

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И. САТПАЕВА**



**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И  
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Амамбаев Ч.С.

**«ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК»**

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология  
неорганических веществ»

Алматы 2019

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И  
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
БАКЫРЧИК»

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология  
неорганических веществ»

Выполнил выпускник: *Amambayev* Амамбаев Ч.С.  
Научный руководитель: *Kapralova* д.т.н., ассоц. проф., доцент  
Капралова В. И.  
Нормоконтролер: *Myrza* тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

## РЕФЕРАТ

33 бет, 10 сурет, 4 кесте, 43 қолданылған әдебиет.

Негізгі сөздер: флотациялық байыту, алтын сульфидті кен, фосфорит, кремнефосфат материалдары, механохимиялық активация.

*Жұмыстың мақсаты* - Бақыршық кен шығатын жерінің негізгі флотациясын байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамын зерттеу және олардың негізінде әртүрлі мақсаттағы кремнефосфат өнімдерін алу мүмкіндігін зерттеу.

*Міндеттер:* Бақыршық кен орнының құрамында алтын бар кенді байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамын зерттеу; құрамында алтын бар қалдықтарының негізінде жаңа органикалық емес материалдарды механохимиялық активтендіру әдісімен синтездеу; синтезделген жаңа кремнийфосфатты материалдардың ерігіштігі мен қасиеттерін зерттеу және олардың қолданылу салаларын анықтау.

*Әдістер:* рентгенофазды талдау, электронды-зондты талдау, спектрометрия.

*Нәтижелер:* Бақыршық кен орнының алтын сульфидті кенін флотациялық байыту қалдықтарының заттық және фазалық құрамы зерттелді, олардың негізінде Қаратау фосфоритімен бірге фосфорит кремнийфосфатты материалдар синтезделді, планетарлы диірмендегі механохимиялық активтендіру арқылы қалдықтар қатынасы 1:1-ге тең және МХА өнімдерінің ұнтақтау уақытына тәуелділігі зерттелді.

## РЕФЕРАТ

33 стр., 10 рисунков, 4 таблицы, 43 использованных источника.

Ключевые слова: флотационное обогащение, золотосульфидная руда, фосфорит, кремнефосфатные материалы, механохимическая активация.

*Цель работы* - изучение вещественного и фазового состава хвостов обогащения основной флотации руды месторождения Бакырчик и исследование возможности получения на их основе кремнефосфатных продуктов различного назначения.

*Задачи:* изучить вещественный и фазовый состав отходов обогащения золотосодержащей руды м. Бакырчик; синтезировать на основе отходов обогащения золотосодержащей руды м. Бакырчик новые неорганические материалы методом механохимической активации; исследовать растворимость и свойства синтезированных новых кремнефосфатных материалов и определить области их применения.

*Методы:* рентгенофазовый анализ, электронно-зондовый анализ, спектрометрия.

*Результаты:* изучен вещественный и фазовый состав хвостов флотационного обогащения золотосульфидной руды месторождения Бакырчик, на основе которых совместно с фосфоритом Каратау синтезированы кремнефосфатные материалы при соотношении фосфорит:отходы = 1:1 путем механохимической активации в шаровой планетарной мельнице и исследована зависимость удобрильных свойств продуктов МХА от времени измельчения.

## **ABSTRACT**

33 pages, 10 figures, 4 tables, 43 used sources.

Key words: flotation enrichment, gold sulphide ore, phosphorite, silica phosphate materials, mechanochemical activation.

The purpose of the work is to study the material and phase composition of the tailings of the main flotation of the ore of the Bakyrchik Deposit and research the possibility of obtaining silicon phosphate products for various purposes on their basis.

Objectives: to study the material and phase composition of the gold ore enrichment waste Bakyrchik; to synthesize on the basis of the gold ore enrichment waste Bakyrchik new inorganic materials by mechanochemical activation; to study the solubility and properties of the synthesized new silicon phosphate materials and to determine the scope of their application.

Methods: x-ray phase analysis, electron probe analysis, spectrometry.

Results: the material and phase composition of the tailings of the flotation enrichment of the gold sulphide ore of the Bakyrchik Deposit was studied, on the basis of which silicon phosphate materials were synthesized together with Karatau phosphate at the ratio phosphorite:waste = 1:1 by mechanochemical activation in a ball planetary mill and the dependence of the fertilizer properties of MOSS products on the grinding time was investigated

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
ВВЕДЕНИЕ	6
1 Литературный обзор	9
1.1 Общая характеристика месторождения Бакырчик	9
1.2 Кремниевые удобрения, их виды и способы получения	11
1.3 Механохимическая активация твердых материалов как инновационный способ получения новых удобрений	15
1.4 Анализ литературного обзора	16
2 Методики и методы проведения исследований	18
2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа	18
2.2 Методики проведения экспериментов	19
3 Результаты работы и их обсуждение	21
3.1 Исследование вещественного и фазового состава хвостов основной флотации руды м. Бакырчик	21
3.2 Синтез кремнефосфатных материалов механохимической активацией смеси природных фосфатов и хвостов обогащения золотосульфидной руды	23
3.3 Исследование возможности использования синтезированных материалов в качестве кремнефосфатных удобрений	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	29
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	30

## ВВЕДЕНИЕ

Добыча, обогащение и переработка полезных ископаемых сопровождается образованием большого количества различных отходов, количество которых может превышать массу товарных продуктов в тысячи раз. Эти отходы, как правило, почти не утилизируются, что делает актуальной проблему их складирования и защиты окружающей среды [1]. Поэтому создание способов и технологий переработки твердых промышленных отходов является важной задачей современной промышленности.

К одним из основных предприятий, являющихся источниками отходов обогащения, относятся в частности, предприятия золотодобывающей промышленности.

В настоящее время в Республике Казахстан насчитывается более 2 тысяч месторождений и проявлений золота, из них разведанных около 200. По запасам, добыче и потреблению золота Казахстан среди стран СНГ уступает только России и Узбекистану [2-3]. Золоторудные и золотосодержащие месторождения локализованы в 16 горнорудных районах (рисунок 1), важнейшими из которых являются: Калбинский и Рудно-Алтайский в Восточном Казахстане (месторождения Бакырчик, Большевик, Риддер-Сокольное и др.); Кокшетауский и Жолымбет-Бестобинский в Северном Казахстане (Васильковское, Жолымбет и др.); Шу-Илийский и Джунгарский в Южном Казахстане (Акбакай, Бескемпир, Архарлы и др.); Майкаинский и Северо-Балхашский в Центральном Казахстане (Майкаин, Бошекуль, Саяк и др.); Жетыгаринский и Мугоджарский в Западном Казахстане (Комаровское, Варваринское, Юбилейное и др.).

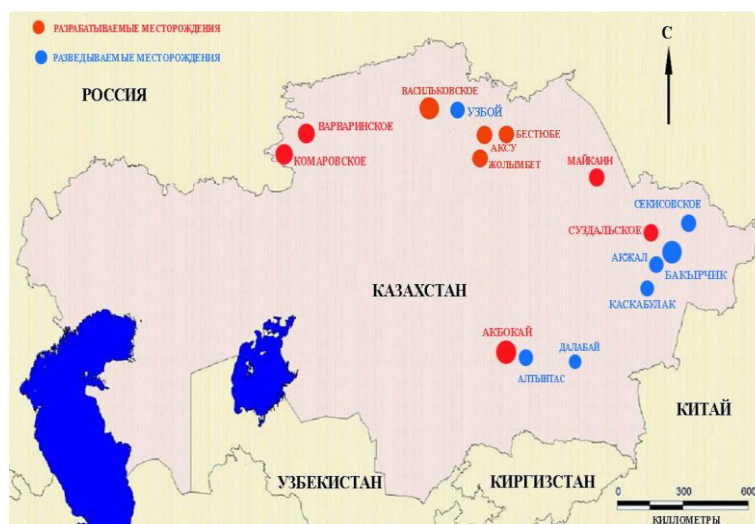


Рисунок 1. Главные и перспективные золоторудные месторождения Казахстана

Наиболее уникальным золоторудным месторождением является месторождение Бакырчик, которое было открыто в 1953 году геологом Ф.С.Подсеваткиным. Несмотря на то, что это месторождение открыто уже давно и содержит значительные запасы золота, но до сих пор на золотой карте страны Бакырчик отмечен синей меткой, то есть не как разрабатываемое, а как разведываемое месторождение (рисунок 1). Руда этого месторождения относится к тонко вкрапленным и к тому же содержит органический углерод, что не позволяет использовать традиционные способы переработки золотосодержащих руд (гравитационное обогащение и цианирование) [3].

В 2014 году месторождение Бакырчик перешло в собственность российской компании «Полиметалл», которая провела реконструкцию обогатительной фабрики и с 2018 года стала выпускать продукцию в виде флотоконцентратов. Отходами при эксплуатации Бакырчикской обогатительной фабрики являются хвосты основной флотации и углеродный продукт, которые поступают в виде пульпы в наливное хвостохранилище и складироваться в двух изолированных секциях [2, 4-9].

Как правило, отходы основной флотации рудного сырья представляют собой различные нерудные материалы вскрышных и вмещающих пород, таких как сланцы, кварциты, глины, известняки, граниты, основными компонентами которых являются соединения кремния, поэтому одним из возможных направлений их переработки является получение кремнефосфатных продуктов различного назначения [3].

На основе изложенного целью данной дипломной работы является изучение вещественного и фазового состава хвостов обогащения основной флотации руды месторождения Бакырчик и исследование возможности получения на их основе кремнефосфатных продуктов различного назначения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить вещественный и фазовый состав отходов обогащения золотосодержащей руды м. Бакырчик;
- синтезировать на основе отходов обогащения золотосодержащей руды м. Бакырчик новые неорганические материалы методом механохимической активации;
- исследовать растворимость и свойства синтезированных новых кремнефосфатных материалов и определить области их применения.

**Научная новизна исследований** по теме дипломной работы заключается в том, что на основе отходов обогащения золотосодержащей руды м. Бакырчик и фосфоритов Каратау впервые методом механохимической активации синтезированы кремнефосфатные материалы и показана возможность их применения в качестве удобрений, содержащих усвояемый фосфор и кремний.



**Практическая значимость** результатов заключается в возможности получения новых удобрений бескислотным экологически чистым способом.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Общая характеристика месторождения Бакырчик

Наиболее уникальным золоторудным месторождением является месторождение Бакырчик, которое было открыто в 1953 году геологом Ф.С.Подсеваткиным. Месторождение расположено рядом с поселком Ауэзов, в 750 км к востоку от столицы Нур-Султан и 75 км к западу от центра горной и металлургической промышленности города Усть-Каменогорск (каз. - Оскемен). В 120 км проходит граница Казахстана с Россией, а в 330 км — с Китаем. В 6 км находится железнодорожная станция и терминал в Шалабае, на новой железнодорожной линии, соединяющей Усть-Каменогорск с Чарском (в Восточном Казахстане) и обеспечивающей железнодорожное сообщение с Россией, Китаем и Европой. В 510 км расположен Казахско-китайский железнодорожный пропускной пункт в Алашанькоу [4-9]

Проблема переработки руды м. Бакырчик заключается в ее двойной упорности. Во-первых, золото здесь очень тонко вкраплено в кристаллическую решетку сульфидных минералов: пирита и арсенопирита, то есть руда относится к тонковкрапленным. Во-вторых, руда содержит органический углерод, и хотя его содержание в общей массе руды составляет в среднем около 2-3 %, тем не менее, при гидрометаллургической переработке цианидный комплекс золота сорбируется на рудном углеродистом веществе, что приводит к значительным потерям и снижает извлечение металла [5].

Добыча открытым способом на месторождении Бакырчик началась в 1956 в объеме около 19 тыс. тонн в год (содержание золота — 9.4 г/т) и к 1965 году выросла до 165 тыс. тонн в год (содержание золота — 8.5 г/т). К моменту прекращения открытой добычи в 1994 году было добыто около 2.1 млн тонн богатой руды с содержанием 7.6 г/т. [9]

Подземная добыча на месторождении Бакырчик началась в 1963 году, при этом объем добычи варьировался от 20 до 95 тыс. тонн в год. К моменту прекращения подземной добычи в 1997 году было добыто около 1.7 млн тонн руды с содержанием 7.4 г/т. Руда в основном продавалась на аффинажные заводы в качестве золотоносного флюса. [9]

В 1992 году было создано совместное предприятие с иностранными инвестициями для эксплуатации месторождения Бакырчик. В 1994 году была построена опытная перерабатывающая фабрика производительностью 150 тыс. тонн в год, которая включала в себя участки флотации, азотнокислого сульфидного окисления (Redox) и УВП. Производственные результаты в целом были негативными, и в 1996 году от данного метода переработки отказались. С 1996 года с целью определения возможного рентабельного подхода для разработки месторождения Бакырчик

проводились обширные металлургические опытные испытания и многочисленные технико-экономические оценки. [9]

Был исследован ряд вариантов, включая сочетание добычи открытым и подземным способом при различной производительности, а также вариант с использованием вращающейся печи и процесса псевдоожиженного обжига. С 2009 по 2010 год на месторождении Бакырчик эксплуатировалась одноступенчатая вращающаяся обжиговая печь производительностью 100,000 тыс. тонн в год. Были достигнуты степени извлечения от 30% до 60% при уровне производительности ниже проектной. [4-9]

Добыча открытым способом на месторождении Большевик началась в 1985 году и завершилась в 2004 году. Было добыто около 1.1 млн тонн руды с содержанием золота 5 г/т. Руда в основном продавалась на аффинажные заводы в качестве золотоносного флюса. В 2003-2004 годы на месторождении работала опытная фабрика, которая включала в себя участок флотации с последующим биовыщелачиванием и сорбционным выщелачиванием, однако положительных экономических результатов получено не было. [9]

В 2014 году месторождение перешло в собственность компании «Полиметалл» - проект «Кызыл». «Полиметалл» - одна из крупнейших золотодобывающих компаний в России, работает в горнорудной отрасли с 1998 года. Компания добывает золото и серебро и ведет геологоразведочные работы в пяти регионах России — Магаданской и Свердловской областях, Хабаровском крае, республике Карелия, на Чукотке и в Республике Казахстан - в Костанайской и Восточно-Казахстанской областях. [9]

Проект «Кызыл» объединил месторождения упорных руд Бакырчик и обогатительную фабрику, производство золотого концентрата на которой началось во 2 квартале 2018 года. В 3 квартале 2018 достигнута полная проектная производительность 150 тыс. тонн в месяц с извлечением 90-92%. Первые 10 лет месторождение будет обрабатываться открытым способом с последующим переходом на подземную добычу. Руда перерабатывается на флотационной фабрике на два вида флотоконцентратов - низкоуглеродистого и высокоуглеродистого. Первый флотоконцентрат состоящий из мышьяковистых золотосульфидных продуктов пойдет на Амурский гидрметаллургический комбинат на переработку методом автоклавного окисления с последующим сорбционным цианированием, при этом по разработанной на комбинате технологии весь мышьяк переходит в крупнокристаллическое нерастворимое малотоксичное соединение — скородит. Второй высокоуглеродистый флотоконцентрат будет направлен в Китай для дальнейшей переработки. Из Китая золото вернется в Казахстан в виде сплава Доре и поступит на аффинажный завод «Тау-Кен Алтын» в Астане. [6]

Технологическая блок-схема переработки руды м.Бакырчик на флотационной фабрике показана на рисунке 2. [10]

## Блок-схема Кызыл (Флотационная фабрика)

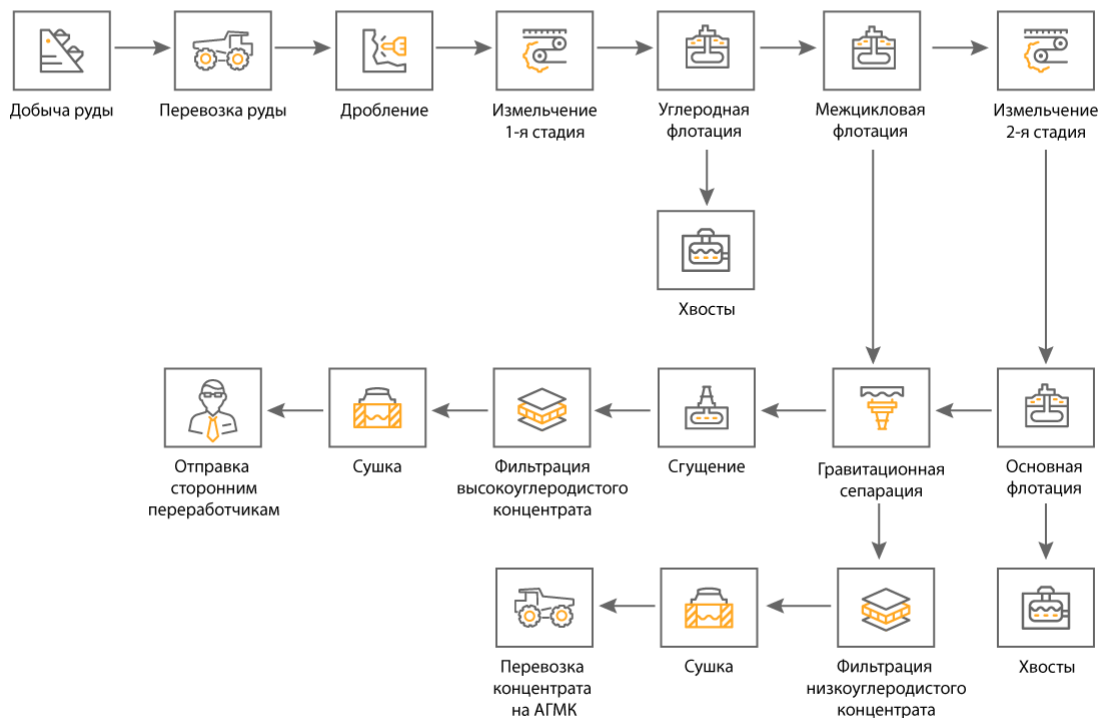


Рисунок 2. Блок-схема переработки руды м.Бақырчик

### 1.2. Кремниевые удобрения, их виды и способы их получения

Известно [11], что для нормальной жизнедеятельности и развития сельскохозяйственных растений нужны как макро- (азот, фосфор, калий) так и микроэлементы. При этом из микроэлементов обычно упоминают цинк, медь, бор, марганец, реже молибден, селен и реже всего кремний. О роли кремния в развитии растений до конца прошлого столетия в научно-технической литературе были лишь разноречивые отрывочные сведения. Отсутствие внимания агрохимиков к влиянию кремния на жизнь растений, вероятно, было связано с общепринятым мнением о кремнии как о малоподвижном и труднорастворимом элементе.

Однако 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 [12-16].

Кремний является структурным элементом растительного организма, входя в состав клеточных стенок и обеспечивая прочность растительных тканей. Кремний увеличивает толщину листовой пластинки, делая её более устойчивой к фитопатогенам (бактериям и грибкам) и вредителям. Кроме того, кремний упорядочивает обмен веществ, активизирует фотосинтез, а также синтез белков и углеводов и улучшает усвоение растениями макро- и микроэлементов. При снижении содержания кремния в почве до критического, растения заболевают, нарушаются процессы роста, развития и жизнеобеспечения [13-14, 17].

В настоящее время можно выделить несколько типов кремниевых удобрений: синтетические, удобрения на основе растительных остатков, некоторые горные породы и отходы промышленности.

К синтетическим кремниевым удобрениям относятся, прежде всего получаемые при помощи химического синтеза силикаты натрия, калия, кальция, а также аморфный тонкодисперсный диоксид кремния [18, 22]. При проведении научных экспериментов по выявлению механизмов влияния соединений кремния на систему почва-растение чаще всего используют именно данный тип кремниевых удобрений.

Силикат натрия впервые начали применять в качестве кремниевого удобрения в 1856 году на Ротамстедской станции [18]. В дальнейшем при проведении исследований с кремниевыми удобрениями часто использовали аморфный тонкодисперсный диоксид кремния («аэросил», «белая сажа») [19-20]. В качестве комплексного кремний-калийного удобрения применяют легкорастворимый силикат калия [21]. Раствор силиката калия используют также для опрыскивания растений в теплицах [21].

В настоящее время среди предлагаемых синтетических кремниевых удобрений можно отметить следующие: Biosil (производится в Европе), Zumsil (США), RBS (Нидерланды), Эк-Si (Россия). По своему химическому составу эти препараты представляют собой раствор концентрированной монокремниевой кислоты, стабилизированной щелочью, поэтому их применение базируется на использовании разбавленных водных растворов для опрыскивания растений. Низкие дозы этих препаратов (2-6 литров на гектар) обеспечивают достаточно высокую эффективность [16].

Использование рисовой соломы, содержание  $\text{SiO}_2$  в которой колеблется от 4 до 20% в качестве кремниевого удобрения сейчас используют в Китае, Индонезии, Филиппинах [80]. По своим физико-химическим свойствам рисовая солома является одним из наиболее эффективных кремниевых удобрений []. Кроме увеличения количества доступного растениям кремния и улучшения физических свойств тяжелых почв [18], было показано, что рисовая солома может снижать негативное влияние солей в солонцах и увеличивать микробиологическую активность почв [19].

Кроме рисовой соломы, в качестве кремниевого удобрения можно использовать солому других злаков, которая также обогащена кремнием [20]. К таким злакам относятся ячмень, рожь, пшеница [21].

Наиболее известными примерами кремниевых удобрений, добываемых как минеральное сырье, являются диатомиты и цеолиты [23-24]. Эти соединения имеют относительно хорошую растворимость и используются как в промышленности, так и в сельском хозяйстве [23-24].

В качестве кремниевых удобрений используют шлаки черной, цветной и алюминиевой металлургии, а также шлаки фосфорной промышленности. Большая их часть не содержит поллютантов и канцерогенов. Обычно в их состав входят оксиды кремния, алюминия, кальция и другие экологически безопасные соединения. Высокое содержание диоксида кремния и большая дисперсность некоторых отходов дают возможность использовать их в качестве кремниевых удобрений. [25-26].

Чаще всего в качестве кремнийсодержащих мелиорантов применяют шлаки черной металлургии, поскольку проблема их утилизации стоит наиболее остро. При производстве 1-ой тонны чугуна получают 0,9 т шлака. Ежегодно только в России черная металлургия дает 71 млн. тонн шлаков. Из них 23 млн. тонн, то есть 32%, могут быть использованы в качестве экологически безопасных кремниевых удобрений [25].

Отход алюминиевой промышленности - бентонитовый шлам - также может быть использован в качестве кремниевого удобрения. Проведенные исследования показали высокую эффективность шлаков заводов цветных металлов. В практике сельского хозяйства шлаки активно применяют в России, США, Японии, Китае [25]. Это объясняется не только высокой эффективностью данных отходов в качестве кремниевых удобрений, но и возможностью их использования в качестве источника фосфора [26].

Авторами [27] 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Содержание компонентов составляет (масс.%):

- фосфорное сырье – 60-72
- отходы – 8-15
- вермикулит – 7-16
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 8-12/

Авторами [34] 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  $\text{SiO}_2$  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.

Пановой Г.Г. с соавтором [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 серноокисное 2,0-2,5 мг/л;
- борная кислота 0,50-0,55 мг/л;
- марганец серноокислый 0,30-0,40 мг/л;
- медь серноокислая 0,30-0,35 мг/л;
- кобальт хлористый 0,30-0,35 мг/л;
- цинк серноокислый 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 рН данного раствора становится равным 2,5-3. Для приготовления маточного раствора, содержащего кремний, метасиликат калия или натрия растворяют в водопроводной воде до уровня содержания  $\text{SiO}_2$  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 рН рабочего раствора становится равным 5,5-6,0.

Семеновым К. Н. с соавторами [29] предложен способ получения комплексного микроудобрения, который 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  $n_1+n_2=12\div 34$ , при этом рН рабочего раствора равен 5,5-6,0. Изобретение позволяет создать комплексное водорастворимое микроудобрение с ростостимулирующими, фитопротекторными и адаптогенными свойствами.

### **1.3. Механохимическая активация твердых материалов как инновационный способ получения новых удобрений**

Механохимическая активация твердых материалов относится к области науки и технологии, связанной с проведением твердофазных реакций в измельчительных аппаратах, и содержит в себе огромный инновационный потенциал, поскольку обеспечивает сравнительную простоту процесса и возможность проводить реакции при отсутствии агрессивных жидких реагентов – минеральных кислот, щелочей, что в свою очередь важно с экологической точки зрения [35-36].

Как в промышленности, так и в лаборатории для механической обработки твердых веществ, приводящей к химическим последствиям, используются различные измельчительные аппараты – мельницы [30], в которых возможны следующие деформации твердых веществ: раздавливание, раскалывание, разламывание, резание, истирание, разрушение ударом. Механическая обработка твердого тела обычно приводит не только к изменению его формы, но и к накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность [35-36].

Механохимическая активация может быть использована при получении минеральных удобрений бескислотными способами. Хорошо известно, что большинство природных фосфатных руд, представляющих различные формы трикальцийфосфата, характеризуются низкой скоростью растворения в



гуминовых кислотах, содержащихся в почве. Поэтому, перед тем как использовать руду в качестве удобрения, ее подвергают предварительному измельчению, а полученный продукт известен как фосфоритная мука [37-39, 41-42].

Российскими учеными вместе с немецкими учеными было показано [37-38], что, проводя механическую обработку фосфорной руды в специальном аппарате, называемом механическим активатором, можно сразу получить фосфорное удобрение без кислотной обработки. Судя по количеству подвижного фосфора, определяемого по лимонной (растворимость в лимонной кислоте) и цитратной (растворимость в цитрате аммония) пробе, это удобрение приближается по качеству к традиционным фосфорным удобрениям, например к суперфосфату.

Простота осуществления является основным преимуществом механохимической технологии. Проводятся только две операции: дробление больших кусков и механическая активация. Для получения удобрения не используется серная кислота. В отличие от традиционных методов получения фосфорных удобрений новый метод является экологически чистым. Выбросы в атмосферу и сбросы сточных вод отсутствуют [35]. К тому же механохимический способ получения фосфорных удобрений может быть организован на небольших месторождениях, где невыгодна организация сернокислотного или термического производства удобрений.

#### **1.4. Анализ литературного обзора**

Из анализа научно-технической литературы и обзоров интернета следует, что в последние десятилетия произошел значительный рост публикаций, посвященный созданию кремнийсодержащих удобрений, и исследованию роли кремния на рост и развитие сельскохозяйственных культур. Многочисленные исследования 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, что свидетельствует об актуальности проблемы получения фосфорных удобрений, содержащих усвояемый кремний.

Также в научно-технической литературе отмечается перспективность использования механохимической активации твердых материалов для организации бескислотных способов получения новых видов удобрений.

Однако, сведения о производстве кремнефосфорных удобрений на основе природных фосфатов и отходов обогащения рудного сырья Казахстана механохимическим способом в литературе отсутствуют. На

основании проведенного обзора научно-технической литературы и ресурсов интернета были поставлены цели и задачи данной дипломной работы.

## 2 Методики и методы проведения исследований

### 2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

Объектом исследования являются хвосты основной флотации золото-сульфидной руды м.Бакырчик, представляющие собой материал желтоватого цвета с земляным оттенком (рисунок 3).



Рисунок 2. Отходы обогащения золото-сульфидной руды м.Бакырчик

Фазовый состав хвостов обогащения изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с  $Cu_{K\alpha}$  – излучением,  $\beta$ -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 исходных отходов обогащения и синтезированных 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 Методика проведения экспериментов

### 2.2.1 Синтез удобрительных материалов

Синтез кремнефосфатных материалов на основе отходов обогащения золото-сульфидной руды проводили механохимической активацией [33] смесей природных фосфоритов месторождения Каратау с отходами обогащения рудного сырья в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S» (рисунок 4) в течение 5 минут при соотношении компонентов при сухом методе 1:1.



Рисунок 4. Шаровая планетарная мельница типа «Агитатор 2S»

## **2.2.2 Определение водной растворимости синтезированных кремнефосфатов**

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  $P_2O_5$  [34].

## **2.2.3 Определение цитратнорастворимой формы $P_2O_5$**

Цитратнорастворимую форму  $P_2O_5$  определяли по стандартной методике [35]. 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 распадаения фильтра на волокна и погрузили в водяной термостат с температурой 60<sup>0</sup>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.

## **2.2.4 Определение лимоннорастворимой формы $P_2O_5$**

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 см<sup>3</sup>. Пробу залили 200 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> залили 25 мл раствора Г и 20 мл воды. Содержание лимоннорастворимой формы пентаоксида фосфора в растворе определяли фотоколориметрическим методом [36].

### 3. Результаты работы и их обсуждение

#### 3.1. Исследование вещественного и фазового состава хвостов основной флотации руды м. Бакырчик

Вещественный состав хвостов основной флотации золото-сульфидной руды м.Бакырчик был изучен методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором в лаборатории физметодов исследований Института геологических наук им.К.И.Сатпаева. Результаты показаны на рисунке 5 и в таблице 1.

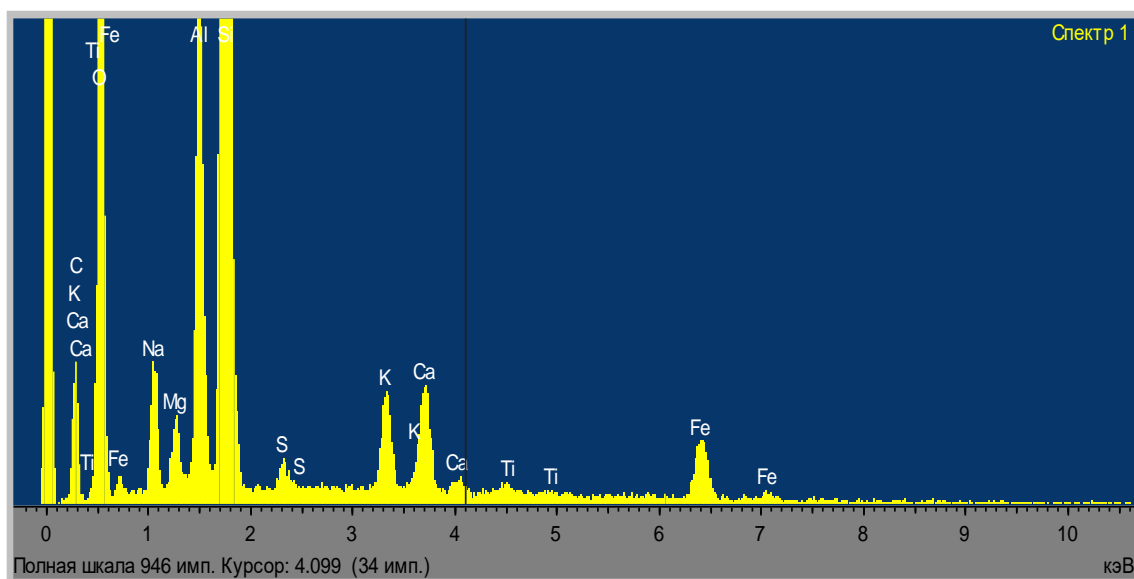


Рисунок 5. Спектрограмма хвостов обогащения золотосульфидной руды месторождения Бакырчик

Таблица 1 – Вещественный состав исходных проб хвостов обогащения золотосульфидной руды м. Бакырчик (масс.%)

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Итог
Спектр 1	53,89	3,79	1,25	7,02	26,63	0,50	1,88	2,17	0,14	2,73	100,00
Спектр 2	54,12	3,40	1,43	6,01	25,91	0,25	1,61	3,24	0,36	3,66	100,00
Спектр 3	53,58	3,22	1,79	6,49	26,09	0,34	1,63	3,69	0,24	2,92	100,00
Среднее	53,87	3,47	1,49	6,51	26,21	0,36	1,71	3,03	0,25	3,10	100,00
Станд. отклонение		0,27	0,29	0,28	0,51	0,37	0,13	0,15	0,78	0,11	0,49
Макс.	54,12	3,79	1,79	7,02	26,63	0,50	1,88	3,69	0,36	3,66	
Мин.	53,58	3,22	1,25	6,01	25,91	0,25	1,61	2,17	0,14	2,73	

Кроме вещественного анализа, был также изучен фазовый состав исходных проб хвостов обогащения с использованием рентгенофазового анализа (рисунок 6, таблица 2).

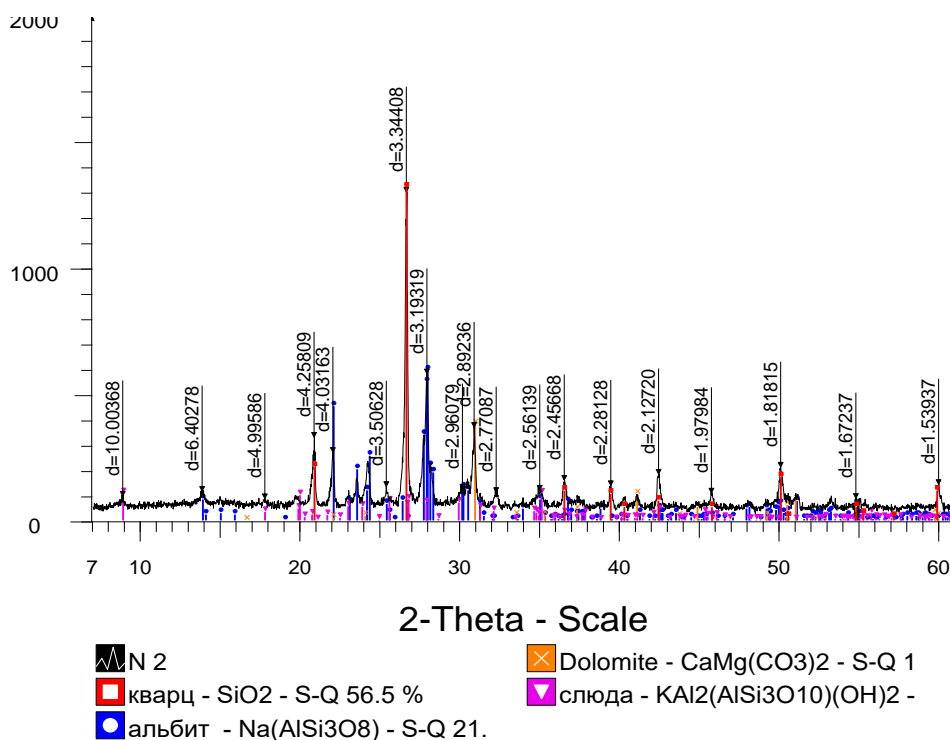


Рисунок 6. Дифрактограмма хвостов обогащения золотосульфидной руды месторождения Бақырчик

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа хвостов обогащения золотосульфидной руды месторождения Бақырчик

Минерал	Содержание, масс.%
Кварц, SiO <sub>2</sub>	56,8
Альбит, Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	29,5
Доломит, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,9
Слюда, KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	2,8

Из результатов следует, что основной фазой исследуемых проб хвостов обогащения является кварц, SiO<sub>2</sub>, - 56,8 масс.%. Отходы также содержат алюмосиликат альбит Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) в количестве 29,5 масс.%. Содержание карбонатов в виде доломита CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> составляет 10,9 масс.%. Мышьяк в пробах по данным вещественного и фазового анализа отсутствует, хотя из результатов вещественного анализа следует, что в хвостах содержится небольшое количество сульфидов – 0,36±0,37 масс.%.

### **3.2. Синтез кремнефосфатных материалов механохимической активацией смеси природных фосфатов и хвостов обогащения золотосульфидной руды**

На основе фосфоритов Каратау и изученных проб хвостов обогащения золотосульфидной руды были синтезированы кремнефосфатные материалы путем ультратонкого измельчения или механохимической активацией (МХА) в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S» в течении 5 минут с угловой скоростью 2000 об/мин (рисунок 7). Синтез проводили сухим методом при соотношении фосфорит:отходы = 1:1 (рисунок 8). Состав полученных продуктов представлен в таблице 2.



Рисунок 7. Синтез кремнефосфатных материалов на шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S»

### **3.3 Исследование возможности использования синтезированных материалов в качестве кремнефосфатных удобрений**

Синтезированные кремнефосфатные материалы были изучены в качестве возможных кремнефосфатных удобрений, для чего была проведена оценка их удобрительных свойств по содержанию в них пентаоксида фосфора  $P_2O_5$  в формах, усвояемых растениями (т.е. по сумме водо- и цитратнорастворимой), которые определяли по стандартным методикам [37]. Экстрагирование усвояемых соединений кремния проводили дистиллированной водой при



соотношении Т:Ж = 1:100 в течении 30 минут при встряхивании на шейкере (рисунок 9).

Таблица 2 – Состав продуктов механохимической активации сухим способом смеси фосфоритов Каратау с отходами обогащения золотосульфидной руды м. Бакырчик

Состав кремнефосфатных продуктов (массовые отношения)	Содержание компонентов, масс.%										
	F	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	FeO	TiO <sub>2</sub>
Исх.фосфорит Каратау	3,11	3,82	2,53	25,59	24,06	0,90	0,97	36,82	0,39	1,82	0,00
Фосфорит:отходы золотосульфидной руды = 1:1	1,99	3,17	7,66	45,17	17,31	0,78	3,05	17,38	0,00	2,64	0,84



Рисунок 8. Подготовка исходной смеси к синтезу

Монокремниевую кислоту и ортосиликаты в водном растворе определяли спектофотометрическим методом по образованию с молибдатом аммония желтого комплекса гетерополикремнемолибденовой кислоты [38].

Контрольным удобрением служила фосфоритная мука. Также в качестве контрольного образца исследовали механоактивированный в тех же условиях фосфорит Каратау без каких-либо добавок. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание усвояемых форм фосфора и кремния в синтезированных кремнефосфатных материалах. N = 2000 об/мин

Состав удобрения	Содержание усвояемых форм P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , отн. %			Усвоя- емый крем-ний, мг/л
	водо- раство- римая	цитратно- раство- римая	лимон- но- раство- римая	
Исходный фосфорит Каратау (фосмука - контроль)	0,0	8,6	58,5	0,0
Механоактивированный (МХА) фосфорит Каратау	1,2	20,5	65,8	2,5
Продукт МХА фосфорит:отходы = 1:1	1,4	51,7	100,0	4,5

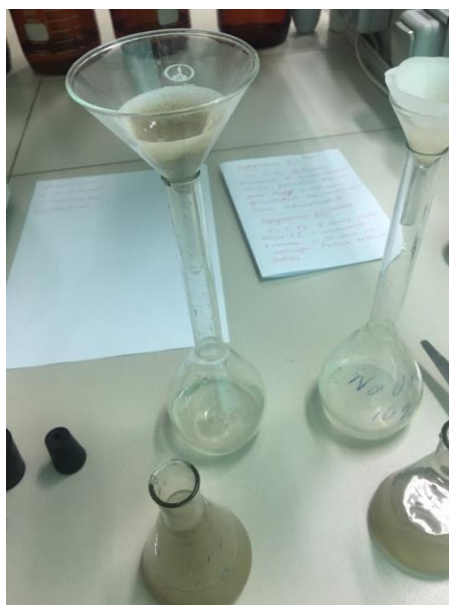


Рисунок 10. Исследование растворимости синтезированных продуктов с использованием Шейкера

Из результатов следует, что товарная фосфоритная мука представляет собой лимоннорастворимое фосфорное удобрение, содержащее также 8,6 отн.% цитратнорастворимой формы  $P_2O_5$ . Водорастворимая форма  $P_2O_5$ , а также усвояемый кремний (монокремниевая кислота) в фосмуке отсутствуют (таблица 3). Из результатов также следует, что механохимическая активация природного фосфорита Каратау приводит к появлению в продукте как водорастворимой формы  $P_2O_5$  – 1,2 отн.%, так и усвояемого кремния в количестве 2,5 мг/л.

Кремнефосфатный продукт на основе отходов обогащения золотосульфидной руды м.Бакырчик является полностью лимоннорастворимым с содержанием усвояемых форм  $P_2O_5$  равным 53,1 отн.% ( $P_2O_5^{\text{водо-}}$  +  $P_2O_5^{\text{цитр-}}$ ). Содержание усвояемого кремния составляет 4,5 мг/л, что в 1,8 раз превышает это содержание в механоактивированном фосфорите.

Нами также была исследована зависимость удобрительных свойств продуктов МХА от времени измельчения (таблица 4).

Из результатов следует, что оптимальным временем измельчения сухой смеси фосфорита Каратау с отходами обогащения золотосульфидной руды при соотношении компонентов 1:1 является 10 минут. При этом содержание усвояемых форм  $\sum P_2O_5^{\text{водо-}} + P_2O_5^{\text{цитр-}}$  составило 60,2 отн.%. Однако в отличие от пятиминутного измельчения содержание водорастворимой и

цитратнорастворимой форм  $P_2O_5$  примерно одинаково и составляет 29,0 и 31,2 отн.% соответственно. Тогда как при пятиминутном измельчении в основном образуется цитратнорастворимая форма  $P_2O_5$  (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость удобрительных свойств продуктов МХА от времени измельчения.  $N = 2000$  об/мин, соотношение фосфорит:отходы = 1:1

Время измельчения, мин	Содержание в продукте $P_2O_5$ , отн.%			Усвояемый кремний, мг/л
	водораст- воримая	цитратно- растворимая	лимонно- растворимая	
5	1,4	51,7	100,0	4,5
10	29,0	31,2	100,0	19,2
15	21,4	27,6	100,0	4,0
20	20,0	24,0	100,0	3,8

Также при 10-минутном измельчении наблюдается наиболее высокое содержание усвояемого кремния в продукте - 19,2 мг/л. Увеличение времени измельчения до 15 и до 20 минут приводит к снижению содержания усвояемых форм как фосфора, так и кремния (таблица 4).

Из результатов также следует, что независимо от времени измельчения все продукты имеют 100 %-ную растворимость в лимонной кислоте.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения новых кремнефосфатных удобрений бескислотным методом ультратонкого измельчения или механохимической активации сухих смесей казахстанских фосфоритов и отходы обогащения золотосульфидных руд. При этом содержание усвояемых форм как фосфора, так и кремния в полученных продуктах выше, чем в известном удобрении – фосфоритной муке.

Несомненным преимуществом синтезированного продукта, кроме высокого содержания усвояемых питательных элементов фосфора и кремния, является возможность их получения без использования кислотных реагентов, а также утилизация отходов обогатительной фабрики.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов можно сделать следующие краткие выводы:

1. Изучен вещественный и фазовый состав хвостов флотационного обогащения золотосульфидной руды месторождения Бақырчик и показано, что их основной фазой является кварц,  $\text{SiO}_2$ , в количестве 56,8 масс.%. Отходы также содержат алюмосиликат альбит  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  в количестве 29,5 масс.%, карбонаты в виде доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  в количестве 10,9 масс.% и небольшое количество сульфидов –  $0,36 \pm 0,37$  масс.%. Мышьяк в пробах по данным вещественного и фазового анализа отсутствует.

2. На основе изученных проб хвостов обогащения золотосульфидной руды и фосфоритов Каратау были синтезированы кремнефосфатные материалы при соотношении фосфорит:отходы = 1:1 путем ультратонкого сухого измельчения или механохимической активацией (МХА) в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S».

3. Исследована зависимость удобриельных свойств продуктов МХА от времени измельчения и показано, что оптимальным временем измельчения сухой смеси фосфорита Каратау с отходами обогащения золотосульфидной руды при соотношении компонентов 1:1 является 10 минут. При этом содержание усвояемых форм фосфора  $\sum \text{P}_2\text{O}_5^{\text{водо-}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{цитр-}}$  составило 60,2 отн.%, а усвояемого кремния – 19,2 мг/л. Увеличение времени измельчения до 15 и до 20 минут приводит к снижению содержания усвояемых форм как фосфора, так и кремния.

4. Также показано, что содержание водорастворимой формы  $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{водо-}}$  в продуктах МХА смесей фосфорита с хвостами обогащения золотосульфидной руды на порядок выше, чем в товарной фосфоритной муке и механоактивированного фосфорита Каратау без добавок, что позволяет рекомендовать синтезированные продукты в качестве эффективных кремнефосфатных удобрений.

**Оценка полноты решений поставленных задач.** Все поставленные в дипломной работе задачи выполнены полностью, так как и изучен вещественный и фазовый состав хвостов флотационного обогащения золотосульфидной руды месторождения Бақырчик, на их основе механохимической активацией без применения кислотного реагента синтезированы кремнефосфатные материалы и изучены их свойства.

**Оценка достоверности полученных результатов.** Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с применением современных физических и физико-химических методов исследований.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Список книг и монографий:

2. Буктуков Н.С. Запасы месторождений золота как функция бортового содержания в руде/Сб. материалов международной научно-практич. конференции «Устойчивое научно-технологическое развитие: тренды и технологии», Алматы, 2016. – С.80-85.

3. Беспаяев Х.А., Глоба В.А., Абишев В.М., Гуляева Н.Я. Месторождения золота Казахстана/Справочник под редакцией А.А. Абдуллина, Х.А. Беспаяева, Э.С. Воцалевского, С.Ж. Даукеева, Л.А. Мирошниченко. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1997. - 232 с.

11/ Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. - Л.: Наука, 1974. 324 с.

19. Патент РФ № 2509755. Способ получения гранулированного медленнодействующего удобрения. Пынкова Т.И., Таран Ю.А., Таран А.Л., Таран А. В. Заявлено 23.07.2012. Опубликовано 20.03.2014.

20. Патент РФ № 2281274. Способ получения гранулированного известково-аммиачного удобрения. Казак В.Г., Бризицкая Н. М., Гришаев И. Г., Долгов В.В., Малявин А. С., Бирюкова В. А. Заявлено 31.03.2005. Опубликовано 10.08.2006.

22. Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами - Л.: Химия, 1989. - 272 с.

25. Матыченков В.В., Абишева З.С., Бектурганов Н.С., Бочарникова Е.А. Кремниевые удобрения на основе отходов металлургических и химических промышленных предприятий//Доклады национальной академии наук республики Казахстан. - 2006. - № 2. - С. 27-31.

26. Исенова Л.О., Капралова В.И., Кубекова Ш.Н. Получение кремнийсодержащих удобрительных материалов на основе отходов обогатительных фабрик Казахстана/ Сборник научных статей по итогам Международной научно-практической конференции, 27-28 января 2017 года, г. Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во «КультИнформПресс», 2017. – С.89-92.

27. Патент РФ № 2511296. Способ получения композитных органоминеральных удобрений для внесения в почву и готовых почвенных субстратов. Конов М. А., Хамизов Р. Х. Заявлено 11.07.2012. Опубликовано 10.04.2014.

28. Патент РФ № 2529163. Способ определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений. Кистанова Н. С., Кудряшова О. С., Мазунин С. А., Михайлова Л.А., Поляков А.Ю., Толстова Г. В., Шкурко Н.В. Заявлено 05.02.2013. Опубликовано 27.09.2014.

29. Патент РФ № 2505512. Способ получения гумуссодержащего компонента органоминеральных удобрений и почвенных субстратов. Конов М. А., Хамизов Р.Х. Заявлено 11.07.2012. Опубликовано 27.01.2014.

30 Патент РФ № 2512165. Минерально-органическое комплексное гранулированное удобрение и способ его изготовления. Сержантов В.Г. Заявлено 13.11.2012. Опубликовано 10.04.2014.

31 Патент РФ № 2497785. Способ получения удобрений пролонгированного действия. Реутов Ю.И. Заявлено 30.06.2011. Опубликовано 10.11.2013.

32 Патент РФ № 1101439. Способ получения органоминерального удобрения. Крупский Н.К., Головачев Е.А., Бацула А.А. Заявлено 02.08.1982. Опубликовано 07.07.1984, бюл. № 25.

33. Патент РФ № 1618745. Способ получения удобрений сельскохозяйственных культур. Хвесик М.А., Юсупов К.А., Зохнюк В.М., Яцюта Л.Г. и др. Заявлено 23.06.1988. Опубликовано 07.01.1991, бюл. № 1.

34. Патент РФ № 2263093. Способ получения удобрения на основе фосфата аммония с контролируемым высвобождением питательных веществ. Ляо Ц., Мао Сяюнь, Бо Сун, Гуан Пин-Сяо.

35. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Наука, СО, -Новосибирск: 1979. 253 с.

36. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. - М.: Химия, 1978. 360 с.

37. Кочетков С.П., Хрящев СВ., Лембриков В.М. Механохимические аспекты в производстве удобрений. // Тез. докл. 11-ой Всесоюзной конф, по ТНВ. -Новочеркасск: 1978. ч. I.е. 17-18.50. Шрадер Р, Новые представления в области механохимии. // в кн. Механо-эмиссия и механохимия твердых тел. - Фрунзе: Илим, 1974. с, 57 - 65.

38. Чайкина М.В., Колосов А.С., Болдырев В.В. и др. Вопросы механохимии природных и синтетических апатитов. //Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. - 1979. №7. вып. 3. с. 14-17.

39. Нисанбаева Г.М., Капралова В.И., Алыбаев Ж.А., Кубекова Ш.Н. Механохимическая активация фосфоритов Каратау в присутствии отходов птицеводства // II Всероссийская научная конференция с международным участием «В мире научных открытий», №4 (10), Ч.7, Красноярск, 2010. С. 115-116.

41. Нисанбаева Г.М., Капралова В.И., Алыбаев Ж.А., Кубекова Ш.Н. Кинетика процесса растворения органоминеральных удобрений на основе фосфоритов Каратау и отходов птицеводства Казахстана // Сборник материалов I Международной научно-практической конференции «Наука и современность-2010», Ч.3, Новосибирск, 2010. С. 61-64.

42. Нисанбаева Г.М., Капралова В.И., Жакитова Г.У., Кубекова Ш.Н., Алыбаев Ж.А. Безотходная технология получения новых органоминеральных удобрений на основе фосфатного сырья Казахстана и отходов птицеводства // VII Международная научно-техническая конференция «Наука, образование, производство в решении экологических проблем», Т.2, Уфа, 2010. С. 128-132.

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



Список периодических изданий:

1. 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.

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

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

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

15 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.

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

17 Потатуева Ю.А. О биологической роли кремния (обзор) // Агрохимия. - 1968.- № 9. - С. 128-139.

18 Ермолаев А.А. Кремний в сельском хозяйстве/ Журн. Химия в с/х. 1987, №6. – С. 45-47.

23. Gurin A.G. Optimization of a mineral food when growing saplings of garden and decorative crops / A.G. Gurin, I.I.Sychev// Vestnik OrelGAU. - 2012. - №4(37).- p.73-75.

24. Kondakov A.K. Fertilizers of fruit-trees, berry-pickers, nursery-gardens and flower cultures / A.K. Kondakov. - Michurinsk: JSC BIS, 2007. - 328 pp.

23. Куликова А.Х., Яшин Е.А., Данилова Е.В., Юдина И.А., Доронина О.С., Никифорова С.А. Влияние диатомита и минеральных удобрений на урожайность и качество корнеплодов сахарной свеклы//Агрохимия. - 2007. - №6. - С. 27-31.

24. Куликова А.Х., Никифоров Е.А., Елагин В.Л., Яшин Е.Л. Диатомит как силикатное удобрение //Агрохимия. - 2004.-№2. - С 52-58.

39. Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Аввакумов Е.Т. Механохимический синтез силикатов кальция на основе гидратированных форм оксидов. //Сиб. хим. журн. - 1992. вып. 2. С. 135-143.

40. Нисанбаева Г.М., Капралова В.И., Кубекова Ш.Н., Жакитова Г.У. Исследование взаимодействия компонентов в процессе получения органофосфатных удобрений механохимическим способом // Вестник КазНТУ, №6 (82), Алматы, 2010. С. 244-249.

Список ссылок в интернете:

4. Информация о месторождении Бақырчик//

- <https://www.voxpopuli.kz/business/proekt-kyzyl-zolotaya-zhila-13547.html>. Дата посещения: 5.04.19
5. Инвестиция ОАО «Полиметалл» в месторождения Бакырчик//  
[https://www.inform.kz/ru/oao-polimetall-investiruet-500-mln-dollarov-v-razvitie-mestorozhdeniya-bakyrchik-i-bol-shevik-v-vko\\_a2760888](https://www.inform.kz/ru/oao-polimetall-investiruet-500-mln-dollarov-v-razvitie-mestorozhdeniya-bakyrchik-i-bol-shevik-v-vko_a2760888). Дата посещения: 5.04.19
6. Отходы основной флотации//  
<http://metalmininginfo.kz/archives/5794>. Дата посещения: 5.04.19
7. Уникальность месторождения//  
<https://www.polymetalinternational.com/ru/assets/where-we-operate/kyzyl/>. Дата посещения: 5.04.19
8. Упорность руды//  
<https://agmpportal.kz/pochemu-polymetal-vzyalsya-za-samoe-upornoe-mestorozhdenie-rk/>. Дата посещения: 5.04.19
9. История добычи открытым и подземным способом на месторождении Бакырчик//  
<https://www.polymetalinternational.com/ru/assets/where-we-operate/kyzyl/#History>. Дата посещения: 5.04.19
10. Технологическая блок-схема//  
<https://www.polymetalinternational.com/ru/assets/where-we-operate/kyzyl/#Operations>. Дата посещения: 5.04.19

### Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Амамбаев Ч.С.

**Название:** ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК

**Координатор:** Виктория Капралова

**Коэффициент подобия 1:**30,5

**Коэффициент подобия 2:**13,3

**Тревога:**4

**После анализа Отчета подобия констатирую следующее:**

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержится преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Работа выполнена самостоятельно, зачислен-  
ная. Увеличена добросовестности, и качество  
допускается.

26.05.2019

Колд

Дата

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Амамбаев Ч.С.

Название: ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1:30,5

Коэффициент подобия 2:13,3

Тревога:4

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

..... Коэффициент подобия  $K_p = 30,5 \pm 50\%$  кафедр .....  
..... Цвета подобия  $K_c = 13,3 \pm 20\%$  фамилия .....  
..... Фамилия *не совпадает* и *структура* .....  
..... работа *допускается* и *защита* .....

..... 6.05.2019 .....

Дата

.....  .....

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

