

ҚАРШИ МУХАНДИСЛИК ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

«ТЕХНОЛОГИЯ» ФАКУЛЬТЕТИ

КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ КАФЕДРАСИ

**5320400- Кимёвий технологияси (ноорганик моддалар кимёвий
технологияси)
йщналиши 4-курс талабасининг**

Энерготехнология фанидан

КУРС ЛОЙИХАСИ

Мавзу: Аммиакли селитра олиш ҳисоблари

Бажарди :

О. Юсупов

Қабул килди :

Б.И. Фарманов

Қарши – 2015 й

АММИАКЛИ СЕЛИТРА ОЛИШ ҲИСОБЛАРИ

РЕЖА:

КИРИШ

- 1. ЎҒИТЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ**
- 2. АММИАКЛИ СЕЛИТРА**
- 3. АММИАКЛИ СЕЛИТРА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ**
- 4. АММИАКЛИ СЕЛИТРА ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ МОДДИЙ БАЛАНСИ**
- 5. АММИАКЛИ СЕЛИТРА ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ ИССИҚЛИК БАЛАНСИ**

КИРИШ

Ўрта Осиё минтақасида қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришидаги асосий муаммо минерал ўғитлар етишмаслигидир.

Минерал ўғитлар ишлаб чиқарувчи заводлар: Ўзбекистонда олтига, Қозоғистонда учта, Туркменистонда иккита, Қирғизистонда ва Туркменистонда эса йўқ.

Ишлаб турган заводлар азотли ва фосфорли ўғитлар ишлаб чиқармоқда. Минтақада каоийли маъданлар захирасига бой бўлишига қарамай бирорта калийли ўғитлар ишлаб чиқарувчи заводлар йўқ.

Ўзбекистонда азот, фосфор ва калийли ўғитларга бўлган 2005 йилдаги талаб қуйидагича: 100% ли азот 761,82 минг. т. 100% ли P_2O_5 — 518,27 минг.т. ва 100% ли K_2O — 278,12 минг.т.

2004 йилда Ўзбекистонда 100% ли озуқа элементларига ҳисоблаганда 736,754 минг.т. азотли ва 137,414 минг.т.

Фосфорли ўғитлар ишлаб чиқарилди. 250 минг.т калийли ўғит (K_2O бўйича) Россиядан сотиб олинган.

Ўзбекистон қишлоқ хўжалик ишлаб чиқаришининг асосий маҳсулоти пахта ва дондир. Пахта ҳосилдорлиги 3 млн.т буғдой эса 5 млн.т. дан ортиқроқ.

Маълумки, ҳар бир тонна пахта ҳар йили ердан 45 кг азот, 15 кг P_2O_5 ва 45 кг K_2O ҳар бир тонна буғдой эса 35 кг азот, 10 кг P_2O_5 , 24 кг P_2O_5 ўзлаштиради.

Фақат иккита қишлоқ хўжалик маҳсулоти (пахта ва дон) келтирилган ҳосилдорликда ҳар йили ердан 310 минг.т азот, 115 минг.т фосфор ва 255 минг. т калий ўзлаштиради. Бошқа маҳсулотлар ҳам ердан ўзи билан катта миқдордаги озуқа элементларини олиб чиқади.

Ўзбекистон пахтачилик илмий-тадқиқот институти кўрсатишича, ўғитсиз пахта ҳосилдорлиги 12 ц/га, Ҳар гектарга 225 кг азот, 150 кг фосфор, 100 кг калий ишлатганда ва тўғри агротехник қоидаларига амал қилинганда ҳосилдорлик 30-35 ц/га етиши тасдиқланган.

1. ЎҒИТЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Ўғитлар келиб чиқишига кўра, ноорганик — минерал, органик, органо-минерал ва бактериал турларига классификацияланади. Улар қаттиқ, суюқ ва суспензияли ҳолатда бўлиши мумкин.

Минерал ўғитлар (ёки сунъий ўғитлар). Уларни саноатда — ишлаб чиқарилади:

ноорганик хом ашёларни кимёвий ёки механик қайта ишлаш (масалан, агрокимёвий рудалар — фосфоритлар, калийли тузлар, доломитлар ва хоказоларни майдалаш) орқали тайёрланадиган ноорганик маҳсулотлардан ҳосил қилинади. Хом ашё сифатида хизмат қиладиган ҳаво азотидан ёки таркибида ўсимликлар учун озуқа бўладиган моддалар тутган айрим кимёвий ишлаб чиқариш корхоналарининг оралиқ маҳсулотларидан олинган моддалар ҳам минерал ўғитлар қаторига киради. Масалан, аммоний сульфат —

кокслаш печи газлари ёки капролакта ишлаб чиқаришнинг оралик маҳсулотларидан олинади. Фосфор тутган рудалардан металлари суюқлатириб олинишида фосфорли ўғитлар сифатида қўлланиладиган томасшлаклардан ҳам олинади. Хом ашёни кимёвий қайта ишлаш натижасида олинadиган минерал ўғитлар таъсир этувчи моддаларнинг юқори концентрациялиги билан ажралиб туради.

Органик ўғитлар. Улардаги элементлар ўсимлик ва ҳайвонлардан олинadиган чиқинди моддалар таркибида бўлади. Бундай ўғитларга биринчи навбатда гўн, шунингдек ўсимлик ва ҳайвонлардан чиқадиган чиқиндилар (торф, кунжара, балик ва парранда чиқиндиси, суюқ уни, аҳоли чиқиндиси ва турли озик-овқат маҳсулотлари чиқиндилари) ни қайта ишлаш натижасида олинadиган маҳсулотлар ҳам киради, бунга яшил ўғитларни ҳам киритиш мумкин.

Органо-минерал ўғитлар таркибида органик ва минерал моддалар бўлади; бундай ўғитлар торф, кўмир ва бошқалар каби органик моддаларни аммиак ёки фосфат кислота билан қайта ишлаш орқали олинади. Уларни шунингдек гўн ёки торфни фосфорли ўғитлар билан аралаштириш йўли билан ҳам олинади.

Бактериал ўғитлар — тупроқдаги ва ўғитлардаги ҳаво азоти ёки минераллашган органик моддалар билан озикланувчи микроорганизмлар тўтган препаратлар киради. Бундай ўғитлар қаторига азотобактерин, тупроқ нитрагини киради.

Минерал ўғитлар агрокимёвий таъсири бўйича тўғридан-тўғри ишлатиладиган, билвосита фойдаланиладиган ва ўсимликлар ўсишини бошқарувчи препаратлар турларига бўлинади.

Тўғридан-тўғри ишлатиладиган ўғитлар ўсимликларнинг бевосита озикланишига мўлжалланган. Улар таркибида ўсимликлар ҳаёти учун муҳим бўлган элементлар: азот, фосфор, калий, магний, олтингугурт, темир, шунингдек микроэлементлар (бор, молибден, мис, рух, кобальт) тутadi. Тўғридан-тўғри ишлатиладиган ўғитлар, уз навбатида, оддий (бир ёклама) ва комплекс (кўп ёклама) ўғитларга бўлинади.

Оддий ўғитлар таркибида ўсимликлар озикловчи элементлар: азот, фосфор, калий, магний, бор ва бошқалардан биттаси бўлади. Улар ҳам уз навбатида азотли, фосфорли, калийли, микроэлементли ўғитлар турларига бўлинади.

Микроўғитлар — кам меъёрада (гектарига грамм ва килограммларда) қўлланиладиган ўғитлар ҳисобланади. Таркибида микроэлементлар тўтган — борат кислота, мис(II)-сульфат, аммоний молибдат ва бошқа техник тузлар ишлатилади. Колчедан куюндиси, марганецли куйкум (шлам), чўктирилган магний борат ва бошқа микроэлементли чиқиндилар сувда эримайди. Уларни сувда эрийдиган ҳолатга қайта ишланади ёки тўғридан-тўғри ўғит сифатида ишлатилади. Қишлоқ хўжалигида сувда эрийдиган ҳам, сувда эримайдиган ҳам микроўғитлар ишлатилади.

Мураккаб ўғитлар — таркибида камида иккита озуқа elementi тўтган ўғитлар ҳисобланади. Иккиламчи комплекслар ўғитлар (масалан, азот-

фосфорли, азот-калийли, фосфор-калийли) ва учламчи комплекс ўғитлар (масалан, азот-фосфор-калийли) турларга бўлинади. Мураккаб ўғитлар таркибида шунингдек микроэлементлар, пестицид ва устирувчи моддалар қушимчалари ҳам бўлиши мумкин.

Мураккаб ўғитлар уларни ишлаб чиқариш хусусиятига кура гуруҳданади:

аралаш ўғитлар турли кукунсимон ёки донаторланган тайёр ўғитларни механик усулда аралаштириш йули билан олинади;

- *мураккаб-аралаш донаторланган ўғитлар* аралаштириш жараёнида кукунсимон тайёр ўғитларни суюқ реагентлар (аммиакли сув, фосфат ёки сульфат кислота ва бошқалар) қушиш билан аралаштирилиш орқали олинади;

- *мураккаб ўғитлар* ягона технологик жараёнда ҳам ашёни қайта ишлаш орқали олинади.

Билвосита фойдаланиладиган ўғитлар — ўғитлардан фойдаланиш шароитини яхшилаш мақсадида тупроққа кимёвий, физик ва микробиологик таъсир этиш учун қўлланилади, масалан, тупроқ кислоталилигини нейтраллаш учун майдаланган охактош, доломит ёки сўндирилган охак қўлланилади; шурхоқ тупроқлар мелиорацияси учун гипс ишлатилади, шу билан бир вақтда у кальций манбаи хисобланади; тупроқ кислоталилигини (фосфорли ўғит билан солинадиган фосфор бирикмаларининг эрувчанлигини ошириш мақсадида) ошириш учун нитрий бисульфит ишлатилади.

Ўғитлар физиологик хусусиятларига кўра: кислотали, физиологик ишқорий ва физиологик нейтрал турларига бўлинади. *Физиологик кислотали ўғитларга* ўсимликлар асосан катионларни узлаштирадиган ўғитлар киради, анионлар эса тупроқ эритмасини кислоталилигини оширади, масалан, аммоний сульфат, аммоний нитрат, калий хлорид, калий сульфат ва бошқалар. Физиологик кислотали ўғитларга аммонийли азотли ўғитлар, шунингдек карбамид ҳам кириши мумкин. Нитрификацияловчи бактериялар таъсирида аммиак нитрат кислотагача оксидланиши натижасида тупроқ кислоталилиги ортади.

Физиологик ишқорий ўғитларга аниони ўсимликларга ассимиляцияланадиган ўғитлар киради, улардаги катион эса тупроқ муҳитини ишқорлаштирган ҳолда тупланади. Масалан, бундай ўғитларга натрий, калий ва кальций нитратлари киради.

Таъсир этувчи моддаларнинг концентрацияси бўйича ўғитлар шартли равишда қуйи концентрацияли (оддий), таркибида 20-25% гача; концентранган — 30-38%; юқори концентрацияли — 60% дан кўп ва ультра концентранган — 100% дан кўп таъсир этувчи компонентли турларга бўлинади.

Таъсир этувчи модда бўйича минерал ўғитлар: азотли, фосфорли, калийли ва микроэлементли (борли, молибденли ва б.) турларга бўлинади.

Азотли ўғитлар ишлаб чиқариш йўлга қўйилгунча фақатгина Чили селитраси — NaNO_3 қишлоқ хўжалигида ўсимликлар учун минерал озук сифатида ишлатиб келинган.

Хозирги пайтда кимё саноати корхоналарида турли хилдаги азотли ўғитлар ишлаб чиқарилмоқда.

Азотли ўғитларнинг асосий турлари: аммиакли (аммиак), аммонийли (аммоний тузлари — фосфат, сульфат, хлорид ва бошқалар), аммоний нитратли, нитратли (нитрат кислотанинг кальцийли, калийли, натрийли селитралари) ва амидли (карбамид — $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, кальций цианамид — $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ва бошқалар) ўғитлар ҳисобланади.

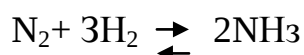
Бундан ташқари бу тузлар асосида аралаш ва мураккаб ўғитлар, суюқ азотли ўғитлар — аммиак ва аммиакли сув, аминлар ва бошқа тузларнинг суви эритмалари ишлатилади.

Аммонийли ва нитратли тузларнинг кўпчилиги ҳамда карбамид сувда яхши эрийди. Улардаги азот ўсимликларга яхши ўзлашади (айниқса, NO_3^- нинг тупроқда ҳаракатчанлиги юқори бўлади).

Аммонийли ўғитлар учун хом ашё сифатида аммиак, нитратли ўғитлар учун эса нитрат кислотасидан фойдаланилади. Улар эса атмосферадаги бехисоб миқдордаги азотдан олинади.

2. АММИАКЛИ СЕЛИТРА

Аммоний нитрат $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ ни аммиакли селитра деб ҳам юритилади. Маълумки, аммоний нитрат — аммиак ва нитрат кислотасининг ўзаро таъсирлашув жараёнида ҳосил бўлади. Шунинг учун аввало нитрат кислота ҳосил бўлиш жараёни билан танишишимиз зарур. Азотнинг водород билан таъсири натижасида аммиак синтез қилинади:



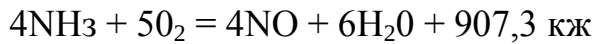
Аммиак синтези иссиқлик эффекти, ҳарорат ва босимга боғлиқ, бўлади.

Одатда паст босимли (10-15 МПа), ўрта босимли (25-60 МПа) ва юқори босимли (60-100 МПа) жараёнлар маълум. Ҳарорат эса 400-500°C оралиғида бўлади. Бу жараён катализаторсиз жуда суст кечади. Амалий ишлаб чиқаришда ўрта босимли жараён темир катализатор (промоторлари: Al_2O_3 , K_2O ва CaO) лар иштирокида олиб борилади. Контакт жихозидан чиқаётган газ таркибида 14-20% аммиак бўлади. У совутилиши натижасида аммиак конденсацияланади, азот-водородли аралашма циклга қайтарилади. Хозирги вақтда қуввати 150 дан 1500 т/кунли синтез қолонналари ишлатилмоқда.

Нитрат кислотаси эса аммиакнинг оксидланиши натижасида ҳосил бўлади. Бу жараён азотнинг оксидланиш даражаси ўзгариши билан содир бўлади:

Саноат корхоналарида суюлтирилган нитрат кислота олинади. Бунда қуйидаги жараёнлар содир бўлади:

1. Аммиакнинг азот оксидигача контактли оксидланиши:



2. Азот оксидининг диоксидгача оксидланиши:

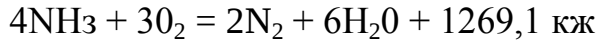


3. Азот диоксиднинг сув билан абсорбцияси:



Бу жараёнда платина ва унинг темир, марганец, кобальт ва ўз гуруҳидаги металллар оксидлари билан котишмалари ишлатилади.

Агар катализатор ишлатилмаса (харорат 900°C дан юқорида), аммиак эркин ҳолатдаги азотгача оксидланади ҳолос:



Аммиакни каталитик оксидлаш натижасида азот оксидининг ҳосил бўлиш унумини 98% гача етказиш мумкин.

Жараёни ишлаб чиқариш корхоналарида атмосфера босимида $700\text{--}800^\circ\text{C}$ хароратда, юқори босим эса $800\text{--}900^\circ\text{C}$ хароратда олиб борилади. Хаво — аммиак аралашмасида 1,25 моль O_2 га 1 моль NH_3 берилиши керак. Реакция тезлигини ва азот оксидининг миқдорини ошириш учун амалда $\text{O}_2:\text{NH}_3$ миқдорий нисбати 1,7-2,0 оралиғида олинади.

Одатда суюлтирилган нитрат кислотаси (47-50% ли) олиш қуйидаги турлича системаларда олиб борилиши мумкин: 1) атмосфера босимида; 2) юқори босимда; 3) комбинациялашган, яъни аммиакни оксидлаш жараёни $(3\text{--}4) \cdot 10$ Па босимда, NO ни оксидлаш ва NO_2 ни сув билан абсорбиллаш жараёнлари эса $(8\text{--}12) \cdot 10$ Па босимда ва одатдаги хароратда олиб борилади. Босимни 1 МПа га кўтариш орқали 60-62% ли нитрат кислотаси олиш мумкин.

Аммиакли селитра ишлаб чиқариш технологиясини баён этишдан аввал бу модда ҳақида батафсил маълумотга эга бўлиш зарур.

Аммиакли селитра (NH_4NO_3) асосан ўсимликлар учун минерал озуқа сифатида ишлатилади. У атмосфера босимида ва -50°C дан $169,6^\circ\text{C}$ гача харорат оралиғида беш хил кристаллик шаклида бўлади. $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ изотермик диаграммасида (2.1-расм) аммоний нитратнинг I-II турли кристалл шакли учун харорат оралиқлари кўрсатилган. У $169,6^\circ\text{C}$ да суюқланади ва У-шакли эса $-16,9^\circ\text{C}$; дан қуйи хароратдагина тўғри бўлади. Кристалл шакллариининг ўзгариш чегараси ҳамда харорати аммиакли селитранинг намлиги ва таркибидаги қўшимчалар миқдорига боғлиқ бўлади. Аммоний нитрат сувда яхши эрийди. Унинг 100°C хароратдаги эрувчанлик коэффициенти 1000 кг H_2O да 10000 кг дан ортиқроқ NH_4NO_3 га тенгдир. Аммоний нитратнинг сувли эритмасини кристалланиш хароратидан юқорирокда буғлатилса, тамоман сувсиз суюлган тузга айланади. У ўта гигроскопик модда ҳисобланади 30°C хароратда тўйинган эритмаси (70,2% ли) нинг юзасидаги бўғ босими $-2,46$ КПа (ёки 18,5 мм.с.м.уст.) атрофида, гигроскопик нуктаси эса 60% атрофида бўлади. Бунда хавонинг нисбий намлиги 60% дан юқори бўлганда у намланиб қолади. Аммоний нитрат гигроскопиклиги ва уни хаводан нам тортиш тезлиги унга эрувчан ноорганик тузлар қўшилганда ортиб боради. Масалан, 1,2% магний нитрат қўшилса,

аммоний нитратнинг гигроскопик нуктаси 8-12% гача пасаяди, нам тортиш тезлиги эса ошади.

Сувда яхши эрувчанлиги, эрувчанлик коэффиценти юқорилиги, гигроскопиклиги ва полиморф ўзгарувчанлиги сабабли аммоний нитрат кристаллари ўзаро ёпишиб, қаттиқлашиб қолади. Сепилувчанлиги йўқолиб, уни ишлатиш қийинлашади.

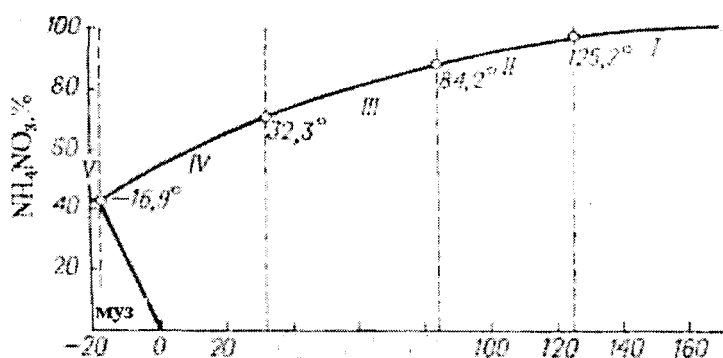
Аммоний нитратнинг ёпишқоқлигини камайтириш учун:

1. Маҳсулот таркибида жуда оз миқдорда (0,2%) сув қолгунча буғлантилади, донаторланади ва совутилади. Бунда 32,3⁰С дан қуйи ҳароратда турғун, (стабил) бўлган унинг IУ-шакли ҳосил бўлади.

2. Маҳсулот кристаллангунча турли қўшимчалар қўшилади. Бундай қўшимчалар сифатида магнезит ёки доломитни нитрат кислотада парчалаш йўли билан олинган магний нитрат, кальций ва магний нитратлари, фосфорит ёки апатитни нитрат кислотада парчалаш орқали ҳосил қилинган маҳсулотлар, диаммонийфосфат, аммоний сульфатлардан фойдаланилади. Бунда магний нитрат $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ кристаллогидратини ҳосил қилиб, аммоний нитратнинг II-шаклини III-га ўтишини секинлаштиради ва II-шаклини IV-га метастабил ўтишини ва доналар мустаҳкамлигини таъминлайди.

Қотмаган маҳсулотга эримайдиган моддаларни қўшиш эса доналарнинг майда кристалл структура холида қотишига, зичлиги ошиши ва мустаҳкам бўлишига ёрдам беради.

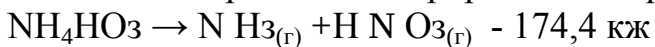
3. Маҳсулот доналарига сиртактив моддалар билан ишлов берилиб, гидрофоб қатлам ҳосил қилинади. Бунинг учун нафталин-формальдегид (НФ) нинг 40% ли эритмаси ишлатилади. Маҳсулот полиэтилен ёки қоғоз копларга солиниб, оғзи маҳкам тикилади.



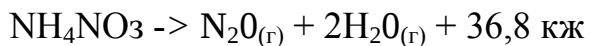
1- расм. NH_4NO_3 нинг сувда эрувчанлиги.

Кристаллар шакли: I — кубсимон; II — тетрагонал; III — ромбик-монокленик; IV — билромидал ромбик; V — тетрагонал.

Аммоний нитрат 110⁰С ҳароратдан юқорида парчалан бошлайди:



Бу реакция секин содир бўлади. Масалан, 165⁰С ҳароратда бир сутка давомида масса жихатдан 6% миқдори парчаланadi. Намлик ортиши билан парчаланиш тезлиги ҳам ортади. Ҳарорат 200-270⁰С да парчаланиш тезлиги янада ортади:



Харорат 400-500°C гача тез кўтарилса, парчаланиш реакцияси портлаш билан содир бўлади:



Амалда 300°C, харорат портлашга сабаб бўлади. NH_4NO_3 нинг минерал кислоталар ва енгил оксидланувчи (мойловчи ва бошқа органик моддалар каби) қўшимчалар иштирокида портлаши тезлашади. Тоза ҳолатда эса зарбага чидамли, лекин ёпик муҳитда қиздириш натижасида портлаши мумкин. Портлаш хусусиятини камайтириш мақсадида унга карбамид (0,05-0,1%), кальций карбонат, магний карбонат ва бошқа қўшимчалар қўшилиши мумкин.

Аммоний нитратдан портловчи моддалар ишлаб чиқариш хом ашёси сифатида ҳам фойдаланилади. Бунда ёғоч кукуни ва органик материаллар, аммоналлар (алюминий кукунли аралашмалари) ва бошқалар қўшилади.

Бундай аралашмалар детонатор иштирокида портлатилади. Давлат стандарти бўйича донадорланган аммиакли селитранинг юқори сифатли А ва Б категорияли (олий нав) ва 1-категорияли (1-нав) турлари мавжуд. Қишлоқ хўжалигида ва саноатда қўлланиладиган аммиакли селитра таркибида NH_4NO_3 нинг миқдори 98% дан кам эмас. Б маркали аммиакли селитранинг олий навида 34,4% N, 1-навида эса 34,0% N бўлади. Сув (намлик) эса сульфат ва сульфат-фосфат қўшимчали аммиакли селитрада 0,2% дан кўп эмас (Б маркали 1-навда эса 0,3% дан кўп эмас). Сув тўтувчи қўшимча 0,3% бўлса, бу миқдор 0,6% га етиши мумкин. Юқори сифат категорияли А ва Б маркали аммиакли селитра таркибидаги қўшимчалар миқдори: кальций ва магний нитрат CaO (MgO) ҳисобида 0,2-0,5%, фосфатлар (РАП) P_2O_5 ҳисобида 0,5-1,2%, аммоний сульфат 0,3-0,7%, аммоний сульфати ва фосфатлари 0,4-0,6% бўлади. Б маркали 1-навда эса қўшимчалар миқдори меъёрланмайди. Аммиакли селитра 10% ли сувли эритмасининг рН муҳити барча навларда: сульфат-фосфат қўшимчаси бўлса 4,0 ва бошқа қўшимчаси бўлса 5,0 га тенг бўлади.

Аммиакли селитранинг донадорлик таркиби: А маркада 1-3 мм ли доначалар 93% дан кам эмас; Б маркада 1-4 мм ли доначалар 95% дан кам эмас (шунингдек барча юқори навларда 2-3 мм ли доначалар 50% дан кам эмас). Барча навларда 1 мм дан кичик доначалар 4% дан ортиқ эмас.

Аммоний нитрат доначаларининг статик муштаҳкамлиги: А марка учун 5 Н, Б марка учун 7 Н ва 1-нав учун 5 Н бўлади. Сепилувчанлиги ҳар иккала марка учун ҳам 100% бўлади. Бунинг учун 5 қоп аммиакли селитра 1 м баландликдан ерга ташланади, тешиклари 5 мм бўлган элакдан 1 минутда тўла ўтиши керак.

Аммиакли селитра ёнғинга хавфли бўлиб, иситгичлардан холи бўлган хоналарда сақланади. Бошқа моддалар билан биргаликда сақланмайди ва бир жойдан бошқа жойга ташилмайди.

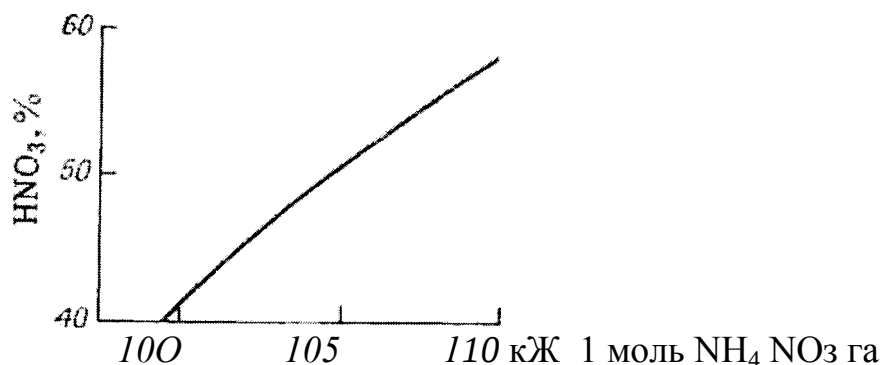
3. АММИАКЛИ СЕЛИТРА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Нитрат кислотасини аммиак газини билан нейтраллаш натижасида аммоний нитрат, яъни аммиакли селитра ҳосил қилинади:

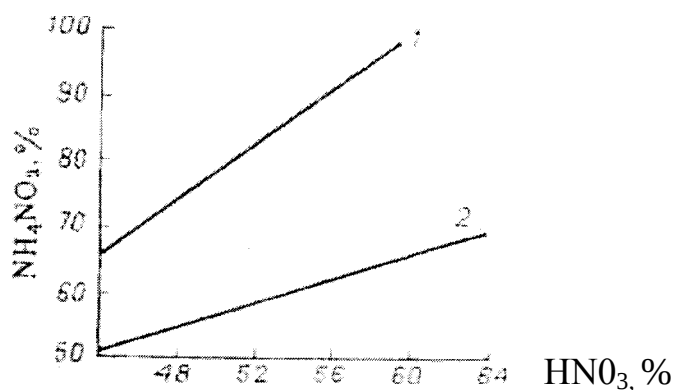


Бу гетероген система экзотермик жараён бўлиб, катта тезлик билан боради ва кўп миқдордаги иссиқлик ажралиб чиқади. Саноатда бу иссиқликдан реакция натижасида ҳосил қилинган эритманинг концентрациясини оширишда унумли фойдаланилади.

47-60% ли нитрат кислотасини аммиак газини билан нейтраллаш натижасида аммоний нитрат эритмаси ҳосил бўлади. Бу эритмани буғлатишда нейтралланиш иссиқлигидан фойдаланилади. Бунда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори нитрат кислотасининг концентрациясига тўғри пропорционал равишда боғлиқ бўлади (6.2.-расм). Олинадиган эритмадаги аммоний нитрат миқдори реакция учун олинган нитрат кислотаси концентрациясига пропорционал ўзгаради ҳамда нейтралланиш иссиқлигидан фойдаланилганда унинг эритмадаги миқдори ошиб боради (6.3.- расм).



2. расм. Нитрат кислотасини газ ҳолидаги аммиак билан нейтраллаш иссиқлиги — (атмосфера босими ва 18°С да)



3-расм. Эритмадаги NH_4NO_3 миқдорининг реакция учун олинган HNO_3 -концентрациясига боғлиқлиги (70°С)

1 — реакция иссиқлигидан фойдаланилганда (иссиқлик йўқотилиши

3% атрофида);

2 — иссиқликдан фойдаланилмаган ҳолда.

Реакция мухитидан иссиқликни чиқариб туриш фақатгина ундан унумли фойдаланишигина эмас, балки реакциядан унумли фойдаланиш учун ҳам зарурдир.

Чунки, иссиқлик ошиб борган сайин нитрат кислотаси ва аммоний нитратнинг парчаланиш жараёнлари содир бўлиб, азотнинг йўқотилишига сабаб бўлади. Бу эса иссиқликдан нейтраллаш жараёнида фойдаланишни мураккаблаштиради. Натижада янги технологик шароит ва жихозларни яратиш мажбуриятини туғдиради. Илк бора маълум бўлган усулларда реакция иссиқлигидан фойдаланилмас ва аммоний нитрат эритмаси сувли совутгич орқали ўтиб, нейтраллаш жихози (реактор) ва аммиак ютгич (абсорбер) оралиғида айланар эди. Кейинчалик бу усул ўрнини бошқаси эгаллади, яъни эритма нейтраллаш жихозидан вакуум-буғлатгичга бериладиган бўлди. Бу усулда нейтраллаш 180-200°C ҳарорат ва 0,35-0,6 МПа босимда олиб борилади. Буғлатиш эса атмосфера босимида ёки ундан пастроқ босимда ўтказилади. Бунда ҳосил бўлган бўғ буғлатиладиган аммоний нитрат эритмасининг концентрациясини 75-80% дан 95-99% гача вакуум-жихозида буғлатиш учун ишлатилади. Бу усулларнинг барчаси эритмани реакция мухитида қайнаб кетишдан сақлайди.

Бизда қўлланиладиган усулларда реакция иссиқлигидан фойдаланишда нейтраллаш жихозининг ўзи ишлатилади. Бунда нейтралланиш билан бир пайтда эритма қайнайди ва бўғланади.

Бундай жихозни нейтралланиш иссиқлигидан фойдаланувчи (НИФ) деб аталади (4 -расм).

Илгарилари саноатда 47-57% ли нитрат кислотаси ишлаб чиқарилар эди. НИФ да нейтраллаш натижасида 62-83% NH_4NO_3 эритмаси олинар ва ундан 98,7% ли аммоний нитрат суюқланмасини ҳосил қилиш учун уч босқичли вакуум-буғлатгичдан фойдаланилган. Бу жараёнда НИФ да ҳосил бўлган буғ ва қўшимча буғдан самарали фойдаланилган.

Суюқланмани донадорлаш жараёни эса диаметри 12-16 м ва баландлиги 30-35 м бўлган кислотабардош ғишт билан қопланган, совуқ хавонинг қарама-қарши оқимидан фойдаланувчи темир-бетонли минорада амалга оширилади.

Ишлаб чиқариш қуввати суткасига 450-600 тонна аммиакли селитра бўлган, эскирган бундай қурилмалар ҳозирда ҳам айрим корхоналарда ишлатилмоқда.

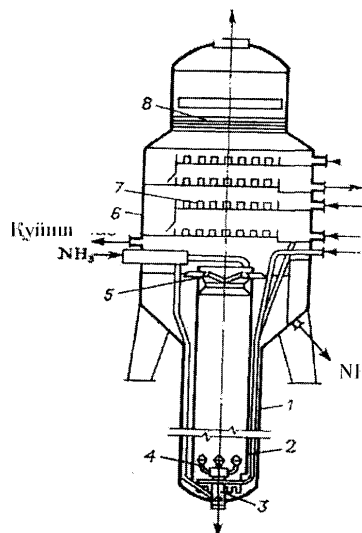
XX асрнинг олтмишинчи йилларидан бошлаб 58-60% ли нитрат кислотаси ишлаб чиқариш йўлга қўйилган. Сўткасига 1360-1575 тонна маҳсулот ишлаб чиқариладиган аммиакли селитра (АС) қурилмалари ишлаб келмоқда.

Бундай қурилмалар АС-67, АС—72 ва АС-72М (такомиллашган) юқори техник даражада ишланган, автоматлашган, самарали усул ва шароитлар барпо қилинган бўлиб, юқори сифатли маҳсулот ишлаб чиқариш

имконини беради. Улар жихозларининг жойлашиши, тузилиши, технологик тартиби билан ўзаро фарқланади.

АС-67 қурилмасида сульфат қўшимча (эритмага сульфат кислота) қўшиш, АС-72 да — сульфат-фосфат қўшимча қўшиш ва АС-72М да эса магнезиал (магний нитрат) қўшиш билан амалга оширилади.

Технологияда асосий жихоз НИФ ҳисобланади (4-расм). НИФ -72 ОЗХ18Н11 ва 12ХН10Т маркали зангламайдиган пўлатдан тайёрланган бўлиб, иккита цилиндрик қисмдан: остки реактор қисми ($\Phi = 1,6$ м) ва устки сепарация қисми ($\Phi = 3,8$ м) дан иборат. Умумий баландлиги 10 м ни ташкил этади.



4- расм. НИФ жихози: (Н-10 м):

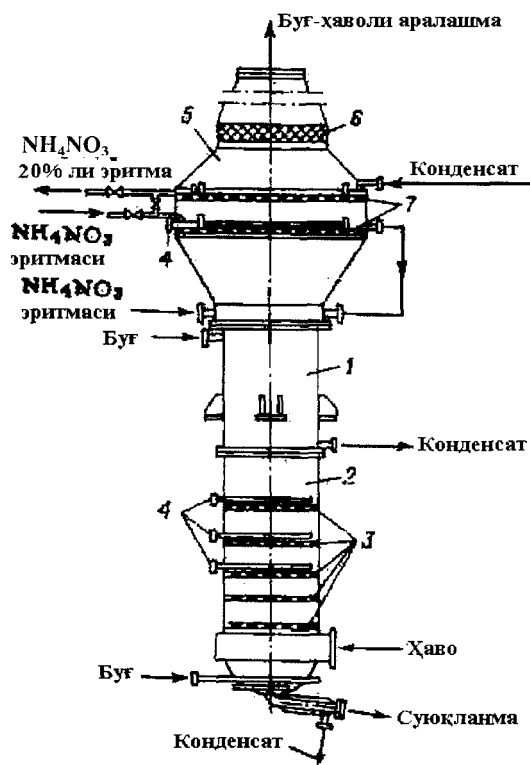
1-пастки нейтраллагич қобиғи ($\Phi=1,6$ м); 2-реакция стакани ($\Phi=1,2$ м); (Н=4,3 м); 3-титанли аммиак пуркагич; 4-нитрат кислота пуркагич; 5-гирдоблагич; 6-реактор қобиғи; 7-қалпокли тарелка; 8-тўрли томчи тутгич.

Реактор қисмида қобиқ 1 нинг ичида реакция стакани 2 ($\Phi=1,2$ м,

Н = 4,3 м) бўлиб, остида тешиклари бўлади. Реактор остига титан пуркагич 3 ва 4 орқали аммиак ва нитрат кислотаси пуркалади. Пуркагич тешигида аммиак оқимининг тезлиги 30-50 м/сек бўлади (3 мм диаметри 6650 та тешик бор). Нитрат кислотасининг оқим тезлиги эса 2-3 м/сек га етади (пуркагичда 1,5 мм диаметри 2160 та тешик бор).

Ҳосил бўлган NH_4NO_3 эритмасидаги маълум миқдор сув реакция иссиқлиги таъсирида буғланади. Натижада кўтарувчи куч ҳосил бўлади ва буғ-суюқ, эмульсия гидроблагич 5 орқали реакция стакани юқорисига сочилади. Бунинг натижасида буғ-суюқ аралашма ўзаро ажралади. Ажралган суюқлик жихоз қобиғи ва реакция стакани орасидаги тирқиш орқали реактор тубига тушади. Стаканга унинг остки тешигидан киради (тирқишда ҳам буғланиш давом этади). Реакция муҳитида реагентлар жуда қисқа муддат (0,5-1 сек) бўлиши сабабли нитрат кислотаси ва аммоний нитратнинг парчаланиши ҳамда уларнинг эркин азот ҳолатида йўқолиши жуда оз бўлади.

Жихознинг юқори қисмида сепаратор 6 бўлиб, томчили буғ 0,6 м/сек тезликда кўтарилиб, тўртта барботаж қалпокли тарелкали 7 да ювилади. пастидаги 2 та тарелкада нитрат кислотаси билан кислоталиги оширилган 20-25 % ли ҳосил бўлган NH_4NO_3 эритмаси ёрдамида буғ аммиакдан ювилади. Юқоридаги иккита тарелкада эса томчили буғ конденсати ёрдамида ҳосил бўлган HNO_3 буғи ва NH_4NO_3 эритмаси томчиларидан ювилади. Томчилардан тамомила холи бўлишни қайтаргич 8 да амалга оширилади. Ювиндилар НИФ га қайтарилади.



5-расм. Комбинацияланган буғлатгич жихози Н-16м (08Х22Н6Т):

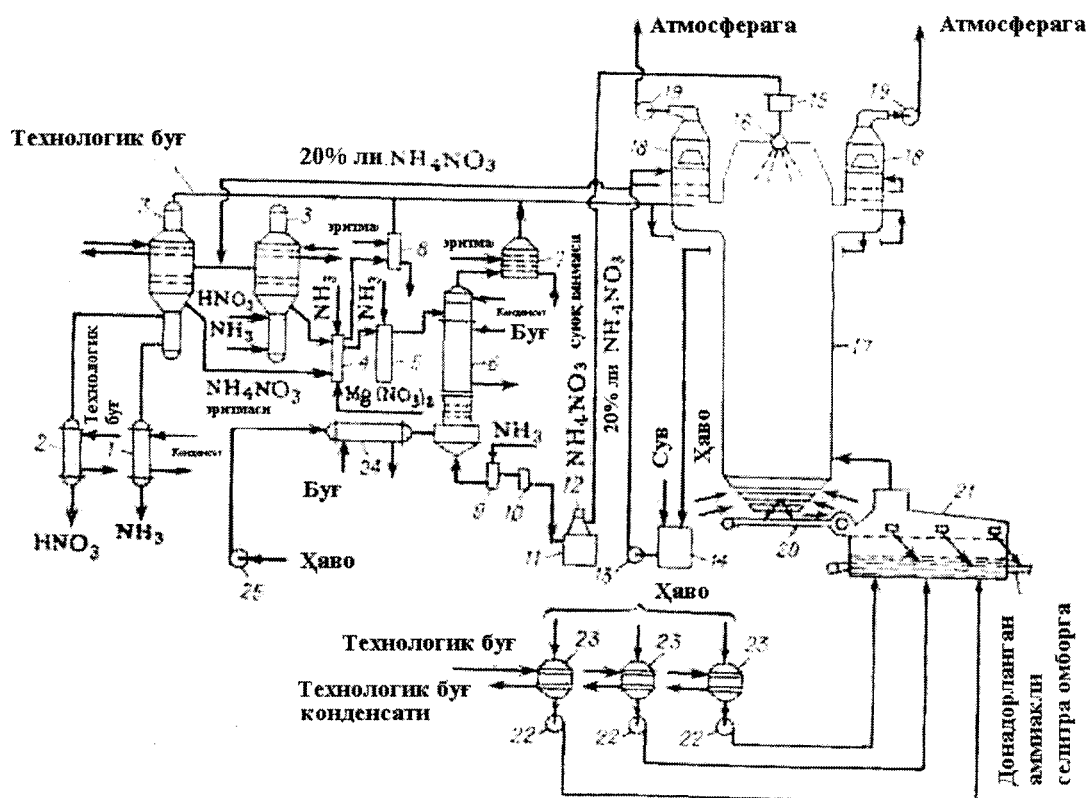
1-қобик.-кувурли қисм; 2-концентрациялаш қисми (Ф-2,8м, Н-6м); 3-тешикли тарелкалар; 4- иссиқлик киритиш қувурлари (Ф-28м, Н-6,4м); 5-тозалаш қисми; (Ф-3,81); 6-турли томчи қайтаргич; 7-тешикли тарелкалар.

НИФ да олинган аммоний нитратнинг концентрланган (-90%) эритмасини комбинацияланган буғлатгич жихозида буғлатиб бу тузнинг суёқланмаси олинади (5-расм). Бу жихоз 08Х22Н6Т маркали пўлатдан тайёрланган бўлиб, унинг умумий баландлиги 16 м ташкил этади ва асосий қобик-кувурли (Ф= 2,8 м, Н = 6,4м) қисми NH_4NO_3 эритмасини буғлатишга хизмат қилади. Эритма унга қувурларнинг ички деворидан оқиб тушади. Иссиқлик манбаи сифатида фойдаланиладиган 1,3-1,5 МПа босимли буғни қувурлараро бўшлиққа берилади ва иссиқ (180°C) хаво қувурлар ичида томаётган эритмага қарши юборилади. Хаво эса жихознинг концентрацияловчи қисми 2 (Ф=2,8 м, Н-6 м) остидан киради ва унда жойлашган 5 та тешикли (элакли) тарелкалар 3 дан ўтиб боради. Концентрлаш қисмининг юқорисидаги учта тарелкаларида иссиқлик берувчи илонизи қувурлар бўлади. Бу жараёни амалга оширишда хавонинг намлиги

20 г/кг дан ошмаслиги лозим. Концентрлаш қисмидан харорати 175-185°C бўлган 99,7% ли NH_4O_3 суюқланмаси оқиб тушади.

Жихознинг юқори тозаловчи қисми 5 да ($\Phi=3,8\text{м}$) иккита тешикли (элакли) тарелка 7 лар бўлиб, юқорисидаги тарелка конденсат билан, остки тарелка эса аммоний нитрат эритмаси билан ювилиб туради. Улар кираётган NH_4NO_3 эритмасини қисман буғлатиш ва буғ-хаво аралашмасини ювишга хизмат қилади. Аммиакли селитра ишлаб чиқарадиган қурилма АС-72М нинг технологик схемаси 6- расмда кўрсатилган.

Технологик буғ конденсата



6-расм. АС-72М қурилмасининг технологик схемаси
($\Phi=11\text{X}8\text{м}$; Н-63,5м)

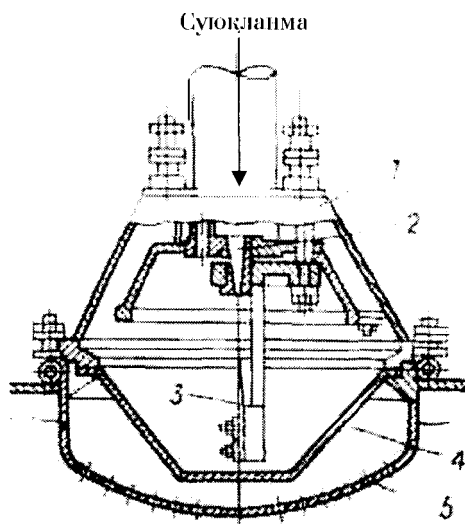
1-аммиак газини иситгич; 2-нитрат кислотасини иситгич; 3-НИФ жихозлари; 4,5 - қўшимча нейтралагичлар; 6-комбинацияланган буғлатиш жихози; 7-буғ-хаво аралашмани ювгич; 8,18-скрубберлар; 9-гидротуткич-нейтралагич; 10-суюқланма фильтри; 11-суюқланма баки; 12- ботирма насос; 13-марказдан қочма насос; 14-аммоний нитрат эритмаси учун бак; 15-юқоридаги бак. 16-акустик гранулятор. 17-доналаштирувчи минора. 19.22 вентилляторлар. 20-лентали транспортер. 21-доналарни қайновли қатламли совитгич. 23.24-хаво иситгич, 25-хаво пуфлагич.

Газ ҳолатидаги аммиак иситгич 1 дан ўтиб, 120-160°C гача қизийди. Нитрат кислота (58-60% лир эса иситгич 2 дан ўтиб, харорати 80-90°C гача кўтарилади. Улар иккита параллел ишлайдиган НИФ жихозига тушади. Азотни буғ-томчи билан (NH_3 , HNO_3 , NH_4NO_3 , NO_2 холида) йўқотилишини

камайтириш учун нитрат кислота меъёридан ортиқроқ бўлади. Чунки аммоний нитрат эритмаси юзасида HNO_3 буғ босими аммиакникига нисбатан камроқ бўлади. Жихоздан чиқаётган HNO_3 концентрацияси (2-5 г/л) автоматик бошқариб турилади. Бу эритманинг харорати $150-170^\circ\text{C}$, NH_4NO_3 миқдори эса 89-92% бўлади. Бу эритма асосий 4 ва назоратчи 5 нейтраллагичларда аммиак билан нейтралланади. Буларга 30-40% ли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ эритмаси берилади. Концентрацияси 0,1-0,5 г/л аммиакли NH_4NO_3 эритмаси комбинацияланган буғлатгич жихози 6 га тушади. Ундан суюқланма гидротўскич — нейтраллагич 9 ва фильтр 10 орқали йиғувчи бак 11 га тушади. Бакдан насос 12 ёрдамида бак 15 га юборилади. Бу бак эса донадорловчи минора 17 устида жойлашган бўлади. Юқоридаги бак 15 дан суюқланма учта виброакустик (тебранма акустик) донадорлагич 16 орқали минорага сочилади (бундан ташқари яна учта донадорлагич захирада — навбатда туради). Донаторловчи минора 17 кесими тўғри бурчакли 11x8 м, калинлиги 2 мм ли 08Х17Т маркадаги пўлатдан ясалган ва унинг баландлиги 63,5 м га тенг. Миноранинг ташқи томони углеродли пўлат боғламлар билан маҳкамланган.

Ҳосил қилинган суюқланма тебранма акустик донадорлагич (7- расм) да пластика 3 га ўрнатилган соплодан тушади ва пластинкадан остки тешикли тебралгичдан келаётган акустик тебранишни сингдириб сочилади.

Селитра суюқланмаси 0,2% намликда 167°C атрофидаги хароратда кристаллана бошлайди, 140°C хароратда эса тўла қотади. Минора остидан берилаётган хаво миқдори ёз ойларида 500 минг $\text{м}^3/\text{соат}$, қиш фаслида эса 300-400 минг $\text{м}^3/\text{соат}$ бўлади. Миноранинг остки конуссимон қисмидан донадор маҳсулот лентали транспортёр 20 га тушади. Ундан уч секцияли совутгич 21 га тушади ва хаво ёрдамида «қайновчи қатлам» да совутилади.



7-расм. Акустик донадорлагич:

1-корпуси; 2-сопло; 3- пластинка; 4-турли фильтр; 5-тешикли тебранувчи таглик.

Совутгичдан ўтган маҳсулотнинг харорати ёз фаслида $40-50^\circ\text{C}$, қиш фаслида эса $20-30^\circ\text{C}$ бўлади. Донаторлаш ва совутиш жараёнларида селитранинг намлиги яна 0,1-0,15% га камаяди. Тайёр маҳсулотда 99,8%

NH_4NO_3 бўлади. Агар атмосфера хавосининг намлиги 60% дан юқори бўлса, уни иситгичлар 23 орқали юборилади. Маҳсулот полиэтилен ёки 3-4 қаватли қоғоз қопларга жойлаштирилиб тиқилади ва омборга юборилади. Миноранинг юқори қисмидан хаво олтита скруббер 18 га тушади. Унда NH_4NO_3 чанглари ва аммиак 20% ли аммоний нитрат эритмаси билан ювилади ва вентилятор 19 ёрдамида атмосферага чиқарилади. Бундан ташқари бу скрубберлар орқали буғлатгич жихозидан ювгич 7 орқали ўтган газлар ва нейтрализатор скруббери 8 дан ўтган газлар ҳам ўтади.

Минорадаги қотиш жараёнида кристаллар 1-шаклдан 11-га, совитгичдаги қотиш жараёнида эса II $\rightarrow$ III $\rightarrow$ IV ўтиш юз беради. Натижада маҳсулотнинг солиштирма хажми ўзгаради (III да II ва IV дан ката, доначалар мустахкам эмас). Кристалларнинг II дан IV га ўтишини таъминловчи энг самарали усул эритмага магний нитрат (0,3-0,6%) қўшиш йўли билан амалга оширилади. Бунда суюқланмадаги намлик 0,25% дан ошмаслиги лозим. Натижада 50,8°C хароратда II $\rightarrow$ IV ўтишни таъминлаш мумкин. Бу ўтиш туфайли маҳсулотнинг солиштирма хажми кичик бўлиб, доначаларнинг мустахкамлиги ошади.

Жараённинг технологик шароити материал ва иссиқлик оқимларини автоматик бошқариш орқали яратилади. Бунда маҳсулдорлиги 56,8 т/соат бўлган қурилмаларда 1 т донатор аммиакли селитра (34,5%) ишлаб чиқариш учун 0,213 т аммиак (100% ли), 0,793 т нитрат кислотаси (100% ли), 0,96 кДж буғ ва 28,3 квт/соат электр энергияси сарф бўлади.

Кўпинча техник мақсадларда кристаллик ҳолатидаги аммиакли селитра ишлатилади. Бундай кристаллик ҳолатидаги аммиакли селитра барабанли кристаллизаторларда ҳосил қилинади. Бунинг учун 97,5-98,5% ли NH_4NO_3 суюқланмаси ички қисми сув оқимида совутиладиган барабанли кристаллизатор юзасида кристалланиб, маҳсулот қирғич ёрдамида қириб олинади. Кристаллик маҳсулотнинг намлиги 2% атрофида бўлади. Уни турли оқимли барабанли қуритгичда 110-120°C гача иситилган хаво билан қуритилади. Натижада маҳсулот 75°C гача қизийди ва ундаги намлик 2 баробар камаяди.

Аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг чет эллардаги технологиялари Фарбий Европада аммиакли селитра асосидаги бир неча хил мураккаб ўғитлар ҳам ишлаб чиқарилади. Улардан бири охак-аммиакли селитра ҳисобланади. Бу ўғит таркибидаги NH_4NO_3 ва CaCO_3 нинг оғирлик нисбати 80:20 дан 53:47 гача катталиқни ташкил этади. Портлаш хавфи бўлмаслиги учун одатда 60% NH_4NO_3 ва 40% CaCO_3 аралашмаси (N = 26-28%) ни ишлатиш маъқул ҳисобланади. Бундай ўғитлар нордон (кислотали) мухитли тупроқларда кенг ишлатилади. Бундан ташқари аммоний сульфат-нитратли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ ўғитлар ҳамда NH_4NO_3 ва KCl ларнинг биргаликдаги суюқланмасидан калий-аммонийли селитра олинади. Бундай ўғитлар жуда оз миқдорда ишлаб чиқарилади.

С (Ай-Си-Ай) фирмаси усули буйича донаторланган аммиакли селитра олиш. Бу усул Англиядаги «KCl» фирмасида ўзлаштирилган. Бу усул билан олинadиган маҳсулотга фирма томонидан — «нитрам» савдо

номи берилган. Лойиха қуввати 1000 т/сутка бўлган биринчи қурилма 1965 йилда Севернсайд (Англия) да қурилган. Кейинчалик шундай қувватдаги қурилма Биллингем шаҳри (Англия) да ишга туширилган. Хозирги пайтда аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг бу усулидан (УДЕ, Германия) фирмаси ҳам фойдаланмоқда.

1С1 фирмаси усули бўйича донаторланган аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг асосий жараёнлари қуйидагича амалга оширилади (6.8- расм): Аралаштиргич ўрнатилган идиш 1 га конденсатор 4 дан чиқадиган буғ билан таъминланадиган иситгич 3 орқали 55-60% ли нитрат кислота тушади.

Шу идишга эритиш учун (элак 16 да ҳосил бўладиган ва тегирмон 18 орқали ўтадиган) ностандарт маҳсулот ҳамда циклондан маҳсулотнинг майда фракцияси ҳам узатилади.

Унга яна махсус қурилмада (схемада кўрсатилмаган) магнезитни 57% ли нитрат кислота эритмасида эритилишидан ва филтрланишидан ҳосил қилинган магний нитрат эритмаси ҳам тушади.

Ҳосил қилинган эритмага магний нитратнинг филтрлаш жараёнини енгиллаштириш учун нитрат кислотада эрмайдиган материал — ёрдамчи кўшимча кўшилади.

Таркибида магний нитрат ва аммоний нитрат кўшимчалари тутган нитрат кислота эритмаси идиш 1 дан нейтраллагич 7 га узатилади, у ерда уни суюқ аммиак буғлатгичи 6 дан иситгич 5 орқали 80°C хароратгача қиздирилган газ ҳолатдаги аммиак билан $pH = 3-4$ гача нейтралланади. Буғлатгич ва иситгични нейтраллагич 7 дан чиқадиган ўта қизиган буғ билан қиздирилади.

Нейтраллагичда ҳосил бўладиган 87-89% концентрацияли аммоний нитрат эритмаси кўшимча нейтраллагич 8 га берилади, у ерда газ ҳолатдаги аммиак билан $pH=6$ гача кўшимча нейтралланади. Икки босқичли нейтраллаш ўта қизиган буғ билан аммиак йўқотилишини камайтиради.

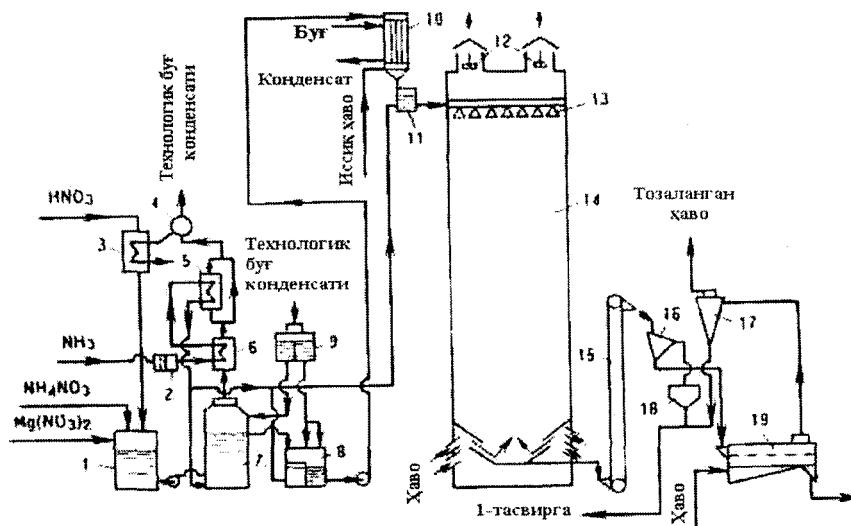
Нейтралланиш жараёнида эритма хароратининг кескин ортиб кетиши хавфли ҳисобланади, чунки бунда аммоний нитратнинг фонтанли парчаланиши юзага келиши мумкин.

Шунинг учун технологик схемада совутилган буғ конденсата учун бак 9 дан керак бўлганда эритма хароратини тезлик билан пасайтириш учун нейтраллагич 7 га ёки кўшимча нейтраллагич 8 га совук конденсат берилиши назарда тутилган.

расм. 1С1 фирмаси усули бўйича донаторланган нмМПакли селитра ишлаб чиқариш схемаси 89% ли аммоний нитрат эритмаси юқори жараёнида аммоний нитратнинг қисман 10 га узатилади.

Буғлатиш қисмидаги буғлатгич жихози донаторлаш минораси 14 нинг парчаланиши ҳисобига суюқланманинг pH қиймати озгина пасаяди. Шунинг учун бак 11га оқиб тушган суюқланманинг pH қийматини белгиланган даражага етказиш 5 учун аммиак берилади.

Бу идишдан эса суюқланма миноранинг томчилатувчи қурилмаси 13 га келади ва унда аммоний нитрат суюқланмаси донаторланади.



8 –расм. Аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг ICI фирмаси усули.

1-қаттиқ компонентларни қуритиш идиши; 2-фильтр; 3,5-иситгичлар; 4- конденсатор; 6-суюқ аммиак буғлатгич; 7-нейтраллагич; 8-қўшимча нейтраллагич; 9-бак; 10-буғлатиш жихози; 11-нейтраллагич бак; 12-дистилляторлар; 13-қурилма томчилатгич; 14-донадорлаш минораси; 15-элеватор; 16-элак; 17- циклон; 18-тегирмон; 19-совитгич яхлатгич.

Алюминийли фольга (юпқа металл пластинка) билан футировкаланган. Томчиларнинг тушиш баландлиги 173 м. Хаво оқими минора остидан кириб, ундан вентиляторлар 12 орқали чиқиб кетади. Минорада донадорланган маҳсулот элеватор 15 орқали элак 16 га узатилади, у ерда тайёр маҳсулот фракцияси ажратилади. Ностандарт (3 мм дан йирик ва 1 мм дан майда) фракция тегирмон 18 да майдаланади, циклон 17 да тутиб қолинган чанг билан аралаштирилади ва идиш 1 га қайтарилади. Тайёр маҳсулот фракцияси совутгич жидози 19 да 40°C хароратгача совутилади ва полиэтилен қопларга жойланади.

Тайёр маҳсулот таркибида 34,5% N ва 0,5% H₂O бўлади. Стандарт (1-3 мм ўлчамли) фракция унуми 95,0% ни ташкил этади.

Полиэтилен қопларга жойланган селитра 40 қопгача баландликда тахлаб қўйилганда ҳам 12 ойгача ёпишиб қолмайди.

1 т тайёр маҳсулот олиш учун : 210-212 кг аммиак; 11,2 кг магнезит; 790-800 кг нитрат кислота (100% хисобида); 300 кг буғ (1,3 МБа); 11,5 кВт*с электроэнергия сарф бўлади.

«Kaltenbach» («Кальтенбах») фирмаси усули бўйича донадорланган аммиакли селитра олиш. Бу усул бўйича донадорланган аммиакли селитра ишлаб чиқариш жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: нитрат кислотасини аммиак билан нейтраллаш; эритмани дастлабки буғлатиш; эритмани охириги буғлатиш; буғлатилган эритмани донадорлаш минорасида донадорлаш; элаш ва доначали маҳсулотни совутиш; тайёр маҳсулотни қоплаш ва омборга жўнатиш.

Нейтраллаш учун -56% ли нитрат кислота ва суюқ аммиакдан олинган - 0,8 МПа босимдаги газ ҳолатдаги аммиак ишлатилади. Нейтраллаш жараёнида 180°C дан паст харорат ушлаб турилади. Нейтраллагичнинг остки

кисмидан 79% ли аммоний нитрат эритмаси буғлатгичга узатилади. Нейтраллагичнинг юқори қисмидан 0,44 МПа босимдаги -882 кг буғ ажралиб чиқади.

Тайёр маҳсулот таркибида: 34,8% гача N ва 0,2-0,3% гача намлик бўлади. Унинг дондорлик таркиби: 1-3 мм ли фракция 98% ни ва 1 мм дан майда фракция <1% ни ташкил этади.

Кам энергия сарфлаш орқали аммоний нитрат олиш. Маълум бўлган барча турдаги схемалар бўйича аммиакли селитра олишда нитрат кислотасини хаттоки босим остида аммиак билан нейтралланганда ҳам 95% дан юқори бўлмаган концентрацияли аммоний нитрат эритмалари ҳосил қилинади. Эритмани суюқланма ҳосил қилингунча буғлатиш учун анчагина миқдорда қўшимча иссиқлик сарфланишига тўғри келади.

(«Энджиниринг») фирмаси томонидан яратилган янги аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг «AN-2E» жараёнида босим остидаги нейтраллаш орқали бу камчилик бартараф этилган. Нейтралланиш 180°C ҳароратда ўтказилади, бу нейтраллагичда босимнинг 0,4 ва 0,8 МПа орасида (жараёнда ишлатиладиган нитрат кислота концентрациясига боғлиқ ҳолда) ўзгариши орқали таъминланади. Шундай қилиб, фақатгина реакция иссиқлигидан фойдаланиш ҳисобига аммоний нитрат эритмасининг концентрациясини 99,7% гача ошириш имконияти яратилади. Бу иссиқлик буғлатиш жихозининг иссиқлик алмаштиргичига — нейтраллагичдан олинadиган ва унга нисбатан паст ҳароратда иссиқлик алмаштиргичдан қайтариладиган циркуляцияли суюқлик оқими орқали узатилади. Бундай циркуляция нейтраллагичдаги эритма ҳароратини бошқариш имкониятини яратади. Бу усулнинг афзаллиги технологик жараёнда тозаланмаган буғ ҳосил бўлиши кузатилмайди.

Аммиакли селитра ишлаб чиқариш турли жараёнларида реакция иссиқлиги буғ ҳосил қилиш учун ишлатилади. Атмосфера босимида якин босим остида (0,12 МПа) ва 135°C ҳароратда нейтралланишда 85% концентрацияли эритма ҳосил қилинади; 180-185°C ҳароратда юқори босим [-0,4 МПа остида 75-77% ли, 180°C ҳароратда 0,4-0,8 МПа босим остида («AN-2E» усули бўйича) эса 65% ли эритмалар олинади. Юқорида концентрациялари келтирилган эритмалар — нейтраллагичга -60% концентрацияли нитрат кислота берилишига мувофиқ келади.

«AN-2E» жараёнида нейтраллагичдаги ҳароратни ва шу ҳарорат билан реакция ҳарорати орасидаги фарқни ўзгартириш, шунингдек буғлатиш бўлимидаги вакуумни ўзгартириш орқали турлича белгиланган концентрацияли аммиакли селитра эритмаларини ҳосил қилиш мумкин. Жараён шундай бошқариладики, бунда нейтраллагичдаги босим доимо айна ҳароратдаги эритма қайнаш босимидан юқорида ушлаб турилади. Бу ҳолда технологик буғ ҳосил бўлмайди ва одатдаги технологик схемаларда аммиакли селитра томчиларини тутиб қолиши учун ва конденсатни технологик буғдан тозалаш учун қўлланиладиган қурилмалар талаб этилмайди. Нейтралланиш жараёнида азотнинг йўқотилиши нихоятда оз даражада бўлади.

Жараёнининг соддалаштирилган технологик схемаси тасвирланган. Нейтраллагичдан буғлатиш бўлимига иссиқликни ташувчи аммиакли селитра оқимининг циркуляцияси жараённинг асоси ҳисобланади. Иссиқлик алмаштиргичдан сўнг эритма нейтраллагичга қайтарилади. Эритманинг циркуляцияси насос ёрдамида амалга оширилади. Буғлатиш бўлимига селитра эритмаси оқимининг критилишидан олдин босим остидаги эритма редуцирланади (яъни, суёқлик устидаги босим пасайтирилади), бу эса унинг ҳароратининг пасайишига олиб келади. Эритманинг буғлатиш ҳароратини пасайтириш учун эса стандарт вакуум қурилмалари ишлатилади.

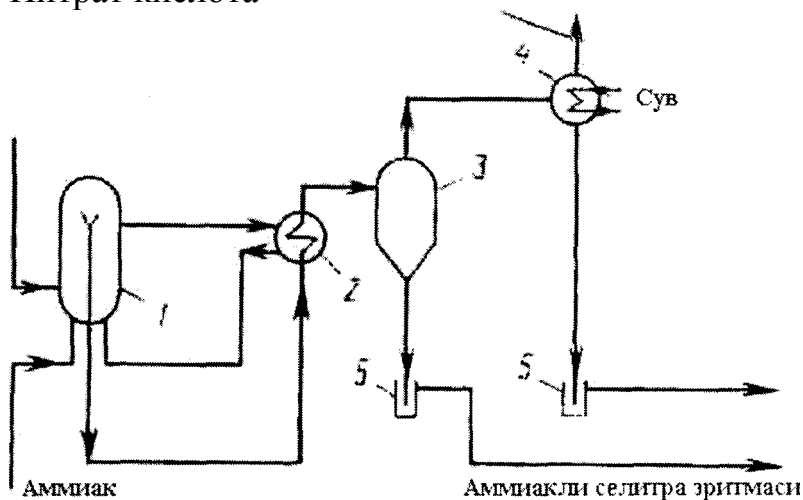
Нейтраллагич вертикал кўринишдаги идиш бўлиб, юқори босим остида ишлашга мўлжалланган, жихознинг ичида тик қияликда қувур жойлаштирилган, у орқали эритма буғлатиш жихозига концентрлаш учун юборилади.

Нейтраллагич қуввати унга бериладиган аммиак миқдори билан аниқланади, аммиак миқдори эса киритиладиган кислота миқдорига мувофиқ келиши керак. Кислотанинг озгина миқдори реакторнинг пастки қисмидан олинадиган эритма оқимида. Эритманинг pH қийматини белгиланган даражада ушлаб турилиши учун қўшилади.

Нитрат кислота концентрацияси ўзгаргандаги нейтраллаш жараёнини тўғри бошқарилиши кислота бериш йўналишда жойлаштирилган, сезгир элемент бириктирилган махсус ҳисоблаш қурилмаси ёрдамида амалга оширилади.

Атмосферага

Нитрат кислота



55% концентрацияли нитрат кислота қиздиргич 1 га ва сўнгра Нейтраллагич 2 га тушади, унга буғлатгич 4 да буғланадиган газ ҳолатдаги аммиак ҳам берилади.

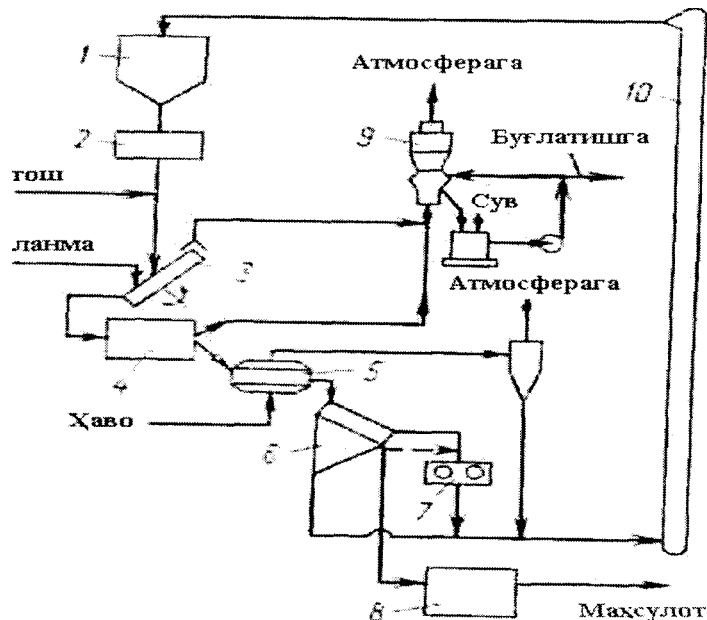
Схемада атмосфера босимида ишлайдиган нейтраллагич кўрсатилган, ундан аммоний нитрат эритмаси вакуум остида ишлайдиган буғлатгич 5 га узатилади. Буғлатгичдаги вакуум конденсатор 7 да технологик буғни сув билан конденсатланиши натижасида ҳосил қилинади. Буғлатгичдан чиқадиган аммоний нитратнинг бир қисми буғлатгич ва реактор ўртасида циркуляцияланади. Буғлатгич 5 дан чиқадиган технологик буғ сепаратор 6

дан сўнг нитрат кислотани қиздириш учун қиздиргич 1 да ва суюқ аммиакни буғлатиш учун буғлатгич 4 да қисман ишлатилади. Буғлатгичда ҳосил қилинган аммоний нитрат эритмаси қайта нейтраллагич 8 га тушади, у ерда аммиак гази билан -88% концентрациягача қайта нейтралланади ва буғлатувчи жихоз 9 га узатилади, у ерда 95% ли концентрациягача буғлатилади. Буғлатилган эритма қайта буғлатиш жихозига берилади. Ҳосил қилинган 99,5% ли суюқланма донаторлаш минорасида статик донаторлагичлар ёрдамида томчилатилади (расмда кўрсатилмаган). Элаш ва совутиш босқичларидан ўтган маҳсулот таркибида 34,5% азот ва 0,4% намлик бўлади. Доначаларнинг ўлчами 1-4 мм орасида бўлади. Стабилловчи қўшимчалар қўшиш назарда тутилган.

Лозим топилганда 95% ли эритмани (қўшимча буғлатишсиз) донаторлаш минорасига тўғридан-тўғри узатиш орқали ғовак селитра олинади. Ғовак доначали маҳсулотни махсус қурилмаларда қуритиш натижасида ундаги қолган намлик йўқотилиши мумкин.

Юқорида келтирилган донаторланган аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси кўп жихатдан ишлаб чиқаришда қўлланилаётган бошқа схемаларга ўхшаб кетади. «Нуаго» («Норск-Гидро») фирмаси томонидан яратилган йирик доначалар (7-11 мм ли) олиш билан тарелкали (ликопчали) донаторлагич ишлатиш орқали 99,5% ли суюқланмадан чангланмайдиган донатор аммиакли (ёки охакли-аммиакли) селитралар олишнинг оригинал юқори хароратли усули ҳам мавжуддир. Жараённинг технологик схемаси 12-расмда кўрсатилган.

«Норск-Гидро» фирмаси қуввати 400 т/сутка бўлган тарелкали донаторлаш қурилмасига эгадир. Энг йирик қурилмани (600 т/сутка Грецияда «ННВЕ» фирмаси қўрган. «Сошраше Рганса» француз фирмаси узининг корхоналаридан биридаги эски донаторлаш миноралари ўрнига қуввати 800 т/сутка бўлган «Норск-Гидро» фирмасининг схемасини танлаган.



9-расм. «Норск-Гидро» фирмаси усули бўйича тарелкали донаторлагичдан фойдаланиб донаторланган аммиакли ва охак-аммиакли тарелкалар технологик схемаси:

1-дастур бункери; 2-таъминлагич; 3-тарелкали донаторлагич; 4-барабан; 5-совутгич; 6-элак; 7-тегирмон; 8-кукунлаштирувчи барабанлар; 9-скруббер; 10-сепаратор.

«Нукло» қўшимчали донаторланган аммиакли селитра олиш (АҚШ). Бу усулнинг асосий хусусияти жуда майда майдаланган (0,04 мм) бентонит тупроқларидан иборат кукунсимон махсус «Нукло» қўшимчаси ишлатиш хисобланади. Қўшимча 99,85% ли аммиакли селитрага уни донаторлаш минорасига киритишдан олдин қўшилади. Айрим ҳолларда қўшимчани буглатиш жихозига киритишдан олдин 95% ли эритмага қўшилади ва уни 0,1-0,2% намликкача буглатилади.

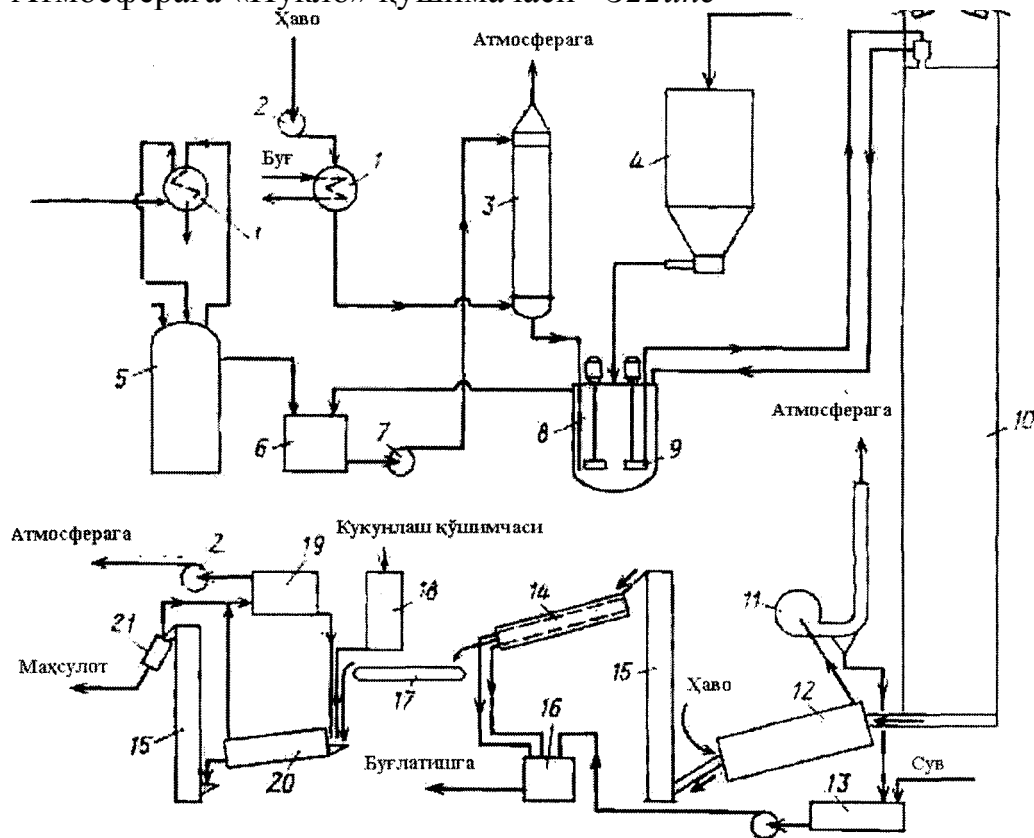
«Нукло» қўшимчаси циклик қиздириш ва совутишда доначалар бузилишини камайтиради, шунингдек доначалар мустаҳкамлигини оширади ва уни сақлашдаги ёпишқоқлигини камайтиради.

«Нукло» қўшимчали донаторланган аммиакли селитра ишлаб чиқариш учун қурилманинг принципиал схемаси 2.13-расмда тасвирланган.

Газ ҳолатдаги аммиак (165°C) нейтраллагич 5 га берилади, у ерга шунингдек ~38°C ҳароратдаги 57% ли нитрат кислота ҳам келиб тушади. Нейтраллагичдан 83% ли аммиакли селитра эритмаси буферли бак 6 орқали насос 7 билан буглатиш жихози 3 га узатилади ва у ерга суюқлик қувур ички девори бўйича сизиб чиқадиган юпқа пленка ҳолатда оқиб тушади. Буглатиш жихозининг остки қисмидан қиздиргич 1 да 180°C ҳароратгача буғ билан қиздирилган ҳаво берилади. Ҳаво сарфи (-270 м³/т селитра учун) 6770 м³/с ни ташкил этади. Буглатилган суюқланма (99,85% Р<Н4]20;) аралаштиргичли бак 8 га берилади, у ерга автоматик суратда (юкламага боғлиқ ҳолда) бункер 4 дан 2% гача «Нукло» қўшимчаси берилади. Аммиакли селитра суюқланмаси аралаштиргич-бак 8 дан ботирма насос 9 билан донаторлаш

минораси 10 нинг тўлдиргич ишдишига узатилади, ундан суюқланма 190°C хароратда донадорлаш тизимига тушади (расмда тасвирланмаган). Донадорлаш тизими ўнта қоллектордан иборат бўлади. Уларнинг хар бирига 9 та дан сепиб берадиган қурилма жойлаштирилган.

Атмосферага «Нукло» қўшимчаси -322инс



10-расм. «Нукло» қўшимчали донадорланган аммиакли селитра ишлаб чиқариш учун принципиал схемаси:

1-киздиргич; 2 -вентиляторлар; 3-буғлатувчи жихоз; 4-бункер; 5-нейтраллагич; 6- бак; 7-насос; 8 -бак-аралаштиргич; 9-ботирма насос; донадорлаш минораси; 11,19-циклонлар; 12-совитувчи барабан; 13-сувли бак; 14-элак; 15-дистилляторлар; 10 - йиртгич; 17 — транспортёр; 18 — бункер; 20 — куқунлаш учун барабан; 21 - аспиратор.

Донадорлаш минорасида суюқланма томчилари (доначаларр 26 м баландликдан тушади. Минора алюминийдан ясалган ва металл каскадга маҳкамлангам бўлади. Минора орқали $470 \text{ м}^3/\text{с}$ хаво унинг юқори қисмидаги тўртта вентилятор орқали сурилиб, атмосферага чиқиб кетади. 1 тонна маҳсулот ишлаб чиқариш хисобида -2,3 кг маҳсулот ҳаво билан йўқотилади.

Қайноқ (120°C) доначалар миноранинг остки қисмидан тебранувчи транспортёрлар ёрдамида совутиш барабани 12 га узатилади, у орқали совутивчи хаво ўтказилади. Совутгичдан чиқадиган доначаларнинг харорати $\sim 45^{\circ}\text{C}$ бўлади. Совутгичдан чиқадиган хаво эса циклон 11 да чангдан тозалангач, атмосферага чиқариб юборилади. Циклонда йиғилган чанг бак 13 да сув билан эритилади ва эритма циклга қайтарилади.

4. АММИАКЛИ СЕЛИТРА ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ МОДДИЙ БАЛАНСИ

1.1. Ҳисоб учун маълумотлар:

100% NH ₄ NO ₃ учун курилманинг махсулодорлиги(m/c)	24
Нитрат кислота концентрацияси (%)	47
Газ холидаги аммиак концентрацияси (%)	100
1000 кг NH ₄ NO ₃ олишда йуқолган аммиак (кг)	2-2,5
1000 кг NH ₄ NO ₃ олишда йуқолган азот кислота (кг)..	7-7,5

Назарий жиҳатдан 1 м NH_4NO_3 олиш учун аммиак ва нитрат кислота сарфи қуйидаги кимёвий тенглама асосида аниқланади:



Сарфланадиган компонентлар:

$$\frac{1000 \cdot 17}{80} = 212,5 \text{ кг } \text{NH}_3, \quad \frac{1000 \cdot 63}{80} = 787,5 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

Бунда 17,63 ва 80 – NH_3 , HNO_3 ва NH_4NO_3 молекуляр массалари. Амалда эса NH_3 ва HNO_3 сарфи назарий маълумотга нисбатан юқори бўлади.

Йўқолишларни ҳисобга олганда амалий сарф:

$$212,5 + 2,5 = 215 \text{ кг } \text{NH}_3; \quad 787,5 + 7,5 = 795 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

24 т/с аммиакли селитра (NH_4NO_3) олиш учун зарур:

$$24 \cdot 215 = 5120 \text{ кг/ } \text{NH}_3; \quad 24 \cdot 795 = 19080 \text{ кг/с } \text{HNO}_3$$

Кўрсатилган соатли махсулодорлик бўйича йўқолиш:

$$5160 - 212,5 \cdot 24 = 60 \text{ кг/с } \text{NH}_3$$

$$19080 - 787,5 \cdot 24 = 180 \text{ кг/с } \text{HNO}_3$$

Концентрацияси 47% булган нитрат кислота сарфи:

$$\frac{19080}{0,47} = 40600 \text{ кг/с.}$$

Бундай миқдор кислотадаги сув миқдори:

$$40600 - 19080 = 21520 \text{ кг/с.}$$

Демак, нейтрализатор-реакторга тушадиган реагентлар миқдори:

$$40600 + 5160 = 45760 \text{ кг/с.}$$

Нейтралланиш жараёнида ажралиб чиққан иссиқлик сувнинг буғланишини ҳисобга олмаганда аппаратдан аммиакли селитра эритмаси концентрацияси шундай бўлар эди:

$$\frac{24000 \cdot 100}{45760} = 52,5\%$$

Нейтралланишда сувнинг буғланиши ҳисобига аммиакли селитра эритмасининг концентрацияси 64% деб олинади. (амалда шундай). Аниқлиги эса иссиқликни ҳисоблаш натижасида аён бўлади.

Аппаратдан чиқаётган 64% ли аммиакли селитра эритмаси миқдори:

$$\frac{24000}{0,64} = 37500 \text{ кг/с}$$

Эритмадаги сув миқдори:

$$37500 - 24000 = 13500 \text{ кг/с}$$

Нейтрализация жараёнида бугланган сув миқдори:

$$21520 - 13500 = 8020 \text{ кг/с}$$

Ҳисоблар натижасини жадвалга киратамиз.

1 – жадвал.

Нейтралланишнинг моддий баланси

Кириш		Чиким	
Моддалар	кг/с	Моддалар	кг/с
Аммиак	5160	Аммиакли селитра эритмаси	37500
Нитрат кислотаси (100% HNO_3)	19080	(64%-ли)	8050
Кислота билан кирувчи сув	2150	Нам буғ	
		Йўқотиш:	60
		Аммиак	180
		Нитрат кислотаси	
Жами	45760	Жами	45760

Изоҳ: аммиак ва нитрат кислотасининг йўқолиши шартли равишда нейтраллаш жараёнида бўлади деб ҳисобланади.

5. АММИАКЛИ СЕЛИТРА ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ ИССИҚЛИК ҲИСОБИ

Иссиқлик ва нам буғ билан кетаётган иссиқлик ҳисобига мутадил иссиқлик режимин тутиб туришга қабул қилинган эритма концентрацияси (64%) қанчалик мувофиқ келиши аниқланади.

Ҳисоб учун маълумотлар:

Нитрат кислота концентрацияси (%)	47
Азот кислотаси ҳарорати ($^{\circ}\text{C}$)	20
Аммиак ҳарорати ($^{\circ}\text{C}$)	70
Нейтрализаторга тушади (кг/с):	
Аммиак	5160
Нитрат кислотаси (47% ди)	40600
Ҳосил бўладиган аммиакли селитра эритмаси (кг/с)	37500
Эритма концентрацияси (%)	64
Жиҳоздаги босим (н/м^2)	$1,2 \cdot 10^3$

2.1. Газ ҳолидаги аммиак билан

$$Q_1 = 5160 \cdot 2,156 \cdot 70 = 778000 \text{ кж/с}$$

Бундаги 2,156 – аммиакнинг иссиқлик сиғими, кж/кг*град, 70 – аммиакнинг ҳарорати, °С.

2.2. Нитрат кислотаси билан

$$Q_2 = 40600 * 2,897 * 20 = 2349000 \text{ кж/с}$$

Бундаги 2,897 – 47% ли нитрат кислотанинг иссиқлик сиғими кж/кг*град; 20 – кислота ҳарорати, °С.

2.3. Нитрат кислотани 47% гача суюлтирилишидан ҳосил бўладиган иссиқликни ҳисобга олган ҳолда аммоний нитратнинг ҳосил бўлиши реакцияси иссиқлиги диаграмма бўйича ҳисобланади. Бу иссиқлик 1 кг NH_4NO_3 учун 1487,1 кж ни ташкил этади. Унинг бир қисми аммиакли селитрани эритиш учун сафрланади. Диаграмма бўйича 64% ли аммиакли селитра эритмаси ҳосил бўлиши учун 1 кг NH_4NO_3 ҳисобидан 172,5 кж сарф бўлади. Демак, аммиакли селитра ҳосил бўлишда 47%-ли нитрат кислотаси иштирокида 64%-ли эритма олишда ажираладиган иссиқлик:

$$1487,1 - 172,5 = 1314,6 \text{ кж/кг}$$

Бир соатда ажираладиган иссиқлик

$$24000 * 1314,6 = 31550000 \text{ кж/с.}$$

Умумий кировчи иссиқлик:

$$778000 + 2349000 + 31550000 = 34677000 \text{ кж/с.}$$

Иссиқлик сарфи:

2.4. Аммиакли селитра билан кетган иссиқлик:

$$Q_1^c = (37500 + 240) * 2,560 * t_{\text{кип}}$$

Бунда 37500 – аммиакли селитра эритмасининг массаси, кг/с;

240 – аммиак ва кислотанинг йўколган миқдори, кг/с;

2,560 – 64%-ли NH_4NO_3 эритмаси иссиқлик сиғими, кж/кг.град, $t_{\text{қай}}$ – 64%-ли аммиакли селитра қайноқ ҳарорати, °С. Жихоздаги босимга ҳос равишда NH_4NO_3 эритмаси қайнаш ҳароратини аниқлаймиз (босим $1,15 \div 1,2 * 10^5 \text{ нм/м}^2$). Бу босимда тўйинган сув буғи ҳарорати 103°С булади. Атмосфера босимида 64% – ли NH_4NO_3 эритмаси қайнаш ҳарорати 115,2°С бўлади.

Ҳарорат депрессияси:

$$\Delta t = 115,2 - 100 = 15,2^\circ\text{С}$$

64% – ли NH_4NO_3 эритмаси қайнаш ҳароратини қуйидаги формула билан аниқлаймиз:

$$T_{\text{қайн.}} - t_{\text{тўй.буғ.}} + \Delta t_{\eta} = 103 + 15,2 * 1,03 = 118,7^\circ\text{С}$$

бунда η - ҳар қандай босимда ҳарорат депрессияси коэффиценти; 103°С да у 1,03 га тенг.

Тўйинган буғ ҳароратига боғлиқ равишда η нинг қиймати қуйидаги жадвалда келтирилган.

$t, ^\circ\text{C}$	η	$T, ^\circ\text{C}$	η	$t, ^\circ\text{C}$	η	$t, ^\circ\text{C}$	η
40	0,6609	65	0,7899	90	0,9362	115	1,1025
45	0,6854	70	0,8177	95	0,9677	120	1,1384
50	0,7106	75	0,8463	100	1,0000	125	1,1757
55	0,7364	80	0,8755	105	1,0333	130	1,2135
60	0,7628	85	0,9056	110	1,0674	135	1,2525

Селитра эритмаси билан кетган иссиқлик:

$$Q_1^c = 37740 \cdot 2,56 \cdot 118,7 = 11500000 \text{ кж/с}$$

2.6. Эритмадан сувни буғлатиш учун сарфланган иссиқлик:

$$Q_2^c = 8020 \cdot 2682 = 21700000 \text{ кж/с}$$

Бунда 8020 - ҳосил бўладиган нам буғ миқдори, кг/с; 2682 - куруқ буғ энтальпияси ($1,2 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ босимда) кж/кг;.

2.7. Жиҳоздан атроф-муҳитга сарфланган иссиқлик:

$$Q_3^c = 34677000 - (11500000 + 21700000) = 1477000 \text{ кж/с}$$

Бу миқдор сарфланган иссиқликнинг 4,3% ни ташкил этади ва амалий натижаларга мос келади.

Шундай қилиб, иссиқлик ҳисоби 64%-ли NH_4NO_3 эритмаси олиш мумкинлигини тасдиқлайди.

3.-жадвал.

Нейтралланишнинг иссиқлик баланси

Кирувчи	кж/с	Сарфланувчи	кж/с
Аммиак билан	778000	Аммиакли селитра эритмаси билан	11500000
Нитрат кислота билан	2349000	Нам буғ билан	21700000
Нейтралланиш реакцияси иссиқлиги	31677000	Атроф-муҳитга йўқолиш	1677000
Жами	34677000	Жами	34677000

ХУЛОСА:

Бугунги кунга келиб, табиий ресурслардан унумли фойдаланиш, материаллар ҳамда ускуна ва жиҳозларни ишлаш муддатларини узайтириш, маҳсулот ишлаб чиқариш жараёнига маҳаллий минерал хом-ашёларни ва замонавий самарадор технологиялари жорий этиш долзарб масалалардан бири ҳисобланади. Илмий-техник адабиётлар таҳлиliga кўра, аммиакли селитра олиш технологияси ўрганилган, шу сабабли азотли ўғитлар олишни такомиллаштириш бўйича ушбу курс ишида таҳлил қилиб ўрганилди. Моддий ва иссиқлик баланслари тузилди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

1. Позин М.Е. “Технология минеральных удобрений”. Л . Химия. 1977.г
2. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. “ Технология калийных удобрений. ” Л. Химия. 1985 г.
3. Беглов В.И., Соколов А.В. “Добыча и переработка калийных солей ”.