



НАО "КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА"

Джадманова Д.М.

«ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ  
ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПУСТЫННОЕ»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

пообразовательной 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 УДОБРЕНИЙ НА  
ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
ПУСТЫННОЕ»

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

Выполнил выпускник:  Джадманова Д.М.

Научный руководитель:  д.т.н., проф., ассоц. проф. Капралова В.И.

Нормоконтролер:  тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

## РЕФЕРАТ

Көлемі 36 бет дипломдық жұмыс, ол 9 суреттерді, 3 кесте, 47 әдебиет көздерін қамтиды.

Түйінді сөздер: Қалдықтарды байыту, силикофосфатты тыңайтқыштар, қышқыл-термиялық әдіс.

*Жұмыстың мақсаты-* Пустынное кен орнынан гравитациялық байытылған алтын құрамдас рудалардың қалдықтарының материалдық-фазалық құрамы зерттеу, олардың негізінде силикофосфат материалдарын алу мүмкіндігін және негізгі қасиеттерін зерттеу.

*Міндеттері:* Пустынное кен орнынан гравитациялық байытылған алтын құрамдас рудалардың қалдықтарының материалдық-фазалық құрамы зерттеу, қалдықтар негізінде силико-фосфат өнімдері қышқыл-термиялық әдіспен синтездеу, синтезделген материалдардың судағы ерігіштік қасиетін зерттеу, ерітіндідегі фосфор пентоксидінің сіңімділік нысанының құрамын зерттеу.

*Әдістері:* спектрофотометрия.

*Нәтижелері:* Пустынное кен орнынан гравитациялық байытылған алтын құрамдас рудалардың қалдықтарының материалдық-фазалық құрамы зерттелді және синтездің температурасы 200, 400 және 600 болды. 200°C кезінде алынған өнімді тыңайтқыш ретінде пайдаланылуы мүмкін екендігі көрсетілген. Оның құрамында 66,26%  $P_2O_5$  сіңімділік нысаны және 93,47% лимонерігіш  $P_2O_5$  бар. Потенциалды кремнийдің нысаны рудадағы гравитациялық байыту қалдықтарының бастапқы сынамасы суда ерітілгеннен гөрі 5,5 есе жоғары.

## РЕФЕРАТ

36 стр., 9 рисунков, 3 таблицы, 47 использованных источников.

Ключевые слова: отходы обогащения, золотосодержащая руда, кремнефосфатные удобрения, кислотно-термический метод.

*Цель работы* - изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное, исследование возможности получения на их основе силикофосфатных материалов и изучение их основных свойств.

*Задачи:* изучить вещественный и фазовый состав отходов обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное; синтезировать на основе этих отходов новые фосфатные материалы; исследовать такие свойства синтезированных материалов как общая водная растворимость, содержание усвояемых форм пентаоксида фосфора в растворе.

*Методы:* спектрофотометрия.

*Результаты:* Изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное и на их основе синтезированы кислотно-термическим методом кремнефосфатные продукты при температурах 200; 400 и 600°C. Показано, что продукт, полученный при 200°C можно использовать в качестве удобрения. Он содержит 66,26 отн.% усвояемой формы  $P_2O_5$  (и 93,47 отн.% лимоннорастворимого  $P_2O_5$ ). Содержание потенциально активной формы кремния в 5.5 раз превышает это содержание в исходных отходах.

## ABSTRACT

The volume of the thesis project is 36 pages, it contains 9 figures, 3 tables, 47 sources of literature.

**Keywords:** Enrichment waste, silicophosphatic fertilizers, acid and thermal method.

*The purpose of the work:* studying the material and phase structure of waste of gravitational enrichment of gold-bearing ore of the field Desert, research the possibility of obtaining on the basis of silicophosphate materials and the study of their basic properties.

*Objectives of the work:* study the material and phase structure of waste of gravitational enrichment of gold-bearing ore of the field Desert, synthesize new phosphate materials based on this waste, research such properties of synthesized materials as total water solubility, the content of digestible forms of phosphorus pentoxide in solution.

*Used methods:* spectrophotometry.

*Results:* The material and phase structure of waste of gravitational enrichment of gold-bearing ore of the field Desert was studied and on the basis of them, silica-phosphate products were synthesized by the acid-thermal method at temperatures of 200; 400 and 600°C. It is shown that the product obtained at 200 °C can be used as a fertilizer. It contains 66.26 rel. % of the assimilable phosphorus (and 93.47 rel.% of lemon-soluble  $P_2O_5$ ). The maintenance of potentially active form of silicon is 5.5 times higher, than at dissolution in water of initial test of waste.

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>Стр.</b>
Введение	6-7
1. Литературный обзор	8
1.1. Необходимость применения удобрений для повышения урожайности сельского хозяйства	8-9
1.2. О состоянии рынка минеральных удобрений в Казахстане	9-12
1.3. Важность применения фосфорных удобрений и его виды	12-14
1.4. Использование соединений кремния в удобрениях	14-16
1.5. Получение кремнефосфатных удобрений	16-19
1.6. Выводы из литературного обзора	19-20
2. Методы исследования	21-22
2.1. Характеристика исходных материалов и методы анализа	
2.2. Методика проведения экспериментов	
3. Основные результаты работы	23-30
3.1. Исследование вещественного и фазового состава отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное	
3.2. Синтез силикофосфатных удобрительных материалов на основе отходов обогащения	
3.3. Исследование удобрительных свойств синтезированных силикофосфатных продуктов	
Заключение	31
Список использованной литературы	32-34

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность темы исследований.* Казахстан является одним из мировых лидеров по запасам минерального сырья. Имея мощную минерально-сырьевую базу, Казахстан обладает в мировых запасах 18 процентами урана, 9 процентами свинца, 8 процентами цинка, 10 процентами хрома, а серебро, медь, марганец имеют по 5 процентов. Казахстан является одним из крупных поставщиков энергетического сырья, цветных и черных металлов[1-2].

Но из-за особенностей технологических процессов, образуются промышленных отходы. Каждый год во всем мире, миллиарды тонн твердых, пастообразных, жидких, газообразных отходов поступает в биосферу, нанося тем самым непоправимый ущерб живой, и неживой природе. На территории Казахстана накопилось около 43 миллиардов тонн отходов производства и потребления, из которых лишь 5 процентов идет на переработку[27].

Переработкой отходов производства, в том числе токсичных, в Казахстане практически не занимаются. Отходов накапливают на специальных полигонах, в накопителях и в хвостохранилищах, постоянно увеличивая объем. Так, например, утилизация и использование золошлаковых отходов электростанций в Казахстане не превышает 1%, тогда как в Европе этот показатель в среднем составляет 60%[28].

Но в последнее время в ряде областей Республики Казахстан есть подвижки в утилизации и использования промышленных отходов. Среди регионов, хороший пример показывает Карагандинская область, где показатель использования промышленных отходов составляет 35,2 %. В том числе в месторождение «Пустынное» расположенный в Карагандинской области [28].

Месторождение Пустынное расположено в Такурдукском районе Жезказганской области в 100 км к востоку от города Балхаш. Открыто в 1960-х годах при проведении геолого-поисковых работ. Месторождение относится к мелким при среднем содержании золота 3,4 г/т. Основной способ извлечения металла – гравитационное обогащение.

В связи с изложенным, *целью данной дипломной работы* является изучение вещественного и фазового состава отходов обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное и исследование возможности получения на их основе силикофосфатных материалов и исследование их основных свойств.

*Объектом исследования* являются отходы обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить вещественный и фазовый состав отходов обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное;
- синтезировать на основе этих отходов новые фосфатные материалы;

- исследовать такие свойства синтезированных материалов как общая водная растворимость, содержание усвояемых форм пентаоксида фосфора в растворе;

*Научная новизна полученных результатов* исследований по теме дипломной работы состоит в том, что впервые на основе изученных отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды м. Пустынное кислотно-термическим методом синтезированы новые фосфатные материалы и показана возможность их применения в качестве кремнесодержащих удобрений.

*Практическая значимость* заключается в создании новых типов фосфорных удобрений на основе отходов обогащения рудного сырья, что расширяет их ассортимент, а также снижает экологическую нагрузку в регионах расположения обогатительных фабрик.

Данная дипломная работа была представлена на международной научной конференции «Сатпаевские чтения».

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Необходимость применения удобрений для повышения урожайности сельского хозяйства.

В условиях неуклонного роста мирового населения важную роль играет обеспечение продовольствием, одеждой во всем мире. Из-за этого сельскохозяйственная отрасль является одной из ключевых отраслей экономики и от ее состояния зависит благополучие человечества. В обеспечении населения продовольствием и сырьем промышленности, главные роли играют почва и растения, и от их состояния зависит урожайность сельскохозяйственных культур. Рост 1 см почвы занимает 200-300 лет, а разрушение всего лишь несколько лет, а точнее 3-4 года. Из-за этого очень важно беречь почву, а также повышать ее плодородие [29-30].

По имеющимся оценкам, 95% того, что мы едим, прямо или косвенно производится на наших почвах. Здоровые почвы - это фундамент продовольственной системы. Наши почвы являются основой для сельского хозяйства и средой, где произрастают практически все растения, которые используются для производства пищевых продуктов. Здоровые почвы производят и здоровые сельскохозяйственные культуры, которые, в свою очередь, являются пищей для людей и животных. Помимо этого, с качеством почвы непосредственно связаны качество и количество продовольствия [31].

Растениям, используемым в производстве пищевых продуктов, почвы обеспечивают необходимые им для роста и развития питательные вещества, воду и кислород, а также возможность укоренения. Кроме того, почвы выполняют роль буфера, защищая чувствительные корни растений от резких колебаний температуры. Наличие продовольствия зависит от почв: полноценная и высококачественная пища и корма для животных могут быть произведены только в том случае, если наши почвы живые и здоровые. За последние 50 лет достижения в области агротехники и повышение спроса, обусловленное ростом населения Земли, привели к тому, что наши почвы стали испытывать все возрастающее давление. Во многих странах интенсивное растениеводство привело к истощению почв, что ставит под угрозу их производственный потенциал и способность удовлетворить потребности будущих поколений. Для того, чтобы защитить наши почвы, сохранив их высокий производственный потенциал, необходимы комплексные системы управления производством, которые способствуют укреплению здоровья агроэкосистемы и являются устойчивыми с социальной, экологической и экономической точек зрения [31].

В этом смысле одна из центральных ролей принадлежит рациональному использованию почвенных ресурсов с целью повышения их производительности и правильного применения удобрений [31].

В настоящее время на нашей планете используется около 1,5 млрд. га сельскохозяйственных земель, что составляет 0,28 га на душу населения.

В результате неустойчивых методов ведения сельского хозяйства, по оценкам, от 0,5 до 1 процента мировой сельскохозяйственной площади теряется каждый год в результате эрозии, опустынивания и засоления. В случае удвоения мирового населения в наступающем столетии, доступная сельскохозяйственная площадь на человека в любом случае сократится вдвое. Кроме того, растущее население мира обеспечит дополнительную урбанизацию [32].

На сегодняшний день ведущими способами решения глобальной продовольственной проблемы считаются интенсификация освоенных сельхозугодий и посевы. Современная агрокультура нуждается в грамотном ведении земледелия [33].

Важным объектом сельского хозяйства является растения, то есть сельскохозяйственные культуры. Растения и сельскохозяйственные культуры используются [34]:

- как продукты питания для человечества;
- как источник сырья для промышленности;
- как лекарственные средства.

Население земного шара в данное время составляет около 7,5 миллиарда человек. К 2050 году составит 9 миллиардов человек. Всех этих людей надо накормить. Для этого надо эффективность аграрной отрасли существенно повысить, используя последние достижения науки и техники [34].

Сельское хозяйство всегда играло ключевую роль в формировании экономики стран. Поскольку он удовлетворяет основные потребности людей, все страны мира предоставляют специальные меры для повышения производительности. Даже древняя цивилизация придавала этому должное значение. Сельскохозяйственный сектор не только обеспечивает продовольствием, но и средством трудоустройства для миллионов [35].

Производство минеральных удобрений и химическая защита растений являются одним из основ сельскохозяйственной культуры. Минеральные удобрения улучшает свойства почвы и повышает урожайность, предоставляя растениям нужные им химические компоненты, которые обеспечивают быстрый рост, созревание и увеличение плодородия почвы. Независимо от хороших условий, почва в итоге истощается, который ведет к падению урожайности. Из-за этого в давние времена фермеры были вынуждены искать новые земли, но такая необходимость отпала с появлением минеральных удобрений [36].

## **1.2. О состоянии рынка минеральных удобрений в Казахстане.**

По сведениям Политехнического университета Мадрида, к 2050 году употребление минеральных удобрений увеличится в 1,3 раза. Индия, КНР, США, и Бразилия являются самыми крупными потребителями минеральных удобрений [30].

Каждый год в РК выполняется посев зерновых культур на 15 млн. га. Из них 5 млн. га является низкоплодородной впоследствии чего и убыточной, поэтому на оставшихся 10 млн. га земли стараются увеличить урожайность. В результате чего большое внимание уделяется на средства повышения урожайности [8].

Существует 3 вида питательных веществ – это фосфор, который отвечает за рост корней и ускоряет цветение; азот необходимый для роста растений; калий, который повышает устойчивость к заболеваниям, засухам и морозам [30].

Для увеличения продуктивности сельского хозяйства используют калийные, фосфорные и азотные удобрения. На таблице 1 указано производство удобрений в нашей стране. Производство азотных удобрений основано на природных и попутных газах с использованием азотной кислоты. Производство фосфорных удобрений основаны на фосфоритах с использованием серной кислоты, а калийные удобрения насоединений калия. Использование комплексных удобрений являются актуальным и перспективным, так как они содержат в себе все питательные элементы и необходимые микроэлементы [26].

Таблица 1.Производство удобрений в РК 2010-2012 гг. (по данным производителей удобрений)

Наименование производителя	Виды минеральных удобрений	Производство, тонн		
		2010	2011	2012
ТОО «Казфосфат»	аммофос	76824	122745	122995
ТОО «КазАзот»	аммиачная селитра	147752	206491	223000
АО «АрселорМиттал Темиртау»	сульфат аммония	19536	23855	19990
ТОО «Хазрат Али Акбар»	МЭРС* (в литрах)	15000	30000	50000
ТОО «Косагрокоммерц»	хлористый калий	1380	866	485
	сульфат калия	1812	445	600
ТОО «Кайнар»	простой суперфосфат	2300	2800	5000
ТОО «Темир Сервис»	фосфоритная мука		3208	27468
ТОО «АХЕМ INVEST»	суперфосфат обогащенный	2000	1000	2000

ТОО "КазАзот" и ТОО "КазФосфат" являются двумя доминирующими производителями удобрений в Казахстане. «КазАзот», расположенный в

Мангистауской области, является главным производителем азотных удобрений в стране. "КазФосфат", находящийся в Жамбылской области, является единственным крупным производителем фосфорного удобрения в РК [37].

На рисунке 1 показано расположение предприятий по производству удобрений в РК.



Рисунок 1. Размещение предприятий по производству удобрений.

По данным ФАО потребление минеральных удобрений вырастит на 20% в ближайшее 5 лет, что ведет к повышению спроса. Производство минеральных удобрений играет огромную роль в химической промышленности РК, для его развития необходима не только усовершенствование предприятий, а также внедрение и разработка нужных технологий.

Ежегодная потребность сельского хозяйства Казахстана в минеральных удобрениях составляет 2.6 млн. тонн. Фактическое потребление составляет 7-8% от нормы.

Таблица 2 - Обеспеченность сельского хозяйства РК удобрениями

Годы	Потребность, тыс. ТОН в д.в.	Внесение удобрений, тыс. ТОНН в д.в.	% обеспеченности
2010	1054,2	78,4	7
2011	1054,2	87,2	8
2012	1054,2	129,6	12

По отчетам Комитета таможенного контроля Министерства финансов РК, в 2012 году было экспортировано 171,2 тыс. тонн минеральных удобрений, в т.ч. азотных – 99,9 тыс. тонн, фосфорных – 1,1 тыс. тонн, калийных – 0,7 тыс. тонн, комплексных – 69,5 тыс. тонн. Импортировано 191,8 тыс. тонн удобрений, в т.ч. азотных – 152,8 тыс. тонн, фосфорных – 0,8 тыс. тонн, калийных – 24,2 тыс. тонн, комплексных – 14,0 тыс. тонн [26]. На представленном ниже рисунке показаны главные экспортеры казахстанских удобрений.

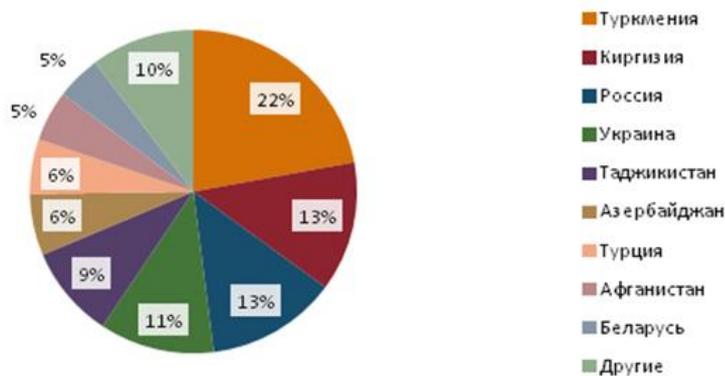


Рисунок 2. Главные экспортеры казахстанских удобрений.

### 1.3. Важность применения фосфорных удобрений и их виды.

До 1950-х годов производственные мощности по производству удобрений были относительно небольшими и производили удобрения, приспособленные к почвенным потребностям фермеров, обычно в радиусе 100 миль. В эти дни только около 4 миллионов тонн первичных питательных веществ - азота (N), фосфата (P) и калия (K) - производилось ежегодно. Но это начало меняться, когда внутреннее сельское хозяйство и промышленность, а также рынки Европы и Западной части Тихого океана, опустошенные во время Второй мировой войны, все чаще запрашивали эти питательные вещества [39].

Фосфор - одиннадцатый самый распространенный элемент на земле. Если в почве дефицит фосфора, производство продуктов питания становится ограниченным, если только питательные вещества не добавляются в виде удобрений. Следовательно, для увеличения производства продуктов питания требуется достаточное количество фосфора [40]. Фосфор является жизненно важным компонентом для здоровья растений, помогая во многих биологических процессах, которые помогают создавать сильные стебли и корни, помогают в сопротивлении болезням и в целом создают более продуктивное растение [41]. Наряду с азотом и калием фосфор является одним из важнейших элементов жизни растений. Почва истощается от фосфора по нескольким причинам, в том числе смываемым дождем. Поэтому современное сельское хозяйство зависит от использования удобрений на основе фосфора. Фосфорные удобрения производятся с использованием

фосфатной породы. Приблизительно две трети мировых запасов фосфатов добываются за счет отложений осадочных и морских фосфатных пород. Измельченный фосфат в прошлом использовался в качестве источника фосфора для почв. Однако из-за низкой концентрации фосфора в этом природном материале, высоких транспортных расходов и небольших откликов сельскохозяйственных культур использование фосфора в камерах значительно сократилось в сельском хозяйстве. С другой стороны, использование удобрений на основе фосфора значительно выросло [40].

Наиболее часто используемые фосфатные удобрения - это диаммонийфосфат (DAP), моноаммонийфосфат (MAP), NPK и SSP.

DAP является наиболее широко используемым в мире фосфорным удобрением. Он популярен благодаря относительно высокому содержанию питательных веществ и отличным физическим свойствам. DAP является отличным источником фосфора (P) и азота (N) для питания растений. Он обеспечивает правильную пропорцию фосфора и азота для выращивания зерновых, таких как пшеница, ячмень, фрукты и овощи. Мировой спрос на DAP составляет около 30 миллионов тонн в год [40].

NPK, также называемые сложными удобрениями, представляют собой удобрения, которые содержат все три питательных вещества, азот, фосфор и калий в разных пропорциях. В мире существует множество видов продуктов NPK, основанных на различных рецептах питательных веществ, и они часто настраиваются в соответствии с потребностями конкретной культуры или участка земли. Мировой спрос на NPK оценивается примерно в 20 миллионов тонн в год [40].

SSP - универсальное фосфорное удобрение, которое можно применять для всех культур и для всех типов почв. Это может также применяться на лугах и пастбищах [42].

Легкий дефицит P в сельском хозяйстве приводит к несколько замедленному росту урожая, что может быть сложно заметить. В тяжелых случаях дефицита P симптомы включают в себя характерное задержку роста, пурпурный цвет или потемнение, которые появляются сначала на нижних листьях и у основания стебля и воздействуют вверх на растение, особенно на зерновые культуры. Эффект сначала проявляется на кончиках листьев, а затем прогрессирует к основанию. В конце концов, кончик листа умирает. Тем не менее, визуальная диагностика дефицита P очень трудна и должна быть подтверждена тестами почвы и, возможно, с помощью анализа растительной ткани [43].

Симптомы наиболее выражены у молодых растений, потому что их более быстрый рост предъявляет повышенные требования к доступному предложению. Посевы редко полностью перерастают дефицит P; симптомы часто сохраняются, чтобы задержать зрелость [43].

В отличие от некоторых азотсодержащих соединений, которые вырабатываются во время циркуляции азота (например, аммиак, нитраты и нитрозоамины), фосфор, добавляемый в водные системы из почвы, не токсичен для рыб, скота или человека. Тем не менее, слишком много или

слишком мало фосфора может оказать серьезное и широко распространенное негативное влияние на качество окружающей среды. Основными экологическими проблемами, связанными с почвенным фосфором, являются деградация земель, вызванная слишком малым количеством доступного фосфора, и ускоренная эвтрофикация, вызванная слишком большим количеством. Обе проблемы связаны с ролью фосфора как питательного вещества для растений[44].

Многие сильно выветрившиеся почвы в теплых, влажных и субгумидных регионах мира имеют очень мало возможностей поставлять фосфор для роста растений. Низкая доступность фосфора частично является результатом обширных потерь фосфора в течение длительных периодов относительно интенсивного выветривания и частично из-за низкой доступности фосфора в комбинациях алюминия и железа, которые являются доминирующими формами фосфора в этих почвах[44].

Нетронутые природные экосистемы в этих регионах обычно содержат достаточно фосфора в биомассе и органическом веществе почвы, чтобы поддерживать существенный постоянный урожай деревьев или трав. Большая часть фосфора, поглощаемого растениями, выделяется из разлагающихся остатков других растений. Очень мало теряется, пока система остается без помех[44].

Как только земля очищается для сельскохозяйственного использования (путем заготовки древесины или лесных пожаров), потери фосфора в эродированных частицах почвы, в сточных водах и в удалении биомассы (урожаев) могут быть значительными. В течение нескольких лет система может потерять большую часть фосфора, который циркулировал между растениями и почвой. Оставшийся неорганический фосфор в почве в значительной степени недоступен для поглощения растений. Таким образом, фосфорсодержащая способность нарушенной почвы быстро становится настолько низкой, что отрастание естественной растительности становится недостаточным, и на землях, очищенных для сельскохозяйственного использования, сельскохозяйственные культуры вскоре не дают полезных урожаев[44].

Бобовые растения, которые, как можно ожидать, будут пополнять запасы азота в почве, особенно сильно страдают от дефицита фосфора, потому что недостаточное снабжение фосфором препятствует эффективной нодуляции и замедляет процесс биологической фиксации азота. Растущие растения с дефицитом как фосфора, так и азота могут обеспечить небольшое растительное покрытие, чтобы не допустить смывания проливных дождей с поверхности почвы. Результирующая эрозия приведет к дальнейшему снижению плодородия почвы и способности удерживать влагу. Все более бедные почвы могут поддерживать все меньше и меньше растительного покрова, поэтому деградация ускоряется [44].

#### 1.4. Использование соединений кремния в удобрениях.

Кремний является четырехвалентным металлоидом и вместе с его химическим аналогом германием является важнейшим полупроводником, широко используемым в цепях для современной электроники. Кремний является вездесущим элементом и вторым по распространенности после кислорода в почве, составляя примерно 28% земной коры. Несмотря на это, большинство источников кремния в почве присутствуют в виде кристаллических алюмосиликатов, которые нерастворимы и не доступны непосредственно для растений.[3] После кислорода, кремний находясь в твердых и растворимых формах, считается наиболее распространенным элементом в земной коре.

В данное время существует несколько видов кремниевых удобрений: синтетические, удобрения из горных пород, из растительных остатков и из отходов промышленности. Синтетические удобрения состоят из силикатов натрия, калия, кальция и аморфного тонкодисперсного диоксида кремния. Данный тип удобрения используется для проведения экспериментов при выявлении механизмов воздействия кремния на систему почва-растение[4].

Диатомиты и цеолиты, добываемые как минеральное сырье, считаются наиболее известными образцами кремниевых удобрений. Они хорошо растворимы и находят применение в сельском хозяйстве, а также в промышленности. Помимо диатомитов и цеолитов, в качестве кремниевых удобрений по системе почва-растение используют опоки, доломиты, дуниты, туфы. Пыль каменоломен используют для оптимизации кремниевого питания растений. Эти соединения вносят в высоких дозах (до 30%) с целью улучшения физических свойств почвы. Шлаки цветной, черной, алюминиевой металлургии используются как кремниевые удобрения. При большом содержании диоксида кремния и большой дисперсности отходов их используют как кремниевые удобрения. В их состав обычно входят оксиды кремния, кальция, алюминия[4].

В сельском хозяйстве древнеримской и китайской империи некоторые виды кремниевых удобрений, в том числе растительная зола, использовались для оптимизации питания растений и для восстановления деградированных почв[45]. Кремниевые удобрения получили свою известность в середине 18 века. В 1888 в США на них был выдан первый патент. В XIX веке начались первые исследования роли Si в росте растений и его использование как удобрение. Александр фон Гумбольдт, Юстус фон Либих, Д. Менделеев, В. Вернадский были теми, которые изучали этот элемент[46].

Лабораторные, тепличные и полевые эксперименты на всех континентах и во всех климатических зонах показали существенную пользу для кремниевого удобрения риса, конопли, пшеницы, ячменя, сахарного тростника, а также ряда других культур. Существуют три основных причин использования кремниевого удобрения: 1) улучшенное питание кремнием усиливает естественные защитные свойства растения от болезней, нападения насекомых и неблагоприятных условий жизни; 2) обработка почвы

биологически-химическими активными веществами, содержащий кремний, оптимизирует плодородие почвы благодаря улучшению водных, физических и химических свойств почвы и способствует поддержанию других питательных веществ в доступной для растений формы; и 3) различные экологически безопасные промышленные побочные продукты могут использоваться в качестве кремниевых удобрений, многие из которых помогают решить проблему правильного использования многочисленных промышленных отходов. По этим причинам очевидно, что кремниевые удобрения следует использовать более широко, чем в настоящее время. Честно говоря, кремниевые удобрения не используются более широко во всем мире, потому что существует критическая нехватка специалистов, работающих над тем, чтобы показать важность кремния как удобрения. Но все же производство кремния ежегодно увеличивается на 20-30%. В основном потребляется в США, Китай, Индия и так далее [46].

При совместном использовании кремниевых и минеральных удобрений в нужных соотношениях, то появляется возможность улучшения качественных и количественных характеристик выращиваемой продукции. Кремний снижает негативное воздействие азотных удобрений на качество продукции, при этом усиливая их усвояемость. Объясняется это тем, что доля нитратов уменьшается. На всех грунтах наблюдается падение мобильности тяжелых металлов, после чего появляется возможность выращивания экологически чистой разновидности сельскохозяйственных культур, но на бедных грунтах растет количество фосфатов в наиболее доступной форме для растений. В результате внесения соединений кремния наблюдается улучшение структур почвы и усиление устойчивости песчаных грунтов [47].

В последнее время растет значимость кремниевых удобрений в связи с исследованием, основой которого являются кремнийсодержащие фосфорные удобрения. Оно показало, что доступные формы кремния в виде подвижных низкомолекулярных кремниевых кислот в почве играют большую роль для растений, так как после идет усиление усвояемости фосфора, магния, калия, а также рост и обмен веществ растения [5-6]. Также при использовании кремниевых удобрений кремне-целлюлозный слой эпидермальных тканей становится толще, что повышает болезнестойкость растений [5].

### **1.5. Получение кремнефосфатных удобрений.**

Одними из основных продуцентов твердых промышленных отходов являются объекты горно-обогатительного комплекса [7].

Применение соединений кремния совместно с традиционными фосфорными удобрениями позволяет повысить эффективность последних и получать более высокие урожаи лучшего качества. Однако кремний в природе в основном находится в виде кислородсодержащих соединений – кварца и различных нерастворимых силикатов, тогда как для растений необходима биогеохимически активная форма в виде монокремниевой кислоты [9-11].

Авторами [15] разработаны минеральные удобрения, включающие фосфорные и кремниевые компоненты. Сущность изобретения заключается в том, что в минеральном удобрении, содержащем фосфорный и кремниевый компоненты, в качестве кремниевого компонента использованы биогеохимически активные вещества с содержанием Si от 10 до 45% в некристаллической форме и с размером частиц не более 1 мм, при этом весовое соотношение фосфорного и кремниевого компонентов составляет 1:1 и более. В качестве кремниевого компонента с биогеохимической активностью могут быть использованы твердые экологически безопасные промышленные отходы металлургической (в том числе цветной), цементной, химической, фармацевтической, пищевой, энергетической, деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства, например, в виде золы, шлаков, пыли и т.п., а также твердые химически чистые соединения кремния с тем же содержанием Si и размером частиц, например аморфный тонко-дисперсный диоксид кремния или порошок силиката кальция или порошок силиката магния. При этом снижается доза вносимого в почву фосфора, улучшается его усвояемость растениями, увеличивается экологическая безопасность [15].

Огромное внимание в работах, связанных с кремниевыми удобрениями, было обращено на их воздействие на фосфаты. Было выяснено, что добавление кремнезема в почву, обедненного фосфатом или легкорастворимым фосфатом, приводит к увеличению содержания фосфора в растениях. Одновременное внесение кремнезема и труднорастворимых фосфатов вело к значительному повышению фосфора в растениях, но сам труднорастворимый фосфат никак не влиял на содержание фосфора. Далее было выявлено, что увеличение содержания подвижных фосфатов в почвах и повышение доступности фосфора могут осуществляться с помощью различных кремниевых удобрений, таких как кремнезем, аморфный диоксид кремния, силикаты натрия, кальция, калия. Внесение кремниевых удобрений на почвы, с высоким содержанием фосфора не всегда работают, а на обедненных почвах работает эффективно [4].

Авторами [17] разработано кремнийсодержащее комплексное удобрение, который содержит кремниевый и фосфорный компоненты. Сущность изобретения выражается в том, что комплексное кремнийсодержащее удобрение включает фосфорный и кремниевый компоненты, при этом в качестве кремниевого компонента используют золу растительных остатков риса, в частности шелуху (лузгу), содержащую оксид кремния  $SiO_2$ , азот, калий, фосфор и микроэлементы. Кремниевый компонент получают путем обжига растительных остатков риса, в частности рисовой шелухи (лузги). В зависимости от температуры обжига получают золу с содержанием аморфного оксида кремния  $SiO_2$  с концентрацией 88-99 мас.%. Кроме того, в составе золы имеются и другие компоненты с соотношением в мас. %: азот 0,20-0,44; фосфор 0,12-0,60; калий 0,90-2,80 и 0,05-5,0 мас. % микроэлементы - солей цинка, меди, марганца, железа, кальция, магния, титана, алюминия. Кремнийсодержащее удобрение можно получить также

методом кислотного и щелочного гидролиза. 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, которое представляет собой порошок черного или темно-серого цвета, без вкуса и запаха, экологически чистый, не содержит вредных веществ и не требует дополнительных затрат по утилизации [17].

Широкое распространение данное удобрение должно найти при подкормке пропашных культур кукурузы, подсолнечника, пшеницы многостеблевой, высеваемой ленточным способом и проходящую культиваторную обработку междурядий. Поэтому для развития мощной корневой системы можно будет вносить адресное фосфорно-кремниевое удобрение после появления третьего листа, это примерно через две недели после посева, когда наступает фосфорное голодание. Эффективно удобрение для поливных культур. Его эффективно можно использовать как припосевное удобрение, т.е. суперфосфат вместе с  $\text{SiO}_2$  высевают одновременно вместе с посевом зерновых или посадкой овощей [17].

Усвояемый  $\text{SiO}_2$  при удобрении пшеницы, ржи, ячменя, проса, гречи будет укреплять соломину (стебель), тем самым повышать сопротивляемость к полеганию. За счет повышенного усвоения растением находящегося в удобрении фосфора снижается экологическая нагрузка на почву и природные воды [17].

Авторами [16] предложен способ получения сложносмешанного минерального удобрения. Изобретение относится к производству минеральных удобрений с высокой степенью усвояемости полезных компонентов из отходов различных производств. Изобретение относится к производству минеральных удобрений с высокой степенью усвояемости полезных компонентов из отходов различных производств. Известен способ получения фосфорного удобрения, в частности, термофосфатов во вращающихся печах, при температуре 1400-1450<sup>0</sup>С с использованием в качестве сырья фосфатов, кальцинированной соды и кварцевого песка. Недостатком данного способа является повышенная температура процесса (1400-1450<sup>0</sup>С) при использовании кварцевого песка, имеющего высокую температуру плавления, необходимость применения высокотемпературного фосфатного сырья с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  более 34 % [16].

Авторами [20] предложен способ получения удобрения пролонгированного действия путем введения в плава частиц цеолита с размерами 50-500 мкм в количестве 5-15% от массы плава, причем насыщение наноканальчиков микрочастиц цеолита питательной средой плава осуществляется энергией ультразвуковых колебаний. Изобретение позволяет получить удобрение, стойкое к растворению и вымыванию из него частиц питательной среды грунтовыми водами, что обеспечивает экологическую безопасность такого удобрения и многолетнюю возможность впитывания питательной среды корневой системой растений.

Цель способа состоит в получении удобрения, стойкого к растворению и вымыванию из него частиц питательной среды грунтовыми водами, что

обеспечивает экологическую безопасность такого удобрения и многолетнюю возможность впитывания питательной среды корневой системой растений и микоризой (грибо-корень), чему способствуют уникальные свойства ионного обмена микрочастиц цеолита благодаря сети наноканалов, заполнение которых питательной средой явилось целью данного изобретения. Такая технология является трудной и много расходует дефицитного цеолита[20].

Следовательно, для сельского хозяйства и промышленности создание новых форм кремнесодержащих фосфорных удобрений является актуальной темой. Многообещающими в плане получения новых удобрений кажутся силикофосфатные соединения, имеющие в своей структуре Si-O-P, и после гидравлического расщепления идет образование монокремниевой кислоты и фосфатного аниона, которые являются доступной формой для растения[6-14].

### **1.6. Выводы из литературного обзора.**

В научно-технической литературе и обзорах интернета публикуются сведения о различных способах получения комплексных удобрений, содержащих активную форму монокремниевой кислоты. Следует отметить, что состав отходов обогащения рудного сырья довольно разнообразен и в основном представлен нерудными материалами вскрышных и вмещающих пород, таких как сланцы, кварциты, глины, известняки, граниты, основными компонентами которых являются соединения кремния. Технологии переработки и утилизации этих отходов практически отсутствуют за исключением использования их некоторой части на производство вяжущих и строительных материалов[9-11].

Одним из перспективных направлений использования данных отходов является получение на их основе кремнефосфатных материалов различного назначения, и, в частности, кремнефосфатных удобрений[9-11].

Однако, сведения о получении и исследовании свойств новых кремнефосфатных удобрений на основе отходов обогащения золотосодержащего сырья Казахстана в научно-технической литературе отсутствуют.

## **2. Методы исследования.**

## 2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

При выполнении экспериментов использовались следующие материалы:

1. Ортофосфорная кислота квалификации «ч»;
2. Отходы гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное.

Исследование вещественного состава отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором. Фазовый состав изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с  $Cu_{K\alpha}$  – излучением,  $\beta$ -фильтр. (исследования проводили в Институте геологических наук им.К.И.Сатпаева).

## 2.2 Методика проведения экспериментов

**2.2.1.** Синтез удобрительных материалов на основе отходов обогащения полиметаллической руды вели кислотнo-термическим методом в три стадии. На первой стадии осуществляли мокрый перетир пробы крупностью +0-10 мкм и полученную пастообразную массу продавливали через экструдер с диаметром отверстий 2 мм, на второй - высушивали влажный полупродукт при 105°C в течение часа, а затем прокаливали его при температурах 200°C и 400°C также в течение часа.

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

**2.2.3.** Цитратнорастворимую форму  $P_2O_5$  определяли по стандартной методике. 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>С. 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.** Лимоннорастворимую форму Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> определяли следующим образом. 2 г пробы, взвешивали и переносили 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 фосфатов в растворе определили фотоколориметрическим методом.

### **3. Основные результаты работы и их обсуждение**

### 3.1. Исследование вещественного и фазового состава отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное.

Исследование вещественного состава отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором. Фазовый состав изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с  $Cu_{K\alpha}$  – излучением,  $\beta$ -фильтр. (исследования проводили в Институте геологических наук им.К.И.Сатпаева).

Вещественный состав изученных отходов представлен в таблице 1, а фазовый состав – в таблице 2.

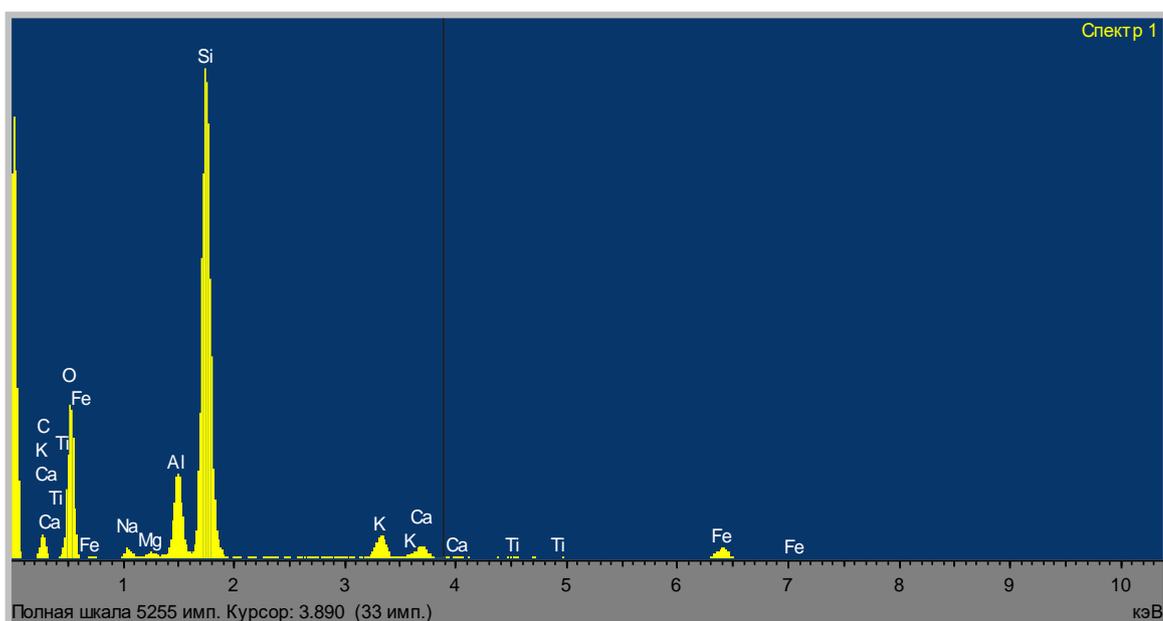
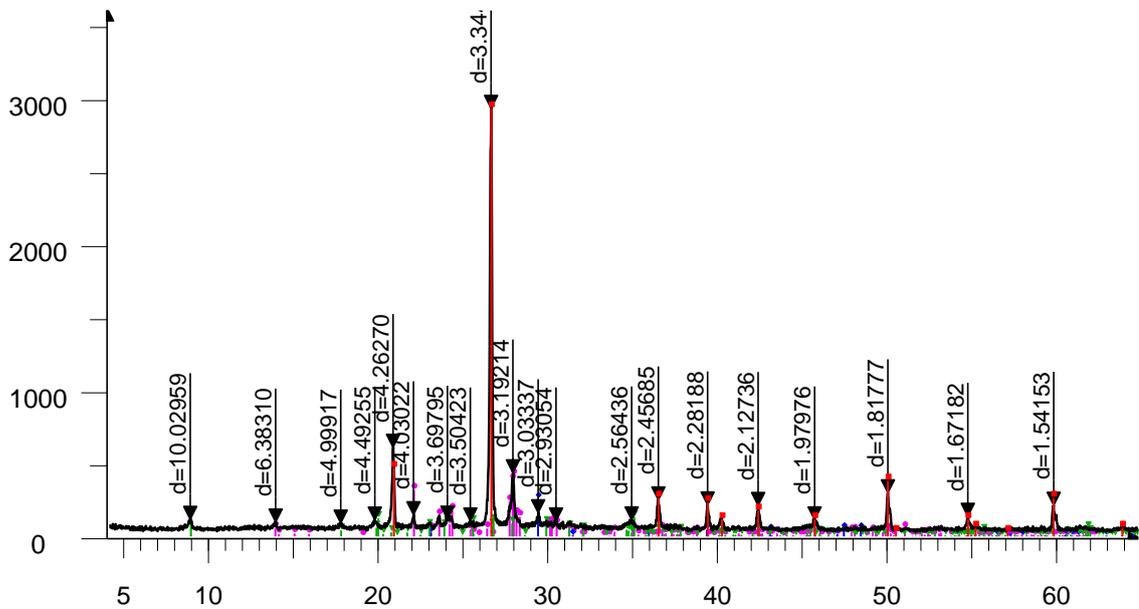


Рисунок 3. Спектрограмма отходов гравитационного обогащения золотосодержащих руд м. Пустынное

Таблица 1 – Вещественный состав отходов гравитационного обогащения руды м. Пустынное

Содержание компонентов, масс. %						
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO
1,91± 0,30	0,73± 0,06	10,96± 0,09	77,41± 0,48	0,83± 0,69	4,61 ±0,24	3,33± 0,01



### 2-Theta - Scale



Рисунок 4. Дифрактограмма отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустын

Таблица 2 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

минерал	формула	Содержание, масс. %
Кварц	$\text{SiO}_2$	79,1
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	9,4
Кальцит	$\text{CaCO}_3$	6,9
слюда	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	4,6

Из результатов следует, что основным компонентом отходов гравитационного обогащения руды м. Пустынное является кварц (79,1 масс.%), кроме того содержатся алюмосиликаты натрия и калия, а также кальцит (6,9 масс.%). Вредные примеси (свинец, кадмий, мышьяк, сурьма, барий) в отходах отсутствуют, что позволяет рекомендовать их в качестве исходного кремнийсодержащего компонента для получения кремнефосфатных удобрений.

### 3.2. Синтез силикофосфатных удобрительных материалов на основе отходов обогащения

Синтез удобрительных материалов на основе изученных отходов обогащения вели кислотно-термическим методом в три стадии. На первой стадии осуществляли мокрый перетир пробы крупностью +0-10 мкм и

полученную пастообразную массу продавливали через экструдер с диаметром отверстий 2 мм, на второй - высушивали влажный полупродукт при 105°C в течение часа, а затем прокаливали его при температурах 200°C, 400°C и 600°C также в течение часа. В синтезированных продуктах по стандартным методикам определяли содержание усвояемой (водо- и цитратнорастворимой) и лимоннорастворимой форм  $P_2O_5$ . Фотография исходных отходов и полученного продукта показана на рисунке 5.



Рисунок 5. Исходные отходы обогащения (слева) и полупродукт после смешения с фосфорной кислотой.

### **3.3 Исследование удобрительных свойств синтезированных силикофосфатных продуктов.**

Далее нами была изучена общая водная растворимость синтезированных продуктов, а также определено по известным методикам

(глава 2) содержание общей, водорастворимой, цитратно- и лимонной растворимой форм пентаоксида фосфора.

Для определения водной растворимости продукта при 200<sup>0</sup>С, взяли 1 г вещества, добавили 100 мл воды, встряхивали в течение 30 мин (рисунок 6). Отфильтровали (рисунок 7).



Рисунок 6. Ротационный аппарат для встряхивания в течение 30 минут.

После фильтрации берем 2 мл фильтрата переливаем в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляем 25 мл (раствора Г), 20 мл воды, доливаем водой до метки. Готовим также раствор для сравнения. Для этого нужно 25 мл (раствора Г), доливаем водой до метки. На фотометре измеряем оптическую плотность.

Сперва при 200<sup>0</sup>С, затем при 400<sup>0</sup>С, затем при 600<sup>0</sup>С. Получаем три оптические плотности:  $E_1 = 0,176$ ,  $E_2 = 0,176$ ,  $E_3 = 0,176$ . По калибровочному графику определяем массу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> равную 5,4912 мг.

Отсюда, содержание в растворе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>водная при 200<sup>0</sup>С = 34,32 процентов.

Для продукта, синтезированного при 400<sup>0</sup>С, получаем три оптические плотности:  $E_1 = 0,223$ ,  $E_2 = 0,224$ ,  $E_3 = 0,223$ . По калибровочному графику определяем массу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равную 6,9936 мг.

Отсюда, содержание в растворе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>водная при 400<sup>0</sup>С = 43,71 процентов.



Рисунок 7. Фильтрация раствора.

Для продукта, синтезированного при  $600^{\circ}\text{C}$ , получаем три оптические плотности:  $E_1 = 0,066$ ,  $E_2 = 0,066$ ,  $E_3 = 0,066$ . По калибровочному графику определяем массу  $\text{P}_2\text{O}_5$ , равную 1,9984 мг.

Отсюда, содержание в растворе  $\text{P}_2\text{O}_5$  водная при  $600^{\circ}\text{C} = 12,49$  процентов.

Для определения содержания  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  в синтезированном материале около 2 г веществ после прокалки при  $200^{\circ}\text{C}$  и  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  взвешивают с точностью до 0,001 г, и переносят в стакан вместимостью  $250\text{ см}^3$ , добавили  $25\text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  и  $10\text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HCl}$ , стакан накрыли часовым стеклом, довели до кипения и кипятили в течение 30 мин. Раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью  $250\text{ см}^3$  охладили, долили водой до метки, тщательно перемешали и фильтровали через сухой фильтр в сухую посуду, отбрасывая первые порции фильтрата. В мерную колбу вместимостью  $100\text{ см}^3$  отбирали  $2\text{ см}^3$  раствора, разбавили водой до  $25\text{ см}^3$ , после этого добавили  $25\text{ см}^3$  (раствора Г) и долили водой до метки. Через 15 мин измерили на фотометре оптическую плотность относительно раствора сравнения, содержащего 1 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$  и определили массу  $\text{P}_2\text{O}_5$  в мг.

Получили три оптические плотности при 200<sup>0</sup>С:  $E_1 = 0,056$ ,  $E_2 = 0,056$ ,  $E_3 = 0,056$ . При 400<sup>0</sup>С:  $E_1=0,072$ ,  $E_2=0,072$ ,  $E_3=0,072$ . Также три оптические плотности при 600<sup>0</sup>С:  $E_1=0,021$ ,  $E_2=0,021$ ,  $E_3=0,021$ . По калибровочному график определяем массу  $P_2O_{5общ}$  при 200<sup>0</sup>С, 400<sup>0</sup>С и 600<sup>0</sup>С. Содержание  $P_2O_{5общ}$  при 200<sup>0</sup>С рассчитываем:

$$\begin{array}{ll} 1,76 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2 - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 0,22 - x \\ x = 220 \text{ мг} & x = 11\% \end{array}$$

Содержание  $P_2O_{5общ}$  при 200<sup>0</sup>С = 11%.

Содержание  $P_2O_{5общ}$  при 400<sup>0</sup>С рассчитываем:

$$\begin{array}{ll} 2,24 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2 - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 0,28 - x \\ x = 280 \text{ мг} & x = 14\% \end{array}$$

Содержание  $P_2O_{5общ}$  при 400<sup>0</sup>С = 14%.

Содержание  $P_2O_{5общ}$  при 600<sup>0</sup>С рассчитываем:

$$\begin{array}{ll} 0,64 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2 - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 0,08 - x \\ x = 80 \text{ мг} & x = 4\% \end{array}$$

Содержание  $P_2O_{5общ}$  при 600<sup>0</sup>С = 4%.

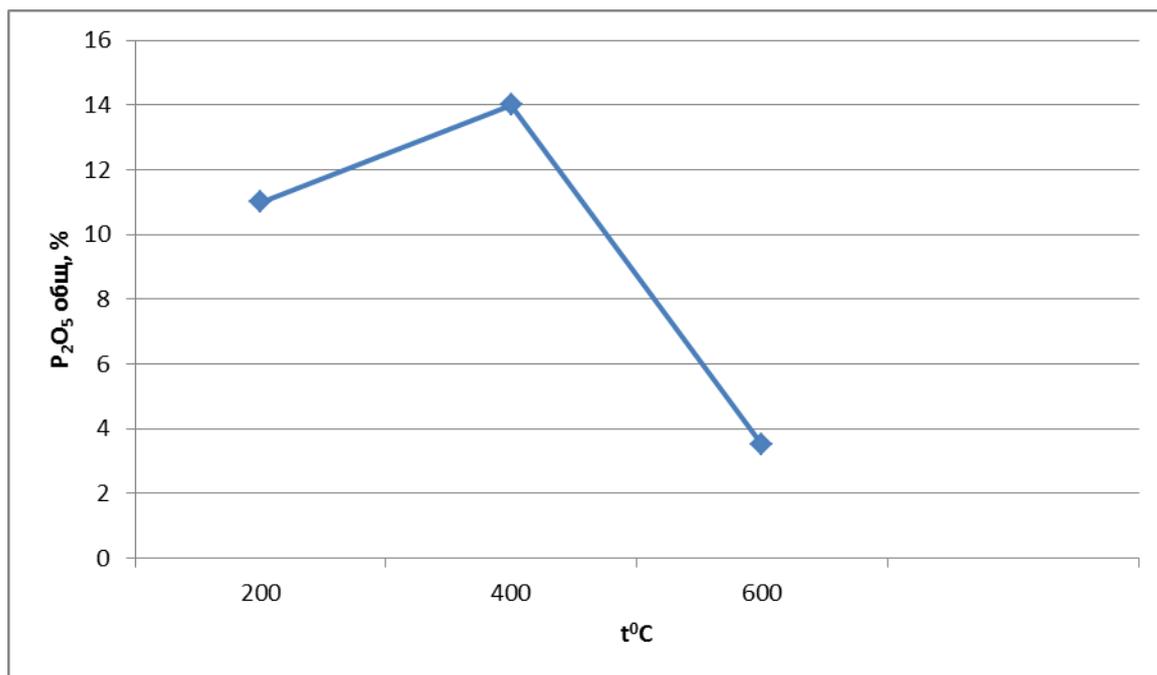


Рисунок 8. Зависимость общей растворимости синтезированных продуктов от температуры синтеза.

Для определения содержания цитратнорастворимой формы пентаоксида фосфора навеску удобрения 2,5 г, растертую 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 растерли. 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 соляной кислоты. Остаток в ступке обработали водой еще 3 раза, прибавляя каждый раз по 20 – 25 мл воды и каждый раз растирая его. Затем остаток перенесли на фильтр и промыли водой до тех пор, пока объем фильтрата в колбе не станет равным 200 – 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>С. Через 15 мин колбу встряхиваем и оставляем в термостате еще на 15 мин, затем колбу вынимаем из термостата и охлаждаем до комнатной температуры. Раствор разбавляем дистиллированной водой до метки, тщательно перемешиваем и фильтруем через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Равные объемы растворов объединили и определили Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> фотометрическим методом.

Также получили три оптические плотности при 200<sup>0</sup>С: E<sub>1</sub>=0,204, E<sub>2</sub>=0,203, E<sub>3</sub>=0,204.

Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в цитратнорастворимой форме рассчитываем:

$$\begin{array}{ll} 6,388 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2,5 \text{ г} - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 0,7985 - x \\ x = 798,5 \text{ мг} & x = 31,94\% \end{array}$$

Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в цитратнорастворимой форме при 200<sup>0</sup>С = 31,94%.

Три оптические плотности при 400<sup>0</sup>С: E<sub>1</sub>= 0,284, E<sub>2</sub>= 0,284, E<sub>3</sub>= 0,284.

Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в цитратнорастворимой форме рассчитываем:

$$\begin{array}{ll} 8,866 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2,5 \text{ г} - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 1,1082 - x \\ x = 1108,25 \text{ мг} & x = 44,33\% \end{array}$$

Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в цитратнорастворимой форме при 400<sup>0</sup>С = 44,33%.

Три оптические плотности при 600<sup>0</sup>С: E<sub>1</sub>= 0,109, E<sub>2</sub>= 0,108, E<sub>3</sub>= 0,109.

Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в цитратнорастворимой форме рассчитываем:

$$\begin{array}{ll} 3,39 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2,5 \text{ г} - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 0,42375 - x \\ x = 423,75 \text{ мг} & x = 16,95\% \end{array}$$

Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в цитратнорастворимой форме при 600<sup>0</sup>С = 16,95%.

Для определения содержания лимоннорастворимой формы Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> навеску удобрения 2 г, взвесили (результат взвешивания в граммах записали с точностью до четвертого десятичного знака), перенесли в мерную колбу 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 перемешали в течение 30 минут.

По истечении этого времени долили содержимое колбы раствором лимонной кислоты до отметки, перемешали и фильтровали через сухой фильтрат в сухую посуду (рисунок 13), отбрасывая первые 30 – 50 см<sup>3</sup> фильтрата.

Затем 2 мл фильтрата перелили в мерную колбу вместимостью 100 мл добавили 20 мл воды, 25 мл (раствора Г), долили воды до метки. Также сделали раствор сравнения. Определили  $P_2O_5$  фотометрическим методом.

Получили три оптические плотности при  $200^\circ C$ :  $E_1 = 0,478$ ,  $E_2 = 0,478$ ,  $E_3 = 0,478$ . Рассчитываем  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме при  $200^\circ C$ :

$$\begin{array}{ll} 14,9552 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2 \text{ г} - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 1,8694 - x \\ x = 1869,4 \text{ мг} & x = 93,47\% \end{array}$$

Содержание  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме при  $200^\circ C = 93,47\%$ .

Получили также три оптические плотности при  $400^\circ C$ :  $E_1 = 0,512$ ,  $E_2 = 0,512$ ,  $E_3 = 0,512$ . Рассчитываем  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме при  $400^\circ C$ :

$$\begin{array}{ll} 16 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2 \text{ г} - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 2 - x \\ x = 2000 \text{ мг} & x = 100\% \end{array}$$

Содержание  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме при  $400^\circ C = 100\%$ .

Получили также три оптические плотности при  $600^\circ C$ :  $E_1 = 0,235$ ,  $E_2 = 0,235$ ,  $E_3 = 0,235$ . Рассчитываем  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме при  $600^\circ C$ :

$$\begin{array}{ll} 7,3456 \text{ мг} - 2 \text{ мл} & 2 \text{ г} - 100\% \\ x - 250 \text{ мл} & 0,9182 - x \\ x = 918,2 \text{ мг} & x = 45,91\% \end{array}$$

Содержание  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме при  $600^\circ C = 45,91\%$ .

Полученные результаты представлены в таблице 3 и на рисунке 9.

Таблица 3 – Выход в раствор различных форм пентаоксида фосфора

Температура синтеза, $^\circ C$	Общая растворимость, масс. %	Содержание $SiO_3^{2-}$ - ионов, мг/л	Содержание, отн. %		
			$P_2O_5^{\text{водо-}}$	$P_2O_5^{\text{цитрат-}}$	$P_2O_5^{\text{лим-}}$
200	11	13,75	34,32	31,94	93,47
400	14	10,00	43,71	44,33	100,00
600	4	16,00	12,49	16,95	45,91

Примечание:

1. Содержание  $P_2O_5^{\text{общее}}$  в продуктах составляет 32,03 масс. %
2. Содержание  $SiO_3^{2-}$  -ионов в контрольном опыте при растворении исходной пробы отходов обогащения составляет 2,5 мг/л

Из результатов следует, что термообработка полупродукта при  $200^\circ C$  приводит к образованию кремнефосфатного продукта, содержащего 66,26 отн. % усвояемой формы  $P_2O_5$  ( $P_2O_5^{\text{водо-}}$  +  $P_2O_5^{\text{цитрат-}}$ ) и 93,47 отн. % лимоннорастворимого  $P_2O_5$ . Содержание потенциально активной формы кремния в 5.5 раз выше, чем при растворении в воде исходной пробы отходов гравитационного обогащения руды м. Пустынное.

Максимальным содержанием усвояемых форм  $P_2O_5$  – 88,04 отн. % и 100% -ной лимонной растворимостью обладает кремнефосфатный продукт,

прокаленный при температуре 400°C. Этот же продукт обладает и большей водной растворимостью – 14 масс.%. Однако содержание потенциально усвояемого кремния в этом продукте меньше в 1,3 раз.

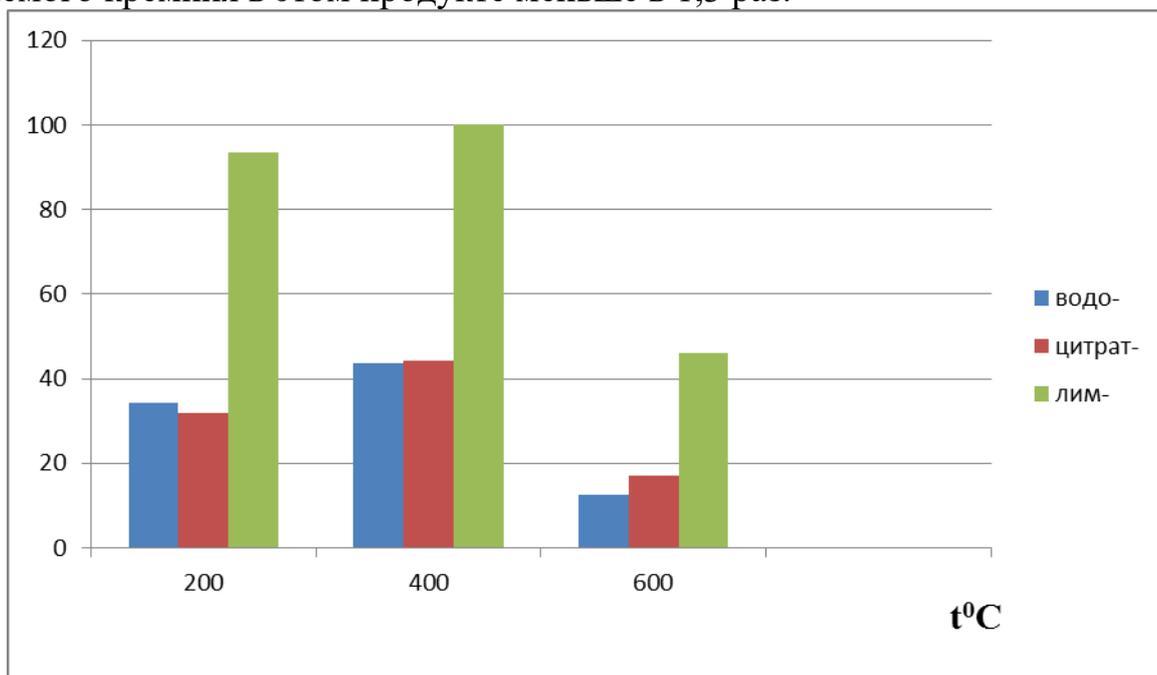


Рисунок 9. Содержание в растворах водорастворимой и усвояемых форм  $P_2O_5$ .

Повышение температуры обработки до 600°C снижает содержание усвояемых форм  $P_2O_5$  до 29,44 отн.% при уменьшении содержания лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  до 45,91 отн.%. Хотя содержание усвояемого кремния в данном продукте наиболее высокое – 16,0 мг  $SiO_3^{2-}$  /л, что в 6.4 раза выше, чем в исходном сырье.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения на основе отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды м. Пустынное новых форм фосфорных удобрений, содержащих не только значительное количество усвояемых фосфатов, но и потенциально активный кремний, что, несомненно, повысит эффективность разработанных удобрительных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По полученным результатам работы можно сделать следующие краткие выводы:

1. Изучен вещественный и фазовый состав отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное и установлено, что основным компонентом является кварц в количестве 79,1 масс.%. Отходы также содержат алюмосиликаты натрия и калия и кальцит. Вредные примеси (свинец, кадмий, мышьяк, сурьма, барий) в отходах отсутствуют, что позволяет рекомендовать их в качестве исходного кремнийсодержащего компонента для получения кремнефосфатных удобрений.

2. На основе данных отходов при температурах 200; 400 и 600°C были синтезированы кислотно-термическим методом кремнефосфатные продукты. В качестве кислотного реагента использовали ортофосфорную кислоту. Установлено, что термообработка полупродукта при 200°C приводит к образованию кремнефосфатного продукта, содержащего 66,26 отн.% усвояемой формы  $P_2O_5$  ( $P_2O_5^{водо-}$  +  $P_2O_5^{циграт-}$ ) и 93,47 отн.% лимоннорастворимого  $P_2O_5$ .

3. Показано, что содержание потенциально активной формы кремния в 5.5 раз выше, чем при растворении в воде исходной пробы отходов гравитационного обогащения руды м. Пустынное.

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Все поставленные в работе задачи решены в полном объеме, так как изучен состав отходов гравитационного обогащения золотосодержащей руды месторождения Пустынное, на основе которых получены кислотно-термическим методом кремнефосфатные продукты 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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий.

1. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения. Т.1/Под ред. акад. Жарменова А.А. Астана: Фолиант, 2008, 466 с.
2. Бакенов М.М., Бок И.И., Паршин А.В.// Минеральные ресурсы Казахстана. М., 1973.
3. Silicon in Agriculture: From Theory to Practice. Yongchao Liang, Miroslav Nikolic, Richard Bélanger, Haijun Gong, Alin Song. March, 2015.
4. Взаимное влияние кремниевых, фосфорных и азотных удобрений в системе почва-растение. Матыченков И.В. Москва 2014.
8. Буртебаев Н.// Экологический способ повышения урожайности зерновых культур //Тез.докл. Международный научно-практическая конференция -Семипалатинск, 2000. -6 с.
9. Bocharnikova, E.A.; Pakhnenko, E.P.; Matychenkov, V.V.; Matychenkov, I.V. Increasing DNA stability of barley plants under optimization of silicon nutrition / Bulletin of the Moscow university. Series: soilscience - 2014. V.2. - P.40-43.
12. 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.
15. Патент РФ № 2130445. Комплексное кремний-фосфорное удобрение/Матыченков В.В., Бочарникова Е.В., Дьяков В.М. Заявл .23.12.1997. Оpubл.20.05.1999
16. Патент РК 27551. Способ получения сложно-смешанного минерального удобрения/Бишимбаев В.К, Жантасов К.Т., Молдабеков Ш.М, Айболаева К.Ж., Жантасов М.К., Алтынбаев Ж.М. Оpubл. 15.10.2013.
17. Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение / Нестеренко Ю.В. Нестеренко С.В., Заявл. 20.07.2011 Оpubл. 27.03.2013
18. Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов / Нугманов А.А., Батькаев Р.И., Батькаев И.И., Шевченко В.А. Заявл. 18.05.2007, опубл. 16.11.2009, бюлл.№11.
19. Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение (C05G1/00)/Нестеренко Ю.В., Нестеренко С.В. Заявл. 20.07.2011, опубл. 20.08.2014, бюлл.№9.

20. Патент RU № 2497785. Способ получения удобрения пролонгированного действия C05G1/00)/Реутов Ю.И. Заявл.30.06.2011. Оpubл.10.11.2013, бюлл.№11.

21. Патент РК №27551. Способ получения сложно-смешанного минерального удобрения / Жантасов Н.К., Бишимбаев В. К., Молдабеков Ш.М., Жантасов К. Т., Жантасов М. К., Айбалаева К. Ж., Алтыбаев Ж.М. Заявл. 07.11.2014, опубл. 15.10.2013, бюлл. №10.

22. Патент РФ №2515389. Кремнийсодержащее хелатное микроудобрение и способ его получения. Панова Г. Г., Аникина Л.М.. Заявл. 29.08.2012. Оpubл. 10.03.2014, бюлл.№3.

23. Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов/ Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И., Шевченко Н.А. Заявл. 18.05.2007. Оpubл. 16.11.2009, бюл. № 11.

24. Патент РК № 30349. Способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов/ Батъкаев Р.И., Мырхалыков Ж.У., Назарбекова С.П., Назарбек У.Б., Холошенко Л.Х., Батъкаева Л.Р. Заявл. 20.10.2014. Оpubл. 15.09.2015, бюл. № 9.

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

#### Список периодических изданий

5.Кудинова Л.И. Влияние кремния на рост, величину площади листьев и адсорбирующую поверхность корней растений // Агрoхимия. – 1975. – №10. – С. 103.

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

7.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

10.Cornelis J. T., Delvaux B., Georg R. B., Lucas Y., Ranger J., Opfergelt S. Tracing the origin of dissolved silicon transferred from various soil-plant systems towards rivers: a review //Biogeosciences. - 2011. V.8 (1). - P.89-112.

11.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//Агрoхимия. - 2007. - №6. - С. 27-31.

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

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

26. Мастер-план «Развитие рационального использования земельсельскохозяйственного назначения» Астана, 20

#### Список ссылок в интернете

27. <https://kursiv.kz/news/otraslevye-temy/2017-11/problema-tbo-budet-reshena>. Дата посещения: 05.02.2019.

28. <http://ekologyprom.ru/uchebnik-po-promyshlennoj-ekologii/111-otxody-proizvodstva.html>. Дата посещения: 01.02.2019.

29. <https://www.groenkennisnet.nl/nl/groenkennisnet/show/Hoezo-betere-bodem-Waarom-telen-we-niet-zondergrond.htm>. Дата посещения: 01.02.2019.

30. <http://kidi.gov.kz/public/publications/875>. Дата посещения: 02.02.2019

31. <http://www.fao.org/soils-2015/news/news-detail/ru/c/278064/>

Дата посещения: 01.02.2019.

32. <http://users.skynet.be/jeanpierre.schreurs/aardrijkskunde/bodem5.html>

Дата посещения: 01.02.2019.

33. <https://obrazovaka.ru/geografiya/globalnaya-prodovolstvennaya-problema-chelovechestva.html>. Дата посещения: 01.03.2019.

34. <https://biotechnologie.nl/themas/voedsel-produceren/>

Дата посещения: 05.02.2019.

35. <https://futurism.media/how-agriculture-contributes-to-economic-development>. Дата посещения: 01.02.2019.

36. <http://samht.ru/blogs/o-karbamide/rol-udobreniy-v-selskom-khozyaystve/>

Дата посещения: 03.02.2019.

37. [http://www.energyprom.kz/ru/a/monitoring/azahstanskije\\_proizvoditeli\\_a\\_zotnyh\\_udobrenij\\_usilivajut\\_ekspansiju\\_na\\_sosednie\\_rynki\\_za\\_god\\_eksport\\_vyros\\_v\\_63\\_razu?mcode=industry](http://www.energyprom.kz/ru/a/monitoring/azahstanskije_proizvoditeli_a_zotnyh_udobrenij_usilivajut_ekspansiju_na_sosednie_rynki_za_god_eksport_vyros_v_63_razu?mcode=industry). Дата посещения: 02.02.2019.

38. <https://kazdata.kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-production-udobreniya.html>. Дата посещения: 01.02.2019.

39. <http://www.fipr.state.fl.us/about-us/phosphate-primer/history-of-phosphate-fertilizer-production/>. Дата посещения: 02.02.2019.

40. <http://www.indorama.com/products/phosphate-fertilizers>

Дата посещения: 02.02.2019.

41. <https://feeco.com/processing-phosphates-for-use-in-the-fertilizer-industry/>. Дата посещения: 08.02.2019

42. <http://www.aurepio.pl/en/phosphoric-fertilizers/single-superphosphate-ssp-s256>. Дата посещения: 03.02.2019.

43. [https://www1.agric.gov.ab.ca/\\$department/deptdocs.nsf/all/agdex920](https://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/agdex920)

Дата посещения: 03.02.2019.

44. <http://www.fipr.state.fl.us/about-us/phosphate-primer/introduction-phosphate-as-an-essential-mineral/>

Дата посещения: 08.02.2019.

45.<http://ogorodishe.ru/organicheskie-soedineniya-kremniya-kak-udobreniya/>.Дата посещения: 02.02.2019.

46.<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/73043/1/Evaluation-two.pdf>.Дата посещения: 03.02.2019.

47.[https://minar.com.ua/reviews/kremnievye\\_udobreniya.html](https://minar.com.ua/reviews/kremnievye_udobreniya.html)  
Дата посещения: 03.02.2019.

## 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: Джадманова Д.М.

Название: ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПУСТЫННОЕ

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1:13,7

Коэффициент подобия 2:9,7

Тревога:3

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 содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Работа выполнена самостоятельно, и  
защита диссертации

06.05.2019

Дата

Kaus

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: Джадманова Д.М.

Название: ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПУСТЫННОЕ

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1:13,7

Коэффициент подобия 2:9,7

Тревога:3

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  $K_1 = 13,7 < 50\%$ , коэффициент подобия  $K_2 = 9,7 < 20\%$ . Заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. Работа допускается к защите.

6.05.2019

Дата

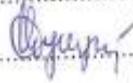
  
Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

На основании замечаний научного руководителя  
к. а. кандидата связи кафедры информационных систем  
не выявлено, работа соответствует к защите

6.05.2019



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения