходного кальцийсодержащего компонента для получения фосфорных удобрений.

2) На основе данных отходов при температурах 200; 400 и 600°C были синтезированы кислотнo-термическим методом марганизированные фосфатные продукты. В качестве кислотного реагента использовали ортофосфорную кислоту. Показано, что наиболее высокой водной растворимостью 92,41 отн.% обладает продукт, полученный при 200°C. Повышение температуры синтеза приводит к снижению водной растворимости до 9,91 отн.% при 600°C.

3) Установлено, что наиболее высокой усвояемостью $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{вод}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{цитр}} = 56,0$ отн.% обладает марганизированный фосфат, полученный при 200°C, у которого содержание водорастворимой формы пентаоксида фосфора составляет 24,5 отн.%, а содержание цитратнорастворимой формы равно 31,5 отн.%.

4) Показано, что все синтезированные марганизированные фосфаты обладают довольно высоким содержанием лимоннорастворимой формы $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{лим}}$, что позволяет отнести эти обогащенные марганцем продукты к удобрениям длительного действия.

Оценка полноты решения поставленных задач. Все поставленные в работе задачи решены в полном объеме, так как изучен состав отходов гравитационного обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем, на основе которых получены кислотнo-термическим методом обогащенные микроэлементом марганцем фосфатные продукты и изучены их удобрительные свойства.

Оценка достоверности полученных результатов. Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с использованием классического химического анализа и применением современных физико-химических методов исследований (РФА, ИКС).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Коршунов В. В., Коршунов Д. В. Рынок минеральных удобрений: долгосрочные тенденции и текущая ситуация // Химическая промышленность сегодня. - 2007. № 9. - С. 4–10.
- 2 Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1. Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего. образов. «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 426 с.
- 3 Позин М.Е. Технология минеральных удобрений и солей. Л.: Химия, 1973.
- 4 Агрохимия. /Под редакцией Б.А. Ягодина. М.: Колос, 2002. -584 с.
- 5 Агрохимия: учебник / И. Р. Вильдфлуш [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 703 с.
- 6 Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. - Л.: Наука, 1974. 324 с.
- 7 Кидин, В.В. Особенности питания и удобрения сельскохозяйственных культур: учебное пособие / В.В. Кидин. – М.: Изд-во РГАУ–МСХА, 2009. – 412 с.
- 8 Павлов К.В., Новиков М.М. Влияние локального внесения калийных удобрений в чернозем на урожайность ячменя // Агрохимия. 2013. № 4. С. 48–54.
- 9 Алимкулов С. О., Мурадова Д. К. Биологическая роль фосфора в жизни растений/ Журнал «Молодой ученый». – 2015, №10 (90). – С. 44-46.
- 10 Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. – 464 с.
- 11 Kondakov A.K. Fertilizers of fruit-trees, berry-pickers, nursery-gardens and flower cultures / A.K. Kondakov. - Michurinsk: JSC BIS, 2007. - 328 pp.
- 12 Trunov Yu.V. Mineral food of clonal stocks and apple-tree saplings / Y.V. Trunov. - Michurinsk, 2004. – 175 p.
- 13 TOO ARC GROUP Отчет по результатам исследования «Производство минеральных удобрений в Республике Казахстан», подготовлен в рамках проведения маркетинговых исследований в приоритетных секторах Единой Программы поддержки и развития бизнеса «Дорожная карта бизнеса 2020». – Алматы, 2017. – 60 с.
- 14 United Nations Commodity Trade Statistics Database // <https://comtrade.un.org/>
- 15 АО «Национальное агентство по экспорту и инвестициям «KAZNEX INVEST»
- 16 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.

17 Акылбеков С. А., Битимбаев М. Ж. и др. Состояние минерально-сырьевой базы Республики Казахстан и перспективы ее развития//Минеральные ресурсы Казахстана. - Алматы, 1995. - 14 с.

18 Балашов В.В. Ресурсы отвалов и отходов обогащения предприятий горной и металлургической промышленности//Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». - 1993. №7. - С.20-27.

19 Лыжин Д.Н. Современные тенденции рынка минеральных удобрений и средств защиты растений: конкурентные позиции России /Проблемы национальной стратегии – 2016, №3 (36). – С. 123-140.

20 Кудинова Л.И. Влияние кремния на рост, величину площади листьев и адсорбирующую поверхность корней растений // Агрохимия - 1975. - № 10. -С. 117.

21 Аммосова Я.М., Балабко П.Н., Матыченков В.В., Аветян Н.А. Кремний в системе почва - растение // Агрохимия. - 1990. - № 10. - С. 103.

22 Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // Агрохимия. 2001. №12. С 30-37.

23 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.

24 Самсонова Н.Е. Кремний в почве и растениях // Агрохимия. - 2005. № 6. - С. 76-86.

25 Патент РФ №2144012. Способ получения удобрения/Лухтала Ярмо (FI)/ Заявлен 26.07.1996. Оpubл. 10.01.2000, БИ №14.

26. Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов / Нугманов А.А., Баткаев Р.И., Баткаев И.И., Шевченко В.А. Заявл. 18.05.2007, опубл. 16.11.2009, бюлл.№11

27 Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение (C05G1/00)/Нестеренко Ю.В., Нестеренко С.В. Заявл. 20.07.2011, опубл. 20.08.2014, бюлл.№9

28 Патент РФ №2515389 /Кремнийсодержащее хелатное микроудобрение и способ его получения/ Панова Гаянэ Геннадьевна, Аникина Людмила Матвеевна. Заявлено 29.08.2012. Опубликовано 10.03.2014.

29 Патент РК №26160. Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Франгулиди Л.Х. и др./ Способ переработки отходов фосфорного производства.- 2015.- Бюл. №9.

30 Патент РК №29737. Способ получения марганецсодержащего фосфорного удобрения/ Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Бержанов Д.С. – 2015. – Бюл. №4.

31 АС СССР № 975697 Способ получения суперфосфата, обогащенного микроэлементами/ Копылев В.А., Алосманов В.С., Ибраимова С.М., Сыркин Л.Н. Заявл. 05.05.81, опубл.23.11.82. БИ № 43.

32 Патент РФ №2144522. Способ получения multifunctional минеральных удобрений. Семенов К.Н., Грошева Л.П., Кошелев В.Н., Сукманов В.Е., Романовская Т.И., Николаева И.И., Самсонов Ю.К., Лысенко Е.В.,

Аксененко С.В., Горшкова Н.В., Нефедова Т.И.

33 ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

34 Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1973. – 411 с.

35. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.

36. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашонок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. – М.: Наука, 1983. – 240 с.

37. Технология фосфора/Белов В.Н., Большакова А.П., Данцис А.Б. и др. Под ред. Проф. В.А.Ершова. – Л.: Химия, 1979. – С.53.