

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы  
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін  
**Асылханқызы Айгерімнің** «Челқар кен орнының карналлит кендерінен  
калийлі тыңайтқыштар алу технологиясын әзірлеу» тақырыбындағы  
диссертациялық жұмысының

## АҢДАТПАСЫ

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Бейорганикалық қосылыстардың әлемдік нарығында калий тұздарын тұтыну, басқаларына қарағанда, бірнеше ондаған жылдар бойы тұрақты өсуде. Калий тұздарын қолданудың негізгі бағыттарының бірі оларды минералды тыңайтқыштар ретінде пайдалану болып табылады, оның тұтынуы да өндірістік қуаттардың жеткіліксіздігімен үздіксіз өсуде. Калий тыңайтқыштарына қызығушылықтың қарқынды өсуі ауыл шаруашылығы өнімдерінің сапасына қойылатын талаптардың жоғарылауымен байланысты.

Қазақстанда калий тыңайтқыштары өндірісі жоқ, бұл калий тұздарына өте жоғары сұранысты тудырады. Калий тұздары хлоридті және сульфатты калий тыңайтқыштарын өндіруге арналған шикізат болып табылады. Ішкі нарықта да, әлемдік нарықта да калий мен күрделі тыңайтқыштарға сұраныс жыл сайын артып келеді. Калий сульфаты хлорсыз бір жақты тыңайтқыш ретінде және күрделі тыңайтқыштардың бөлігі ретінде ерекше қызығушылық тудырады, ол микроэлементтермен жақсы үйлеседі және ауылшаруашылық дақылдарының, әсіресе артық хлорға шыдамайтын дақылдардың өнімділігін арттыру үшін қолданылады. Көптеген калий тыңайтқыштарында хлордың көп болуы өсімдіктердің өсуі мен дамуына кері әсер етеді, ал натрийдің болуы топырақтың, әсіресе қара топырақтың, каштанның және сортаң топырақтың құрамын нашарлатады. Калий сульфатының тағы бір артықшылығы - оның құрамында төртінші «макроэлемент» ретіндегі күкірттің болуы, ол көптеген дақылдарға айтарлықтай мөлшерде қажет; сонымен қатар ауыл шаруашылығына қауіп төндіретін сортаң топырақтар үшін тұздың төмен индексіне байланысты калий сульфаты өте пайдалы.

Қазіргі уақытта Қазақстанда калий тыңайтқыштары мен тұздарын өндіруге қажеттілік бар, оның негізі - бірегей шикізат базасы болып табылады. Отандық кен орындарында тұздар жердің беткі қабатына жеткілікті жақын кездеседі; жарияланған мәліметтерге сәйкес, еліміздің жер қойнауындағы калий тұздарының сильвинит, карналлит-сильвинит және полигалит түрінде кездесетін калий хлориді 6,6 миллиард тоннадан астам шаманы құрайды. Калий тұздарының ірі кен орындары Ақтөбе (Жилян), Атырау (Индер) және Батыс Қазақстан (Сатимола және Челқар) облысында орналасқан, олардың қоры дүние жүзіндегі ең ірілердің қатарында. Барланған Челқар кен орны әлі өндіру сатысына өтпеген және жеткілікті түрде зерттелмеген. Бұл қатпарлы тұзды күмбезді, біршама күрделі кен орны, құрамында бірнеше минералдар: сильвинит, карналлит, бишофит, галит, борат және т.б. бар. Кеннің негізгі бөлігі карналлит болып табылады. Қазіргі таңда «Батыс Калий» ЖШС «Батыс»

АҚ-мен бірлесіп Челқар кен орнында өнеркәсіптік игеру жұмыстарын жүргізуде.

Қазақстандық ғалымдардың зерттеулерінің нәтижелері мал азықтық және көкөніс дақылдарына, мақтаға, қант қызылшасына, жеміс-жидек дақылдарына калийдің қажеттілігі жоғары екендігін көрсетеді. Қазақстандағы минералды тыңайтқыштарды тұтыну тенденцияларының талдауы көрсеткендей, азот және фосфор тыңайтқыштары жеткізу мен пайдалану жағынан басым орынды алады, ал калий тыңайтқыштары әлдеқайда аз қолданылады. Бұл Қазақстанда жұмыс істеп тұрған калий тыңайтқыштары өндірісінің болмауына байланысты, калийлі тыңайтқыштарды пайдалануды тежейтін фактор. Калий тыңайтқыштарын тікелей суармалы аймақтың калийге сезімтал дақылдарының астында сынау ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады. Сондықтан Батыс Қазақстанның табиғи тұздары негізінде хлорсыз калий тыңайтқыштарының отандық өндірісін құру қажеттілігі айқын.

Челқар кен орнындағы калий кендерінің құрамы мен өңдеу әдістерін зерттеуге қатысты жұмыстардың жоқтығын отандық және шетелдік ғылыми басылымдарды шолу барысы көрсетті. Осыған байланысты аталған перспективалы калий кендерінің минералогиялық және химиялық құрамын зерттеу, сонымен қатар табиғи тұздарды ішкі және сыртқы нарықта жоғары сұранысқа ие болатын өнімдерге өңдеудің ұтымды жолдарын іздеу өзекті мәселе болып табылады.

#### **Зерттеу мақсаты және міндеті.**

**Зерттеудің мақсаты.** Челқар кен орнындағы карналлит кендерін өңдеу арқылы балластсыз калий тыңайтқыштарын алу технологиясын әзірлеу.

Диссертациялық зерттеудің мақсатына қол жеткізу үшін келесі **міндеттер** қойылды:

- калий тыңайтқыштарын өндірудің белгілі әдістерін талдау және Челқар кен орнындағы табиғи калий кенін өңдеу әдісін таңдау;

- табиғи калий кенінің химиялық және минералогиялық құрамын зерттеу;

-  $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$  және  $KCl$ - $NaCl$ - $H_2O$  жүйелеріндегі ерігіштік диаграммалары негізінде калий тұздарының еру және кристалдану процестерін зерттеу;

- табиғи кенді байыту және байытылған кенді калий мен күрделі минералды тыңайтқыштарға өңдеу процестерін зерттеу;

- Челқар кен орнындағы карналлит кенінен калий және хлорсыз күрделі тыңайтқыштарды алудың технологиялық сызбасы мен технологиялық режимін әзірлеу.

**Зерттеу нысаны.** Челқар кен орнының калий кені.

**Зерттеу әдістері.** Зерттеуде қойылған негізгі міндеттерді орындау үшін зерттеу мен талдаудың химиялық және аспаптық әдістері қолданылды. Натрий тұздарынан калий кенін жуу толық емес еріту әдісімен жүргізілді. Кенді жуудың оңтайлы жағдайын анықтау аналық ерітіндімен екі және үш рет қайталап жуу арқылы зерттелді. Зерттелетін жүйелердегі калий мен натрийдің мөлшері Квант-2 атомдық абсорбциялық спектрометрі мен ПФА-378 жалындық фотометриялық анализатордың көмегімен анықталды. Шикізат пен өнімдерді

талдау спектрлік микроскопиялық, рентгенографиялық, дифференциалды термиялық және ИҚ спектроскопиялық зерттеулер әдістерімен жүргізілді. Қатты фаза үлгілерінің рентгенографиялық жартылай сандық талдауы D8 Advance (Bruker) аппаратында жүргізілді, үлгінің алынған дифрактограммалық деректерін өңдеу және жазықаралық қашықтықтарды есептеу EVA бағдарламалық құралын қолдану арқылы жүргізілді. ФСК-6 фотоседиментометрінің көмегімен ерімейтін қалдықтың тұндыру талдауы жүргізілді. Сұйық және қатты фазалардағы  $K_2O$  және  $Na_2O$  мөлшерінің жалпы стандартты өлшеу белгісіздігі үлгіні өлшеу, калибрлеу және жалын фотометрі мен спектрометрде өлшеудің белгісіздігін ескере отырып, үлгінің екі параллельді өлшеуінен есептелді. Эксперименттік мәліметтерді статистикалық өңдеу Statistica 10 бағдарламасында жүргізілді, регрессия коэффициенттерінің маңыздылығы Стьюденттің  $t$ -критерийін есептеу арқылы анықталды.

### **Ғылыми–зерттеу жұмыстарының жоспарымен байланысы.**

Диссертациялық жұмыс М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының 2016-2020 жылдарға арналған Б-16-02-03 «Табиғи кендер мен минералдық ресурстардан бейорганикалық қосылыстарды және әртүрлі өндірістердің техногендік қалдықтарын синтездеу үшін шикізатты байыту және өнім алудың баламалы инновациялық технологияларын құру бойынша зерттеулер» және 2021-2025 жылдарға арналған Б-21-03-02 «Минералды шикізат пен өнеркәсіп қалдықтары негізінде бейорганикалық өнімдерді, экологиялық қауіпсіз тыңайтқыштарды және өсімдіктердің өсу стимуляторларын өндірудің жаңа перспективалы технологияларын әзірлеу және дәстүрлі технологияларды жетілдіру» мемлекеттік бюджеттік ҒЗЖ жоспарына сәйкес жүргізілді.

### **Зерттеудің ғылыми жаңалығы:**

- Челқар кен орнының зерттелетін табиғи тұзының химиялық және минералогиялық құрамы анықталып, соның негізінде калий минералдары - карналлит пен глазерит, сондай-ақ ерімейтін гипс және галит қоспалары бар екені белгіленді;

- су/тұз = 1/2 массалық қатынасында калий кенін натрий тұздарынан 20 минут бойы жуудың оңтайлы режимі белгіленді, бұл кезде кенді байытудың максималды дәрежесіне калийдің жуылған сумен кететін аз шығынымен және процеске жұмсалатын судың аз мөлшерімен қол жеткізіледі;

- калий бойынша кенді байытудағы тәжірибелік мәліметтерді статистикалық өңдеу 1-ге жақын корреляциялық коэффициенті бар теңдеулер үшін Стьюденттің  $t$ -критерийін есептеу арқылы процесті сипаттайтын регрессия теңдеулер коэффициенттерінің статистикалық маңыздылығы анықталды. Теңдеулерді калий кенін байыту процесін басқару және әртүрлі технологиялық жағдайларда осы тәуелділіктерді болжау үшін пайдалануға болады;

- байытылған карналлит кенінің азот қышқылымен ыдырауының кинетикасы зерттелді; азот қышқылы суспензиясының сұйық және қатты фазаларындағы калий мен магнийдің тепе-теңдігі 30 минутта ыдырау кезінде

жететіні анықталды. Калий сульфатының азот қышқылымен реакциясының термодинамикалық талдауы арқылы Гиббс энергиясының нөлге жақын мәндері анықталды, бұл жүйенің күйін тепе-теңдікке жақын сипаттайды және реакцияның термодинамикалық тыйымын көрсетпейді. Магний сульфаты үшін магний тұзының аздаған бөлігінің еруімен магнийге қатысты жүйеде тепе-теңдік орнағанға дейін реакцияның жүру мүмкіндігі негізделген;

- Вант-Гофф әдісімен жүретін реакциялардың реті анықталды. Калий сульфатының азот қышқылымен әрекеттесу реакциясының активтену энергиясының есептік мәні 41,37 кДж/мольге тең және ол процестің ішкі кинетикалық аймағын сипаттайды, соның негізінде байытылған кеннің ыдырау температурасы 50°C таңдалды; оптималды ыдырау параметрлері белгіленді: процесс уақыты - 30 минут, азот қышқылының концентрациясы - 20%.

#### **Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:**

- Челқар кен орнының карналлит кенінің химиялық және минералогиялық құрамы; табиғи кенді калий бойынша толық емес еріту әдісімен байыту;

- шикізатты натрий хлоридінен жуу бойынша тәжірибелік мәліметтерді математикалық өңдеу, регрессия теңдеулерінің маңызды коэффициенттерін анықтау;

- Челқар кен орнының байытылған карналлит кенінің азот қышқылымен ыдырау кинетикасы; калий және магний сульфаттарының азот қышқылымен әрекеттесудегі Гиббс энергиясының есебі;

- ерімейтін қалдықтың сүзу қасиеті және жуылған калий кенін азот қышқылы ерітіндісімен ыдырату процесіндегі гипсті жуу режимі; гипстің оның қалыпты қататын гипс байланыстырғышына сәйкестігіне сынақтары;

- суда еритін хлорсыз балластсыз тыңайтқыш алу үшін калий және калий-магний тұздарының еру және кристалдану процестері;

- Челқар кен орнындағы карналлит кенін калий және калий-азот-магнийлі тыңайтқыштарға өңдеу технологиясы.

#### **Жұмыстың тәжірибелік құндылығы:**

- зерттеу нәтижелері бойынша Челқар кен орнындағы карналлит кенін калий және калий-азот-магнийлі суда еритін хлорсыз тыңайтқыштарға өңдеу технологиясы әзірленді: калий кенін байытудың оңтайлы режимі арқылы калийдің сұйық фазаға толық өтуін және азот қышқылы ерітіндісінен тұздардың кристалдануын қамтамасыз ететін байытылған кенді азот қышқылымен ыдырату белгіленді;

- ірі, жақсы сүзілетін гипс кристалдарын алу және оны жууға судың ең аз мөлшерін енгізу үшін жуылған калий кенін азот қышқылымен ыдырату нәтижесінде алынған суспензияны сүзудің тиімді режимі ұсынылды; алынған гипс қалыпты қататын гипс байланыстырғышына (индекс Б) Г-2 Б маркасына сәйкестік сынақтарынан сәтті өтті және ол құрылыс өнеркәсібінде байланыстырғыш ретінде пайдаланылуы мүмкін. Алынған гипстің артықшылығы - оның құрамында қоспалардың болмауына байланысты экологиялық тазалығында;

- калий және калий-магнийлі тыңайтқыштары өндірісінің технологиялық сызбасы әзірленді және шикізаттың шығыс коэффициенттері анықталды;

ұсынылған технологияға «Калий сульфатын алу мақсатында калий кендерін өңдеу тәсілі» пайдалы моделіне патент алынды;

- әзірленген технологияның артықшылығы – қатты және сұйық өндіріс қалдықтардың болмауында, табиғи калий тұзының барлық компоненттерін кешенді пайдалану мүмкіндігінде. Сызба иілмелі болып келеді және суда еритін азот-калийлі тыңайтқыш түрін ғана алу үшін өзгертуге болады. Қазақстанда калий тыңайтқышының өндірісі жоқ болғандықтан әзірленген технология Челқар кен орнының карналлит кенінен калий және калий-магнийлі тыңайтқыштарын өндіру жобасын құруға негіз бола алады.

**Сенімділік дәрежесі және нәтижелердің апробациясы.** Алынған жаңа ғылыми мәліметтердің сенімділігі табиғи тұздың құрамындағы, оның өңделген өнімдеріндегі және дайын өнімдеріндегі калий мен магний компоненттерінің мөлшерін өлшеудің жалпы стандартты белгісіздігін есептеумен, сондай-ақ зерттеуге арналған аспаптық талдау әдістерін және заманауи аналитикалық құралдарды қолданумен қамтамасыз етіледі. Карналлит кенін өңдеудің ұсынылып отырған технологиясы М.Әуезов атындағы ОҚУ-нің «Конструкциялық және биохимиялық материалдар» инженерлік бейіндегі сынақ аймақтық зертханасында зертханалық сынау процесінде апробациядан өткен және ғылыми деректердің эксперименталды түрде іске асу мүмкіндігін көрсеткен. Белгіленген оңтайлы өндірістік параметрлер, әзірленген технологиялық сызба мен шикізаттың белгілі бір шығын коэффициенттері негізінде байытылған калий кенінің ыдырауының материалдық балансы есептелді. Зерттеу нәтижелері «International Conference of Industrial Technologies and Engineering» және «Әуезов оқулары» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияларында көрсетілді.

**Докторанттың жеке үлесі** диссертациялық зерттеу тақырыбы бойынша әдебиеттік деректерді талдау және жалпылау, зерттеу және талдау әдістерін таңдау, теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізу, зерттеу нәтижелерін математикалық және статистикалық өңдеу және интерпретациялау болып табылады.

**Диссертация тақырыбы бойынша жарияланымдар.** Диссертация тақырыбы бойынша 10 жұмыс жарияланды, оның 3-і Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда; 1 - Scopus халықаралық деректер базасына енгізілген журналда; 3 - халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциялар материалдарында; 3 - басқа да ғылыми басылымдарда; 1 пайдалы модельге патенті алынды.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі.** Жұмыс 105 беттен, оның ішінде кіріспеден, 5 бөлімнен, қорытындыдан және 7 қосымшадан тұрады. Құрылымында 43 сурет, 27 кесте және 104 пайдаланылған әдебиеттер тізімі бар.