

6D072000 - Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы
мамандығы бойынша PhD философия докторы дәрежесін алу үшін дайындалған

Қыдырәлиева Азиза Досымбекқызының

«Аммиак селитрасы технологиясын оның физика-химиялық және
агрохимиялық сипаттамаларын жақсарту мақсатында жетілдіру»

тақырыбындағы диссертациясының

АҢДАТПАСЫ

Жұмыстың өзектілігі. Аммиак селитрасы - әмбебап тыңайтқыш, ауылшаруашылық саласында кеңінен қолданылады. Алайда ол, соңғы жылдары, оның өрт, жарылысқа бейімділігімен шарттандырылған көптеген проблемалық фактілерге байланысты шектеулі мөлшерде қолданыла бастады. 2001 және 2003 жылдары Тулуза және Сен-Ромен-Ан-Жарес қалаларындағы аммиак селитрасының өндірістік қоймаларында жарылыс орын алды. Солтүстік Кореяда және Грузиядағы «Азот» АҚ-да осындай жағдайлар 2004 жылы аммиак селитрасын тасымалдау кезінде және түйіршіктеу мұнарасында техникалық пайдалану ережелерін бұзу нәтижесінде орын алды. 2005, 2007 және 2020 жылдары Украинадағы аммиак селитрасы қоймасында, Ливандағы Бейрут қаласының теңіз портында жарылыс болды. Сондықтан, қазіргі уақытта осы маңызды тыңайтқыш өнімдерін өндірушілер үшін де, тұтынушылар үшін де оның жарылыс және өрт қаупін болдырмау арқылы тұтынушылық және агрохимиялық қасиеттерін арттыру қажеттілігіне байланысты өткір сұрақтар туындады. Осыған байланысты, аммиак селитрасын өндірудің дәстүрлі технологиясын түбегейлі өзгертпей, оны азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі мен минералды-тұзды қоспалар негізінде жақсартылған тұтынушылық, агрохимиялық және физика-химиялық қасиеттері бар тұрақтандырылған, кешенді тыңайтқыштар өндіруге ауыстырып жетілдіру бойынша жаңа технологиялық шешімдерді әзірлеу өзекті мәселе болып табылады.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарымен мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертациялық жұмыс М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университетінің БЗХТ кафедрасының Б-16-02-03 «Шикізатты байытудың және өнеркәсіптің әртүрлі салаларының табиғи кен - минералдық ресурстары мен техногендік қалдықтарынан бейорганикалық қосылыстар синтезі өнімдерін алудың баламалы-инновациялық технологияларын жасау бойынша зерттеулер» атаулы мемлекеттік - бюджеттік ҒЗЖ ғылыми бағытына сәйкес және «КазАзот» АҚ-мен жасалған №2106 «Аммиак селитрасының агрохимиялық құндылығын арттырудың, физика-химиялық және тұтынушылық қасиеттерін жақсартудың жаңа мүмкіндіктерін белгілеу» келісімшартының аясында орындалды.

Зерттеу нысандары: аммиак селитрасы, Чилисай және Көкжон кен орындарының фосфорит ұны; жақсартылған құрамды аммиак селитрасының үлгілері.

Зерттеу мақсаты және мідеттері. Жақсартылған тұтынушылық, агрохимиялық және физика-химиялық қасиеттері бар тұрақтандырылған тыңайтқыштарды алуға мүмкіндік беретін аммиак селитрасын өндірудің технологиясын ғылыми негіздеп жетілдіру.

Диссертациялық зерттеулердің мақсаттарын орындау тұрғысынан келесі міндеттер шешілді:

- ерітінділердегі аммиак селитрасының термиялық ыдырау, оның термиялық ыдырау өнімі - аммиакты азот -қышқылды сіңіру үрдістерінің кинетикалық және тепе-теңдік заңдылықтарын зерттеу, олардың нәтижелері туралы теңгерімдік материалдық мәліметтерді жасау;

- аммиак селитрасының ерітіндісіне қоспаланатын композициялық және модификациялаушы қоспаларды іріктеу, олардың құрамы мен қасиеттерін зерттеу;

- азот қышқылы мен минералды-тұзды қоспалардың біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісін пайдалана отырып жақсартылған құрамы мен қасиеттері бар аммиак селитрасын алу негізіндегі процестердің химизмін белгілеу және термодинамикалық негіздеу;

- режимдік параметрлерді өңдеу, зерттелетін процестерді оңтайландыру, мақсатты өнімдердегі қоректік заттардың құрамын реттеу бойынша зерттеулерді жоспарлау және қою;

- құрамы мен қасиеттері жақсартылған аммиак селитрасының тәжірибелік үлгілерін синтездеу, олардың құрамы мен қасиеттерін талдау;

- азот қышқылының алғашқы буланған аммонизацияланған ерітіндісі мен минералды-тұзды қоспалардың негізінде алынған тұтынушылық және агрохимиялық қасиеттері жақсартылған аммиак селитрасын өндірудің жетілдірілген технологиясын әзірлеу;

- «ҚазАзот» АҚ жағдайында әзірленген технологияны тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтан өткізу, оны ТЭН және әзірлемені өндіріске енгізу бойынша тәжірибелік ұсынымдар әзірлеу;

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет ерітінділердегі аммиак селитрасының термиялық ыдырау үрдісінің заңдылықтары анықталды. Ерітінділердегі аммиак селитрасы, оның қатты күйінен өзгеше, 110°C -тан төмен температурада термиялық ыдырауға қабілетті екендігі анықталды. Бөлме температурасы жағдайында үрдістің тепе-теңдік константасы $62 \cdot 10^{-7}$ моль/л, термиялық ыдырау дәрежесі 0,1% құрайды, 110°C температурада процестің тепе-теңдік константасы $4751 \cdot 10^{-7}$ моль/л, термиялық ыдырау дәрежесі 4.0% - ға жетеді;

2. Аммиак селитрасының $110-130^{\circ}\text{C}$ температурада ерітінділеріндегі термиялық ыдырау дәрежесі ерітінді шоғырына байланысты екендігі анықталды: ерітіндідегі аммиак селитрасының шоғыры неғұрлым төмен болса, термиялық ыдырау дәрежесі соғұрлым жоғары болады және оның ерітіндідегі шоғыры неғұрлым жоғары болса, термиялық ыдырау дәрежесі соғұрлым төмен болады. Бұл ретте ерітіндідегі аммиак селитрасының 65% - дан төмен шоғыры

кезінде оның термиялық ыдырау дәрежесі 6,0% - дан асады, ал 95% - дан жоғары шоғыры кезінде іс жүзінде нөлге дейін төмендейді;

3. Аммиак селитрасы ерітіндісіндегі термиялық ыдырау үрдісінің активтену энергиясы шамамен 4,07 Дж/моль екендігі анықталды. Бұл үрдістің аммиак селитрасының термиялық ыдырау өнімдерінің ерітінді көлеміне диффузиялануымен шектелетіндігі туралы жаңа фактіні растайды;

4. Алғаш рет эксперименттік тәжірибеде аммиак селитрасының оның қайнаған ерітінділерінде термиялық ыдырау үрдістері туралы сенімді баланстық деректерді алу және аммиак селитрасының термиялық ыдырау өнімі - аммиакты азот қышқылымен сіңіру арқылы толық кәдеге жарату бойынша мақсатты зерттеулер жүргізілді. Бұл ретте бастапқы аммиак селитрасы ерітіндісінің шоғыры 11,76 моль/лтең жағдайларда, сорбциялық ерітіндідегі азот қышқылы шоғырының ұлғаюымен аммиак селитрасының ыдырау дәрежесі шамамен сегіз есе артады да сәйкесінше сорбциялық ерітіндінің шоғыры 0,05 моль/л және 0,20 моль/л болғанда 0,06% және 0,40% құрайды. Осыдан, азот қышқылы шоғырының әр бір реттік өсуіне аммиак селитрасының ыдырау дәрежесінің екі есе артуы сәйкес келетіні байқалады. Сондай-ақ, бастапқы ерітіндідегі аммиак селитрасы шоғырының 7,45 моль/л дейін төмендеуі және абсорбциялық ерітіндідегі азот қышқылы шоғырының 2,0 моль/л дейін жоғарылауы бір мерзімде орын алғанда аммиак селитрасының ыдырау дәрежесінің 5,5% - ға дейін күрт артуына әкелетіні анықталды.

5. Физика-химиялық талдаудың заманауи техникалық құралдарын пайдалана отырып, композициялық минералды қоспалардың - Көкжон және Чилисай кен орындарының фосфоритті ұнының және азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі, фосфорит ұны және калий хлоридінің негізінде алынған жаңа тыңайтқыштық құрамдарының өндірістік үлгілерінің құрамы мен қасиеттері зерттелді;

6. Азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі, фосфорит ұны және калий хлоридінің негізінде жақсартылған құрамы мен қасиеттері бар аммиак селитрасын алу үрдістерінің химизмі анықталды және термодинамикалық негізделді;

7. Бастапқы суспензия қоспасын дайындау үшін аммиак селитрасы, фосфорит ұны және калий хлоридінің нақты шығындарын есептеудің математикалық моделі ұсынылды; рототабельді жоспарлау-Бокс - Хантердің екінші реттік модельдеу әдісімен мақсатты өнімдердегі қоректік заттардың арақатынасын бағалау үшін адекватты регрессия теңдеуі алынды; азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі, фосфорит ұны және калий хлоридінің негізінде жаңа тыңайтқыштық композицияларды алу үрдісі оңтайландырылды;

Қорғауға шығарылатын негізгі ұстанымдар:

- аммиак селитрасының қайнаған ерітінділеріндегі термиялық ыдырау және оның термиялық ыдырау өнімі - аммиакты азот қышқылымен сіңіру үрдістерінің кинетикасы мен тепе-теңдігін зерттеу нәтижелері, материалдық теңгерімі туралы ақпараттар;

- Чилисай, Көкжон кен орындарының фосфорит ұндарының және құрамы мен қасиеттері жақсартылған аммиак селитрасы болып табылатын мақсатты өнімдер үлгілерінің құрамы мен қасиеттерін кешенді зерттеу нәтижелері.

- фосфорит ұны мен калий хлоридінің қатысында азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісінде орын алған үрдістердің химизмі мен термодинамикасы;

- бастапқы суспензиялық қоспаны дайындау үшін қажетті аммиак селитрасының, фосфорит ұнының және калий хлоридінің меншікті шығындарын есептеу әдістемесі;

- мақсатты өнімдердегі қоректік элементтердің-азоттың, фосфор бес тотығының және калий тотығының реттелетін арақатынасына аммиак селитрасының, фосфорит ұнының және калий хлоридінің меншікті шығындық көрсеткіштерінің әсерін оңтайландыру бойынша зерттеу нәтижелері;

- азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі, фосфорит ұны және калий хлориді негізінде құрамы мен қасиеттері жақсартылған аммиак селитрасын алудың жетілдірілген технологиясы, оның материалдық теңгерімдері;

- азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі, фосфорит ұны және калий хлориді негізінде құрамы мен қасиеттері жақсартылған аммиак селитрасын алудың жетілдірілген технологиясын тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтан өткізу нәтижелері;

-әзірленген технологияны ТЭН және оны жұмыс істеп тұрған аммиак селитрасы өндірісінде қолданысқа енгізуге ұсыныстар.

Нәтижелердің анықтық дәрежесі және апробациясы. Жұмыс нәтижелерінің сенімділігі заманауи аналитикалық, кинетикалық, термодинамикалық, химиялық, комплексонометриялық, титриметриялық, перманганометриялық, потенциометриялық, фотоколориметриялық, гравиметриялық тәсілдердің, дәстүрлі зерттеу әдістері мен техникалық құралдарының - есептік, математикалық, зертханалық және тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтық әдіснамалардың, JEOL маркалы JSM6490LV растрлы электронды микроскоптың (РЭМ), SPECORD 75 спектрофотометрінің, Shimadzu IR Prestige-21 ИК-фурье спектрометрінің, ДРОН-3 рентгендік фазалық анализаторының, THERMOSCAN-2 дифференциалды термиялық (DTA) анализатордың, MettlerToledo ылғал өлшегішінің, түйіршіктің беріктігі өлшегішінің ИПГ-1М қолданыстарында қамтамасыз етілді, заманауи ғылыми-техникалық ақпараттарды талдау арқылы расталды.

Әзірленген технология «ҚазАзот» АҚ құрамында жұмыс істеп тұрған аммиак селитрасы өндірістерінде тәжірибелік-өнеркәсіптік байқаудан өтті, оның нәтижелері тәжірибелік сынақтар актілері, өндіріске енгізу ниеті туралы хаттама, өндіріске енгізуге қолданбалық ұсынымдар түрінде ресімделді.

Жұмыс нәтижелерін апробациялау. Диссертациялық жұмыс әртүрлі халықаралық, республикалық конференциялар мен симпозиумдарда талқыланып, баяндалды: «Мегаполистердің агрозық-түлік белдеулері және Қазақстандағы ауыл шаруашылығы кооперациясы: проблемалар, ізденістер

және шешімдер» (Шымкент, 2017); «International science project» халықаралық ғылыми-практикалық конференция (Финляндия, Турку қ., 2018); V М. Әуезов атындағы ОҚМУ-дың 75 жылдығына және академик С.Т.Сүлейменовтің 90 жылдығына арналған «Өнеркәсіптік технологиялар және инжиниринг» атаулы жыл сайынғы халықаралық конференция(Шымкент, 2018); «Әуезов оқулары-17: әлемдік кеңістіктегі ғылым мен руханияттың жаңа импульстері» атты конференция (Шымкент, 2019). Диссертациялық зерттеулердің нәтижелері бД072000 - «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы - ның бакалаврлары, магистранттары мен PhD докторанттарын даярлаудың оқу үрдісіне енгізілді, ҒЗЖ нәтижелерін енгізу актілерімен, «Отандық және халықаралық дерекқорларда ғылыми зерттеулер нәтижелерін жариялау және коммерцияландыру», «Ғылыми-зерттеу жобаларын басқару мен коммерцияландырудың өзекті мәселелері» интерактивті семинарларсериясына қатысу туралы сертификаттармен расталды.

Докторанттың жеке үлесі: әдеби мәліметтерді талдаудан, диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша патенттік ізденіс жүргізуден, зерттеулердің мақсаттары мен міндеттерін қоюдан, зерттеу мен талдау әдістерін таңдаудан, ілімдік және эксперименттік зерттеулер жүргізуен, олардың нәтижелерін қорытындылаудан және жаңа технологиялық шешімдерді әзірлеуден, оларды тәжірибелік-өнеркәсіптік апробациядан өткізіп, аммиак селитрасының қолданыстағы өндірісінің жұмыс іс-тәжірибесіне енгізуге ұсыныс дайындаудан, жұмыс нәтижелері бойынша ғылыми жарияланымдарды дайындау мен баспадан шығарудан, диссертациялық жұмыстың нәтижелерін оқу үрдісіне енгізу актілерін ресімдеуден тұрады.

Зерттеу нәтижелерін жариялау. Орындалған диссертациялық зерттеулердің негізгі ұстанымдары 18 ғылыми жарияланымда, оның ішінде 3-і Scopus деректер базасына кіретін Халықаралық ғылыми журналдарда, 4-і ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда, 7 мақала халықаралық конференция материалдарында, оның ішінде 1 мақала шетелдік конференция материалдарында жарияланды, 4 мақала басқа басылымдардың ғылыми журналдарында баспаланды. Олардың қатарында: International Journal of Engineering Research and Technology (Үндістан); Periodico Tche Quimica ARTIGO (Tipode Manuscrito) (Бразилия); Bulletin of the Karaganda University; ҚазҰТЗУ Хабаршысы; «Қазақстанның химиялық журналы»; «Қазақ-Британ техникалық университетінің хабаршысы»; сондай-ақ халықаралық және басқа да мамандандырылған ғылыми-технологиялық конференциялардың жинақтары: «Мегаполистердің агрозық-түлік белдеулері және Қазақстандағы ауыл шаруашылығы кооперациясы: проблемалар, ізденістер және шешімдер» (Шымкент, 2017); «International science project» (Финляндия, Турку қ., 2018); М. Әуезов атындағы ОҚМУ-дың 75 жылдығына және академик С.Т.Сүлейменовтің 90 жылдығына арналған «Өнеркәсіптік технологиялар және инжиниринг» атаулы жыл сайынғы халықаралық конференция (Шымкент, 2018); «Әуезов оқулары-17: әлемдік кеңістіктегі ғылым мен руханияттың жаңа импульстері»

атты конференция (Шымкент, 2019). Зерттеулер нәтижелері бойынша өнертабысқа 4 өтінім ресімделіп, ҚазПатентке берілді.

Жұмыстың қолданбалық маңыздылығы.

1. Жүргізілген зерттеулер негізінде аммиак селитрасын өндірудің дәстүрлі технологиясын азот қышқылының біріншелей буланған аммонизацияланған ерітіндісі мен минералды-тұзды композициялық қоспалардың - фосфорит ұны мен калий хлоридінің негізінде аммиак селитрасының жақсартылған құрамды және қасиетті жаңа өндірістік үлгілерінөндіруге ауыстыру арқылы жетілдіру бойынша жаңа технологиялық шешімдер әзірленді және ұсынылды. Олардың дәстүрлі тәсілмен өндірілетін аммиак селитрасынан негізгі артықшылығы олардың термотұрақтылығы мен жоғары агрохимиялық құндылығында жатыр.Әзірленген технология аммиак селитрасын өндірудің дәстүрлі технологиясын түбегейлі жаңғыртуды қажет етпейді, оның соңғысынан негізгі ерекшелігі, онда аммонизацияланған азот қышқылының ерітіндісін екіншілей буландыру сатысы мен оны бейтараптандыру кезеңі алынып тасталады. Сондықтан, әзірленген технология аммиак селитрасын өндірудің қолданыстағы технологиясының жеңілдетілген нұсқасы болып табылады.

2. Осы зерттеулердің нәтижелерінде анықталғандай, жетілдірілген технология бойынша азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісі мен минералды композициялық қоспалардың негізінде өндірілетін құрамы мен қасиеттері жақсартылған аммиак селитрасының жаңа өнімі үлгілері аммиак селитрасының қолданыстағы өндірісінің технологиялық жабдықтарында, олардың жұмысының дәстүрлі сызба бойынша барлық режимдік көрсеткіштері сақталған жағдайларда өндіріледі.

3. Осыған байланысты, жүргізілген жұмыстың эксперименттік деректерін өңдеу нәтижесінде сенімді анықталғандай, жетілдірілген технология бойынша бастапқы шикізаттар - аммиак және азот қышқылдарының бірдей шығындық көрсеткіштерінде өндірілген тұрақтандырылған құрамды, жақсартылған агрохимиялық және физика-химиялық қасиетті аммиак селитрасының бірлік өнімділігі, дәстүрлі технологиямен салыстырғанда, 1,5 есе және одан да көп артады.

4. Жаңа мақсаттық өнім айтарлықтай төмендетілген өзіндік құн бойынша өндіріледі, жылына 2,0 млрд. тг шамасында пайда келтіреді. Осы кезде одан, оның құрамына қарай шамамен 3,61%-8,98% көлемінде экономикалық тиімділік күтіледі және сол себепті жаңа өнім жоғары қосымша құнмен сатыла алады. «ҚазАзот» АҚ тәжірибелік базасында жүргізілген тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтарының нәтижелері әзірленген технологияның айтарлықтай қолданбалық маңыздылығы мен жоғары тиімділігін сенімді түрде растады.

5. Азот қышқылының біріншілей буланған аммонизацияланған ерітіндісінің және композициялық минералды қоспалардың - фосфорит ұны мен калий хлоридінің негізінде аммиак селитрасының жақсартылған құрамды, қасиетті үлгілерінің құрамындағы қоректік заттардың қатынасы реттелетін

жаңа үлгілерін алу әдістері жасалды.Қазпатенттік өнертабыстыққа өтінімдер берілді (№2019/0638.1, №2019/0640.1, №2020/0105.1, №2020/0108.1).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс машинада басылған мәтіннің 138 бетінде ұсынылған, 57 кесте, 57 суреттен тұрады. Жұмыс кіріспеден, 7 бөлімнен, қорытындыдан, 202 тақырыптан алынған дереккөздер тізімінен және 24 қосымшадан тұрады.