

## АННОТАЦИЯ

диссертационной работы **Асылханқызы Айгерім** на тему «Разработка технологии получения калийных удобрений из карналлитовых руд месторождения Челкар», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

**Актуальность исследуемой темы.** На мировом рынке неорганических соединений потребление калийных солей, в отличие от большинства других, неуклонно возрастает в течение нескольких десятилетий. Одним из основных направлений применения калийных солей является использование их в качестве минеральных удобрений, потребление которых также непрерывно растет при недостаточных производственных мощностях. Стремительный рост интереса к калийным удобрениям вызван повышением требований к качеству сельскохозяйственной продукции.

В Казахстане производство калийных удобрений отсутствует, что вызывает чрезвычайно высокий спрос на калийные соли. Калийные соли являются сырьем для производства хлоридных и сульфатных калийных удобрений. Спрос на калийные и сложные удобрения растет ежегодно как на внутреннем, так и на мировых рынках. Особенно большой интерес представляет сульфат калия как бесхлорное одностороннее удобрение и в составе сложных удобрений, которое хорошо сочетается с микроэлементами и используется для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, особенно не переносящих избыток хлора, на всех типах почв. Высокое содержание хлора во многих калийных удобрениях неблагоприятно влияет на рост и развитие растений, а присутствие натрия ухудшает состав почв, особенно черноземных, каштановых и солонцовых. Еще одно преимущество сульфата калия – присутствие в его составе серы как четвертого «макроэлемента», необходимого в значительных количествах большинству сельскохозяйственных культур; кроме того, для засоленных почв, которые представляют собой угрозу для сельского хозяйства, сульфат калия очень полезен за счет низкого солевого индекса.

В настоящее время назрела необходимость в производстве калийных удобрений и солей в Казахстане, основой которого является уникальная сырьевая база. В отечественных месторождениях соли залегают достаточно близко от поверхности; по опубликованным данным, недра страны хранят более 6,6 млрд. тонн калийных солей, представленных хлоридом калия в виде сильвинита, карналлита-сильвинита и полигалита. Крупные месторождения калийных солей расположены в Актюбинской (Жилианское), Атырауской (Индерское) и Западно-Казахстанской (Сатимола и Челкар) областях, запасы которых относятся к числу самых крупных в мире. Разведанное месторождение Челкар еще не перешло на этап добычи и не достаточно изучено. Это достаточно сложное по структуре месторождение, представляющее слоистый соляной купол, содержащий несколько минералов: сильвинит, карналлит, бишофит, галит, борат и др. Основным компонентом руды является карналлит. В настоящее время ТОО «Батыс Калий»

совместно с АО «Батыс» проводит работу по промышленному освоению месторождения Челкар.

Результаты исследований казахстанских ученых свидетельствуют о высокой отзывчивости к калию кормовых и овощных культур, хлопчатника, сахарной свеклы, плодово-ягодных культур. Анализ тенденций потребления минеральных удобрений в Казахстане показывает, что преимущественное положение по поставке и использованию занимают азотные и фосфорные удобрения, а калийные удобрения применяются существенно меньше. Это связано с отсутствием в Казахстане действующих производств калийных удобрений, что является сдерживающим фактором применения калийсодержащих туков. Испытание калийных удобрений непосредственно под отзывчивые к калию культуры орошаемой зоны представляет научно-практический интерес. Поэтому необходимость создания отечественного производства калийных бесхлорных удобрений на основе природных солей Западного Казахстана очевидна.

Обзор отечественных и зарубежных научных публикаций свидетельствует об отсутствии работ, связанных с изучением состава и методов переработки калийных руд месторождения Челкар. В связи с этим актуальной задачей является детальное изучение минералогического и химического состава указанных перспективных калийных руд и поиск рациональных способов переработки природных солевых систем в продукты, имеющие высокий спрос как на отечественном рынке удобрений и солей, так и за рубежом.

#### **Цель и задачи исследования.**

**Цель исследования.** Разработка технологии получения безбалластных калийных удобрений путем переработки карналлитовых руд месторождения Челкар.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

- анализ известных методов производства калийных удобрений, выбор способа переработки природной калийной руды месторождения Челкар;
- изучение химического и минералогического составов природной калийной руды;
- изучение процессов растворения и кристаллизации калийных солей на основании диаграмм растворимости в системах  $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$  и  $KCl$ - $NaCl$ - $H_2O$ ;
- исследование процессов обогащения природной руды и переработки обогащенной руды в калийное и комплексное минеральное удобрение;
- разработка технологической схемы и технологического режима получения калийных и комплексных бесхлорных удобрений из карналлитовой руды месторождения Челкар.

**Объект исследования.** Калийная руда месторождения Челкар.

**Методы исследования.** Для выполнения основных задач, поставленных в исследовании, использованы химические и инструментальные методы исследования и анализа. Отмывку калийной руды от солей натрия осуществляли методом неполного растворения. Определение оптимальных условий отмывки руды изучали путем двух- и трехкратной промывки

маточным раствором. Содержание калия и натрия в изучаемых системах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Квант-2 и пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378. Анализ сырья и продуктов выполнен методами спектрального микроскопического, рентгенографического, дифференциально-термического и ИК-спектроскопического исследований. Рентгенографический полуколичественный анализ проб твердых фаз проводился на аппарате D8 Advance (Bruker), обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Седиментационный анализ нерастворимого остатка выполнен с помощью фотоседиментометра ФСК-6. Суммарная стандартная неопределенность измерения содержания  $K_2O$  и  $Na_2O$  в жидкой и твердой фазах рассчитана по двум параллельным измерениям пробы с учетом неопределенности взвешивания пробы, калибровки и измерения на пламенном фотометре и спектрометре. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена в программе Statistica 10, значимость коэффициентов регрессии определена путем расчета  $t$ -критерия Стьюдента.

**Связь с планом научно-исследовательских работ.** Работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Южно-Казахстанского университета имени М.Ауэзова по госбюджетным НИР на 2016-2020 гг. Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» и на 2021-2025 гг. Б-21-03-02 «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов».

**Научная новизна исследования:**

- определен химический и минералогический состав изучаемой природной соли месторождения Челкар, на основании которого установлено, что в составе преобладают калийные минералы - карналлит и глазерит, присутствуют также нерастворимый гипс и примесный галит;

- установлен оптимальный режим отмывки калийной руды от солей натрия в течение 20 минут при массовом соотношении вода/соль, равном 1/2, при котором достигается максимальная степень обогащения руды с минимальными потерями калия с промывной водой и с минимальным вводом воды в процесс;

- статистической обработкой экспериментальных данных обогащения руды по калию определена статистическая значимость коэффициентов уравнения регрессии, описывающего процесс, путем расчета  $t$ -критерия Стьюдента для уравнений с корреляционным коэффициентом, близким к 1. Уравнения могут быть использованы для оперирования процессом обогащения калийной руды и прогноза данных зависимостей в различных условиях процесса.

- исследована кинетика азотнокислотного разложения обогащенной карналлитовой руды; установлено, что равновесие по калию и магнию в жидкой и твердой фазах азотнокислотной суспензии достигается к 30 минутам разложения. Термодинамическим анализом реакции сульфата калия с азотной кислотой определены значения энергии Гиббса, близкие к нулю, что характеризует состояние системы как близкое к равновесному и не говорит о термодинамическом запрете реакции. Для сульфата магния обоснована возможность протекания реакции с растворением небольшой части магниевой соли вплоть до установления равновесия в системе по магнию.

- определен порядок протекающих реакций методом Вант-Гоффа. Рассчитанное значение энергии активации реакции взаимодействия сульфата калия с азотной кислотой, равное 41,37 кДж/моль характеризует внутренне-кинетическую область протекания процесса, на основании чего выбрана температура разложения обогащенной руды 50°C; установлены оптимальные параметры разложения: время процесса 30 минут, концентрация азотной кислоты – 20%.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- химический и минералогический состав карналлитовой руды месторождения Челкар; обогащение природной руды по калию методом неполного растворения;

- математическая обработка экспериментальных данных по отмывке сырья от хлорида натрия, определение значимых коэффициентов уравнений регрессии;

- кинетика азотнокислотного разложения обогащенной карналлитовой руды месторождения Челкар; расчет энергии Гиббса взаимодействия сульфатов калия и магния с азотной кислотой;

- фильтрующие свойства нерастворимого остатка и режим отмывки гипса в процессе разложения отмытой калийной руды раствором азотной кислоты; испытания гипса на соответствие его нормально твердеющему гипсовому вяжущему;

- процессы растворения и кристаллизации калийных и калийно-магниевых солей для получения водорастворимого бесхлорного безбалластного удобрения;

- технология переработки карналлитовой руды месторождения Челкар в калийные и калийно-азотно-магниевые удобрения.

#### **Практическая значимость работы:**

- на основании результатов исследования разработана технология переработки карналлитовой руды месторождения Челкар в калийные и калийно-азотно-магниевые водорастворимые бесхлорные удобрения: установлен оптимальный режим обогащения калийной руды, азотнокислотного разложения обогащенной руды, обеспечивающий полное извлечение калия в жидкую фазу, и кристаллизации солей из азотнокислого раствора;

- предложен эффективный режим фильтрования суспензии, полученной разложением отмытой калийной руды азотной кислотой, с целью получения крупных хорошо фильтрующихся кристаллов гипса и для ввода минимального

количества воды на его отмывку; полученный гипс успешно прошел испытания на соответствие его нормально твердеющему гипсовому вяжущему (индекс Б) марки Г-2 Б, который может быть использован как вяжущее в строительной индустрии. Преимуществом полученного гипса является его экологичность за счет отсутствия в его составе примесей.

- разработана технологическая схема производства калийных и калийно-магниевых удобрений и определены расходные коэффициенты по сырью; на предлагаемую технологию получен патент на полезную модель «Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия»;

- преимуществом разработанной технологии является отсутствие твердых и жидких отходов производства, возможность комплексного использования всех компонентов природной калийной соли. Схема является гибкой и может быть трансформирована для получения только одного вида азотно-калийного водорастворимого удобрения. Разработанная технология может служить основой для создания проекта производства калийных и калийно-магниевых удобрений из карналлитовой руды месторождения Челкар, которое в Казахстане отсутствует.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных новых научных данных обеспечена расчетом суммарной стандартной неопределенности измерений содержания компонентов калия и магния в составе природной соли, в продуктах ее переработки и готовых продуктах, а также применением для исследований инструментальных методов исследования и анализа и современных аналитических приборов.

Предлагаемая технология переработки карналлитовой руды прошла апробацию в процессе лабораторных испытаний в Испытательной региональной лаборатории инженерного профиля «Конструкционные и биохимические материалы» в ЮКУ им. М.Ауэзова, которые показали воспроизводимость экспериментальных научных данных. На основании установленных оптимальных параметров производства, разработанной технологической схемы переработки и определенных расходных коэффициентов по сырью рассчитан материальный баланс разложения обогащенной калийной руды. Результаты исследования доложены на международных научно-практических конференциях «International Conference of Industrial Technologies and Engineering» и «Ауэзовские чтения».

**Личный вклад докторанта** заключается в анализе и обобщении литературных данных по теме диссертационного исследования, выборе методов исследования и анализа, проведении теоретических и экспериментальных исследований, математической и статистической обработке и интерпретации результатов исследования.

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертации опубликовано 10 работ, 3 из которых изданы в журналах, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан; 1 - в журнале, входящем в международную базу данных Scopus; 3 - в трудах международных научно-практических конференциях; 3 – в других научных изданиях; получен 1 патент на полезную модель.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 разделов, заключения и 7 приложений. Содержит 43 рисунка, 27 таблиц и список использованной литературы, включающий 104 наименования.