

TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRIGI

TÜRKMEN POLITEHNIKI INSTITUTY

**Ç.B.Hojamammedowa
M.D.Hajyýew**

**ESASY ORGANIKI DÄL
SINTEZIŇ TEHNOLOGIÝASY
I BÖLÜM**

Hünär: Organiki däl maddalaryň himiki tehnologiýasy



AŞGABAT – 2010

SÖZBAŞY

Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň ýolbaşçylygynda himiýa pudagyny ösdürmek üçin, halk hojalygynyň önümlerini almak bilen 2007-nji ýylyň aýagynda “Türkmenhimiýa” konseni döredilýär. Onuň düzümine girýän zawodlar: “Tejenkarbamid” zawody, “Maryazot” önümçilik birleşigi, Türkmenabatdaky “S.A.Nyýazow adyndaky himiýa zawody, “Guwlyduz” kombinaty, “Türkmenmineral” önümçilik birleşigi, Dökün himiýa kärhanasy we onuň ýerlerdäki müdirlikleri we bazalary, “Hazar” himiýa zawody, “Balkanabat” ýod zawody, “Bereket” ýod zawody, “Garabogazsulfat” önümçilik birleşigi, Himiýa instituty.

Türkmenistandaky himiýa senagaty üçin çig mallaryň ägirt uly gorlaryny geljekde has rejeli peýdalanmak hem-de ýurdumyzyň ykdysadyýetini ösdürmek we türkmen halkynyň hal ýagdaýlaryny ýokarlandyrmak maksady bilen işlenip taýýarlanan “Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin baş ugry” Milli maksatnamasynyň bir pudagyna, himiýa senagatyna degişli. Maksatnamada himiýa pudagy üçin çig mal ýataklaryny özleşdirmegiň häzirki wagtda hereket edýän himiýa kärhanalaryň desgalaryna düýpli abatlaşdyryş, döwrebaplaşdyryp we durkuny täzelemek işlerini ýerine ýetirmekligiň hem-de dünýäniň önünde baryjy tehnologiýalaryna esaslanýan täze desgalary gurmaklygyň netijesinde himiki çig mallary rejeli ulanmak, olardan dünýä ülhelerine gabat gelýän himiki önümleri almak, olaryň görnüşleriniň sanyny köpeltmek, ýurdumyzyň içerki bazarlarynyň isleglerini doly kanagatlandyrmak we daşarky bazarlarda ýerlemek maksady bilen öndürilýän himiki önümleriň möçberlerini ýokarlandyrmaklygyň esasy ugurlary kesgitlenilýär. Ýurdumyzyň himiýa senagatyny maksatnamada bellenen bu belent sepgitlere üstünlikli ýetirmek üçin edilmeli işleriň ähli

tapgyrlarynda ýagny gözleg, agtaryş, çig mal känlerini işläp geçmek, çig mallary çykarmak, olary baýlaşdyrmak we gaýtadan işläp himiýa önümlerini öndürmek, taýýar önümleri daşamak, ýerlemek boýunça öňde baryjy häzirki zaman tehnologiýalary we usullary giňden ulanylar

Azot senagaty himiýa senagatynyň esasy pajarlap ösýän, kuwwatly pudaklarynyň wajyplarynyň biri bolup durýar. Onuň geljekde ýokary derejede ösmegi oba hojalygyny azotly dökünleri bilen, senagaty bolsa dürli görnüşdäki azoty saklaýan maddalar bilen üpjün etmeklige bagly.

Häzirki wagtda ýurdumyzyň düýpli reformalary başdan geçirýän oba hojalygy üçin niýetlenen ýokary hilli dökünleriň öndürilişini artdyrmak “Türkmenhimiýa” döwlet konserniň işiniň ileri tutulýan ugurlarynyň biri bolup durýar.

Dökünleriň öndürilýän möçberlerini we dökünleriň görnüşlerini artdyrmakda zerur çig malyň ýataklarynyň özleşdirilmegine aýratyn möhüm ähmiýet berilýär. Balkan welaýatynda Tüwergyr meýdançasynynda we Lebap welaýatynyň Gowurdak – Köýtendag dag magdanly ýerlerinde fosforitleriň ýataklary ýüze çykaryldy. Geologiýa – gözlege degişli maglumatlar göz önünde tutulyp bularyň gorralaryny takykklamak işi dowam etdirilýär, şeýle hem çig maly baýlaşdyrmagyň we gaýtadan işlemegiň tehnologiýasy özleşdirilýär.

Häzirki wagtda daýhanlaryň esasy “kömekçileriniň” biri hasaplanýan hem-de hasyllylygyň ep-esli ýokarlandyrylmagyna, ekinleriň gurak we sowuk howada, zyýanly mör-möjeklere we dürli kesellere garşy çydamly bolmagyna aýratyn üns berilýär. Tebigy kaliý duzlary önümçilik üçin esasy çig mal bolup durýar, şeýle duzlaryň ägirt uly gorralary Türkmenistanyň Garlyk, Garabil we Tübegrtan ýaly giňden belli ýataklarynda ýüze çykaryldy, bu ýataklar Lebap welaýatynyň Köýtendag etrabynda ýerleşýär. Bu ýerde kaliý dökünlerini öndürmek boýunça zawody gurmak göz önünde tutulýar, Döwlet Baştutany bu barada 2009-njy ýylda

ýurdumyzy durmuş-ykdysady taýdan ösdürmegiň parametrleri bilen tanyşdyran mahalynda aýtdy.

Ata Watanymyz Türkmenistan döwletimizde himiýa senagatyny ösdürmek üçin ýokary tehniki we ylmy derejeli inžener hünärmenleri taýýarlamaklygy talap edýär. Bu okuw kitaby ýokary okuw mekdepleriň himiko-tehnologik hünäriniň talyplaryna baglanyşan azotyň fiziko-himiki we inženerçilik esaslaryny öwrenmäge kömek eder.

Bu okuw kitapda azot senagatynyň ösüş taryhy we atmosfera azotyny baglamagyň usullary, azoty, wodorody almak, azotyň baglanyşma tehnologiýasynyň esasy soraglaryny: ammiagyň sintezini, azot kislotasynyň, metanolyň, karbamidiň, ammiak selitrasynyň önümçiligini we beýleki önümleri beýan edýär.

Kitapyň beýany baglanyşan azotyň ähmiýeti, howanyň düzümi, baglanyşan azotyň esasy birleşmeleri, azot önümçilikleriniň esasy enjamlary, howa bölüji desga, tebigy gazy bug bilen konwertirmek, ammiak sintezi, azot kislotasyny almak usullary, ammiak selitrasynyň reaksiýalary, karbamidi almagyň usuly, metanolyň sintezi, önümçilikleriň tehnologik parametrleri, kükürtli birleşmelerden arassalamagyň tehnologik parametrleri, wodorody almagyň usullaryndan ybaratdyr.

Bu okuw kitabyňy ýazmak üçin belli awtorlar W.I.Atroşenko, A.M.Alekseew, W.P.Semenowa, N.S.Toroçeşnikow, M.E.Pozin, L.D.Kuznesow, bularyň himik-tehnologik hünärlerine degişli kitaplaryndan peýdalanyldy.

GIRIŞ

Ýurt baştutanymyz Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedowyň atalyk aladalarynyň esasynda ýurt, halk bähbitli ägirt uly işler amala aşyrylýar. Beýleki ugurlar bilen bir hatarda ykdysadyýetde has hem uly ösüşler, özgerişler gazanylýar. Ýurdumyzda birnäçe zawod fabrikler gurulyp işe girizilýär. “Türkmenistanda durmuş-ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli baş ugry Milli maksatnamasyna laýyklykda dürli pudaklar boýunça her ýyl üçin öňde goýulan maksatnamalara üstünlikli ýetilip, gazanylan netijeleri bolsa halkyň eşretli ýaşamagyna gönükdirilýär. Ýurduň we halkyň hal ýagdaý derejesini ösdürmekde we gowulandyrmakda Garaşsyz, Baky Bitarap watanymyzyň ykdysadyýetinde senagat pudaklary bilen bir hatarda oba hojalyk pudagy has saldamly orny eýeleýär. Hut şol sebäpli hem ýurdumyzy ösdürmekde, ykdysadyýetde öňdäki bellenilen sepgitlere üstünlikli ýetmekde aýratyn ileri tutulýan pudaklaryň biri bolan, oba hojalyk pudagynda amala aşyrylmaly işleriň, çözülmeli meseleleriň az dälidiği, ylaýtada ýurdy ösdürmekde öňi bilen oba hojalygynyň ösmekliginiň zerurlygy we oba hojalygy üçin göz önünde tutulan sepgitlere ýetmegiň ýollary hakynda, ýurdumyzyň Mary welaýatynda geçirilen Türkmenistanyň XX Halk Maslahatynda aýratyn nygtap geçdi. Şeýle hem, şol bir wagtyň özünde bu maslahatda oba hojalygynyň garaşly we onuň çalt depginde düýpli ösmekligine bagly bolan, ýagny, ylmyň we tehnikanyň gazananlaryny göwnejaý ýokary netijeli ulanyp, oba hojalygyny has ýokary düşewüntli pudaga öwürmek barada birnäçe taryhy ähmiýetli kararlary kabul etmek bilen, bu pudakda özgertmeleri geçirmegiň maksatnamasyny işläp düzdi. Şol maksatnamalaryň esasynda bolsa, häzirki wagtda oba hojalygynda ol kararlary üstünlikli durmuşa geçirilip, uly özgertmeler amala aşyrylyp gelinýär”. Oba hojalygynyň düýpli özgertmeleri gazanmaklygyň, önümleri artdyrmaklygyň esasy

şertleriniň biri hem, ozaly bilen ony meniral dökünler bilen doly üpjün etmeklik meselesi bolup durýar. Çünki oba hojalyk önümleriniň hasylynyň 50%-den gowragy döküniň hasabyna alynýar. Oba hojalygynyň mineral döküne bolan talabyny kanagatlandyrmak himiýa senagatynyň paýyna düşýär. Senagatyň oba hojalygyny dökün bilen üpjün etmedäki möhüm meselelerini çözmeklik bolsa himiýa ylymynyň hem-de bu ugur boýunça degişli hünärmenleriň wezipesi bolup durýar. Elbetde, bu meseläniň çözgüdini bolsa oba hojalyk önümleriniň özüne düşýän gymmatyny artdyrmazlyk nukdaýnazaryndan seredip, öz ýerli çig mal resurslarymyzy agtarmak we bar bolan çig mallarymyzy senagat taýdan işläp bejermekligiň ýollaryny agtarmaklyk zerurdyr. Gynansakda, bu mesele häzirki wagtda özüniň netijeli hem-de gutarnykly çözgüdini tapyp bilenok. Muňa garamazdan bu mesele şu günki günün talabyna laýyklykda gaýra goýulmasyz meseleligine galýar.

Siziň saýlap alan hünäriňiz “Organiki däl maddalaryň himiki tehnologiýasy” – esasy himiýa senagatyň hünärleriniň biri. Himiýa senagaty diýmek giň düşünje. Himiýa senagatynda öndürilýän önüm örän köp, ýuz müňden geçýär. Şolaryň arasynda million tonnalap öndürilýän önümler bar (kükürt kislota, azot, fosfor, kaliý dökünler, ammiak, azot kislotasy, her hili üýtgeşik duzlar (nahar duzy, natriý sulfaty we ş. m.) soda önümleri we ş. m. Bu önümler oba hojalykda, senagatda köp ulanylýarlar. Ýöne himiýa senagaty köp önümi az mukdarda öndürýär–ýod, brom, reaktiwler we ş.m. Şonuň üçin “Organiki däl maddalaryň himiki tehnologiýasy” hünäriň hünärmenleri – esasy himiýa senagatynyň hünärmenleridir.

Indi bolsa tehnologiýa diýmek näme? Tehnologiýa diýmek, ol rus diline grek sözünden gelýär – tehno – senagat, önümçilik, logos – ylym. Tehnologiýa diýmek –önümçiligiň ylymy diýmekdir. Görüşimiz ýaly esasy himiýa senagatynyň önümi oba hojalykda, senagat önümçiliginde ulanylýar.

Kuwwatly, çalt ösýän azot senagaty esasy himiýa senagatynyň pudagynyň biridir. Oba hojalygynyň ösüşi, senagatyň dürli azot birleşmeleriniň maddalary, azot dökünleri bilen üpçün etmeklige baglydyr. Milli Maksatnamamyza laýyklykda azot dökünleriň, olaryň arasynda ilkinji nobatda – karbamidi öndürmeklige örän uly üns berilýär. Azot birleşmelerini almak meselesi adamzadyň ösmegi üçin örän wajypdyr.

Müň ýyllyklaryň zähmeti we gözegçilikleri oba hojalygynyň öndürjiligin ýokarlandyrýar, azot birleşmeleriň uly manylarynyň bardygy bilinipdir. Ondan başgada adamlaryň durmuşynyň we hojalyk ýagdaýlarynyň gowlandyrmaga ýardam berýändigini anyklanýar.

Belok her bir janly organizmiň esasy bölegi bolup durýar. Onuň düzümine bolsa azot girýar. Bir gije-gündizde adam 70-100 gr belok özleşdirýär. Onuň 13-16 gr azotdan durýar. Adamyň organizmi beloklaryň sintezi üçin minerallardan dörän azoty ulanyp bilmeýär. Adamlary we haýwanlary belok bilen üpjün edýän ösümlikler belok maddalary nitratlardan we ammoniý birleşmelerden göni sintez edip almaga ukyply. Tebigatda azotyň aýlawy netijesinde erkin azotyň onuň birleşmeleriniň sintezi bolup geçýär. Olar bolsa ösümlikler we haýwanlar tarapyndan özleşdirilýär. Netijede azot birleşmeleri ýene-de erkin azota bölekleyin dargaýarlar.

Atmosfera azotyň fiksasiýa usuly arkaly almak uly ösüş depginlere eýe boldy. Bu usul köp mukdarly azot saklaýan mineral dökünleri almaga mümkinçilik berýär. Ol bolsa hasyly ýokarlandyrýar. Duz, suwuk ammiak we beýleki azot saklaýan maddalar görnüşdäki azot dökünleri köp wagtlap dargaman saklanýar. Olaryň köp mukdaryny topraga bermek bilen hasylygy ýokarlandyryp bolýar. Ýene-de bir bellemeli zat, ösümlikler azoty organiki däl birleşmeler görnüşinde, toprakda ammoniý, amid we nitrat ionlar görnüşinde özleşdirip bilýär. Toprakdaky organiki birleşmeler görnüşdäki azot ösümlikler tarapyndan özleşdirilmeýär. Azot önümçiliginiň esasy önümleri –

ammiak, azot kislotasy we şolaryň esasynda alnýan duzlar we dökünler. Umumy önümçilikde dökünleriň arasynda azot dökünleriň öndürilişi 35-40 % töweregi tutýar. Hemme azot dökünleri ammiak we azot kislotasynyň birleşmeleri diýen ýalydyr. In “ýaş” azot dökünleriň biri – karbamitdir. Karbamid gäwişeyän haýwanlarda goşmaça belok hökmünde ulanylýar. Soňky döwürde toprakda haýal ereýän karbamid – formaldegid ulanyp başlandy. Ol ýokary hasyl almaga amatly. Esasan hem pagtanyň bol hasylyny almakda ulanylýar.

Oba hojalyk önümçiligiň önümlerini we ýer şary boýunça ilaty iýmitlendirmek üçin mineral dökünleri, esasan hem azot dökünleri uly ähmiýete eýedir.

Mundan beýläk hem hasyly ýokarlandyrmak üçin azotyň toprak arkaly siňdirlýän mukdarynyň öwezini doldurmak bilen çäklenmän azot dökünleriň üznüksiz normasyny ýokarlandyrmalydyr.

1. Baglanyşan azotyň ähmiýeti

Azot önümçiligi atmosferadaky azotyň baglanyşmasyna esaslanan. Ol himiýa senagatynyň in bir wajyp pudagy bolup durýar. Azot baglanyşmasynyň möhümligini düşündirmek üçin ýer ýüzündäki material durmuşyň şertlerinde atmosfera azotynyň baglanmagynyň usullarynyň açylandygy we azotyň durmuş prosesslerindäki tutýan orny barada durup geçmeli.

Azot ähli durmuş prosesslerine esaslanan beloklaryň in möhüm we esasy düzüm bölegi bolup durýar. Alymlaryň aýtmagyna görä “Durmuş”-bu beloklaryň emele gelmek usuly. Könäniň üznüksis dargamagy täzäniň emele geliş prosessidir. Bu prosessiň üpjünçiligi nähili amala aşyrylýar? Seredip görsek bu ýönekeý hem däl. Atmosferadaky erkin azotyň praktiki üýtgedip bolmaýan uly artykmaçlygyna seretmezden iýmit üçin bu azoty haýwanlar, ösümlükler hem ulanyp bilmeýär.

Tebigatda asotyň üznüksiz ýönekeý aýlanyş prosessine seretmezden haýwanlary we ösümlik organizmleri azot bilen üpjün etmek uly meseledir.

2. Azotyň tebigatda aýlanyşy

Ösümlik azotyň mineral dökünlerini topraktan sorup alýar. Belok maddalaryna çenli gaýtadan işleýär. Haýwanlar ösümlik beloklaryny iýmitde ulanýarlar we haýwan beloklaryna çenli işläp gaýtadan ulanýarlar. Organiki materialyň okislenmegi bilen durmuş prosessleri dowam edýär. Netijede belokdaky azotyň bir bölegi molekulýar görnüşe, beýleki bölegi bolsa galyndy, çykyndy görnüşinde ýene-de topraga ýere düşýär. Ösümlik dünýäsiniň garyndylary hem ýere düşýär.

Denitrofisirleýji bakteriýalaryň işjeňligi netijesinde azotyň bir bölegi atmosfera erkin azot görnüşinde gaýdyp gelýär, bakteriýalaryň başga bir görnüşü galyndylary we mineral birleşmeleri gaýtadan işleýär. Ýerdäki azotyň mineral birleşmeleriniň artykmajy käbir kösükli (noýba, nohut) ösümlikleriň köklerine düşýär, kökde bitýän bakteriýalar arkaly (azotobakteriýi) atmosfera azotyň sorulmagy netijesinde doldurylýar. Göğün gürrüldisine howada azotyň birleşmeleri emele gelýär we ýagyş bilen ýere düşýär. Şeýlelikde baglanyşan azotyň üsti bilen doldurylýar. Bu howadaky azotyň baglanyşyk usulyna biologiki usuly diýilýär. Tebigy prosesslerde azotyň käbir ölçegde harçlanmagyna seretmezden onuň käbir mukdarda üsti doldurylýar, şeýle hem ilatyň sanynyň köpelmeginiň artmagy azotyň özleşdirýän mukdarynyň azalmagyna getirýän prosrssler bilen üpjün edýär. Şonuň üçin gadyndan gelýän adamlaryň esasy pikiri toprakdaky azotyň mukdaryny dökünleriň üsti bilen köpeltmek bolupdyr.

Birinji jahan urşundan öň esasy azot döküni bolup çiliý selitrazy hyzmat edýär.

Çiliý selitrasy- NaNO_3 . Bu azotyň çeşmesi ösüp gelýän senagaty we oba hojalygy kanagatlandyrmady. Şonuň üçin önümçilikler gurulyp howadaky azotyň baglanyş usullary gözlenip başlanyldy.

3. Azot dökün önümçilikleriniň esasy çig maly-tebigy gaz. Tebigy gazyň we howanyň düzümi

Türkmenistanyň tebigy gazy. Türkmenistanyň tebigy gaza baýdyr. Onuň gory boýunça ýurdumyz dünýäde üçünji orny eýeleýär. Häzirki wagtda tebigy gazyň anyklanan gory 22 trillion m^3 töweregi hasaplanýar. Esasy gaz ýataklary Gündogar, Günorta Türkmenistanda ýerleşendir: Naip, Gazojak, Kükürtli, Şatlyk, Sowetabad, Döwletabad we beýlekiler. Ol ýerlerden çykarylýan gaz häzirki wagtda ýurdumyzy üpjün etmäge we eksporta gidýär.

Tebigy gaz hem gaz halyndaky uglewodorodlardyr. Onuň esasy bölegini 97 %-e çenli metan (CH_4) tutýar. Galanlary etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), geliý (He), kükürt wodorod (H_2S) we beýlekilerdir. Tebigy gaz bilen köp halatlarda suwuk fraksiýa hem çykýar. Oňa gaz kondensaty diýilýär. Ol hem gymmatly maddadyr. Şeýle bolansoň geljekde tebigy gazy we gaz kondensatynyň esasynda, köp sanly himiki maddalary meselem polimer önümlerini we beýlekileri öndürmek göz önünde tutulýar. Tebigy gaz häzirki wagtda, esasan, ýangyç hökmünde ulanylýar. Emma ol gymmatly himiýa çig maly hökmünde ulanylyp bilner. Çünki metandan, etandan himiki usullar arkaly metil spirti, etilen ýaly önümler almak mümkin. Şeýle hem tebigy gazyň düzüminde kähälatlarda H_2S hem bolýar. Ol zyýanly madda hasaplanylýar, çünki ol metallarda korroziýa döredýär. Şeýle bolansoň tebigy gazy ondan arassalaýarlar. Şonda alynýan H_2S kükürt çeşmesi bolup hyzmat edýär we ondan kükürt kislotasyny öndürmek mümkin. Ýakyn geljekde türkmen tebigy gazy Aziýanyň we

Ýewropanyň köp ýurtlaryna çykarylýar. Bu bolsa Ýurdumyzyň ykdysadyýetiniň hasda ýokary derejede ösmegine getirer.

Tebigy gazyň düzümi. XX asyrdan esasan tebigy gazy köp ulanylyp başlanar. Metanyň – tebigy gazyň esasy komponenti uglerodyň ýönekeý gidridi bolup durýar.

Metan – alkanlaryň ýönekeýleri, ol uglerodyň bir atomyndan we dört wodorod atomyndan ybaratdyr. Metanyň molekulalarynyň gurluşy tetraedra görnüşinde bolýar, merkezinde uglerod atomy ýerleşýär, depelerinde – wodorod atomy ýerleşýär.

Uglewodorodlaryň içinde metan iň durnuklysy bolup durýar. Metan öz akymyny çalt tapýar. Metan howadan ýeňil.

Gaz görnüşli uglewodorodlar ýakylanda esasan suw we kömürturşy gaz emele gelýär. Olar ösümlikleriň ösmegi üçin ulanylýar.

Howanyň düzümi. Esasan erkin azotyň bar ýeri atmosfera howasy. Ol azot erkin görnüşinde. Erkin azoty oba hojalyk ösümlikleri ulanyp bilenoklar. Azot mineral duz görnüşinde (dökün) ösümlikler ulanyp bilýar. Şonuň üçin erkin azoty himiki reaksiýasy bilen himiýa önümçiliklerde mineral görnüşine geçirilýär. Howa diýmek esasy kislorod bilen azot pikir edilýär. Ýöne ol onuň ýaly däl. Howanyň düzümi aşakdaky 1-nji tablisada görkezilýär.

Howanyň köp bölegini azot tutýar. Şonuň üçin hem tebigatda iň köp ýaýran diýip aýtmak bolar.

Azot – grekçe “azoos” sözünden emele gelen, ýaşaýyşy goldamaýan diýmek, latynça “nitrogenium” selitrany emele getiriji diýmekdir. Azot (N) - Mendeleyewiň periodik sistemasynyň 5-nji gruppasyndaky himiki elementi atom nomeri 7, atom massasy 14,0067.

Tablisa 1

Howaň düzümi

TN ₂	Howa	Göwrüm, %	Agram, %
1	2	3	4
1	Azot (N ₂)	78,03	75,6

1	2	3	4
2	Kislorod (O ₂)	20,93	23,1
3	Argon Ar	0,932	1,2862
4	Geliý He	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
5	Neon Ne	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Azot yssyz, tagamsyz, reňksiz gaz. Azot birleşmelerinden NH₄NO₃ ammiak selitrasy, HNO₃ azot kislotasy, NH₃ ammiak.

Erkin azoty almaklyk has mälim bolupdyr. Ony 1-nji bolup alan Rezerford 1772-nji ýylda maddalary ýakmak bilen geçiren tejribesinde ýanmaga we dem almaga ýardam etmeýän bar howany görkezipdir.

1778-nji ýylda Lawazýe şol demikdirijä, ýaşaýyşy goldamaýan täze azot diýip at berýär.

1784-nji ýylda Kawendiş diýen alym azotyň selitrada bardygyny anyklaýar. Azot sözi ýaşaýyşy goldamaýan diýen manyda hem bolsa ol ýaşaýyş üçin örän zerur elementdir.

Azot atmosferada esasy erkin görnüşinde bolýar. Erkin azot howada 78,03 % (göw.) tutýar. Massasy boýunça 75,6 % tutýar.

Sitosferada – azotyň massasy boýunça ortaça $1,9 \cdot 10^{-3}$ ýetýär.

Toprakda baglaýjy bakteriýalar howadaky gaz halyndaky azoty birleşen azota öwürip topraga ýygnaýarlar. Ösümlikler topradaky azotly maddalary esasan hem organiki maddalary özleşdirmek üçin belogy sintezleýärler.

Belok – köp sanly we dürli görnüşli ammiak tarapyndan hem-de olaryň garyndylaryndan düzülen azotly ýokary molekulýar organiki birleşmeler. Daşky sreda bilen madda çalyşma we öz-özünden köpelmek ukyplylygy sebäbi belok ýaşaýyşyň esasy hasaplanylýar.

Ýaşaýyş prosesde belogyň ähmiýeti örän uly we köp dürli bolup olar köp janly obýektleri bolup janly organizmleriň

esasyny düzýär hem-de olaryň strukturasyny hem-de funksiýasyny tutýar.

Belogyň käbiri (protein, proteitler, fermentler) organizmde bolup geçýän madda çalyşmak prosesslerinde katalizator hökmünde gatnaşýarlar. Şeýlelikde olaryň özleriniň we başga elementleriň organizmde dargatmagynda we täzeden emele gelmegine gatnaşýarlar. Tebigatda belok ösümlikleriň organiki däl birleşmelerinden howadan kömür turşy gazyny, toprakdan suwy we azoty özleşdirmegi *fotosintez* netijesinde emele gelýär. Azot adatça ýönekeý ýagdaýda 2 *atomly gaz*.

Onuň kritiki temperaturasy – 147°C , kritiki basyşy 33,5 atm., azotyň molekulýar agramy 28,016, molekulýar göwrümi 22,404 l/mol ($T - ^{\circ}\text{C}$ temperaturada we P-1 atm basyşda).

Atmosfera azody 2 isotopdan ybaratdyr. $^{14}\text{N}_7 - 99,63\%$ (azotyň 1 atomynda $^{14}\text{N}_7$ izotop – 99,63 % bar.), $^{15}\text{N}_7 - 0,37\%$, $^{15}\text{N}_7$ – izotop atom reaktorlarynda ýyllyk neýtronlaryny almak üçin ulanylýar. Azotyň belli radioaktiw izotoplary – $^{13}\text{N}_7$ we $^{16}\text{N}_7$. Azotyň ýodrasy 7 sany protonlardan we şol sanda $^{13}\text{N}_7$, $^{14}\text{N}_7$, $^{15}\text{N}_7$, $^{16}\text{N}_7$ izotoplaryň atom agyrlyklary bilen – alty, ýedi, sekiz we dokuz neýtronlardan ybaratdyr.

Azotyň atomy 7 elektrondan ybarat, olardan başisi daşky gatlakda ýerleşýär. Azot atomynyň elektron formulasyny $1s^2 2s^2 2p^3$ hasaba alsak elektronlar iki gatlakda ýerleşýär. Ol 1-nji suratda görkezilýär.

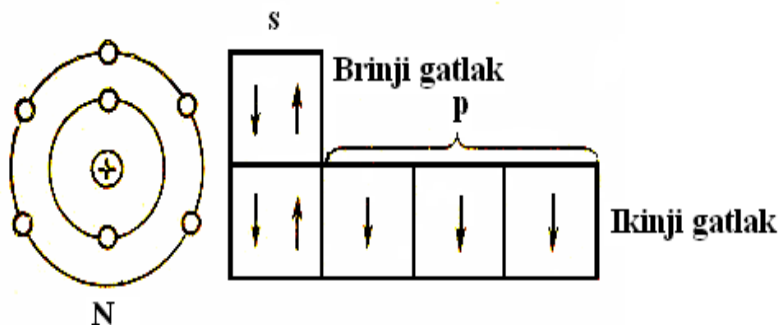
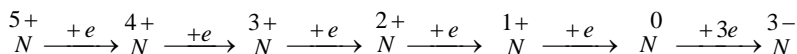
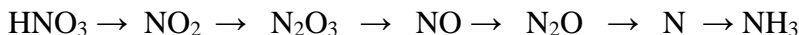
Birinji gatda K – $1s^2$ iki elektron ýerleşýär. L gatlakda 2 derejeden ybarat bolan umumy 5 – elektrondan ybaratdyr: birinde – iki elektron ($2s^2$) we beýlekide üç elektron ($2p^3$). Elementiň walentligini jübütlenmedik elektronyň sany bilen kesgitlenilýär. Azotyň, wodorod bilen esasy 4 sany birleşmeleri bar. NH_3 – ammiak, $\text{NH}_2\text{--NH}_2$ – gidrazin, NH=NH – dimid, $\text{NH}_2\text{--OH}$ – gidroksilamin.

Azot kislorod bilen birleşmeginde aşakdaky oksidleri emele getirýär.

N_2O – azotyň zakisi, NO – azot oksidi, NO_2 – azotyň ikili oksidi, N_2O_3 – azotly angidrit, N_2O_4 – azotyň dörtli oksidi, N_2O_5 – azot angidridi.

Azotyň kislorodly birleşmelerine HNO_2 – azotly kislota we HNO_3 – azotly kislota.

Azotyň atomy 8 elektrondan köp özüne birleşdirip bilenok, şeýdip 3 walentli ýagdaýyna çenli dikeldip bilýär.



1-nji surat. Azot atomynda elektronlaryň ýerleşdiriliş shemasy.

Senagatda azot pes temperatura getirmek üçin sowadyjy madda hökmünde ulanylýar. Sintetiki ammiak önümçiliginde azodyň köp mukdary harçlanýar. Suwuk ammiak azot – wodorod garyndysyny uglerod oksidinden ýuwmak üçin ulanylýar.

4. Azoty baglamagyň usullary

Howadaky azoty baglamagyň umumy 2 usuly bar:

1. Biologiki usuly.

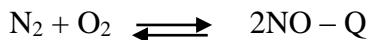
2. Tehniki usuly.

Biologiki usuly – toprakda bakterialar, mikroorganizmler ýerleşýärler. Şolaryň arasynda birnäçe mikroorganizmler howadaky azoty baglap bilýärler. Olara azot toplaýjy mikroorganizmler ýa-da azotobakterialar diýip at berilen. Olar atomyň ýa-da molekulýar azoty özleşdirýän mikroorganizmlerdir. Olar töwerek daşymyzdaky şertlerde howanyň düzümindäki azotyny birleşdirip bilýärler. Molekulýar azotyň azotly birleşmelere öwrülmeği netijesinde toprak azot bilen baýlaşýar. Şu proses arkaly her bir gektar toprakda bir ýylyň içinde 30-50 kg azot toplanýar. Azot bakterialar howadaky azoty özleşdirip ony ösümlikler peýdalanar ýaly edýär. Bu prosese adamlar, alymlar täsir edip bilenoklar.

Tehniki usuly (howa azoty baglamagyň) – diýmek howanyň azotyň baglanyşygy göz önünde tutulýar. Howadaky erkin gaz görnüşindäki azoty haýsy hem bolsa bir element bilen baglamakdyr. Esasy azot bilen baglanyşýan elementler kislorod we wodorod. Kislorod bilen baglanyşan azot oksidleri, nitroz gazlary NO, NO₂, N₂O emele gelýär. Wodorod bilen baglanyşan azot NH₃-y emele getirýär. Bularyň üsti bilen galan hemme azot birleşmelerini alsaň bolýar. Şonuň üçin hem azot oksidlerini ýa-da NH₃-y almaly.

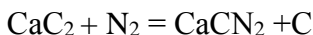
Şolary almak üçin 1781-nji ýylda Kewendiş diýen alym elektrik zarýadlaryndan howany geçirip oksid azotlaryň emele gelmegini görkezdi.

Şol wagtlar elektroenergiýa näçe gymmat hem bolsa başga usul bolmanlygy üçin 1925-nji ýyla çenli ulanyldy. 1878-nji ýylda howanyň elektrikleşmeği (ýyldyrym çakmagy) netijesinde emele gelen azot okisi bu usulyň ikinji tebigat tarapyndan hödürlenmegidir. Şonuň üçin usul dugalaýyn elektrodugy ady bilen meşhurdyr. Howadaky azot elektrik duganyň temperaturasynda şu reaksiýa bilen okislenýär:

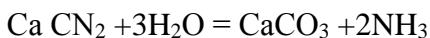


Bu endotermiki reaksiýanyň deňagramlylyk şerti tehnikadaky ýeterlik temperaturada uly çykymly azot okisini almaga rugsat berilýär. 2400 °C azot okisiniň çykymy diňe 2,3 %-e deň. 1000 °C temperaturadan ýokarda azot okisiniň tiz dargamagynda dugalaýyn peçden çykýan gazyň mukdary 1,5÷1,8 % geçmeýär. Elektrik energiýanyň uly çykdajylary bilen baglanyşykly, (50000 kWt. sut/t baglanyşan azot) dugalaýyn usul ulanylmaýar. G.Meýer diýen alym, soňra 1895-nji ýylda Frank we Karo atmosfera azotyň ýokary temperaturada karbid kalsiý bilen reaksiýa geçirip sianamid kalsiýniň emele gelmesini görkezirdirler.

Ondan tygşytlragy 1906-njy ýylda Germaniýada işlenilen sianamid kalsiý usuly başlanýar. Bu usul 1000 - 1400 °C azot bilen karbit kalsiýa (CaC_2) täsirleşmeginde kalsiýanyň sianamidiniň alynmagyna esaslanan:

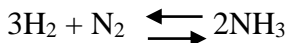


Kalsiý sianamidi 110-115 °C suw buglary bilen işlenende şu reaksiýa geçýär:



Kalsiý sianamidi ýere göyberilende (dökilende) ammiak bölünip çykmagy bilen ýuwaşjadan dargaýar. Häzirki zamanda sianamid azot döküni defolýant hökmünde giňden ulanylýar. Sianamid usuly hem karbit kalsiýanyň önümçiliginde ýokary elektrik energiýasynyň harçlanmagy sebäpli, giňden ulanylýar. Ir döwürlerde sianamid kalsiý ammiak almakda çig mal hökmünde ulanyp bolar diýip Frank diýen alym hödürläpdir.

1913-nji ýylda Gaber we Boş atmosfera azotyndan we wodoroddan ammiagyň sintezini düzdüler. Ikinji ammiak sintez desgasy Gaberiň we Boşyň metody bilen 1913-nji ýylda ulanmaga berildi.



Bu usul tygşytlydyr, az wagtyň içinde önümçilik masştabynda dünýä hataryna girdi we häzirkiz zamanda baýlaşan azotyň önümçiliginde in bir esasy usul bolup durýar. Atmosfera azotyň fiksasiýasyny esasy önümi sintetiki ammiakdyr. Ol suwuk, 100 % önüm görnüşinde, ýene-de ammiak suwy-suw ergini görnüşinde göýberilýär. Iki önüm hem önümçiliginde we oba hojalygynda giňden ulanylýar.

5. Baglaşan azotyň esasy birleşmeleri, olaryň ulanylyşy

Esasy azotyň birleşmesi NH_3 – ammiak. Ammiagyň özüni dökün hökmünde ulanyp bolýar. Onuň düzüminde 83 % azot saklanýar. NH_3 köp reaksiýalara girýär: birleşmäge, neýtralyşmaga, okislemäge. Organikada azotly birleşmeleri aljak bolsaň ammiak bilen geçirilýän reaksiýalara – ammonizasiýa reaksiýasy diýlýär. Ammiak alnan soň galan hemme baglaşan azotyň birleşmelerini alsaň bolýar.

Ammiakdan soň köp ulanylýany azot birleşmesi – NH_4NO_3 – ammiagyň nitraty (nitratommoniýa) ýa-da ammiak selitrasy diýlýän dökün. Esasy ulanylýan ýeri oba hojalyk ekinlerinde. Ekinleriň ösmegi üçin, boý almagy üçin, hasylynyň bişmegi üçin hökman azot gerek bolýar. Ähli ösümlüklere, hemme ýurtlarda hökman azot bermeli. Azot bar ýerinde durmuş bar dimekdir. Şonuň üçin ösen göwletler azot önümçilige köp üns berýär. NH_4NO_3 – ammiak selitrasynda - azotyň saklanmagy – 34 %, onuň 17 % - ammoniý görnüşinde – NH_4 , 17 % - nitrat görnüşinde – NO_3^- . Ammoniý görnüşindäki azot – ýeriň astynda ösümler bilen çalt ulanylýar. Yere dökün dökülenden soň ammoniýň azoty ýarym ýyllap ulanylýar. Nitratyň azoty bolsa haýalyk bilen, assa-assadan ulanylýar, şonuň üçin onuň dowamlygy 1,0 – 1,5 ýyla çenli. Ammiak selitrasyndan soň köp ulanylýan azot döküni (azot

birleşmesi) karbamid – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Karbamid $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – ösýän, möhüm, ähmiýetli azot döküni özünde – 46 % azot saklaýar. Onuň düzüminde azot – amid görnüşinde (NH_2) saklanýar. Ýene-de bir azot birleşmesi – azot kislotasyny (HNO_3) – köp önümçiliklerde ulanylýar. Esasy ulanylýan ýeri – ammiak selitrasyny almakda. Organiki birleşmelerini almak üçin – nitrobirleşmedir.

6. Azot dökünleri

Azot dökünleri ösümlükleri azot bilen üpjün edýän mineral we organiki maddalar. Senagatda alynýan azot dökünlerden başgada ders, torf, organiki dökünler. Şonuň ýaly et, balyk, birnäçe ýag görnüşleri, malyň süňkleri azot çeşmesi bolup hyzmat edýär. Azot dökünlere oba-hojalyk ekinleriniň hasyllylygyny ýokarlandyrmak üçin netijeli serişdedir. Ammoniy dökünlerine kükürt turşy ammoniy (sulfat ammoniy), hlörly ammoniy, ammoniy bikorbonaty, NH_4NO_3 ammoniy selitrası.

Ammiak nitrat dökünlerinde azot turşy ammoniy we ammoniy sulfonitraty, ýöne olaryň arasynda köplenç ammiak selitrası ulanylýar.

Nitrat dökünler. Nitrat dökünlerine natriy selitrası (natriy nitraty NaNO_3 , azot turşy natriy NaNO_2 , çili selitrası NaNO_3), kalsiy selitrası $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (kalsiy nitraty $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, hek selitrası, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, norwegiýa selitrası $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), kaliy selitrası (kaliy nitraty KNO_3) girýär. Natriy selitrası fiziologiki dökündir. Ol köplenç gant şugyndyry, bugdaý, arpa ýaly ekipler ekiljek meýdana dökülýär. Kalsiy selitrası ammiak selitrası bilen garylyp, granulirlenen görnüşde goýberilýär. Kaliy selitrası dökünleriň fiziolog. Aşgarly toparyna degişli bolup, onda diňe bir azot däl, eýsem kaliy hem bolýar.

Amid dökünler. Amid dökünlerine moçewina, kalsiy sianamidi, moçewina-formaldegid dökünleri degişlidir.

Amid dökünlerine moçewina $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, kalsiý sianamidi CaCN_2 , miçewina-formaldegid dökünleri degişlidir. Amid dökünleriniň içinde has gymmatlysy moçewina (karbamid) bolup, onda azot köpdür. Amid dökünleriniň normasy toprak şertlerine, biologiki aýratynlyklaryna, ders ýada biologik organik dökünleriň nähili derejede bardygyna baglydyr. Güýzlük däne ekiljek meýdanyň her ga-yna orta hasap bilen 30-40 kg, gowaça meýdanynyň her ga-yna 120-200 kg amid dökünlerine takmyny normadar. Amid dökünlerini esasy dökün hökümünde we goşmaça iýmitlendirmek üçin dökülýär. Suwarymly ýerlere amid dökünleri birnäçe gezek dökülýär. Köp ýyllaryň tejribesine görä amid dökünlerine gowaça meýdanyna üç möhletde, ýagny ekimden öň, gowaçalar gunçalap başlanda hem-de gullap başlanda (her gezekde ýyllyk normanyň üçden biri) berilse amatly bolýar. Amid dökünlerine diňe bir hasyllylygyň ýokarlanmagyna däl, eýsem hasylyň hiline-de amatly täsir edýär.

Ca CN_2 – kalsiý sidnamid

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – karbamid, moçowina formaldegid.

Amid dökünleriň içinde has gymmatly, neýtral görnüşinde, ekologiki taýdan arassa hasaplanýan azoty köpräk hasaplanýan karbamid dökünleridir.

Ammoniý, NH_4^+ iony – bir walentli organiki däl radikal, ol erkin halynda bolmaýar. Ammoniý birleşmelerde bir walentli aşgar metaly hökmünde bolýar, suwuň birleşmesine gidrooksid diýilýär. Ammoniýniň gidrookisinde NH_4OH , Ammoniýniň sulfatynda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ammoniýniň hloridinde NH_4Cl we Beýleki ammoniý birleşmeleriň dissosiasiasynda NH_4^+ kationi görnüşinde ýüze çykýar: mes.



Ammoniý duzlarynyň köpüsi reňksiz, kristal maddalar. Olar suwda gowy erýär. Gyzdyrylanda, ammiagyň NH_3 bölünip çykmagy bilen dargaýarlar. Ammoniýniň duzlaryna

iýiji aşgar täsir edende, ondan bölünap çykýan ammiak ammoniýniň bardygyny görkezýär:



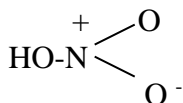
Ammoniý nitraty, NH_4NO_3 -azot turşy ammoniý ýa-da ammiak selitrasy azot kislotasynyň ammoniý duzy. Ol çyg çekgiji, reňksiz, güýçli okislendiriji kristal madda. NH_4NO_3 onuň 3 görnüşi: A, B we W markasy öndürilýär. A, B markasy senagatda, şeýle hem partlaýjy garyndylarda ulanylýar. W markasy mineral dökün hökmünde giňden peýdalanylýar.

Ammoniý sulfaty - kükürt turşy ammoniý $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -kükürt kislotasynyň ammoniý duzy. Dykzlygy 1770 kg/m^3 bolan reňksiz kristal madda. Ol 357°C çenli gyzdyrylanda, ammiagyň NH_3 bölünip çykmagy bilen turşy ammoniý sulfaty emele getirip, az-kem dargaýar. Turşy ammoniý sulfaty NH_4HSO_4 251°C erýär, 490°C -de gaýnaýar. Ol suwda gowy erýär (25°C -da 100 g suwda 76,9 g). Suwdaky ergini turşy reaksiýa berýär. Ammoniý sulfaty ammiagyň suwdaky ergininde gowy ereýänligi üçin, ol suwuk dökünleri öndürmekde ulanylýar. Senagatda ammoniý sulfatyny almak üçin, esasan koks peçlerinden çykýan gazlardaky ammiaga ýa-da sintetik ammiaga kükürt kislotasyny täsir etdirmek metody ulanylýar. Ammoniý sulfatyna ders garylsa toprak organiki maddalar bilen has baýlaşýar.

Ammoniý hloridi - hlory ammoniý, naşatyr NH_4Cl -reňksiz kristal duz. Onuň dykzlygy 1526 kg/m^3 , 338°C çenli gyzdyrylanda dargaýar; $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Ammoniý hloridi suwda oňat ereýär (20°C -de 100 g suwda 37,2 g). Ol gowşak kislota häsiýetlidir. Suwuk ammiakda hem oňat ereýär. Ammoniý hloridi soda önümçiliginde goşmaça önüm alynýar. Ammoniý hloridi gury galwanik elementleri öndürmekde, galaýy gaýmakda giňden ulanylýar.

Azot kislotasy - HNO_3 bir esasly güýçli kislota, adatdaky şertlerde reňsiz suwuklyk, himiýa senagatynyň

möhüm önümleriniň biri. Azot kislotasynyň struktura formulasy:



Suw garyladyk azot kislotasynyň dykzlygy 1522 kg/m³, eremek temperaturasy 41,15 °C, gaýnama temperaturasy 84 °C. Suw bilen her dürli gatnaşykda garyşyp bilýar. Düzümünde 69,2% azot kislotasy bolan, suw azeotrop garyndyny emele getirýär (gaýnama temperaturasy 121,8 °C). Azot kislotasynyň ereme temperaturasy 37,85 °C bolan HNO₃·H₂O we ereme temperaturasy 18,5 °C bolan HNO₃·3H₂O kristallogidratlary bar. Suwsyz azot kislotasy durnukly däl, adaty temperaturada, ýagtylykda kisloroda öz-özünden dargaýar (4HNO₃=4NO₂+2H₂O+O₂). Bu reaksiýanyň netijesinde çykýan azotyň ikili okisi sary reňkde, konsentrasiýasy ýokary bolsa, gyzyly reňkde bolýar. Azot kislotasy güýçli okislendirijidir. Kükürdi kükürt kislotasynda fosfory fosfor kislotasynda çenli okislendirýär. Azot kislotasy diňe altyn, tantal we platina toparynda degişli käbir metallar bilen reaksiýa girmeyär. Ol metallaryň köpüsi bilen galtaşyp azotyň okislerini çykaryp, reaksiýa berýär: 3Cu+8HNO₃=3Cu(NO₃)₂+2NO+4H₂O. Azot kislotasy häsirkä döwürde ammiagy howanyň kislorady bilen katalitik usulda okislendirme arkaly alynýar. Şonda geçýän prosesiň esasy stadiýalary: kontakt usulda ammiagyň azot okisine çenli okislendirilmeginden: 4NH₃+5O₂=4NO+6H₂O; azot okisiniň özüniň ikili okisine çenli okislendirilmeginden hem-de, "nitroz gazlary" diýilýän garyndynyň suwa siňdirilmeginden ybarat: 2NO+O₂=2NO₂; 3NO₂+H₂O=2HNO₃+NO. Azot kislotasy esasan, azotly we kombinirlenen dökünleri, partlaýjy maddalary (trinitritoluol we baş.) organiki boýaglary we ş. m. öndürmekde ulanylýar.

Azot topaýjy mikroorganizimler – atomynyň molekulýar azotyny özleşdirýän mikroorganizimler. Azot

toplaýjy mikroorganizmlere toprakda ýaşayn azotobakter degişlidir. Molekulýar azotyň azotly birleşmelere öwürülmeği netijesinde toprak azot bilen baýlaşýar. Şu prosess arkaly her ga toprakda azyndan 20-30 kg azot toplanýar. Azotobakter erkin ýaşayan aerob bakteriýa bolup, ony 1901-nji ýylda Beýerink – beýan edipdir. Azotobakter howadaky azoty özleşdirip, ony beýleki mikroorganizimler we ösümlikler peýdalanar ýaly görnüşe geçýrýär. Azot toplaýjy mikroorganizimler kösükli ösümlikleriň klubenjiklerinde ýaşayar. Bulara kluben bakterialary mysal blup biler.

Mineral resurslar - häzirki döwürde, şeýle hem geljekde hojalygyň dürli pudaklarynda peýdalanylyp boljak dürli gazylyp alynýan peýdaly zatlaryň zapaslarynyň jemi.

Moçewina - karbamid, H_2NCONH_2 kömür kislotasynyň doly amidy, karbamin kislotasynyň amidi. Suwda, spirtde, suwuk ammiakda, kükürtli anhidridde aňsat erýän reňksiz kristallar (eremek temperaturasy $132,70^{\circ}C$) Moçewinany fransuz himiki I.Ruell (1773) siýdiniň düzüminden alýar, inlis himiki U.Praut ony (1818) identi fizirleýär, F.Weller sianturşy ammonini NH_4HCO gyzdymak arkaly ilkinji gezek sintezleýär (1828). Moçewina belok çalyşma prosessiniň ahyrky önümidir. Ol ganda, myşsalarda, tüýkülükde, süýtde we beýleki suwuklyklarda hem-de dokumalarda tapyldy. Karbamid smollaryny, dökünleri, gidrazini, käbir boýaglary almak üçin başky materialdyr. Arassa moçewina medisnada derman serişdesi hökmünde ulanylýar. Oba hojalygynda in gowy konsentrirlenen azotly dökünler diýip (onyň 46% N) hasaplanylýar. Gäwuşeyän haýwanlaryň uly garnynda beloklaryň biosintezi üçin moçewina peýdalanmaga ukyply mikroorganizimler ýaşayarlar, şoňa görä-de ony ot-iýmlere belogyň deregine goşýarlýar.

Moçewina - formaldegid dökünleri- haýal täsir edýär azot dökünleri. Onuň düzüminde 37-40 % azot bolup, şonuň 4-12 %-i suwda ereýär. Moçewina formaldegid dökünleri kislotaly sredada moçewinanyň we formaldegidniň

konsentrlenen suw erginleriniň kondensasiýasy arkaly alynýar. Moçewina – formaldegid döküni dökülende, ösümlikleri birnäçe ýyl azot bilen üpjün etmäge mümkinçilik berýär. Olar artykmaç yzgarly we suwarymly ýerlerde peýdalanylýar. Moçewina - formaldegid döküni çay, sitrus, gowaça we beleki ekinler ekilejek ýerlere dökmek has peýdalydyr. Azotyň köp mukdarynyň suwda eremeýändigini üçin bu dökünleri güýz şüdigär suriminiň öň ýananda dökmegini oňalydygyny we bol hasyl ýetişdirmekde gowy netije berýär.

Ammiak - NH_3 azotyň wodorod bilen himiki birleşmesi. Ammiak reňksiz, demikdiriji, ýiti ysly gaz. Ammiak bilen howanyň gury garyndysy partlaýgyç bolýar. Ammiak suwda gowy erýär ($20^{\circ}C$ -de 1 l suwda 700 l çenli). Suwuk ammiak bugaranda, ýylylygy özüne çekýär, şoňa görä ol sowadys tehnikaşynda ulanylýar. Ammiak himimiki taýdan aktiwdir. Onuň molekulasy özüne protony birikdirip, ammoniý ionyny NH_4^+ emele getirýär. Ammiak suwda erände we kislota bilen özara täsir edende hut şol reaksiýa geçip, ammoniý gidrookisini we ammiakatlary emele getirýär. Ammiak aşgar we aşgari ýer metallary bilen reaksiýa girip, nitridleri Na_3N ýa-da amidleri $NaNH_2$ emele getirýär. Ammiagyň katalitik okslendirmeginden azotyň okisi alynýar. Ony hem azot kislotasyna öwürýärler. Ammiak senagatda molekulýar azotdan we wodoroddan sintezlenip alynýar: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + 92,1 \text{ kJ}$ ($1 \text{ kJ} \sim 0,24 \text{ kkal}$). Bu reaksiýa ýylylygyň çykmagy we göwrümiň azalmagy bilen geçýär. Ammiak ammiak metody bilen azot kislotasyny, azotly duzlary, moçewinany, sinil kislotasyny, sodany almak üçin, mineral dökünleri ammonizasiýalaşdyrmakda ulanylýar. Ammiagyň suwdaky ergini (ammiak suwy) dökün hökmünde peýdalanylýar.

Ammiak suwy – düzüminde 18-25% ammiak saklaýan onuň suwly ergini. Ammiak suwy sintetiki ammiagy suwda eretmek ýa-da koksohimiýa önümçilikde bölünip çykýan gazlardaky ammiagy suwa siňdirmek bilen alnanda düzümdäki ammiakdan (18-20 %) başga, onda azrak mukdarda

kömürturşy gazynyň (70-100 g/l), kükürt wodorodyň (30-50 g/l) garyndysy sianly birleşmeler we başgalar bolýar. Ammiak suwy suwuk dökün hökmünde, soda önümçiliginde, organiki sintez senagatynda, oba hojalygynda mallarynyň ot-ýmini ammoniýleşdirmekde we ş. m. ýerlerde giňden ulanylýar.

Kalsiý selitrasy, kalsiý nitraty, azot turşy kalsiý $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -kristallizasion suwda $42,7^\circ\text{C}$ -de ereýän reňksiz kristal. Kalsiý selitrasy $51,10^\circ\text{C}$ -den ýokary gyzygynlykda dykzlygy $2,36 \text{ g/sm}^3$ bolan suwsyz duzy emele getirýär. Kalsiý selitrasy gigroskopikdir (çyg çekiji).

Neýtrallaşdyrma – neýtrallaşdyrma reaksiýasy kislota häsiýetli madda bilen esas häsiýetli maddanyň arasynda geçýän we olara mahsus bolan häsiýetleriň ýitmegine getirýän himiki reaksiýa nitr, nitro-himiki we başga terminlerde azota bolan gatnaşygy aňladýan söz düzümi.

Azotly dökünlerde azodyň mukdarynyň kesgitlenişi:

$$\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2 \cdot (14 + 1 \cdot 4) + 32 + 4 \cdot 16 = 36 + 32 + 64 = 132$$

$$\begin{array}{l} 132\text{g} \text{-----} 100\% \\ 28\text{g} \text{-----} X \end{array} \quad X = \frac{28 \cdot 100}{132} = 21,21\% \text{ } N_2$$

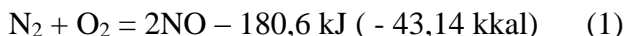
I BÖLÜM

Atmosfera azotyny ýokary temperaturada baglamak

1. Duga usuly

Atmosferanyň düzümindäki azoty we kislorody baglaşdyrmak usuly elektrik dugalaryň kömeginde amala aşyrylýar. Bu XX asyryň başynda taýýarlanan we ony dugalaýyn metod diýip atlandyrylýar.

Ýokary temperaturada (3000 °C) howadaky azotyň okislenmesi aşakdaky reaksiýa boýunça geçýär:



Şeýle temperatura şertlerinde beýleki azot okisleri praktiki emele gelmeýär.

Bu reaksiýanyň deňagramlylygy

$$K = \frac{c_{\text{NO}}^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

Nernstanyň usuly boýunça reaksiýanyň izohora deňlemesi:

$$\lg K = -\frac{9452}{T} + 1,084 \quad (3)$$

Gaberin usuly boýunça:

$$\lg K = -\frac{9460}{T} + 1,0740 \quad (4)$$

bu ýerde K – reaksiýanyň deňagramlyk hemişeligi; T – temperatura, °K.

Azoty okislendirmek üçin ulanylýan howada azot okisleriniň deňagramlyk konsentrasiýasy, barlag netijeleri boýunça aşakdaky aňlatmalara eýedir:

T, °K.....1811 1877 2033 2195 2580 2675 3000

NO, göwr.%....0,37 0,42 0,64 0,97 2,05 2,23 3,57

Tablisa 2

Howadaky azot okisleriniň deňagramlyk konsentrasiýasyna
baglylykda hasaplanan temperaturalary:

NO göwr. %	T,°K Nernstanyň	T,°K Gaberin	NO göwr.%	T,°K Nernstanyň	T,°K Gaberin
0,1	1500	1504	2,0	2571	2585
0,5	1928	1936	5,0	3325	3347
1,0	2202	2211	10,0	4381	4414

NO deňagramlyk konsentrasiýasy (2) deňlemäniň üsti
bilen kesgitläp bolar:

$$K = \frac{x^2}{(79,2 - 0,5x)(20,8 - 0,5x)} \cong \frac{x^2}{1647} \quad (5)$$

bu ýerde x - azot okisiniň konsentrasiýasy, göwr.%;
79,2 we 20,8 – derňew netijesinde kabul edilen howadaky
azotyň we kislorotyň konsentrasiýasy,
göwr.%.

howadaky azot okisleriniň deňagramlyk konsentrasiýasynyň
temperatura baglylygy (3) we (5) deňlemeleri kombinirläp
aşakdaky görnüşde kesgitläp bolar:

$$\lg x = -\frac{4726}{T} + 2,152 \quad (6)$$

Azot okisleriniň maksimal çykymyny almak üçin,
başdaky gaz hökmany suratda, (1) reaksiýa deňşililikde
düzümünde 50 % azot we 50 % kislorod saklamalydyr. Şeýle

ýagdaýda NO deňagramlyk konsentrasiýasynyň hasaplamasy aşakdaky deňleme bilen kesgitleýär:

$$K \cong \frac{x^2}{2500}; \quad \lg x = -\frac{4726}{T} + 2,243 \quad (7)$$

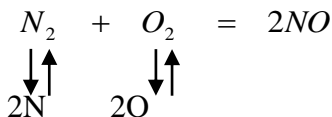
3000 °K temperatura bolanda howadaky NO deňagramlyk konsentrasiýasy hasaplama boýunça 3,78 % düzýär, başdaky 50 % N₂ we 50 % O₂ saklaýan gazlar ulanylanda onda 4,67 % çenli konsentrasiýa ýokarlanýar.

Başdaky garyndyny ulanyp N₂ we O₂ stehiometriki gatnaşygynda, howany ulananyňa garamazdan, reaksiýanyň tizliginiň ýokarlanmagyna getirip biler.

Käbir derňewlerden belli bolmadyk derejede azotyň we kislorodyň azot okisinde konwertirlenmesinde kislorod bilen baýlaşdyrylan howany ulanmak amatly däl.

N₂ we O₂ atomlarynda dissosasiýa geçmeýän halatynda, temperaturanyň çäklerinde (1) reaksiýanyň deňagramlyk garyşmasyna basyş gatnaşmaýar. Käwagt baglanyşmada azotdan we kislorotdan azot okisleriniň sintezi ýokary temperaturada geçýär, NO deňagramlyk konsentrasiýasynyň hasaplamasynda atomda N₂ we O₂ molekulasyň dissosasiýasyny hasaba almaly bolýar.

Reaksiýanyň deňagramlygynyň hasaplamasy boýunça aşakda E.N.Ereminanyň we A.N. Malsewanyň maglumatlary getirilýär.



NO, N, O, O₂ we N₂ deňagramlyk konsentrasiýasyny x, y, z, q we l üsti bilen (mol paýda) aňladylýar. Näbelli ululyklary tapmak üçin baş deňleme sistemasyny düzýäris:

$$K_1 = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} p_{O_2}} = \frac{x^2}{lq}$$

$$K_2 = \frac{p_N^2}{p_{N_2}} = \frac{y^2}{l} \cdot P_{umumy}$$

$$K_3 = \frac{p_O^2}{p_{O_2}} = \frac{z^2}{q} \cdot P_{umumy}$$

$$x + y + z + q + l = 1$$

$$a = \frac{N_2}{O_2} = \frac{l + 0,5x + 0,5y}{q + 0,5x + 0,5z};$$

bu ýerde a – başdaky gasyň azotyň we kislorotyň konsentrasiýalarynyň gatnaşygy.

Deňagramlyk hemişeligi soňky işiň maglumatlary esasynda tablisa 3 ýerleşdirildi.

2500 °K ýokary temperaturada azot okisiniň deňagramlyk konsentrasiýasynyň hasaplamasy azotyň we kislorodyň molekulalarynyň dissosiasiýasyny hasaba almak bilen amala aşyrylýar.

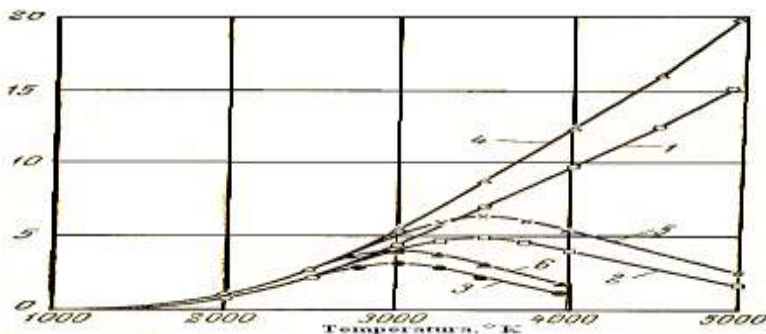
Azot okisiniň termodinamiki deňagramlyk konsentrasiýasy E.N.Ereminanyň we A.N.Malsewanyň hasaplamasy boýunça I-1-nji suratda getirilen.

Bu suratdan görnüşi ýaly, azot okisini düzýän deňagramlyk egrisi maksimum baha eýedir, absolýut bahasy güýçli basyşa baglydyr. Basyşyň ýokarlanmagy bilen Le-Şateliýeniň prinsipine salgylanyp, NO deňagramlyk konsentrasiýasy ýokarlanýar, optimal temperaturasy iň ýokary baha tarapyna üýtgeýär.

Tablisa 3

Deňagramlyk hemişeliginiň K_1 , K_2 we K_3 aňladylyşy

T, °K	K_1	K_2	K_3
1000	$5,834 \cdot 10^{-9}$	$7,655 \cdot 10^{-44}$	$3,492 \cdot 10^{-20}$
1500	$8,974 \cdot 10^{-6}$	$3,481 \cdot 10^{-27}$	$2,177 \cdot 10^{-11}$
2000	$3,516 \cdot 10^{-4}$	$7,620 \cdot 10^{-19}$	$5,321 \cdot 10^{-7}$
2500	$3,177 \cdot 10^{-3}$	$8,091 \cdot 10^{-14}$	$2,410 \cdot 10^{-4}$
3000	$1,371 \cdot 10^{-2}$	$1,854 \cdot 10^{-10}$	$1,439 \cdot 10^{-2}$
3250	$2,398 \cdot 10^{-2}$	$4,467 \cdot 10^{-8}$	$7,586 \cdot 10^{-2}$
3500	$3,891 \cdot 10^{-2}$	$4,721 \cdot 10^{-8}$	$2,686 \cdot 10^{-1}$
3750	$5,821 \cdot 10^{-2}$	$5,012 \cdot 10^{-7}$	$9,120 \cdot 10^{-1}$
4000	$8,413 \cdot 10^{-2}$	$3,048 \cdot 10^{-6}$	2,416
4500	$1,524 \cdot 10^{-1}$	$7,851 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10$
5000	$2,438 \cdot 10^{-1}$	$1,069 \cdot 10^{-3}$	$5,279 \cdot 10$



I-1-njy surat. Dürli temperaturada we basyşda azot oksisiniň termodinamiki deňagramlyk konsentrasiýasy:

1-howa N_2 we O_2 dissosasiýasyny hasaba almazdan; 2-howa $P_{um}=1$ atm basyşda N_2 we O_2 dissosasiýasyny hasaba alynanda; 3-howa $P_{um}=50$ mm sim. süt. basyşda N_2 we O_2 dissosasiýasyny hasaba alynanda; 4- N_2 we O_2 dissosasiýasyny hasaba alynmadyk stehiometriki garyndy; 5- N_2 we O_2 dissosasiýasyny hasaba alynan stehiometriki garyndy $P_{um}=1$ atm. basyşda; 6- N_2 we O_2 dissosasiýasyny hasaba alynan stehiometriki garyndy $P_{um}=50$ mm sim. süt. hasvsda.

Ýokary temperatura görä başdaky komponentleriň molekulasyň dissosiasıasy bolup geçýär, azot-kislorod garyndysyň ýokary derejede gysylmagy bilen azot oksidiniň çykymy ulalar. Ellinekanyň we Erminsiň maglumatlary boýunça, azot okisiniň emele gelmeginde geçýän göni reaksiýanyň tizligini we azot okisiniň dargamagyndaky ters reaksiýanyň tizligini uly bolmadyk ýalňyşlyk bilen aşakdaky deňlemeler boýunça hasaplap bolar:

$$\frac{dp_{NO}}{d\tau} = K_1 p_{N_2} p_{O_2} - K_2 p_{NO}^2 \quad (8)$$

$$-\frac{dp_{NO}}{d\tau} = K_2 p_{NO}^2 - K_1 p_{N_2} p_{O_2} \quad (9)$$

bu ýerde K_1 , K_2 - göni we ters reaksiýalaryň tizliginiň hemişeligi, $\text{atm}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$;

p_{N_2} , p_{O_2} , p_{NO} - N_2 , O_2 , NO parsial basyşy, atm ;

τ - reaksiýanyň geçýän wagty, sek .

Tizligiň hemişeligi K_1 we K_2 bahalary I-2-nji suratda görkezilen.

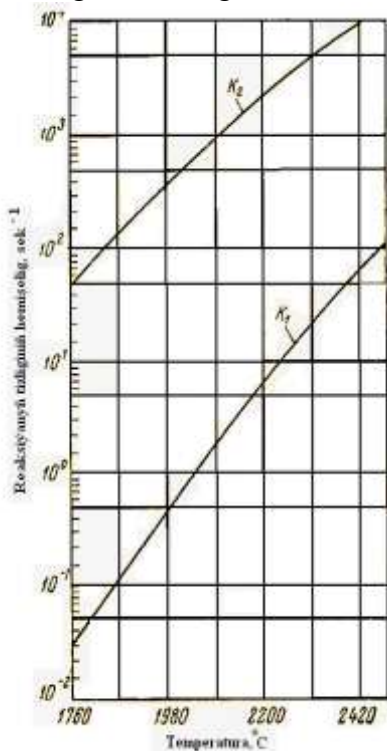
Ters reaksiýanyň tizliginiň hemişeligine K_2 görä göni reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi K_1 birnäçe esse köp. Emele gelýän azot okisiniň dargamagyň önüni almak üçin diňe hökmany suratda gazy sowatmagyň tizligini ýokarlandyrmaly. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen alynan azot okislerini, onuň yzyndan nitroz gazlaryny sowatmak prosesinde dargamazlygyny goramak kynçylygy ýüze çykýar. Azot okisleriniň düzüminiň peselmezligi üçin onuň deňagramlyk konsentrasiýasyna çenli dargamagy, has pes temperatura laýyk bolmaly, 1500°C temperatura çenli sowatmaly, aşakdaky NO -yň dargama tizligi sähelçe. Gyzgyn nitroz gazynyň $\frac{dT}{d\tau}$ sowatma tizligi $10^6 - 10^8$ grad/sek düzmeli.

Temperaturadan düzülen NO-ýň deňagramlyk konsentrasiýasynyň wagta baglylygyny Ý.P.Reýzer düzdi:

T, °C.....	1700	2000	2300	3000	4000
τ , sek.....	140	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Nitroz gazynyň hakykatda azot okisi 1,5-2 % düzýär, howada 3273 °K temperaturada deňagramlyk konsentrasiýasy 4,6 % deňdir.

Atmosfera azodyny baglamak üçin elektrik duganyň kömeginde senagatda öz wagtynda Birkelýandyň we Eýdiň



I-2-nji surat. Azot okisiniň K₁ emele gelme we K₂ dargama reaksiýalarynyň tizlikleriniň hemişelikleri.

peçleri giňden ulanylypdyr. Bu peçlerde elektrik duga elektromagnitiň täsirinde disk epýär we elektrodlara tarap süýşýär. Diskiň diametr 3 m ýetýär, pejiň kuwwaty 300-1000 kwt araçäkde ýerleşýär, naprýaženiýesi 50 W ýygylkda 500 Gs. Bir pejiň öndürjiligi azot kislotasynyň (HNO₃) hasaplamasynda sutkada 0,5-1,5 t.

Elektrik peçlerinde emele gelýän azot okisi çuň sowatma soňra okislendirilýär we azot kislotasynda gaýtadan işlenilýär, häzirki wagtda kontakt okislenmede alynan ammiakda gaýtadan işlenilýär.

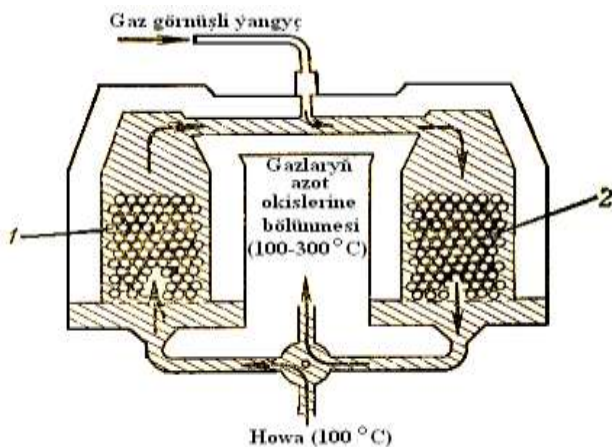
Teoriýada hasaplama

boýunça okisleme reaksiýasynda ulanylýan energiýa 1 kwt·sag harçlananda 2,5 kg azot kislotasy alynmaly. Hakykatda azot kislotasynyň çykymy 1 kwt·sag 55-80 g bolmaly. Duga usuly bilen 1 t baglanan azoty almak üçin umumy energiýanyň harçlanyşy 70000 kwt·sag (252000 MJ) ýetýär ýa-da şertli ýangyç hasaplananda 64 t. Atmosfera azotyny ammiaga baglanyşdyrmakda energiýanyň ekwiwalent harçlanyşy 5-10 gezek az. Atmosfera azotyny baglamagyň duga usuly 1932-nji ýylda doly aýyrylyp, ondan has peýdaly usul azot we wodorotdan ammiagyň sintezi ulanylyp başlandy.

2. Atmosfera azotyny baglamagyň täze ugurlary

Göni atmosfera azotyny baglamagyň ideýasy bilen ähli ýurtlaryň himikleri gyzyklanýarlar.

Häzirki wagtda aşakdaky esasy ugurlar we okis azotyň üsti bilen atmosfera azotyny göni usullaryny işläp taýýarlamak:



I-3-nji surat . Gaz ýangyjyny ýakmak bilen howadan azot oksisini almagyň dikeltmek usulynyň shemasy.

1-goşmaça gyzydyrmak üçin kamera (peç); 2-çalt sowadýan kamera (peç).

1. Termiki usul.

2. Elektrik energiýasyny ulanmak usuly (elektrik razrýad, elektrik duga we plazma).

3. Ýadro reaktorynda azot okislerini almak.

Birnäçe ýyl mundan ozal Wiskonsinskiý uniwersitetinde (ABŞ) howadan azot okisini almagyň dikeltmek usuly synag edilen, gazyň temperaturasy 2100 °C ýetirmek bilen metany ýakmak we soňky azot okislerini basym berkitmekden ybaratdyr (I-3-nji surat).

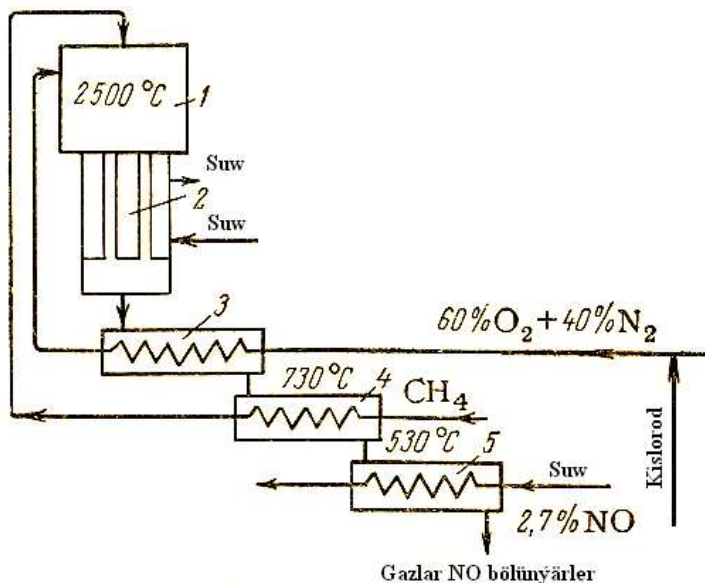
Prosess magniý okisiniň bölekleri bilen doldurylan, iki peçde amala aşyrylýar. Öňünden 100 °C çenli gyzdyrylan howa birinji peçden (1) geçýär, bu ýerde gyzgyn nasadkalar bilen galtaşýar, 1500 °C çenli gyzdyrylýar. Şeýlede gyzdyrylan howa tebigy gaz goşulýar, ýakmada gazyň öňki temperaturasy 2100 °C çenli ýokarlanýar. Soňra gaz ýylylygyny ikinji peçdäki (2) nasadka geçirýär, şonda gaz sekundyň ýüzden bir böleginde 300 °C çenli sowatýar, şeýlelikde emele gelen azot okisleri berkidilýär.

Soňky siklde howanyň ugry üýtgeýär. Ilki bilen ol ikinji peje düşýär, bu ýerde gyzdyrylýar, soňra birinji peje berkitmek üçin iberilýär. Gazy basym sowatmaklygy derňelende azot okisiniň düzümi onda 2 % ýetýär, ondan soň azot okisi silikagel bilen adsorbirlenýär. Silikagelden doýurulan azot okisinde ondan gyzdyрма ýolunda konsentirlenen azot okisi desorbirlenýär. Regeneratoryň işiniň arakesmesiz dowam etmegi 7 sutkadan ybarat. Magniý okisine derek, ýagny ýeňil kowup bolýan, pejiň nasadkasynyň hili boýunça sirkoniý okisini ulanmak maslahat berilýär.

Azot okisi görnüşinde baglanyşan azotyň 1 t almakda şertli ýangyjyň harçlanyşy bu usul boýunça 4,5 t düzýär, soňky önüme çenli NO-yň gaýtadan işlenilmegini hasaba alsaň 8-10 t töweregi bolar.

Tompsonyň maglumatlaryna görä 2700 °C temperaturada 3,5-5,3 atm. basyşda howa bilen propanyň okislenmesinde 3,7 % konsentrisiýaly azot okisi alynýar. 8,5

atm. basyşynda temperaturanyň ýokarlanmagynda bölünip çykýan gazdan 4 % çenli azot okisini alyp bolar. Baýlaşdyrylan kislorodly howada metany ýakmak reaksiýasynyň ýylylygyny ulanyp kislorod bilen azoty göni baglamak üçin gurluş shemasy I-4-nji suratda görkezilen. Azot okislerini berkitmek üçin bu gurluşda suwly sowadyjyda (2) gazyň basym sowadylmasy bolup geçýär. Galan ýylylyk mukdary (3-5) ýylylyk çalyşyjylarda ulanylýar.



I-4-nji surat. Gyzgyn gazlaryň ýylylygyny ulanyp azot oksidini almak üçin gurluş shemasy.

1-reaktor; 2-tiz sowadyjy; 3, 4, 5-ýylylykçalyşyjylar.

Derňewleriň netijesinde azot okisi raketalaryň dwigatellerinden hem alyp bolýar diýip anyklanyldy.

Periodiki prosessde azot okislerini “turbalaryň ugrlarynda” çykýan gazlarda azot okisiniň konsentrasiýasy 3 % bolýar.

Atmosfera howasynda tebigy gazyň ýakylmagynda, baýlaşdyrylan kislorod bilen, temperaturanyň

ýokarlanmagynda azot okisini saklaýan nitroz gazlaryny almak bolar. Bu usulyň amala aşmagynda esasy kynçylyk bolup prosesse gerek bolan himiki energiýanyň elektrik energiýa öwürülmegi, ol emele gelýän azot okisini berkidýär.

Kislород bilen atmosfera azotyny göni baglamagyň meselesini çözmekde plazmohimiýa uly mana eýedir. Plazmanyň neýtral gazlardan tapawudy ep-esli derejede ionizirlenen gaz, magnit meýdanyň we elektrik togunyň täsirinde düzümini üýtgedip biler.

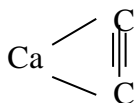
Magnit meýdanynda ýokary dykzlykly tok bilen duga razýadyň döremeginde howada argonyň ýa-da azotyň temperaturasy 10000 °C çenli ýokarlanýar. Howanyň ýa-da azot-kislорad garyndynyň plazma bilen garyşmasyndan soň azot okisiniň emele gelmesi başlanýar.

Plazmanyň akymynda aralyk massa temperaturaly howa 3000-4000 °K çenli ýetirilýär, basyş bolsa atmosferanyň birnäçe onlugyna ýetirilýär. Şeýle şertlerde azot okisleriniň konsentrasiýasy nitroz gazlarynda praktiki ýagdaýda 5-7 % çenli ösýär.

Ammiakda atmosfera azotyny baglamagyň döwrebap usuly köptapgyrly prosess diýip häsiýetlendirilýär, tehnologiiki shemalary we apparatlary çylşyrymly, uly möçberde gymmat bahaly materiallar ulanylýar şeýle hem energiýa çykdajysynyň pesligi bilen tapawutlanýar.

3. Karbid kalsiýniň, kalsiýanyň siananmidy önümçiligi

Karbid kalsiýniň. Sianamid kalsiýniň önümçiligi üçin çig mal karbid kalsiý bolup durýar



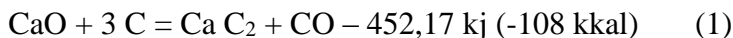
Karbid kalsiý sianamid kalsiý önümçiliginde we asetileni almakda, organiki birleşmeleriň sintezinde ulanylýar hem-de kebşirleme işlerinde ulanylýar. Häzirki wagtda koksdan ýa-da antrasitden we hekden ýokary temperaturada elektrik peçlerinde alynýar.

Himiki arassa kalsiý karbidi reňksiz, belli eredijilerde eremeýär, dury kristal dykzlygy $2,22 \text{ g/sm}^3$. Tehniki kalsiý karbidiniň arassalyk derejesine baglylykda çal, goňur ýa-da gara bolup biler.

Kalsiý karbidi karbide garaňda artyk heki saklaýar, gaty, aňsat ereýär we haýal dargaýar, artyk uglerody saklaýar.

Tehniki kalsiý karbidiniň elektrogeçirijiligi onda CaC_2 saklanşyna we kristallaryň gurluşyna baglydyr. Önümiň maksimal elektrik garşylygyna ewtektiki garyndylar Ca C_2 bilen CaO deňişli.

Kalsiý karbidiniň emele gelmegi şu reaksiýa boýunça geçýär:



Bu reaksiýada komponentleriň sany $K=3$, faza sany $P=4$ (iki gaty faza $\text{CaO} + 3 \text{ C}$, suwuk faza Ca C_2 , gaz faza CO). Faza düzgünlerine laýyklykda

$$K + 2 = P + F$$

bu reaksiýa bir dereje erkinlige eýedir:

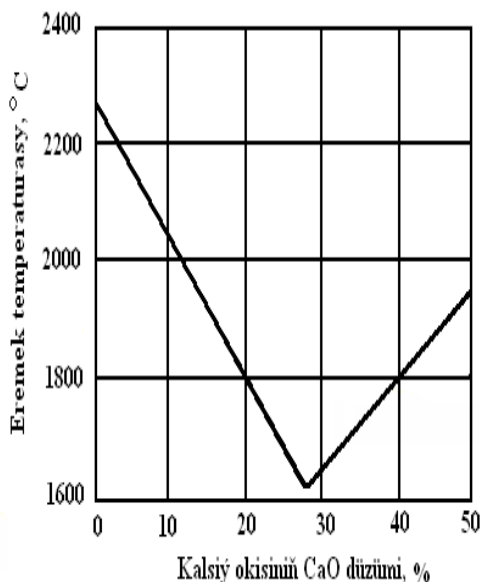
$$F = K + 2 - P = 1$$

Erkinlik derejesi bu ýagdaýda temperatura bolup durýar. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen (1) reaksiýanyň deňagramlygy sag tarapa süýşýär. Praktikada reaksiýa 2000°C temperaturada geçýär we energiýanyň köp siňdirilmegi bilen, kalsiý karbidini almak prosessi elektrik peçlerde geçýär. 1 t CaC_2 -di üçin energiýanyň teoretiki harçlanyşy aşakdakyny düzýär.

$$\frac{452170 \cdot 1000}{64} = 7020 \text{ MJ (1950 kwt} \cdot \text{s)}$$

Tehniki kalsiý karbidiniň ereme temperaturasy onuň düzümine baglylykda üýtgeýär. Arassa kalsiý karbidiniň ereme temperaturasy 2300 °C temperatura eýedir. I-5-nji suratda garyndydaky kalsiý oksidiniň düzüminden alynan kalsiý karbidiniň ereme temperaturasyna baglylygy görkezilen. Kalsiý oksidiniň düzüminiň köpelmegi bilen karbidiň ereme temperaturasy aşaklaýar, minimuma ýetýär (1630 °C temperaturada garyndy 70 % CaC₂ we 30 % CaO saklaýar).

Koks, kalsiý karbidiniň önümçilik prosesinde



I-5-nji surat. Garyndydaky kalsiý oksidiniň düzüminden alynan kalsiý karbidiniň ereme temperaturasyna baglylygy.

ulanylýar, düzüminde 2 % köp boplmadyk uçujy maddalary we 0,03 % köp bolmadyk fosfor birleşmelerini saklaýar.

Kalsiý oksidi düzüminde 2,0-2,5 % köp bolmadyk (Al₂O₃ + Fe₂O₃),

MgO 0,4 % ýokary bolmadyk (bu garyndylar kalsiý karbidiniň

süýgeşikligini ýokarlandyrýar) we

fosfor 0,006 % köp bolmaly däl. Şihtada

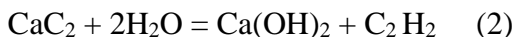
fosfor birleşmeleriniň gatnaşmagynda peçde

fosforly kalsiý Ca₃P₂ emele gelýär, soňra

çyglylyk bilen özara

baglanyşmagynda zäherleýji fosforly wodorod PH₃ bölünip

çykýar. Alynan tehniki kalsiý karbidini gaýtadan işlemekde suw bilen reaksiýa geçýär:



Kislorodyň gatnaşmagynda garyndyda öz-özünden ýanýan gazlar bölünip çykýr.

Kalsiý karbidiniň önümçiliginde ýakylan hek antrasit ýa-da koks şihany taýýarlama bölümüne ugradylýar, bu ýerde agramy awtomatiki doldurylýar we wal şekilli owradyja imitlendiriji bolup düşýär, ol ýerde şihanyň komponentleriniň garyşmagy we maýdalanmagy bolup geçýär. Şeýle görnüşde taýýarlanan şihata karbid pejine düşýär.

Elliptiki ýa-da göni burçly peçlerde (I-6-nji surat) elektrodalaryň hatary ýerleşdirilýär, şonuň üçin elektrodalaryň öz aralarynda birmeňzeş bolmadyk aýratyn fazada bolýar. Pejiň wannasy göni burçly kesilen kuwwaty 25000 kw, içki gurluşynyň ölçegleri: uzynlygy 9,9 m, ini 7,9 m, beýikligi 4,65 m.

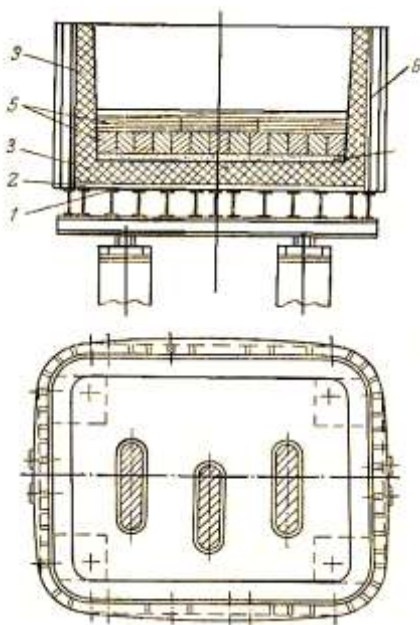
Pejiň düýbine çäge gatlagyny sepýärler ýa-da 140 mm beýiklikde şamot poroşogyny sepýärler we ýokarsyna şamot kerpijini öryärler. Şamot kerpijine 250 mm beýiklikde gurum gatlagyny sepýärler we soňra ölçegleri 500 mm bolan elektrodalaryň iki gatlagyny öryärler.

Işleýän karbid pejinde hemişe 600 mm beýiklikde suwuk kalsiý karbidiniň gatlagyna eýedirç.

Peçdäki elektrodalaryň uzynlygy 2,8 m kese-kesigi 650×650 mm. Elektrodalaryň aralygy 2,4 m, pejiň oň diwary bilen elektrodyň arasy 1,25 m. Elektrodlardaky togyň dyklyzlygy 5,3-5,5 a/sm². Şeýle peç 30000 kwa transformator bilen enjamlaşdyrylan, ýagny peçdäki naprýaženiýany 128-260 W aralykda regulirlemeklige getirýär. Adatça peçde 215-220 W we cosφ 0,85 naprýaženiýede ulanmaklyga getirýär.

Eredilen karbid peçden deşigiň üsti bilen önümi sowadylýan ýerik aýlanýan barabana barýar (baraban daşyndan suw bilen sowadylýar) we ony bölekleyin owradylýar. Soňra kalsiý karbidi çekip gaplama bölümüne düşýär.

Sutkada pejiň öndürjiligi 200 t kalsiý karbidini düzyär.



I-6-njy surat. 25000 kw
kuwwatly karbid pejiniň
wannasynyň gurluşy:
1-guty; 2-çäge gatlagy;
3-şamot örtügi; 4-gurum
gatlagy; 5-elektrodlar;
6-şlakly izolýasiýa.

suwuklyga geçmän, göni gaz görnüşine geçişi) temperaturasy – 1090 °C.

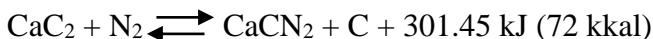
Kalsiýanyň

siananmidy. Himiki arassa kalsiýanyň sianamidinde $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$ azotyň mukdary 34,98 % N, tehniki önümde kalsiýa sianamidiň mukdary 55-65 % CaCN_2 , azot mukdaryna öwrümizde 18,6-22,8 % N laýyk gelyär.

Kalsiýa sianamidiň ulanylýan ýeri: dökün görnüşinde ulansaň bolýar – azotyň mukdary 18,6–22,8% N; defoliant görnüşinde ulansaň bolýar – gowaçanyň ýapraklaryny gaçyrmak üçin, pagtanyň mehaniki ýygymynda. Sian ergini oba hojalykda ulanylýar–tohumlary dermanlamak, gemrijiler bilen göreşmek üçin.

Himiki tarapyndan arassa kalsiýa sianamidi reňksiz kristallar; wozgonka (gaty jisimiň

Kalsiýa sianamidi 1050-1100 °C inçe ownadylan kalsiýa karbidi gaz görnüşdäki azot bilen täsirleşende emele gelýär. Bu öwrülişikli reaksiýa:



Teoriýadan 64 kg CaC_2 80 kg CaCN_2 emele gelýär kalsiýanyň karbide kalsiýanyň sianamidiň hakyky çykyşy 82-85 % aralykda teoriýa görnüşindäkisinden ol çig malyň hiline, temperatura, şihatasyna (garyndy) bagly.

Atmosfera basyşynda kalsiý sianamidiniň emele gelmesi izobara reaksiýada görkezilen (I-7-nji surat). Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen gaty fazada (kalsiý sianamidinde) azodyň düzümi azalýar.

Tehniki kalsiýa karbidi azotlaşdyrlanda prosesin kalsiýa sianamidiň emele gelmegi 1100 °C temperaturada we 2-3 sagat dowamynda geçýär. CaC_2 azotlaşdyrmak howadan alnan gaz görnüşdäki N_2 bilen geçirilýär.

Kalsiýa sianamid önümçilikde kalsiýa karbidi inçe üwelen şihata (garyndy) 2 % plawiki şpaty we 15 % ownadylan kalsiýa sianamidi goşýarlar. Şihatanyň düzüminde kalsiýa sianamidiniň bolmagy peçin temperaturasyny kadaly saklamaga we hemme reaksiýa göwrümünde ýylylygy deňölçegde paýlamaklyga getirýär.

Tehniki kalsiýa sianamidiniň düzümi:

CaCN_2 – 64,77 %;

C – 11,92 %;

CaC_2 – 1,0 %;

CaF_2 – 1,5 %;

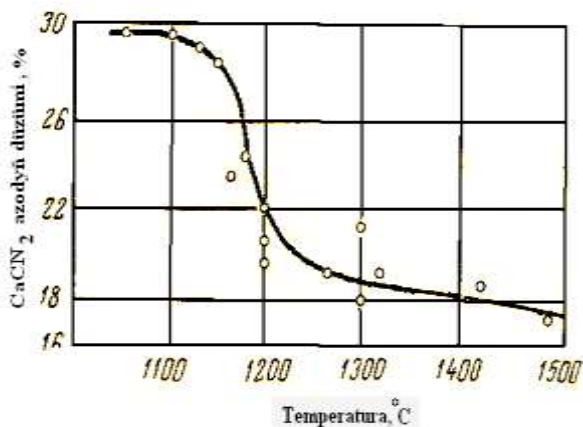
CaO – 14,38 %;

Fe_2O_3 – 1,63 %;

Al_2O_3 – 0,46 %;

SiO_2 – 1,75 %;

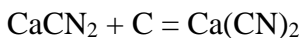
Beýleki galyndylar – 2,59 %.



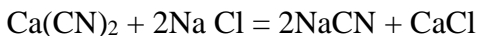
I-7-nji surat. CaCN_2 düzümindäki azotyň azotlama temperaturasyna baglylygy.

1 t sianamid kalsiýde sianamid görnüşde 18,5 % azoty saklaýar, 822 kg kalsiý karbidi, 18,5 kg plawiki şpaty, 600 m³ azot we 150 kw't's elektroenergiýa harçlanýar.

Kalsiý sianidini $\text{Ca}(\text{CN})_2$ almak üçin şeýle reaksiýa geçýär:



Sianid kalsiýden natriý sianidini alyp bolýar:



Kalsiý sianamidiniň suwly pulpasyna ($G : S = 1:5$) uglerodyň ikili oksidini täsir etdrenimizde erkin sianamid emele gelýär:



400-420 g/lerkin sianamid ergini kükürt ýa-da bor kislotasy bilen turşadylanda $\text{pH} = 4,5 - 5$ we $5 - 10^\circ\text{C}$ çenli sowadylan erkin sianamid 1 ýylyň dowamynda saklanyp bilýär. Şeýle erginler gowaçany işläp bejermek üçin defolýant höküminde ulanylýar.

4. Tejen karbamid zawody, «Maryazot» Önümçilik birleşigi

Tejen karbamid zawody. Ammiak-zawod gije-gündiz işlände – 600 t NH_3 öndürmeli, ýylda – 200000 t.

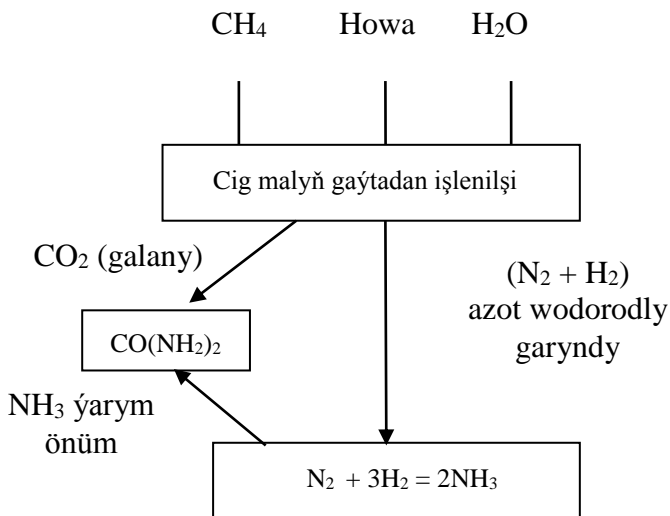
Karbamid-zawod gije-gündiz işlände – 1050 t $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ öndürmeli, ýylda – 350000 t.

Taýýar önümi **karbamid** – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – azotyň mukdary 46 % bolan, ol amid (NH_2) görnüşinde bolanlygy sebäpli neýtral ekologiki arassa dökün diýip hasaplanýar.

Önümiň görnüşi – granulirlenen karbamid.

Dünýä standart boýunça öndürilen granulirlenen karbamidiň düzümi:

N	-	46 %;
Çyglygy	-	0,3 %;
Biuret	-	1,0 %-den köp däl;
Formaldegid	-	0,45-0,55 %;
Granularyň berkligi	-	3 kg;
Temperaturasy	-	50°C köp bolmaly däl;
Dykyzlygy	-	$730-750 \text{ kg/m}^3$;
Granullaryň ölçegi	-	2-4 mm (90 %-den pes bolmaly däl).



I-8-nji surat. Karbamid zawodynyň düzümi.

Çig maly – tebigi gaz, suw – wodorod almak üçin, howa – azot bilen üpçün etmek üçin. Önümçiligiň **çig maly** – tebigi gaz, suw, howa. Bular azot wodorodly garyndyny, ýarym önüm – NH_3 almak üçin we amiak önümçiliginden emele gelýän CO_2 komür turşy gazy ulanyp, olaryň birleşmeginde $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ alynýar.

Tebigy gazyň düzümi: CH_4 –95,19 % (göw); C_2H_6 –2,05 % (göw); C_3H_8 –0,342 % (göw); Galan uglewodorodlar–0,32 % (göw); CO_2 –0,34 % (göw); N_2 –0,8 % (göw); Temperatura – 30-35°C; Basyş – 45-48 bar; Umumy kükürdiň mukdary–25 ppm-den köp bolmaly däl.

Umumy zawodyň düzümi (I-8-nji surat):

1. Ammiak önümçiligiň desgasy.
2. Karbamid önümçiligiň desgasy.
3. Ammiagyň, karbamidiň, azotyň ammary.
4. Karbamidi granulirleşdirmek we gaplama desgasy.
5. Karbamidi ýükleme bölümi.

6. Suwuk hala (kondensaty) ýygnama bölümi.
7. Tehnologik howany taýýarlaýjy desga.
8. Bug ýygnaýjy (paragenerator).
9. Suw sowadyjy gurluş.
10. Suwuň demineralizasiýa desgasy.
11. Ýangyna garşy ýasamalar (desgasy).
12. Önümçiligiň akymalaryny ýygnaýjy ammary.
13. Suwuň alynýan we suwuň ýolunyň ýasamalary.
14. Elektrogeçirijiniň ýoly (binýasy) we transformator stansiýasy.
15. Administratiw – hojalyk jaýy.

Ammiak selitra önümçiligi. Ammiak selitrasyny öndürmek üçin esasy çig mal: gaz görnüşli ammiak (çyglylygy 1 %, katalizator tozanlaryndan we ýagdan arassalanan) we gowşak azot kislotasy (47-49 % we 56 -58 %, azot okislerini 0,2 %-den köp goýbermeli däl).

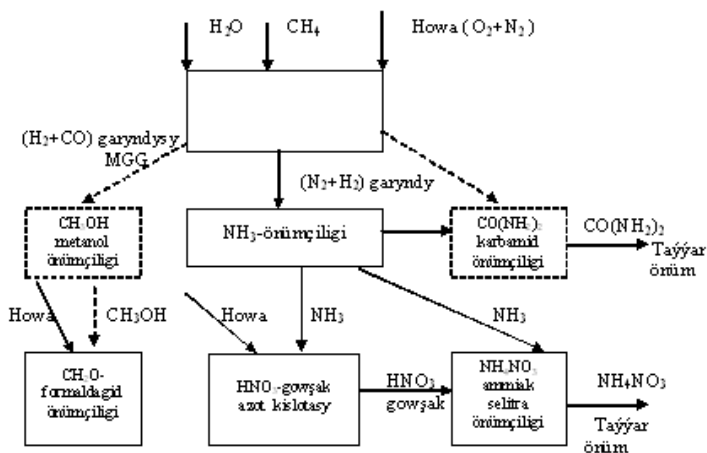
Ammiak selitrasynyň önümçiliginde başgada ammiak saklaýan gazlar ulanylýar (ammiak sinteziniň ýa-da karbamid sinteziniň galyndylary). Az tokgalanýan we suwda durumly ammiak selitrasyny öndürmek üçin taýýarlanylýan goşundylar: dolamit (32-33 % CaO, 43-44 % CO₂, 16-19 % MgO 25 % SiO₂ az däl, 0,5 % Al₂O₃ kän däl); guýma dykzlygy 2 t/m³; appatit konsentraty, fosforit uny; kükürt okisli demir ýanygy, 92-94 % kükürt kislotasy, ýag kislotasy we olaryň parafin bilen garyndysy.

Ammiak selitrasynyň önümçiligi esasy aşaky tapgyrlardan durýar (I-9njy surat):

1) Azot bilen gaz görnüşli ammiagyň ýa-da ammiak saklaýjy gazlaryň ditaraplaşmasy netijesinde ammiak selitrasynyň erginini almak.

2) Ammiak selitrasynyň erginini bugartmak.

3) Erginden selitranyň sfera görnüşinde gramlamak, uşak kristallaryň emele



I-9-njy surat. “Maryazot” Önümçilik birleşiginiň düzimi.

gelmeği bilen duzyň kristallaşmasy.

4) Duzy sowatmak ýa-da guratmak.

5) Taýýar önümi gaplara gaplamak.

Az tokgalanýan ýa-da suwa durnukly ammiak selitrasynyň önümçiliginden başgada goşundyny taýýarlamak tapgyry bar.

II BÖLÜM

Azot we kislorod önümçiligi

1. Gazlary suwaltmak

Azot senagatynda geçirilýän prosessleriň hatary üçin, arassa azotyň mukdary we tehniki kislorod talap edilýär. Olary howany suwuklandyrmak usuly we onuň rektifikasiýasynda alynýar. Howanyň rektifikasiýasynyň geçiş ýolunda argonyň, neonyň we kripton – ksenon fraksiýalary bölünip çykmagy mümkin.

1895-nji ýylda Linda howany suwuklandyrmak üçin desgany ilkinji bolup gurupdyr, drosselirleme effekti garşylyklaýyn ýylylyk çalyşygyda ýylylygy dikeltmek hereketleri esaslandyrylan. 95-97 % gaz görnüşli tehnologik kislorod himiýa we metallurgiýa senagatynda, 99,5 % tehniki kislorod swarka işleri üçin, suwuk kislorod awiasiýada we raketa tehnikasynynda, 99,99 % arassa azot ammiak sintezinde ulanylmagy howa bölüji üçin uly desgalaryň gurluşygynyň giňden ýaýramagyna getirýär.

2. Real gazlar. Ýagdaý deňlemesi

Pes temperaturada, kritiki temperatura ýakyn we ýokary basyşda Mendeleew – Klapeýronyň gazlaryň ýagdaý deňlemesi köp ýalňyşlyklar berýär. Real gazlaryň esasy parametrlerini - basyşyny, göwrümini we temperaturasyny kesgitlemek üçin Wan-der-Waalsyň deňlemesi giňden ulanylýar:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1)$$

Klapeýronyň deňlemesinden bu deňlemäniň tapawudy, $\frac{a}{V^2}$ üýtgetme girýär, molekulanyň özara dartýş güýçlerini

hasaba almak (içki basyşy), we çlen b-ni, molekulanyň göwrüm gysylmasyny hasaba almak. (1) deňlemä görä, gazlaryň göwrümi gysylandan soň azalar, giňeltmede bolsa ulalar, ol barada Boýlýa – Mariotta we Klapéýronyň deňlemelerinden derňelýär.

(1) deňlemedäki a we b hemişelik bahalary tablisa 8 berilýär.

Maddanyň kritiki ýagdaýy kritiki basyş P_k , kritiki temperatura T_k we kritiki göwrüm V_k bilen häsiýetlendirilýär. Gaz kritiki temperaturadan ýokary bolanda islendik basyşda suwuk ýagdaýa öwürlip biler. Wan-der-Waalsyň hemişelik aňlatmasyndan, bu kritiki parametrlr aşakdaky baha eýe bolýarlar:

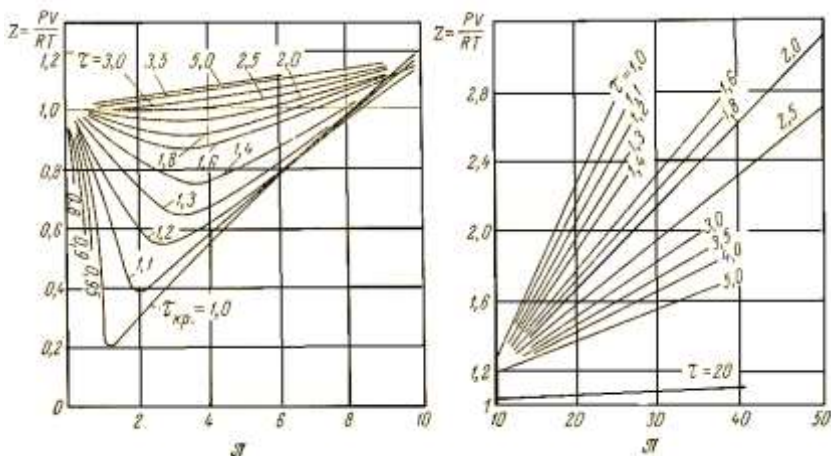
$$P_k = \frac{a}{27b^2} \qquad V_k = 3b \qquad T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

Eger-de üýtgeýän V , P we T bilen bilelekde getirme bahasy girizilýär $\pi = \frac{P}{P_k}$, $\varphi = \frac{V}{V_k}$ we $\tau = \frac{T}{T_k}$, şeýle-de bu

parametrleriň gatnaşygy olaryň kritiki nokadynda baly, Wan-der-Waalsyň deňlemesini aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau \qquad (2)$$

Eger-de iki ýa-da birnäçe maddalar, birini we ýagdaý deňlemesini kanagatlandyryň bolsa, getirilen üç sany parametrleriň ikisi birmeňzeş bolýar, getirilen üçünji parametri olarda birmeňzeş bolar, şeýlelikde maddalar laýyk ýagdaýa gelýärler (laýyk ýagdaý kanuny).



II-1-nji surat. Gazlaryň gysylma koeffisiýentleriniň z görkezilen basyşa π we temperatura τ baglylygy.

Gazlaryň gysylma koeffisiýentleriniň görkezilen basyşa baglylykdaky bahasy II-1-nji suratda görkezilendir. Wan-der-Waalsyň ýagdaý deňlemesi kritiki baha ýakyn, şeýlede bolsa ýetmezçiligi bar, bu şertlerde has takygy Bitti-Bridžmeniň deňlemesi bolup durýar:

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2}(V+B) - \frac{A}{V^2} \quad (3)$$

bu ýerde P – basyş, atm.
 R – gaz hemişeligi [0,08206
 l·atm/(grad·mol)] ;

T – temperatura, °K;
 V – mol göwrümi; l/mol.

$$A = A_0 \left(1 - \frac{\alpha}{V} \right); \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right); \quad \varepsilon = \frac{c}{VT^3};$$

A_0 , B_0 , α , b we c (3) deňlemäniň hemişelikleri tablisa 4 ýerleşdirilen.

Tablisa 4

Bitti-Bridžmeniň deňlemesiniň hemişelikleriniň bahalary

Gazlar	A_0	B_0	α	b	$c \cdot 10^{-4}$
Geliý	0,0216	0,01400	0,05984	0,0	0,0040
Wodorod	0,1975	0,02096	-0,00506	-0,04359	0,0504
Azot	1,3445	0,05046	0,02617	-0,00691	4,20
Kislorod	1,4911	0,04624	0,02562	0,004208	4,80
Howa	1,3012	0,04611	0,01931	-0,1101	4,34
Uglerodyň ikili oksidi	5,0065	0,10476	0,07132	0,07235	66,00
Metan	2,2769	0,05587	0,01885	-0,01537	12,83

3. Çuň sowatmak siklleri

Gazlary çuň sowatmagyň siklleri işiň ýagdaýy boýunça 3 kategoriýa bölünýär:

1. Drosselirleme effekti ulanmak bilen geçýän sikller. Bu kategoriýa bir gezekleýin drosselirleme sikli, howany iki basyşy bilen, orta basyşda howanyň sirkulýasiýasy bilen we bu siklleriň wariantlary bilen ammiakly sowatmak aralygy.

2. Adiobatik giňelmäni we daşky işi gaýtaryp bermek we siklleri kombinirlemekligi ulanylýan sikller.

3. Gazlary suwuklandyrmagyň kaskadly siklleri.

Hemişelik basyşda gazlary suwuklandyrmak we sowatmak üçin minimal iş aşakdaky deňleme boýunça hasaplanylýar.

$$L_{\min} = T_1(S_1 - S_0) - (i_1 - i_0)$$

bu ýerde S_1 , S_0 , i_1 , i_0 , - gazyň entalpiýasyna we entropiýasyna baglylygy, T_1

gysylma temperaturada we suwaltmadan
soň şol izobara
boýunça we suwuk – bug egrisiniň
araçäginde;

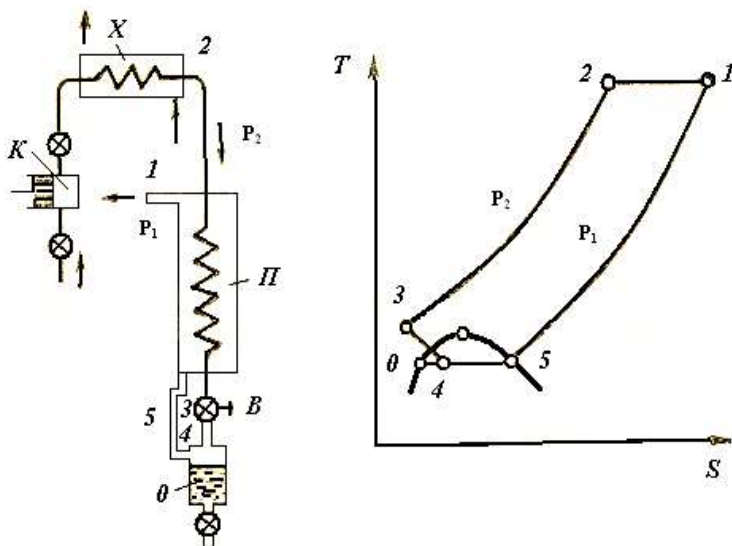
T_1 – gazyň başlangyç temperaturasy.

Gysylan howanyň minimal işi 293 °K temperaturada we 1 atm basyşda 1 kg suwuk howada 0,68 MJ deň.

Howany suwuklandyrmagyň köp ýaýranlarynyň
birnäçesine seredip geçeliň.

4. Bir gezekleýin drosselirlenýän sikiş

Howa 200 atm-a çenli kompressora gysylýar (1-2 liniýa), soňra sowadyjyda sowadylýar we ýyllykçalyşyja berilýär. Kondensirlenmedik howa bu tapgyrda gaýtadan sowadylýar (2-3 liniýa). Sowadylan gaz drosselirlenýär. (3-4 liniýa) we suwuklyg bölüjä düşýär, ol ýerde suwuklandyrylan howa bölegi bölünýär. Suwuklandyrylmadyk howa gury doýan bug görnüşinde ýyllyk çalyşyjdaky turbalaryň arasyndan geçýär. (5 nokat araçäk egride ýatyr) we öz suwuklygyny öňünden gelýän howa tapgyryna berýär (5-1 liniýa). (II-2-nji surat).



II-2-nji surat. Bir gezekleýin drosselirlenýän sikliň shemasy we onuň T-S koordinatasynda ýerleşdirilişi.

K-kompessor; X-sowadyjy; II-ýyllykçalyşyjy; B-drosselli wentil; O-suwuklygy bölüji.

Suwuklandyrma koeffisiýenti (suwuk howanyň mukdary)

$$\beta = \frac{(i_1 - i_2) - (q_2 + q_3)}{i_1 - i_0}$$

bu ýerde i_0 – suwuk howanyň entalpiýasy 1 atm-da kj/kg.
 i_1 – howanyň entalpiýasy 1 atm-da kj/kg.
 i_2 – howanyň entalpiýasy 200 atm-da kj/kg.
 q_2 – täzeden ulanmaga taýýar bolýança ýitirilýän sowuklyk.
 q_3 – daşky gurşawa ýitýän sowuklyk.

Täzeden ulanmaga taýýarlamak diýmek – temperaturanyň dürlüligi ýylylyk çalyşyjynyň ahyryndaky gelýän we yzyna gaýtarylýan tapgyrdaky gazyň arasyndaky ýylylyk. Adatça çuň sowatma desgasynda täzeden ulanmaga taýýarlamaklygyň ululygy ýylylyk çalyşyjylary ulanmakda 5-10 °C we regeneratorlary ulanylanda 2-4 °C araçäginde ýerleşýär.

Suwuklandyrma koefisiýentinden başga (β) siklyň tygşytlylygy sowatma koefisiýenti (ε) bilen häsiýetlendirilýär, ýagny sarp edilen işiň birliginde sowatmagyň effektiwlilik ölçegi bolup durýar.

$$\varepsilon = \frac{q_0}{l}$$

bu ýerde $q_0 = i_1 - i_2$ (siklyň sowuk öndürilijligi). Hakyky sikl üçin:

$$\varepsilon = \frac{\beta(i_1 - i_0)}{l} \eta_{izo}$$

Bu ýerde η_{izo} – kompressoryň işinde izotermiki peýdaly

täsir koefisienti

1 kg suwuk howany almak üçin energiýanyň teoretiki harçlanyşy.

$$N = \frac{RT \ln \frac{P_2}{P_1}}{\beta \eta_{izo} \cdot 10^6} \text{ M J/kg}$$

howa üçin $R = 287 \text{ J/(kg. grad)}$.

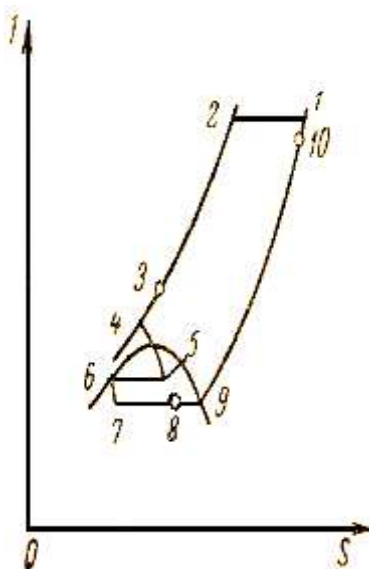
Bir basgançakly drosselirlenýän sikl has ýönekeýi, ýöne energiýany harçlamakda iň tygşytsyzy. Şeýle siklde işleýän howany bölüji apparatlaryň öndürilijili pes.

Ammiak sowadyjy desganyň kömegi bilen - 45⁰C çenli howany önünden sowatmak ýagdaýynda sikl öňkä seredeniňde tygşytlý bolýar. Şeýle ýagdaýda suwuklandyrma koeffisienti.

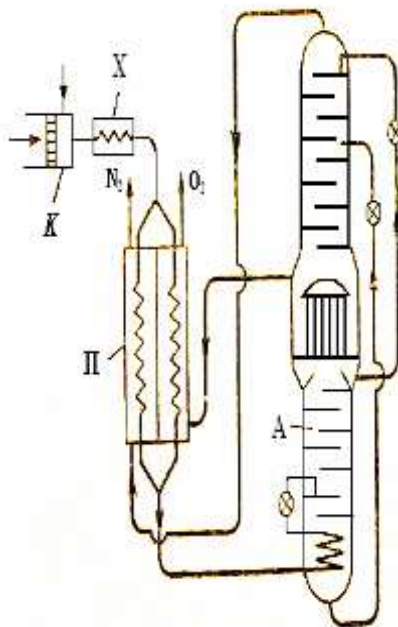
$$\beta = \frac{(i'_1 - i'_2) - (q_2 + q_3)}{i_1 - i_0}$$

bu ýerde i'_1, i'_2 - entalpiýa howasy (1 we 200 atm basda, önünden sowatmadan soňky temperaturasy – 45⁰C.

Howa bölmek üçin desgada drosselirlenýän sikle seredeliň. Prosessiň geçiş häsiýeti T–S koordinatolarda we iki basgançakly rektifikasiýa desgasynyň shemasynda görkezilen (II-3-nji surat, II-4-nji surat). Gysylan howany sowatmaklyk iki seksiýaly ýylylyk çalyşyjyda II geçýär (2-3 liniýa), ýagny azotyň we kislorodyň çykyşynda sowuklygyň täzeden ulanmaga taýýarlanýan ýerinde (9-10 liniýa boýunça). Sowadylma (3-4 liniýa boýunça) kolonnanyň aşaky kubynda suwuklygyň bugarmasynyň hasabynda geçýär. Drosselirlemeklige (4-5 liniýa) aşaky kolonnanyň basyşyna çenli ýokary basyşly howanyň drosselirleme prosessi girýär. Bu basyşlaryň arasynda kolonnada kondensatorda – bugardyjyda (5-6 liniýa boýunça) howa kondensasiýasy geçýär. (5-6 liniýa boýunça). Täzeden ulanmaga taýýar bolmazdan ozal. Täzeden ululygy 1 we 10 nokatlarda dürli temperaturada kesgitlenilýär.



II-3-nji surat.
Drosselirlenýän sıkl we
kondensator bugardyjy T-
S koordinatasynda.



II-4-nji surat. K-
kompessor; X-sowadyjy;
II-ýylykçalyşyjy; A-
rektifikasion kolonnasy.

5. Iki basyşly sıkl

Iki basyşly sıkl II-5-nji suratda görkezilen we onuň diagrammasy T-S. Howa pes basyşly K_1 kompressora gysylýar P_1 -den P_2 basyşa çenli. Bu howanyň bir bölegi M kg mukdarda pes basyşly Π_1 ýylykçalyşyja düşýär, bu ýerde suwuklandyrylmadyk howanyň akymy gaýtadan sowadylýar, şeýlelikde rektifikasion kolonna A ugradylýar. Howanyň ikinji bölegi $(1 - M)$ kg mukdarda ýokary basyşly kompressora K_2 düşýär, bu ýerde P_2 basyşdan P_3 basyşa çenli gysylýar. Şeýlelikde howa Π_2 ýylykçalyşyjyda sowadylýar we rektifikasion kolonnada drosselirlenýär. Adatça bu desgalaray

işe goýberiş döwründe $P_2 = 6 \text{ atm}$, $P_3 = 200 \text{ atm}$ we kadaly işde $120 - 140 \text{ atm}$. bolýar.

Pes basyşda howa paýy şeýle deňleme boýunça kesgitlenilýär.

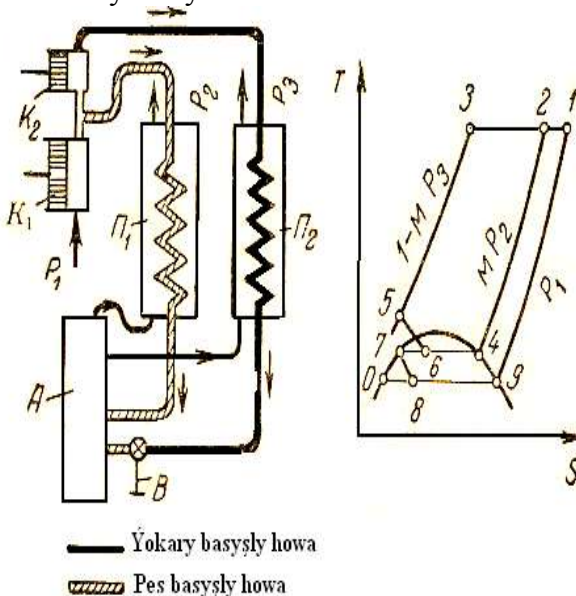
$$M = \frac{(i_1 - i_3) - (q_2 + q_3)}{(i_1 - i_3) - (i_1 - i_2)}$$

1 kg kislorody almak üçin energiýanyň harçlanyşy (MJ).

$$N = \frac{RT}{\alpha \eta_{iz} \cdot 10^6} \left[M \ln \frac{P_2}{P_1} + (1 - M) \ln \frac{P_3}{P_1} \right]$$

bu ýerde α – howadan kislorody aýyrmak koeffisiýenti.

Aralyk sowatmany ulanmakda ýokary basyşda howanyň mukdary azalýar.



II-5-nji surat. Iki basyşly sikliň shemasy we sikl T-S koordinatalarda suratlandyrylan. K₁-pes basyşly kompressor; K₂-ýokary basyşly kompressor; Π₁, Π₂-ýylylykçaýyşjylar; A-rektifikasion kolonna; B-drossel wentili.

6. Detanderde howa böleginiň giňelmeginde orta basyşly sikl

Detanderde orta temperatura derejede howa böleginiň giňelme sikliniň shemasy II-6-njy suratda görkezilen we bu sikliniň diagrammasy T-S.

Howa 40 atm basyşdan – 60 atm basyşa çenli K kompressorda gysylýar, ondan soňra Π_1 ýylylykçalyşygyda sowadylýar. Ýylylykçalyşygydan çykýan howa 2 bölege bölünýär: bir bölegi (1-M) kg mukdarda detandere D düşýär we atmosfera basyşyna çenli (liniýa 3-4) giňelýär: howanyň beýleki bölegi (M kg) Π_2 we Π_3 ýylylykçalyşygyda sowadylýar (liniýa 3-6), ondan soň drosselirlenýär (liniýa 6-7) we ondan soň suwuklygy bölüjä O düşýär. (M-X) kg mukdarda emele gelýän buglar, Π_3 ýylylykçalyşygydan geçýär we şeýlelikde howa bilen birleşip detanderden, Π_2 we Π_1 ýylylykçalyşygyda düşýär.

Howanyň suwuklanma koeffisiýenti:

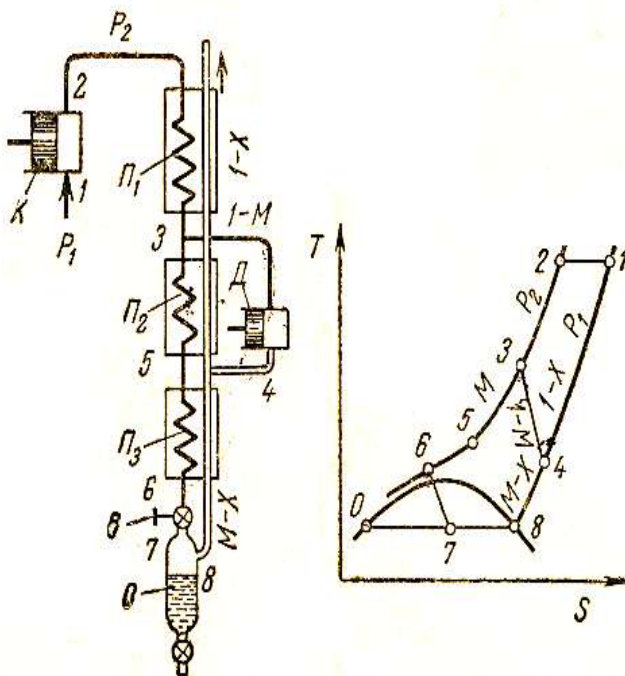
$$\beta = \frac{(i_1 - i_2) - (1 - M)(i_3 - i_4) - (q_2 + q_3)}{i_1 - i_0} = \frac{\Delta i_{dr} + (1 - M)h_o\eta_0 - \sum q}{i_1 - i_0}$$

bu ýerde $i_3 - i_4$ - detanderde entalpiýanyň peselmegi (ýylylygyň üýtgäp durmasy diýip aýdylýar);

$h_0 = i_3 - i'_4$ - adiabatiki ýylylygyň üýtgäp durmasy (4' nokat adiabatlaryň kesişmesinde ýatyr, 3 nokatdan we P_1 izobaradan geçirilýär);

$$\eta_0 = \frac{i_3 - i_4}{i_3 - i'_4} \quad \text{detanderiň adiabatiki peýdaly täsir}$$

koeffisiýenti (p.t.k.).



II-6-njy surat. Detanderde orta basyşda howa böleginiň giňelme sikliniň shemasy we siklini T-S diagrammada suratlandyrylyşy:
 K-kompressor; Π_1 , Π_2 , Π_3 -ýylylykçalyşyjylar; D-detander;
 O-suwuklygy bölüji; B-drossel ventili.

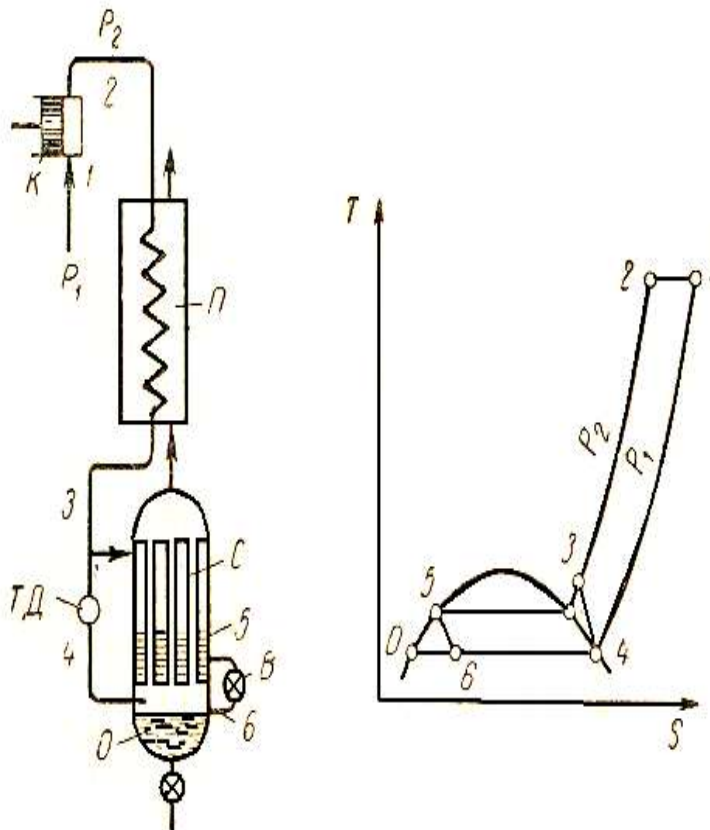
1 kg howany suwuklandyrmada harçlanýan energiýa (MJ):

$$N = \frac{RT \ln \frac{P_2}{P_1}}{\beta \eta_{iz} \cdot 10^6} - \frac{(1-M)h_0 \eta_0 \eta_m}{\beta}$$

bu ýerde η_m – detanderiň peýdaly täsir koeffisiýenti (p.t.k.).

7. Turbadetanderli pes basyşly sikl

Detanderi ulanmak bilen pes basyşdaky sikliň shemasy II-7-nji suratda görkezilendir, bu sikliň diagrammasy T-S. Häzirki wagtda şeýle sikl boýunça howany bölmek üçin uly desgalar işleýär. Desgalaryň görnüşleri: BR-1, BR-6, BR-9.



II-7-nji surat. Turbadetanderde howanyň giňelmesinde pes basyşly sikliň shemasy we sikl T-S diagrammada görkezilýär:
K-kompressor; II-ýylylykçalyşygy; TD-turbadetander; C-kondensator;
O-ýygnaýjy.

Şeýle sikl boýunça işlände howa K kompressorda 6-7 atm basyşa çenli gysylýar, soňra ýylylykçalyşygy-regeneratora II düşýär, bu ýerde kondensirlenmedik howa bilen sowadylýar (liniýa 2-3).

Ýylylykçalyşygy – regeneratordan soň howa iki akyma bölünýär. Howanyň köp bölegi (94 % ýakyn) (1 - M) kg mukdarda turbadetandere TD ugradylýar, ol ýerde 1,3 atm basyşa çenli giňelýär. Howanyň az bölegi (M kg) C kondensatoryň turbalarynyň arasyndaky giňişligine düşýär, bu ýerde sowadylýar we kondensirlenýär. Suwuk howa turbalaryň arasyndaky giňişlikden drossel wenteliň B üstünden 6-1,3 atm çenli drosselirlenýär we ýygnaýy O düşýär. Giňeldilen howa turbadetanderden, C kondensatoryň turbalaryna, ol ýerden ýylylykçalyşygy – regeneratora ugradylýar.

Howanyň suwuklandyрма koeffisiýenti

$$\beta = \frac{(i_1 - i_2) + (1 - M)h_0\eta_0 - (q_2 + q_3)}{i_1 - i_0}$$

bu ýerde h_0 – adiobatiki ýylylygyň üýtgäp durmasy.

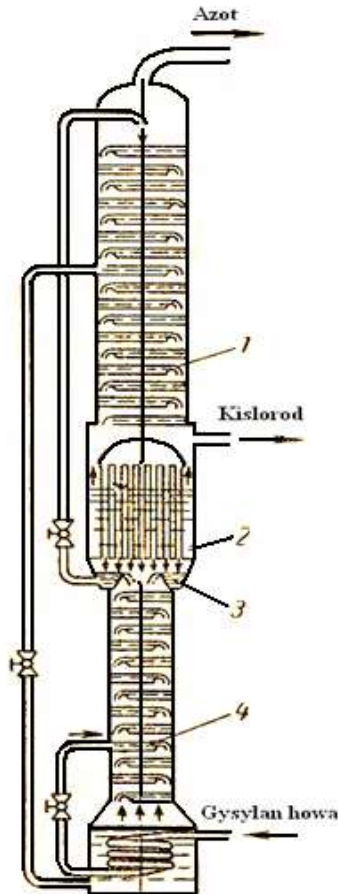
η_0 – detanderiň adiobatiki p.t.k.

Howanyň pes basyşly sikl ulanylanda regeneratory goýmaklyga getirilýär, howany goşmaça guratmak we CO₂-den ony arassalamak talap edilmeyär. Bu ýagdaýda kompressiýa üçin turbamaşyn ulanylanda howany ýag garyndysyz almak bolar.

Dresselirleme effektiniň hasabyna alynýan sowugy öndürjiligi 0,8 kJ/kg düzýär, turbadetanderde ýylylygyň üýtgäp durmasy 29,5-den 33,5 kJ/kg çenli. Turbadetanderden öňki temperatura saklanmaly, ýagny detanderden soň howa çygly bolmaly däl (4 hokatda).

8. Howa bölüji

Howany bölmek üçin teoretiki minimal iş işleriň jemi hökmünde her bir elementiň izotermiki gysylmasynda onuň parsial basyşyndan garyndynyň basyşyna çenli kesgitlenilýär.



II-8-nji surat. Iki basgançakly
rektifikasion kolonnasynyň
shemasy.

1-ýokarky kolonna; 2-kondensator;
3-kondensatoryň jübüleri; 4-aşaky
kolonna.

$$L_{\min} = m R T \sum p_n \ln \frac{1}{p_n}$$

bu ýerde p_n -garyndydaky n komponentiň parsial basyşy, (atm.).

mR-uniwersal gaz hemişeligi [8,314 kJ/(kmol - grad)];

T-temperatura, $^{\circ}\text{K}$ 290 $^{\circ}\text{K}$ temperaturada howany bölmek üçin minimal iş (20,9 % O_2 +79,1% N_2) aşakdaka deňdir.

$$L_{\min} = -8,314 \cdot 290 \left(0,209 \ln \frac{1}{0,209} + 0,791 \ln \frac{1}{0,791} \right) = -1230 \text{ kJ/kmol}$$

bu ýerde energiýanyň harçlanyşy.

$$N_{\min} = -\frac{1230}{24,5 \cdot 10^3} = -0,05 \text{ MJ/m}^3 \text{ howa}$$

bu ýerde 24,5 - 290 $^{\circ}\text{K}$ we 1 atm, m³/mol-da howanyň mol göwrümi.

(-) alamaty bolsa daşyndan berilýän energiýany görkezýär.

Suwuk howany kisloroda we azota bölmek üçin pektifikasiýa ulanylýar.

Suwuk howanyň rektifikasiýasy döwrebap uly enjamlarda iki başgançakly rektifikasiý kolonnasynda geçýär. Bu kolonnanyň shemasy II-8-nji suratda görkezilen. Gysylan howa kolonnanyň aşaky bölümüne 4 düşýär. Bu ýerde suwuk howanyň baýlaşdyrylmasy bolup geçýär ýagny 35-40 % O_2 saklaýar. Bu suwuk howa. Bu suwuk howa drosselirlenýär we ýokary kolonnanyň 1 tarelkalaryna düşýär. Bug aşaky kolonnanyň tarelkalarynyň üstünden geçip kondensatora 2 barýar. Bugumyz ýuwaş ýuwaşdan azot bilen baýlaşýar. Tarelkalardan akýan suwuklyk kislorod bilen baýlaşýar. Gaz görnüşli azot ýokary kolonnada alynýan bugarýan suwuk kisloradyň sowugynyň hasabyna 2 apparatda kondensirlenýär. Azot flegma görnüşinde aşaky kolonnadan akýar we bölekleyin

kondensatordaky 3 jübülere düşýär, bu ýerde drosselirlenýär we ýokarky kolonnany öllemäge ugrukdyrylýar.

Ýokarky kolonnanyň ortaky bölegine düşýän baýlaşdyrylan howa rektifisirlenýär. Şeýlede kislorod kondensatora düşýär, bugarýar we kolonnadan kondensatoryň üstündäki giňişlikden çykýar. Gaz görnüşindäki azot kolonnanyň ýokarky böleginden çykarylýar.

Ýokarky kolonnanyň basyşy turbageçirijileriň, ýylylykçalyşyjlaryň, dikeldijileriň we armaturlaryň, ýagny adaty 1,3-1,5 atm aralygynda ýerleşýän garşylyklaryna bagly. Şu basyşda kislorodyň gaýnama temperaturasy 93-94 °K deň. Şu yzygiderlikde azotyň kondensasiýasyny geçirmek üçin, aşaky kolonnada hökmany suratda basyş döretmeli. Şoňa laýyklykda azotyň kondensasiýasyny temperaturasy (96-97 °K), ýagny temperaturasynyň aşaklamasyny üpjün edýän yzygiderligi 3 °K. Ýagny adaty aşaky kolonnada saklanýan, azotyň konsensasiýasynyň görkezilen temperaturasy 6 atm basyşyna laýyk gelýär. Gelýän howada argonyň (0,932 %) belli mukdarynyň barlygy rektifikasiýa prosessine uly täsirini ýetirýär. Argon ýokarky kolonnanyň ortaky tarelkalarynda toplanýar we birnäçe desgalarda argon fraksiýa görnüşinde çykarylýar.

9. Howany tozanlardan, çyglylykdan, uglerodyň ikili okisinden we asetilenden arassalamak

Suwuklandyrmak we soňky howany bölmek üçin önünden hökmany suratda guratmaly we tozandan, CO₂ we käbir beýleki garyndylarda arassalanan bolmaly.

Tablisa 5

Gury howanyň düzümi aşakda görkezilen:

Gazlar	Göwgüm, %	Agram, %
1	2	3
Azot	78,09	75,52

1	2	3
Argon	0,932	1,2862
Wodorod	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Geliý	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Ikili uglerod okisi	0,03	0,046
Kripton	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Kislorod	20,95	23,15
Ksenon	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Neon	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ozon	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Tozandan arassalamak we howany guratmak. Howada tozanyň düzümi 0,002-0,02 g/m³ predelde ýerleşýär. Adat boýunça howany tozandan arassalamak üçin ýag görnüşli filtr hyzmat edýär, şol howa ýaglanan Raşiganyň halka gatlagyndan geçýär. Uly öndüriljekli desgalarda hereket edýän filtrleýji setkalar ýagny özi arassalaýjy filtrlr ulanylýar.

Howanyň çyglylygy atmosfera şertlerine baglylykda üýtgeýär. Howada çyglylygyň düzümi onuň 100% doýgunlygynda we dürli temperaturalarda aşakda görkezilen:

Tablisa 6

Temperatura °C	Çyglylygyň düzümi g/m ³	Temperatura °C	Çyglylygyň düzümi g/m ³
40	50,91	- 10	2,31
30	30,21	- 20	1,01
20	17,22	- 30	0,44
10	9,39	- 40	0,117
0	4,89	- 50	0,038

Guradylan howa adatça aşakdaky metodlaryň birinde öndürilýär:

1. *S i l i k a g e l l i a d s o r b s i ý a.* Silikagel gidratirlenen kremniýli kislotasynyň gelini guratmakda

alynýar; silikageliň dönesiniň ölçegi 3 mm-den 7 mm çenli. Silikagel guradylandan soň howadaky çyglylygyň düzümi 0,03 g/m³ ýokary bolmaýar.

2. A k t i w g l i n o z ý e m l y a d s o r b s i ý a. Aktiv glinosýem (92 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, galanlary SiO_2 , Na_2O we FeO) alýuminiý okisiniň trigidratyny guratmakda alynýar. Aktiv glinosýem silikagele garanynda ýokary mehaniki berklige eýedir we gowy çyglylygy sorujy. Aktiv glinosýemy guradylandan soň howanyň çyglylygy 0,005 g/m³ çenli peselýär.

Adsorbentleriň regenerasiýasy 170-180 °C çenli gyzdryp silikageli guratmakda we 245-270 °C çenli gyzdryp aktiv glinosýemy guratmakda azot bilen amala aşyrylýar.

3. D o ñ d u r m a k. Käbir howa bölüji desgalarda, iki basyşly siklde işleýän we ammiakly sowadylmada, howany guratmaklyk ýylylykçalyşyjlarda amala aşyrylýar. Adatça howa ýylylykçalyşyjlarda ilki bilen bölünip çykýan kislorod bilen ýa-da azot bilen 5°C çenli sowadylýar, şeýle-de gaýnaýan ammiak bilen (-40 °C) – (-45 °C) temperatura çenli sowadylýar.

Uly desgalarda azoýy we tehnologik kislorody almak üçin regeneratorlarda (BR-1, BR-5, BR-6, BR-9) howadaky çyglylygy doňdurýarlar. 0 °C temperatura çenli regeneratoryň nasadkalarynyň sowuk üstünde howanyň çyglylygy suw görnüşinde kondensirlenýär, -30 °C temperatura çenli aşa sowan suw kondensirlenýär, ýokary temperaturada buza öwrülýär.

Howany CO_2 arassalamakda döwrebap uly desgalarda skrubberlerde iýji natriý ergininde öllenmegi bilen, ýa-da regeneratorlarda CO_2 doňdurýlýan ýerinde amala aşyrylýar, regeneratora sowuk nasadkalary goýup onuň üstünden howany geçirilär, soňra regeneratory gyzyrmaga kislorod we azot akymy bilen yzyna äkidilýär.

Howany arassalamakda yzygider iki skrubber goýulýar. Skrubberlerden soň howada CO_2 düzümi takmynan 15-20 sm³.

CO₂-iň doňdurylmasy bolup geçýän regeneratrlar 6 atm basyşly howanyň düşmeginde işleýär. Şeýle şertlerde howada CO₂ parsial basyşy 1,3 mm sim süt.; oňa laýyklykda CO₂ emele gelme temperaturasy (-128 °C). Şeýle ýagdaýda CO₂ e nasadkada regeneratoryň aşaky böleginden 130-170 °C çenli bölünip çykýar. Regeneratordan soň 1 m³ howada CO₂ 15-20 sm³ galýar. Galan CO₂ rektifikasion kolonna apparatynyň aşaky bugardyjysynda suwuklykda bölekleyin ereýär. Galan bölegi gaty bölek görnüşinde howada ýerleşýär, ýagny drossel wentilini we rektifikasion kolonnanyň tarekalaryny ýençmegi mümkin. Şonuň üçin desgalaryň hatarynda wenteliň, drosselirleýji suwuklyk aşaky kolonnanyň bugardyjysynyň önünde CO₂ gaty böleklerini tutmak üçin filtrlr goýulýar. Bu filtrlr öýjük-öýjük keramikalardan бүрүнчден ýasalýar.

Howany asetilenden arssalamak. Howany asetilenden arassalamakda howa bölüji agregatlaryň howpsuz işlemegi üçin uly ähmiýeti bardyr. Uly mukdarda asetileniň toplanmagynda partlama bolup geçmegi mümkin.

Parsial basyşynyň pes bolanlygy sebäpli ýylylykçalyşyjylarda we regeneratlarda howadan asetilen bölünip çykmaýar. Asetileniň suwuk howada , kislorotda we azotda ereýjiligi örän azdyr, şonuň üçin doýan suwuklykdan asetilen gaty görnüşde çalt bölünip çykýar.

Häzirki wagtda esasan howa bölüji agregatlary asetileniň düşmeginden goraýarlar, onda C₂H₂ silikagelli adsorbsiýany görkezmek bolar. Adatça asetilen suwuklygy bugardyjydan aşaky kolonnadan ýokarky kolonna geçende adsorbirlenýär. Adsorbent höküminde ulanylýan silikageliň markalary KSK we KSM (TDS 3956-54).

10. Howa bölüji agregatyň shemasy

Agregat G-6800. G-6800 agregatyň prinsipial tehnologik shemasy II-9-njy suratda görizilen.

Bu agregat 99,95-99,99% arassa azoty almak üçin niýetlenen. Howany gaýtadan işlemekde onuň öndürüjiligi 6800 m³/sag. Agregat howany ýokary we pes basyşda ammiakly aralyk sowatma bilen iki basyşly sikl boýunça işleýär.

Howany üfleýji stansiýadan howa başbasgançakly kompressoryň 16 birinji basgançagyna düşýär we iki basgançakdan soňra gysylp yzygider skrubberden 17 geçýär, howadaky CO₂ siňdirmek üçin NaOH ergini bilen suwarylýar. Dekarbonizasiýadan soňra howa, tutujydan 13 geçýär we iki akyma bölünýär; takmynan onuň 80 % ýylylykçalyşyja 1 pes basyşly howa we azota düşýär, galan 20 % howa kompressoryň 16 3-5-nji basgançaklaryna 100-120 atm. basyşa çenli gysylýar.

Ýokary basyşly howa ýylylykçalyşyjdany 15 geçýär, bu ýerde kislorod bilen – 12 °C çenli sowadylýar, çuň sowadylma blogyndany gelýär, soňra 12 apparata düşýär, bu ýerde gaýnaýan ammiak bilen - 43 °C çenli sowadylýar.

Pes basyşly howa ýylylykçalyşyjyda 1 azot bilen – 20 °C çenli sowadylýar, çuň sowadylma blogyndany gelýär, soň ammiakly ýylylykçalyşyjlaryň 2 birine düşýär, - 43 °C çenli sowadylýar. Soňra howanyň iki akymy çuň sowadylma blogyna gönükdirilýär. Pes basyşly howa - 100 °C çenli sowadylýar, ýylylykçalyşyjlaryň “ýyly şahalar” 4 birinden turbalaryň arasy boýunça geçip, soňra ýylylykçalyşyja “sowuk şahalar” 5 düşýär. Bu ýylylykçalyşyjlarda howa kolonnanyň 8 ýokarky böleginden çykýan sowuk azot bilen sowadylýar.

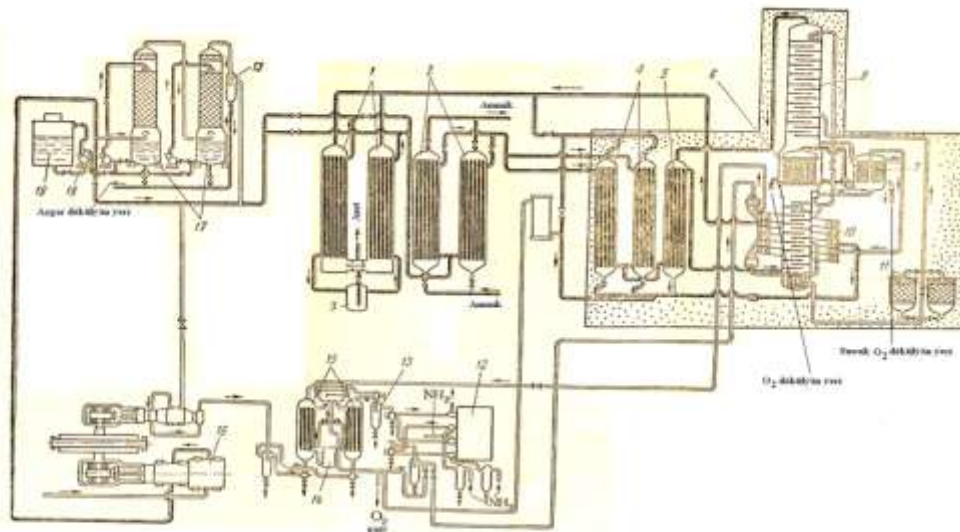
Ýylylykçalyşyjylar 1, 2, 4, 12, 15 – jübit we gezekleşip işleýärler. Başlangyç ýylylykçalyşyjlarda 1 ýyly howa bilen, ýylylykçalyşyjy 15 kalorifera 14 gyzdrylan kislorod bilen, ammiakly sowadyjlarda 2 we 12 ammiak bilen 8-9 atm. basyşda, “ýyly şaha” ýylylykçalyşyjlarda 4 gyzdrylan azot bilen doňuny

çözmeklik geçirilýär. Ýylylykçalyşyjdany “sowuk şahalar” 5 çykýan pes basyşly howa, onuň doýan temperaturasyyna ýakyn

temperaturada rektifikasion kolonnanyň 9 aşaky bölegine düşýär.

Ýokary basyşly howa ýylylykçalyşygydan 12 çykanda ýakor ýylylykçalyşygyň 10 turbajyklarynda kislorod bilen sowadylýar, turbalaryň arasynda hereket etmek bilen hem-de azotyň käbir böleklerini äkitmek bilen sowadylýar. Howa ýakor ýylylykçalyşygydan soň 9 kolonnanyň aşagyndaky ýylan şekilli bugardyjydan geçýär, şeýlede 6 atm çenli drosselirlenýär we kolonnanyň altynjy kolonnasyna düşýär. 9 kolonnada 24 sany tarelkalar ýerleşdirilen. Kislorod bilen baýlaşdyrylan suwuk howa 37-40 % O₂ saklaýar, aşaky kolonnanyň bugardyjysynda ýygnanýar, ondan soň asetilen adsorberine 11 geçýär, 6-dan 0,5-0,7 atm. çenli drosselirlenýär we 8 kolonnanyň ýokarsyndaky 27-nji tarelka düşýär. Aşaky kolonnanyň tarelkalary boýunça ýokary galýan bug azot bilen baýlaşdyrylýar. Gaz görnüşli azot esasy kondensatoryň 6 turbalaryna düşýär we goşmaça 7 kondensatora barýar. Kondensator 6 1 mm ölçegli mis turbalaryndan doldurylan. Esasy kondensator 6 mm diametrli we 1275 mm uzynlykly mis turbalarynyň 7000-den ybaratdyr, goşmaça kondensatorda bolsa 1665 mm uzynlykly 3000 turba ýerleşdirilen. Suwuk azotyň bölegi kondensatordan aşaky kolonna, kondensatoryň jübülerine, bu ýerden drosselirlemeden soň ýokarky kolonnany 8 suwarmaga düşýär, bu ýerde suwuklyklaryň gutarnykly rektifikasiýasy bolup geçýär. Ýokarky kolonnada 36 sany rektifikasion tarelkalar ýerleşdirilen.

Bu desgada 5200 m³/sag azot we 92 % -li kislorod alynýar.



II-9-njy surat. G-6800 howa bölüji agregatyň shemasy:

1-azotly ýylylykçalyşyjy; 2-ammiakly ýylylykçalyşyjy; 3-suwbölüji; 4-ýylylykçalyşyjylar “ýyly şahalar”
 5-ýylylykçalyşyjylar “sowuk şahalar”; 6-esasy kondensator; 7-goşmaça kondensator; 8-ýokarky
 rektifikasion kolonna; 9-aşaky rektifikasion kolonna; 10-ýakor ýylylykçalyşyjy;

III BÖLÜM

Wodorod almagyň usullary

1. Wodorodyň düzümi, häsiýeti we senagatda ulanylyşy.

Wodorod köp halk hojalygynda ulanylýar. Onuň ulanmagy III-1-nji suratda görkezilen. Onuň esasy ulanylýan ýeri-katalitik prosessler.

Nebiti gaýtadan işlenilende wodorod kükürt saklaýjy birleşmelerden, çalma ýaglaryň hilini ýokarlandyrmak, nebit distilýatlary we galyndylaryny gidrirlemek, organiki birleşmeleri gidrirlemek üçin ulanylýar.

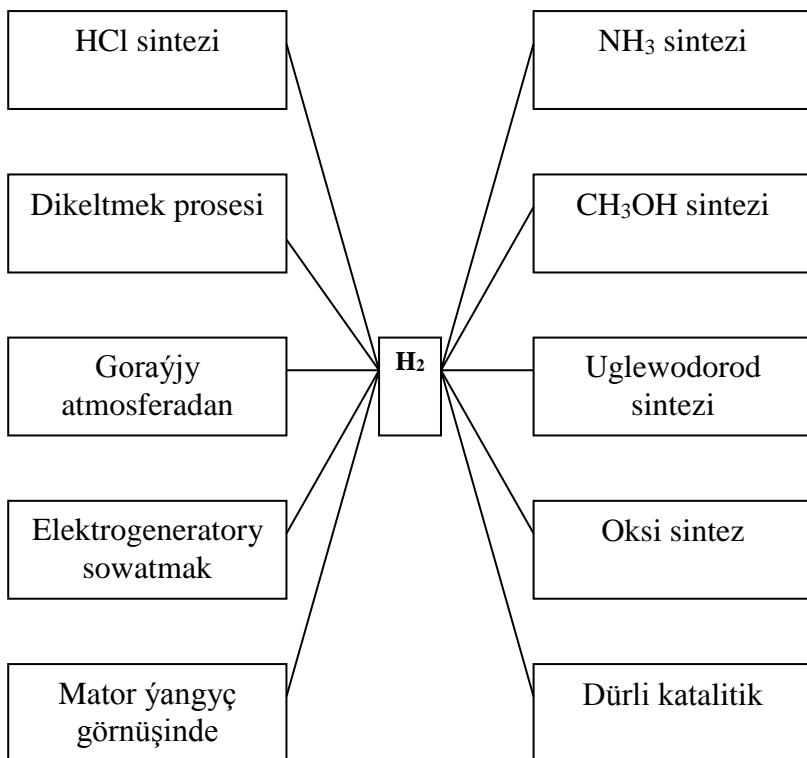
Himiýa senagatynda wodorod ammiagyň, metanolyň beýleki spirtleriň we hlorly wodorodyň sintezi üçin ulanylýar.

Azyk senagatynda ýagyň hilini gowulandyrmak üçin ulanylýar.

Aýna senagatynda wodorod-kislorod ýalynda kwars aýnadan önümleri termik taýdan işlemekde we başga köp önümçiliklerde ulanylýar.

Hemişeki ýagdaýda wodorod yssyz, tagamsyz, reňksiz gaz. Ol aňsat otlanylýar we solgun mawy reňkli ýalyn bolup ýanýar. Wodorot ýanmagy dowam etmeýär, ýöne onuň arasynda gowy edip ýanýar. Wodorod himik elementleriň arasynda iň ýeňil himik elementy, şonuň üçin D.I.Mendeleyewiň elementleriň periodik sistemasynda birinji ornunda durýar.

KATALITIK DÄL PROSES KATALITIK PROSES



III-1-nji surat. Wodorodyň ulanylýan ýerleri.

Wodorodyň belli izotoplary:

- 1) 1 massa agramly wodorod, onuň belligi H^1 ýa-da H-ady **protiý**;
- 2) 2 massa agramly wodorod, belligi H^2 ýa-da D-ady **deýteriý** (agyr wodorod);

3) 3 massa agramly wodorod, belligi H^3 ýa-da T-ady tritiý.

Hemişeki wodorodyň düzümi şol elementiň izotoplaryň tebigi (adaty) garyndysy. Onuň esasy bölümi (~99,984 %) hemişeki wodorod diýip atlanan protiýden ybarat, galan bölümi (~0,016 %) deýteriýden ybarat.

Hemişeki wodorod esasy iki modifikasiýadan ybarat:

1) Iki atomly wodorod ýa-da H_2 özini görmek gazyn normal ýagdaýy;

2) Bir atomly (atomar görnüşinde) wodorod ýa-da H.

Atomar görnüşindäki wodorod elektrik tarapyndan neýtral we örän aktiw (hereketli) atom.

Wodorodyň atomyň elektroneýtral görnüşinden daşyndan, elektriki bar zarýadly wodorodyň atomlary bar. Položitel zarýadly wodorodyň atomy H^+ - proton atly, ýa-da wodorodyň iony. Ol elektriki neýtrally wodorodyň atomyndan öz häsiýetleri bilen tapawutlanýar. Ion wodorodyň häsiýetleri onuň gazyn düzümindäki ýa-da suwuklyga bagly.

Hemişeki iki atomly H_2 iki allotropik görnüşindäki – ortowodorod we parawodorod garyndysy. Ol allotropik görnüşleriň bolmagy wodorodyň molekulasynda protonlary iki aýlanmagynyň bardygyna bagly. Wodorodyň bir topar molekularynda iki protonlary bir tarapa aýlanýar (ortowodorod), başgalarda bolsa – protonlaryň garşy tarap aýlanýarlar (parawodorod). Şol iki görnüşü praktikada birmeňzeş himiki häsiýetleri bilen ýöne bir az fizik häsiýetleri bilen bir-birinde tapawutlanýarlar. Temperaturasy 273 0K -den ýokary bolsa hemişeki wodorodyň düzümi 75 % ortowodorotdan we 25 % parawodorotdan ybarat. Pes temperatura ýagdaýda orto we parawodorod görnüşleriň gatnaşygy parawodorod görnüşli tarapa üýtgeýär.

Hemişeki wodorodyň fiziki we häsiýetleri. Gaz görnüşdäki wodorod – iň ýeňil jisim. Wodorodyň 1 litr bolan göwrümi 273 0K temperaturada we 760 simap sütüniň mm

basyşda onuň agramy 0,0899 gr. Onuň howa gatnaşygyna görä dykyzlygy 0,0695 deňdir. Görşümüz ýaly wodorod howadan 14,38 esse ýeňil. Wodorodyň molekulýar agramy 2,01, molýar göwrümi 273 °K we 760 simap sütüniň mm 22,43 nl/gr-mole deňdir

Wodorody almagyň çig maly we usullary. Wodorod ýeriň astynda, üstünde, howada gaty, gaz we suwuk görnüşinde bolup bilýär. Wodorod erkin element we baglanan görnüşinde bolup bilýär. Ýöne erkin görnüşinde wodorod az duşýar, bir näçe nebit kânlerde ugurdaş gazlarynda bolup bilýär. Howadaky erkin wodorodyň mukdary 0,01 %-den pes. Tebigatda wodorod başga elementler bilen baglanan görnüşinde duşýar, esasan – O₂ bilen (H₂O), C bilen (CH₄), kükürt bilen (H₂S), azot bilen (NH₃), Cl bilen (HCl). Gidrosferada – H₂O, litosferada (ýeriň asty) – nebitde, kömürde, tebigy gazda. Baglanan wodorod howanyň çyglylygyna girýär. Bularyň hemmesi tebigatda duşýan wodorod. Ondan başga-da wodorod önümçilik prosessinde duşýar, erkin wodorod, baglanan görnüşinde, gaýtadan işleýän önümçiligiň galyndysy. Baglanan wodorodyň mukdary tablisa 7,8 görkezilen.

Birnäçe himiki baglanan wodorodyň mukdary

Ady	Himiki Kesgitlenişi	Molekulyar agramy	Adaty şertlerde agregat ýagdaýy	Wodorodyň mukdary, % agramy
metan	CH ₄	16,043	gaz	25,13
etan	C ₂ H ₆	30,070	gaz	20,11
propan	C ₃ H ₈	44,097	gaz	18,28
ammiak	NH ₃	17,032	gaz	17,75
butan	C ₄ H ₁₀	58,124	gaz	17,34
pentan	C ₅ H ₁₂	72,51	suwuk	16,78
etilen	C ₂ H ₄	28,054	gaz	14,36
suw	H ₂ O	18,016	suwuk	11,19

Tablisa 8

Dürli ýangyçlaryň düzümindäki wodorodyň mukdary.

Ýangyjyň ady	Ýangyçdaky wodorodyň mukdary, % agramy
benzin	14,4 – 14,9
gazoýil	12,5 – 13,3
mazut	11,3 – 12,8
nebit	10,9 – 13,8
Drewesina (bag)	6
kömür	4,3 – 5

2. Wodorod ondürmegiň senagat usullary

Wodorod öndürýän senagatdaky ulanylýan esasy usullary aşakdakylara bölünýär (III-2-nji surat):

1. Himiki usul;
2. Elektrohimiiki usul;
3. Fiziki usul

Himik usullar diýip bellänler prosessler, haçanda wodorod almak üçin wodorodyň başga elementler bilen himiki baglanan birleşmeleri ulanylýar. Şolardan himiki reaksiýanyň kömegi bilen erkin wodorod alnýar.

Elektrohimik usulda – wodorodyň alynmagy onuň himiki baglanan birleşmelerinde elektrik toguň hereketine laýyklykda birleşmeleriň dargamagy geçýär.

Fizik usulyda - haçanda garyndysynyň düzüminde erkin wodorody bar bolsa, şonuň arasyndan ony fiziki ýol bilen, fraksion suwuk hala geçirmegi bilen galan komponentlerden (gazlardan) arassalasaň bolýar.

I. Himiki usullary bilen senagatda wodorodyň almak usullary:

1. Suwuň bugyndan – ony demir bilen dikeldilende (bug – demir usuly) ýa-da uglerodyň kömegi bilen (kömüri gazlaşdyrmak) - “suwly” gaz diýip atlandyrylýar.

2. Gaz görnüşdäki uglewodorodlardan – termik dargatmagy bilen ýa-da dürli okisliteller bilen (suw, kislorod, kömür turşy gaz) konwersiýa prosessini geçirip wodorody alyp bolýar.

3. Suwuk uglewodorotlardan – termiki dargatmagy bilen ýa-da doly okislendirmän (gazlaşdyrmak) suw we kislorod – okislitel görnüşinde ulanyp wodorod alyp bolýar.

Bu ýerde bellemeli zat tebigi gazdan suwuň bugy bilen konwersiýa prosessiň üsti bilen wodorod alnanda, suwdan goşmaça wodorod alynýar. Ýene-de bellemeli zat, gaz görnüşdäki uglewodorodlary işlenilende, azot-wodorod garyndy almak üçin üç basgançakly prosess geçirmeli bolýar:

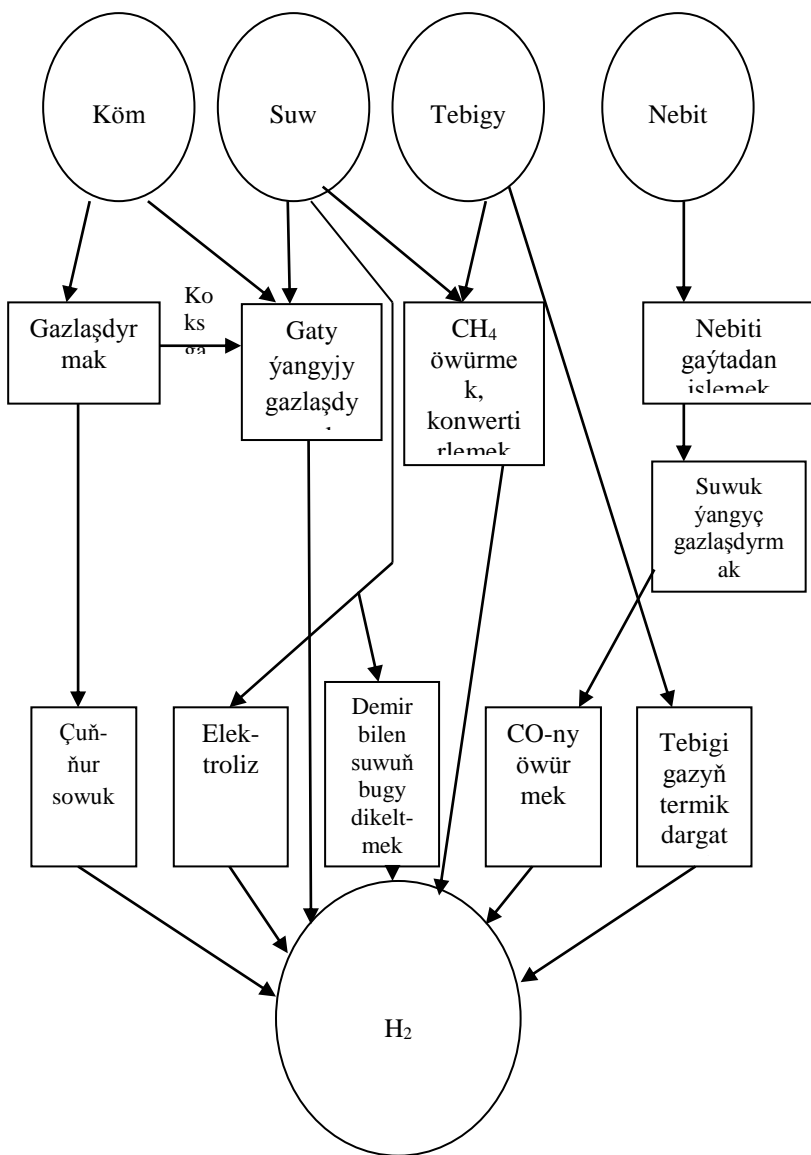
1) Metanyň suwuň bugy bilen konwersiýasy;

2) Galan 10-11 % metany howanyň kislorody bilen konwersiýasy;

3) Ugar gazyň konwersiýasy.

II. Elektrohimik usulda suwy elektrik toguň dargatmagy bilen (anyk diýilende suwuň ergininden) wodorod alynýar.

III. Fizik usulda – wodorod, gaz garyndysyny basgançakly sowadyp, çuňňur sowatmagy ulanyp aýratyn komponentleri suwuk hala geçirip, diňe wodorody gaz görnüşinde alynýar.



III-2-nji surat. Umumy wodorody almagyň usullary we

Wodorody almagyň fiziki usullary. Gaz garyndylarda H_2 erkin görnüşinde ya-da başga bir elementler bilen birleşmeler görnüşinde bolup bilyär. Fizik usuly bilen diňe erkin görnüşindäki H_2 alynyar. Fiziki usuly ulanmak üçin gaz garyndylarda H_2 -yň mukdary 40-50 % pes bolmaly däl. Senagatda ulanylýan fiziki usullarynyň esaslygynda – gaz garyndylardan H_2 -dan başga-da köp gazlary aýratynlykda aýyrmak bolýar. Onuň üçin esasy ulanylýan usul – çuňňur sowatmak usuly, gaz garyndyň aýratyn komponentlerini suwuklyga geçirmege bagly.

Tablisa 9

Esasy gazlaryň suwuk hala geçmek we gaz garyndydaky komponentleriň gaýnama temperaturalary.

Komponentler	Gaýnama temperaturasy, C^0	Komponentler	Gaýnama temperaturasy, C^0
H_2	-252	C_3H_6	-47,0
CH_4	-161	CO	-191,5
C_2H_6	-88,4	CO_2	-78,9
C_3H_8	-44,5	O_2	-183,0
C_2H_4	-103,8	N_2	-195,7

Gaz garyndysy çuňňur sowadylanda onuň düzüminden aýratyn komponentler suwuklyga (suwuk hala) geçip başlaýar, şeýdip basgançak görnüşinde ýeke-ýekeden gazyň hemme komponentleri suwuk hala geçip diňe H_2 ýa-da (H_2+N_2) garyndysy gerekli bolan şol ikisini galdyrylýar. Tablisa 9 görkezilen esasy gazlary suwuk hala geçmek temperaturalary ýa-da gaz garyndydaky komponentleriň gaýnama temperaturalary (760 sm. st.) getirilen.

(H₂+N₂) garyndysy alnanda esasy üns etmeli zat doly CO-ny we CO₂-ni aýyrmak. (CO, CO₂ – ammiak sintez katalizatorynyň zäheri) CO-ny aýyrmak kyn bolýar. Şonuň üçin çuňňur sowatma ulanylýar CO=-191,5, N₂=-195,7.

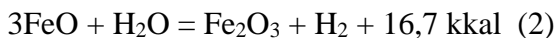
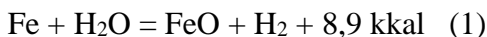
Hemme wodorod alnýan himiýa prosesler wodorod almak üçin senagatda ulanyp bolýar. Wodorod almagyň senagat usullygyň tygşytlylygy ulanýan çig malyň arzanlygy bilen kesgitlenýär, şonuň gaýtadan işlemegi mümkin boldugy önüm öndürişi uly bolmaly we galyndyraly az bolmaly.

Himiki usullar – demirli – bug usuly, kontakt usuly. Fiziki usullary – wodorod bar gazlarda – hemme gaz görnüşleri aýryp, diňe wodorodyň arassa galmagy.

3. Demir – bugly usul bilen wodorody almak

Bu usul 1783-nji ýylda Lawuazýe tarapyndan açyldy. Tejribelikde ulanyp başladylar 1794-nji – 1846-njy ýyla çenli işlenen demir FeO görnüşinde dikeldilenokdy.

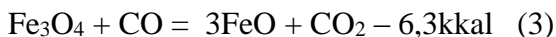
Prosessiň fiziki-himiki esaslary.



Demiri täzeden ulanmak üçin ony dikeltmeli. Demiriň okisidini dikeltmek üçin sintez gazlary ulanylýar. Onuň düzümi 90 % çenli bolup, (H₂ + CO)-den ybaratdyr.

Dikeltmek prosessi. Wodorod bilen dikeltmek prosessi ýokarda görkezilen.

CO bilen hereketi:

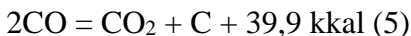


Reaksiýalara laýyklykda:

1) Basyşy ýokarlandyranyň bilen reaksiýanyň deňagramlylygy hiç hili hereket edenok;

2) Prosessiň temperaturasyň ýokarlandyranyň bilen (3) reaksiýanyň deňagramlylygyny saga süýşýär, temperaturany peseldende (1, 2, 3) reaksiýalaryň deňagramlylygy saga süýşýär.

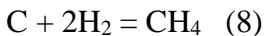
Tejribelikde wodorody demir-bugly usul bilen alnanda atmosfera basyşda geçirilýär, bir temperatura (650-850 °C) aralykda, okislenme reaksiýasynda (1, 2) we dikeltmek reaksiýasynda geçirilýär. Şonuň üçin göni ýa-da reaksiýanyň tersine geçmegi komponentleriň H_2O , H_2 , CO , CO_2 konsentrasiýasy bilen kesgitlenilýär. Prosessiň ýagdaýyna görä tersine gaýdýan şu aşaky reaksiýa geçip bilýär:



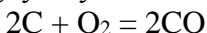
Şonuň üçin demiriň üstüne uglerod çöküp, demir bilen suwuň bugyna täsir etmäge zyýan berýär. Demiriň üstündäki uglerod suwuň bugy bilen hereket edip reaksiýa geçýär.



Ondan başgada uglerod wodorod bilen gidrirleme reaksiýa geçip bilýär:



Ýöne önümçilikde demiriň üstündäki uglerod howa bilen üflenende ýakyp goýberýärler.



Bu hemme reaksiýalar demiriň üstünde geçýär onuň üçin üsti uly bolar ýaly öýjükli demir ulanýarlar.

750 – 800 °C temperaturada alnan wodorodyň arasalylygy:

$$H_2 = 97,8\%$$

$$CO = 0,4\%$$

$$CO_2 = 0,6\%$$

$$CH_4 = 0,3\%$$

$$N_2 = 0,4\%$$

$$O_2 = 0,1\%$$

Harçlanmak görkezijileri: (1m³ wodorody almak üçin)

Suwly gaz (H₂ + CO) , m³ – 2-2,2

Suwuň bugy, kg – 3,4 – 3,6

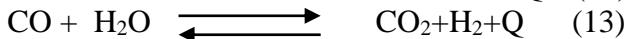
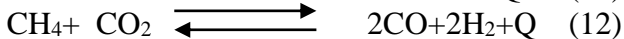
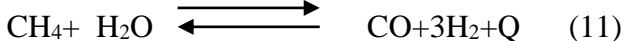
Elektrotok, kWt – 0,02 – 0,03

Suw, m³ – 0,04

Siderit (demir), kg – 0,06 – 0,07

Wodorod saklaýjy gazlary konwersiýa usuly bilen uglewodorod gazlardan her hili okisitlendirijileri ullany (H₂O, O₂, CO₂) uly temperaturaly bölmek, dargatmak bilen alyp bolýar. Okisitlendirijileri almak ýa-da olaryň garyndasyny ulanmak alynýan gazyň düzümi bilen kesgitlenýär. Şeýle sintez – gazy almak üçin ammiak önümçilikde hemme okislitelleri ulansaň bolýar. Metanol önümçilikde ulanylýan sintez gaz konwersiýa usuly bilen alnýar, okisitlendiriji diýip ulanýan okisitlendirijiler – kislorod, suw bugy, kömür turşy gazy.

Şol okislitlendirijiler bilen geçýan reaksiýalar:

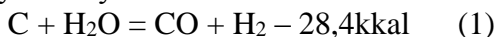


Şonuň ýaly metanyň gomologlaryň okisitlenme reaksiýalary geçýär:



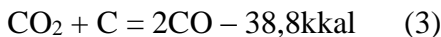
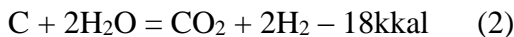
4. Gaty ýangyjy gazlaşdyrmak. Prosessiň fiziki-himiki esaslary

Esasy reaksiýalar:



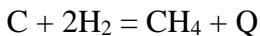
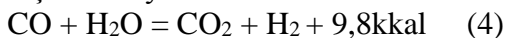
$$K_p = (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}) / P_{\text{H}_2\text{O}}$$

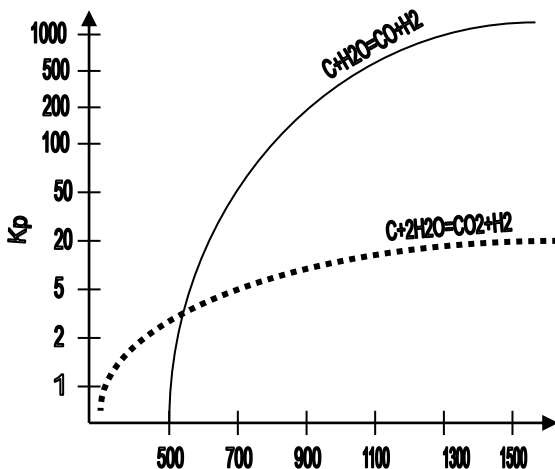
Hakykatda bolsa suwuň köz ýaly bolan (gaty gyzan) uglerod bilen täsirleşende birnäçe reaksiýalar bolup geçýär:



Bu reaksiýalaryň deňagramlylyk barlagy geçirilende uly temperaturada (1000 – 1100 °C) CO emele gelýär. 900 °C temperaturadan pes bolsa onda esasy CO₂ emele gelýär.

Coşmaça reaksiýalar:



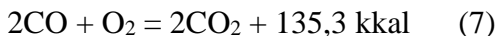
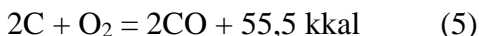


III-3-nji surat. Gazyň düzüminiň temperatura baglylygy.

Bu reaksiýalar çepden saga ýylylyk çykmagy, gazyň göwrümi we basyşyň galmagy bilen süýşýärler. Onuň üçin temperatura peselmegi bilen metan emele gelýär (III-3-nji surat).

Ýokardak y (1-3) reaksiýalar geçer ýaly gaty ýangyçlary gazlaşdyrmak

üçin kislarod-bug garyndyny ulanylýar, şonda geçýän reaksiýalar:



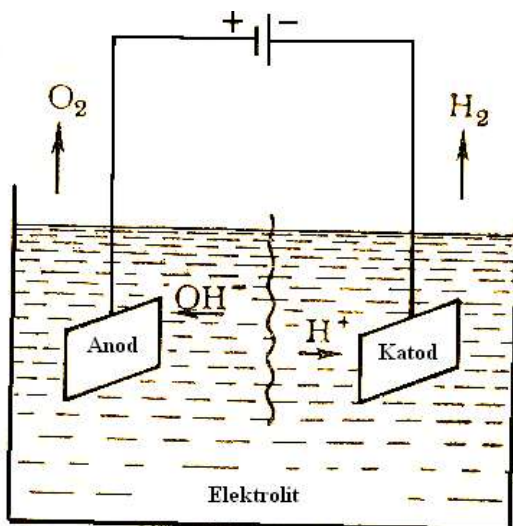
1500-1700 °C temperaturada reaksiýa tersine geçenok. Hemişe ulanylýan prosessiň temperaturasy (900-1000 °C) uly bolmaly

5. Wodorody suwuň elektrolizi bilen almak

Elektrolit – erginýagdaýyndaky ion saklaýjy, elektrotok geçirýän erginler (erginler kislota, duz erginleri bolup bilýär).

Elektrolitik dissosasiýasy – (dissosasiýa - dargamak) elektrolitleriň molekularynyň ergin ýagdaýynda ionlara dargamagy.

Elektroliz prosese wodorod bilen kislorodyň alynýşynyň esasy reaksiýasy suwuň dargamagy bilen geçýär (III-4-nji surat).



III-4-nji surat. Elektrolitik apparatdaky (wanna) ionlaryň hereket edişiniň shemasy.

Distilirlene n suw ulanylýar. Arassa suwuň dargamak derejesi örän pes. Şol derejeliligi galdyrmak üçin elektrik togy geçirijiligi galdyrmaly. Ol diýildigi erginleriň ionlara çalt uly tizlik bilen geçmegi. Şonuň üçin elektrolit ulanylýar. Elektrolitden hemişelik elektrik togy geçirilende ionlaryň ýeriniň

üýtgemegi bilen togyň polýuslaryna ýagny anoda, katoda ionlaryň hereket etmegi bilen geçýär.

OH^- ion – anod⁺ polýusyna hereket edýär. Položitel ion wodorod ýa-da ion oksoniýa görnüşinde katod – otresatel polýusa hereket edýär. Şol polýuslarda ionlar zaryadyny

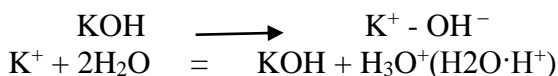
tabşyryp başda atomar (atom görnüşinde) wodorod – kislorod emele gelýär şonuň üstünde hem molekula emele gelýär.

Görşümüz ýaly 2 bölüm bar: 1-anod; 2-katod.

Emele gelüän gazlar (H; O) garyşmaz ýaly wannanyň göwrümini, ýagny polýus göwrümlerini 2 bölmeli bolýar. Şol iki polýusyň arasyndan demir geçirilýär. Göwrümi ikä bölýän diwara diofragma diýilýär.

Diofragmada – asbest ulanylýar. Ol durnykly bolmaly, öýjükli bolmaly. Ulanylýan diofragma çyglylyk geçirýän bolmaly ýöne gaz geçirmeli däl. Elektrogeçirijiligi köp bolar ýaly ergin ulalmaly.

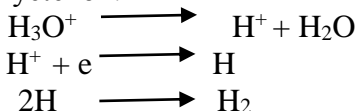
Tok geçirenimizde KOH dargaýar:



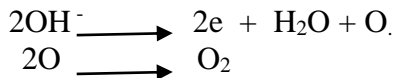
Munda KOH bar, ol hem şol durşyna galýar, diňe suw dargaýar.

Elektronyň daşajjylary KOH, şonuň üçin mydama suw berilýär KOH kä wagt berilýär, ol köp ýetenok.

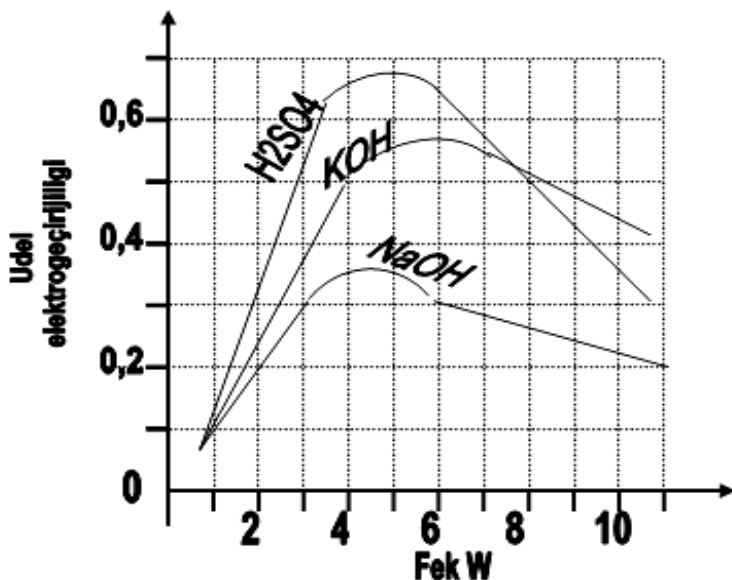
Katoda geçýän proses:



Anodda geçýän proses:



Elektrogeçirijiligiň köpelmegi bilen elektrolitiň ionynyň dargamagy galýar. Dargamagyň in beýigi 1) H_2SO_4 ; 2) KOH; 3) NaOH. Elektrolit edip KOH saýlap aldyk, sebäbi ol iýji (III-5-nji surat we III-6-njy surat).



III-5-nji surat. NaOH, KOH we H₂SO₄ udel elektrogeçirijiligi suw erginlerinde konsentrasiýa baglylygy.

Elektrolitiň elektro geçirijiligi konsentrasiýasynyň we temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ýokary galýar.

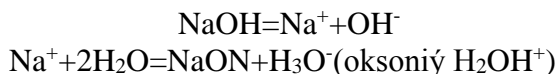
Grafiğiň görkezmegi bilen konsentrasiýanyň hem-de temperaturanyň ýokarlanmagy bilen hemmesinde hem elektrogeçirijilik ýokarlanýar. Onuň üçin KOH-yň konsentrasiýasyna görä, esasy konsentrasiýasy 30 %. Öňümçilikde 75-80 °C ulanylýar. Eger-de ondan geçse elektrogeçirijiligi dargayar. Ýöne erginiň ýene-de iýijiligi birden ýokarlanýar. Şonuň üçin optimal temperatura 75-80 °C. Ol ýylylyk hem prosessiň özünde görkezilýän garşylyk azalyp temperatura ýokarlanýar. 75-80 °C-dan geçse elektrolit wana güýçli bolsa şol temperaturany saklamak üçin elektrolitik wannadan ýylan görnüşli ýylylyk çalyşyjyny geçirip artykmaç

ýylylygy sowuk suw bilen aýrylýar. Elektroliz prosessinde köp basyş ulanylmaýar. Umuman önümçilikde ulanyp boljak şertler tapylyp elektroliz prosessi ulanylýar.

Şu wagtky elektroliz kanunlaryna görä onuň ýoly.

a) Ergindäki geçýän prosess.

Elektrolitik dissosasiýasynyň geçmegi we emele gelen ionlaryň elektrodlara geçmegi:



katoda

anoda

b) Katotda geçýän prosess.

Oksoniýniň degidratasiýasy, wodorod ionyň aýrylmagy bilen

Wodorodyň zarýady $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{H}$

Atomar wodorodyň adsorbsiýasy

$4\text{H} - 4\text{H ads}$

Wodorodyň birleşmegi (molekulýar H_2 emele gelmegi)

$4\text{H ads} - 2\text{H}_2 \text{ ads}$

Wodorodyň desorbsiýasy

$2\text{H}_2 \text{ ads} - 2\text{H}_2$

ç) Anodda – Razrýad we gidroksilyň degidratasiýasy.

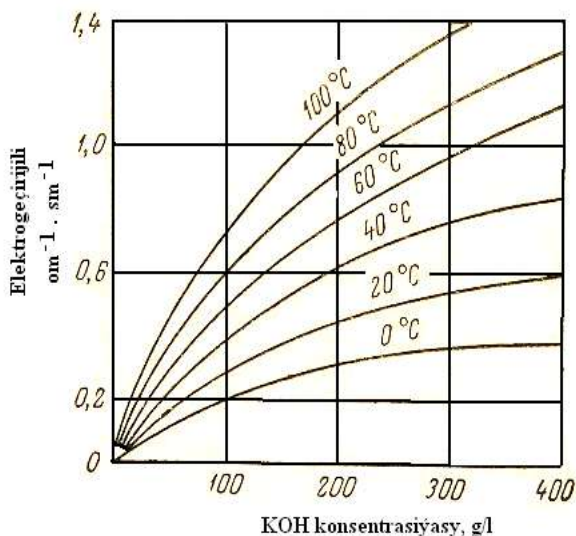
Kislorodyň adsorbsiýasy $\text{O}_2 - \text{O}_2 \text{ ads}$

Kislorodyň desorbsiýasy $\text{O}_2 \text{ ads} - \text{O}_2$

ýa-da umumy $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Suwuň elektrolizinde güýjemäniň ululygyny şeýdip düşündirip bolýar:

1) Elektrik zynjyryň içki garşylygy bilen;



III-6-njy surat. Iýji kaliý erginleriniň ereýilginiň ergindäki KOH konsentraciýasyna we temperatura baglylygy.

- 2) Katodyň üstünde wodorodyň aýrylmagy bilen;
- 3) Anodyň üstünden kislorodyň aýrylmagy bilen we s.

m.

Elektrolityň udel garşylygy elektrogeçirijiligiň ululygyna ters gelýäni üçin elektrogeçirijiligiň ulalmagy bilen güýjemäniň ýitgisi peselýär. Şonuň üçin elektroenergiýany tygşytly ulanmak üçin ulanylýan elektrolitleriň elektrogeçirijiligi uly bolmaly. Şol sebäpli, arassa suwuň elektrogeçirijiligi, suw erginleri ulanyarlar (NaOH , KOH , H_2SO_4). Olaryň elektrogeçirijiligi arassa suwdan köp esse uly.

Elektrolitleriň elektrogeçirijiligi köp şertlere, olaryň arasynda – olaryň tebigatyna, konsentraciýasy bilen basyşyna bagly.

Şol bir temperaturada NaON we KOH erginleriň konsentrasiýasynyň galmagy bilen elektrogeçirijiligi bir wagt ýokary galýar, soň peselmek bilen bolýar.

Temperaturanyň galmagy bilen erginleriň elektrogeçirijiligi ulalýar. Temperaturanyň galmagy bilen erginleriň elektrogeçirijiligiň üýtmeği, onuň ýelmeşegenligi üýtgär diýip düşündirilýär. Temperaturanyň galmagy bilen ýelmeşegenligi peselýär we ergindäki ionlaryň hereketi ulalýar, şol sebäpli elektrogeçirijilik galýar.

Tejribelik ýagdaýda elektrolitiň temperaturasy 75°C - 80°C , ulanylyan ergini NaOH ýa-da KOH, olaryň konsentrasiýasy: NaOH bolanda konsentrasiýa 200-260 g/l, KOH bolanda konsentrasiýa 300-400 g/l (25 %-30 %).

Şeýdip, esasy tehnologik şertleri tapylýar.

Elektroliz prosesiniň görkezijileri: Elektrolit – 30 % KOH ergini; Temperaturasy = 75° - 80°C .

Güýjenme – W-de

bir ýaçeýkada – 202 W

desgada – 368 W

desganyň kuwwaty – 2750 kWt

1 m³ H₂ almak üçin harçlanýan elektroenergiýasy – 5,5 kWt/sag.

Her 1000 m³ H₂ almak üçin harçlanýar:

aşgar=2,5 kg,

dist. suw=200 l.

Alnan gazlaryň arassalygy:

H₂=99,8 %

O₂=98,5 %.

6. Suwuň bugy bilen tebigy gazyň konwersiýasy

Tebigy gazy suw bilen konwersiýa prosesiniň tehnologik parametrлары.

1-nji basgançak.

1. Bug – gaz gatnaşygy - $\frac{\text{bug}}{\text{gaz}} = 3,7-1,0$
 2. Bug – gazyň başdaky temperaturasy – $T = 510-525$
°C
 3. Katalizator – nikel (Ni)
 4. Prosessiň temperaturasy – $T = 850-860$ °C
 5. Göwrüm tizligi – $W = 4000-4500$ sag⁻¹
- 2-nji başgançak. Konwertirlenen gazda galan 9-11 % metan saklanýar 1-nji başgançakda soň.
1. Katalizator – Ni
 2. Temperatura – $T = 990$ °C-1000°C
 3. Göwrüm tizligi – $W = 3400-3500$ sag⁻¹

Şu prosess geçenden soň konwertirlenen gazda galan metanyň saklanyşy 0,35-den-0,55 % çenli. Konwertirlenen gazyň ýylylygy bug almak üçin kotel – utilizator enjamy ulanyp 10,3 MPa basyşly bug alnýar, temperaturasy 1000 °C-den 360-350 °C çenli gaçýar.

Suwuň bugy bilen metanyň konwersiýasynda wodorody almak. Şu wagt ammiak, metanol we motor ýangyç almak üçin gerekli wodorod we ugar gaz esasy alynýar, metandan we onuň gomologlarynda, olaryň özi tebigy we ugurdaş gazlarda we nebiti gaýtada işlenilýän gazlarda bolýar.

Doly okislenmedik metandan we onuň gomologlaryndan wodorody we uglerod oksidini alyp bolar. Suw bugunyň täsirinde CO gazy CO₂ we H₂ öwürilip biler. Konwertirlenen gaz ikili uglerod oksidinden arassalanandan soň wodorod alynýar we ammiak sintezine tarap ugrukdyrylýar.

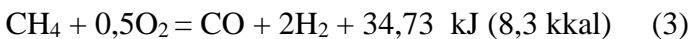
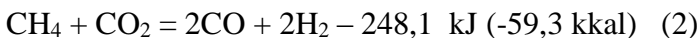
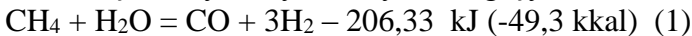
10-nji tablisada wodorody (azot-wodorod garyndysyny) almak üçingerek bolan çig maldaky dürli gazlaryň düzümi görkezilen.

Tablisa 10

Uglewodorod gazlaryň takmynan düzümi (göwrüm, %)

Gazlar	Metan we olaryň gomologlary	Olefinler	H ₂	CO ₂	C O	N ₂
Tebigy	95-98	0-0,4	-	0,1-2	-	1-4
Metanyň pirolizinden soňky sintez-gaz we asetileniň bölünmesi	5-8	-	55-63	3-5	27-30	1,5-2
Koks	24-28	1,5-3	55-62	2-3	5-8	3-5
Mazudyň gazafikasiýasyn dan soňky	0,2-0,3	-	43-47	3-13	37-46	0,2-0,3
Nebiti çykarmakdaky ýol ugra gazlar	54-65	22-32	-	-	-	12-13

Wodorod we uglerod oksidi suw bugunyň, ikili uglerod oksidiniň, kislorodyň doly okislenmedik ýolundaky uglewodorod gazlaryndan alynýar. Metanyň doly däl okislenmesi aşakdaky esasy reaksiýalarda geçýär:



Metanyň gomologlarynyň okislenme reaksiýalary birmeňzeş geçýär we suw bugunyň konwersiýa prosessi üçin deňlemäni umumy görnüşde aňlatmak bolar.

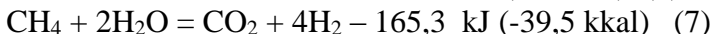
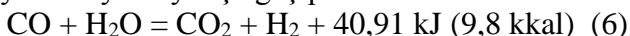


Suwuň bugy bilen metanyň konwersiýasynda (1) reaksiýanyň deňagramlyk hemişeliginiň aňlatmasy aşakdaky deňleme boýunça dürli temperatura üçin hasaplap bolar.

$$\lg Kp = \frac{9840}{T} + 8,343 \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} T + 0,178 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,96 \quad (5)$$

Gazyň deňagramlyk ýagdaýynyň hasaplamasy netijesinde suw bugunyň stehiometriki harçlanmasynda, diňe 1200 °K ýokary temperatura ýetende metanyň doly öwrülüşigini (metanyň galan düzümi 0,5 %-den köp bolmaly däl) görkezýär. Suw bugunyň harçlanmasynyň köpelmegi ýokary stehiometriki mukdarda (1) reaksiýanyň deňagramlylygynyň saga süýsmegine getirýär. Bu bolsa tejribelik şertlerinde giňden ulanylýar.

Suw bugunyň artykmaçlygynda metanyň okislenmesi aşakdaky reaksiýa boýunça geçip biler:



Soňky yzygider geçýän (6) we (7) reaksiýalara prosessleriň jemi hökmünde garamak bolar.

Meselem, bu reaksiýada alynýan gazyň deňagramlyk ýagdaýynyň hasaplamasy aşakda görkezilýär.

(6) reaksiýanyň deňagramlyk hemişeliginiň aňlatmasyny aşakdaky deňlemeden hasaplap bolýar:

$$\lg Kp = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} T - 0,0508 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,26 \quad (8)$$

(6) we (7) reaksiýalaryň geçiş yzygiderliginiň netijesinde alynýan gazyň deňagramlyk ýagdaýynyň temperatura baglylygy tablisa 11 görkezilýär.

Tablisa 11

Suw bugunda metanyň konwersiýasyndan soňky gazyň deňagramlyk ýagdaýy. ($\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2:1$)

T °K	Metanyň konwersiýasyň derejesi	Bug-gaz garyndynyň ahyrky ýagdaýy, göwrüm %				
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
773	0,35	7,89	1,52	36,18	17,62	26,79
873	0,65	8,11	7,03	53,38	8,15	23,33
973	0,92	5,67	13,37	62,76	1,61	16,59
1073	0,99	4,23	15,67	63,93	0,17	16,00

Metanyň konwersiýasynda ($\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$) metanyň suwa gatnaşygy stehiometriýa reaksiýasyna görä 1:1 bolanda gazlaryň deňagramlyk düzümi tablisa 12 görkezilen.

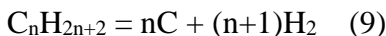
Tablisa 12

Metanyň konwersiýasynda stehiometriýa täsirleşmegine görä gazlaryň deňagramlyk düzümi ($\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$)

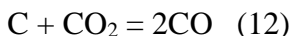
T, °K	K ₁	Garyndynyň düzümi (göw %)			
		CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
900	1,306	14,40	14,40	17,80	53,40
1000	26,56	5,08	5,08	22,46	67,37
1100	$3,133 \cdot 10^2$	1,71	1,71	24,14	72,43
1200	$2,473 \cdot 10^3$	0,637	0,637	24,68	74,04

Tablisadaky maglumatlara görä suwuň bugy stehiometriýa görnüşinde harçlananda metanyň doly konwersiýasy 1200 °K temperaturadan köp bolanda geçýär. Suw buguň harçlanmagy köpeleni bilen deňagramlylygy saga süýşürseň bolýar

Bu proses katalizatoryň üstünde geçirilýär. Suw bugy ýetmezçilik bolanda, goşmaça reaksiýalar geçip erkin uglerod emele gelýär:



Katalizatoryň üstünde emele gelen uglerod sogynda suwuň bugy bilen gazlaşdyrylýar:



Katalizator görnüşinde nikel ulanylanda metanyň termik dargamak prosessi belli bir tizlik bilen pes temperaturalarda geçip başlaýar (400 °C).

Metanyň konwersiýasynda erkin uglerodyň emele gelmegi üçin suw buguň iň pes mukdary konwersiýanyň temperaturasy bilen kesgitlenilýär. 1-nji reaksiýa laýyklykda basyşyň ýokarlanmagy metanyň konwersiýasyna geçimegine täsir edenok. Şonuň üçin birnäçe önümçilikde diňe desganyň garşylygyny geçmek üçin pes basyş ulanylýar. Metanyň konwersiýa prosesinde basyş ulanylanda temperaturany galdyrmaly bolýar. Tablisa 13 metanyň galyndy mukdary temperatura görä we 40 atm basyşa çenli baglylygy görkezilen.

Tablisa 13

Galandy metanyň basyşa we temperatura (°K) baglylygy

Prosessiň basyşy, atm.	Deňagramlylyk garyndydaky metany saklaýan prosesse gerekli temperatura				
	5,0 %	2,0%	1,0 %	0,5 %	0,2 %
1	2	3	4	5	6
1	-	700	-	-	800

1	2	3	4	5	6
10	800	870	910	950	~1000
20	870	950	1000	1030	~1100
40	940	1020	1080	1130	~1200

Metanyň gomologlary (etan, propan, butan we baş.) suwuň bugy bilen pes temperaturada metana görä reagirleşýär. Şonuň üçin tejribelikde metanyň konwersiýasyny geçirmek üçin suwuň bugynyň mukdary 2-2,5 esse köp almalý bolýar.

7. Metanyň konwersiýa prosessiň kinetikasy

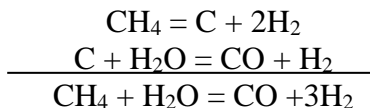
Metanyň konwersiýasy okislendirijiler bilen gomogen (katalizatorsyz) ýa-da geterogen (katalizatorly) prosess görnüşinde geçirseň bolýar. Katalizatorsyz konwersiýa uly temperaturada geçirilýär. Metanyň konwersiýa prosessiň ýagdaýlaryna bagly bolup geçiş ýoly we täsirleşmegiň tizligi bilen tapawutlanýarlar.

A.G.Leýbuş we T.Ý.Bergo metany suwuň bugy bilen konwersiýa geçende suwuň bugy metan bilen we onuň termik dargamaklyklary bilen täsirleşýärler diýip hasap edýärler:



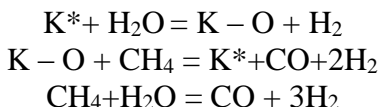
wodorodyň, ugar gazyň we kömür turşy gazyň emele gelmegi bilen.

Geterogen katalitik prosess ýagdaýda metanyň suwuň bugy bilen konwersiýasy aralykdaky bölümler bolup geçýärler



Prosess katalizatorsyz geçirlende metan bilen suw buguň arasndaky täsirleşme pes tizlikde geçýär. Şonuň üçin tejribelikde gomogen okislenmegi uly temperaturada (1300-1400 °C) geçirilýär.

Himiki täsirleşmegiň geçişi öz gezeginde katalizatoryň üstünde geçýän okisleşme dikeltme prosessiň görnüşini:



K^* - katalizatoryň aktiw merkezi.

8. Metanyň konwersiýasynyň katalizatory

Metany okislendirmek prosessi üçin dürli katalizator işlenip hödürlenendir. Şolaryň arasynda reaksiýany tizlendirmek üçin hasap edilýär nikel bilen kobalt katalizatorlary laýyk gelýän göterijilerde ýerleşdirilýärler. Metanyň konwersiýasynyň nikel katalizatorynyň hilini galdyrmak üçin esasy şertleri onuň göterijiniň berkligi we uly ösen üsti bolmaly. Göterijiniň hili görnüşinde esasy ulanylýan maddalar: allýuminiý okisleri, şamot. Nikel katalizatoryň goşmaçylary bolup MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ulanylýar.

Nikel katalizatorlar kükürt birleşmeleriniň hereketine örän duýgur. Olar reagirleşip NiS birleşme emele getirýär. Esasy ulanylýan katalizator ГИАП-3. Onuň düzümi: göteriji (Al_2O_3)-94 %, nikel – 5% we goşmaçylar (Al_2O_3 , Cr_2O_3) – 1,0 %. Mehaniki berkligini we termik durnuklygyny galdyrmak üçin ony uly temperaturada (1300-1400 °C) gowy edip ýakýarlar.

Ýöne bu prosess tersine geçirseň bolýar. Dikeldilen katalizator öňki ýaly işläp başlaýar.

Şu prosessi geçirmek üçin her hili katalizatorlar ulanyp gördiler. İn gowy katalizator bolup metanyň konwersiýa reaksiýasynda nikel, kobalt katalizatorlar ulanylýarlar. Nikel, kobalt göterijiň üstüne çalynýar. Galan elementler Fe, Gr, Mo, W katalizator hereketlerini görkezýarlar, ýöne olaryň aktiwlikleri pes.

Nikel katalizatoryň hiline täsir edýän wajyp sebäbiniň biri göterijini saýlap. Göterijiň üstünligi ýokary derejiligi bolmaly, berkligi uly bolmaly. Göteriji ýerinde ulanylýan maddalar – alýüminiň oksidiň (glinozýan), şamot, kizelgur. Promotor görnüşinde nikel katalizatorda ulanýarlar MgO , Gr_2O_3 , Al_2O_3 . Daşary ýurtda ulanylýan katalizatoryň biriniň düzümi: Nikel – 20 %, alýüminiň oksidi – 77 %, sement – 3 %. “Maryazot” zawodynda ulanylýan rosiýan nikel katalizatoryň düzümi katalizatoryň ady ГИАП-3, Ni – 5 %, 1 % Cr_2O_3 – promotor, 94 % - göteriji (Al_2O_3). Katalizatoryň mehanik berkligini we termik durnuklylygyny ulaltmak üçin öňünden 1300-1400 °C temperaturada göterijini köýdürmek bilen geçirilýär.

Nikel katalizatorlar kükürt saklaýjy birleşmeler örän duýgur. Kükürtli wodorod ýa-da organik kükürtli birleşmeler nikel bilen reagirleşip, netijede NiS-kükürtli nikel emele gelýar. Şeýle katalizatoryň aktiwligi peselýär. Ýöne bu reaksiýa öwrülip bilýän reaksiýadyr. Şonuň üçin pes aktiwli katalizatoryň temperaturasyny ýokarlandyrylsa 700-800°C temperatura çenli nikel katalizatoryň zäherlenmegi bolmaz ýaly proses 800°C –den geçende başdaky gazyň düzüminde kükürdiň saklanmagy 2 – 3 mg/m³ köp bolmaly däl.

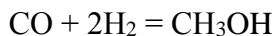
9. Uglarodyň ikili oksidinde metanyň konwersiýasy

Metanyň kömür turşy gaz bilen konwersiýasy (8) reaksiýa boýunça geçýär. Netijede alynýan gaz garyndylary

metanyň suwuň bugy bilen konwersiýasyna garanynda iki esse köp uglerod oksidini we 1,5 esse az wodorody saklaýar.

Konwertirlenen gaz spirtde gaýtadan işlenilende ýagny metanolda metanyň kömürturşy konwersiýasy bug konwersiýasyna garanynda praktiki köp ulanyp bolar.

Konwertirlenen gaz metanyň bug konwersiýasynda $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 3$ gatnaşykda bolýar. metanolyň sintezi üçin gazlarda bu reaksiýadan görnüşi ýaly $1 : 2$ gatnaşygy düzmeli.



Şeýle ýagdaýda, metanolönümçiliginde konwertirlenen gazy ulanyp bolar, ýagny bug bilen kömürturşy gazyň garylmasyny ýa-da metanyň bugly we kislorodly konwersiýasyny alyp bolýar.

10. Kislorod bilen metanyň konwersiýasy

Uglerod okisiniň we wodorodyň emele gelmegi bilen kislorodyň kömegi bilen (3) reaksiýa boýança metanyň doly däl oksitlenmesi bolýar. Metanyň kislorodly konwersiýa prosessiniň esasy tapawudy onuň ekzotermikligi bolup durýar.

Metanyň kislorod bilen doly oksitlenmedik reaksiýasynyň deňagramlyk hemişeliginin bahasy $400\text{ }^\circ\text{K}$ temperaturada $4,3 \cdot 10^{13}$ -den $1400\text{ }^\circ\text{K}$ temperaturada $1,5 \cdot 10^{11}$ çenli üýtgeýär. Bu ýagdaýda (3) praktiki ters reaksiýa diýip hasap edip bolar. Munuň bilen baglylykda metan – kislorod garyndydaky kislorodyň konsentrasiýasynyň stehiometriki ýokarlanmasy H^2 we CO çykymynyň köpelmegine päsgel berýär.

Basyşyň ösmeginde (3) reaksiýanyň deňagramlygy çepesüýşýär. Metanyň kislorodly konwersiýa prosessiniň deňagramlylygyna basyşyň ters täsir etmezligi üçin ýokary temperatura şertlerinde geçirilýär.

Konwersiýa düşýän gysylan tebigy gazyň energiýasyny ulanmak maksady bilen kä halatlarda metanyň katalitiki konwersiýasy 30-35 atm basyşynda geçýär. Metanyň kislorod bilen katalitiki konwersiýa prosessinde temperatura režimini saýlamakda katalizatoryň termiki we mehaniki durnuklylygyny şertlendirilýär.

Soňky wagtlarda 1300-1500 °C temperaturada gomogen sredada ýokary temperaturaly metanyň kislorod bilen konwersiýa prosessi senagatda ulanylmagy gazanyldy. Bu prosess ýokary tizlik bilen görkezilen temperatura oblastynda geçýär, katalizatory ulanmaklyk talap edilmeyär, muňa baglylykda başdaky gazlary kükürtli birleşmelerden arassalamaly. Metanyň kislorod bilen ýokary temperaturadaky konwersiýasy atmosfera basyşynda we ondan hem ýokary temperaturada geçirmek bolar. Bu ýokary temperaturaly prosesse başgaça metanyň partlama konwersiýasy diýip atlandyrylýar. Bu prosess içinden ot alýan dwigatelde amala aşyrylýar, metanyň kislorod bilen konwersiýa reaksiýasynyň ýylylygy elektroenergiýany öndürmek üçin ýa-da mehaniki işe öwürmek üçin ulanylýar, gazlary çykarmakda (esasan hem uglerod okisini we wodorody) tehniki zerurlyk üçin ulanylýar.

11. Okislendiriji garyndy bilen metanyň konwersiýasy

Soňky ýyllarda uglewodorod gazlaryndan ýagny kislorodyň suwuň bugy bilen ýa-da kislorodyň suwuň bugy we uglerodyň ikili okisi bilen okislendiriji garyndyny ulanyp wodorody we okis uglerody almak üçin senagat desagalary özleşdirildi. A.G.Leybuşyň maglumatlary boýunça bu prosessiň deňagramlyk ýagdaýyny (1) we (10) reaksiýalar boýunça kesgitläp bolýar. Hasaplamanyň netijeleri ýagny metanyň dürli okislendiriji garyndylarda okislenmesinde deňagramlyk ýagdaýy 1100-1300 °K temperatura we 1 atm basyşda aşakdaky tablisada 14 görkezilen.

Tablisa 14

Metanyň okslendiriji garyndylar bilen konwersiýasynda
alynan gazlaryň deňagramlyk düzümi

Temperatura	Gazlaryň düzümi, göwrüm %					
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
Başdaky garyndy CH ₄ : H ₂ O : O ₂ = 1 : 1 : 0,6						
1100	7,29	17,69	52,20	0,03	22,76	-
1200	6,18	19,01	51,52	0,004	24,05	-
Başdaky garyndy CH ₄ : H ₂ O : O ₂ : N ₂ = 1 : 1 : 0,6 : 0,9						
1100	5,94	14,74	42,62	0,03	18,58	18,58
1200	5,01	15,40	41,75	0,003	19,48	18,37
Başdaky garyndy CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ : O ₂ = 1 : 0,7 : 0,3 : 0,6						
1100	9,49	22,98	46,90	0,04	20,56	-
1200	8,13	24,36	45,62	0,004	21,87	-
Başdaky garyndy CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ = 1 : 1,3 : 0,7						
1100	6,64	27,33	52,46	0,10	13,49	-
1200	5,56	28,44	51,53	0,011	14,45	-
1300	4,77	29,22	50,77	0,002	15,25	-

12. Uglerod okisiniň konwersiýasy, ulanylyan katalizatorlary we prosessiň kinetikasy

Metanyň konwersiýasynyň netijesinde gaz garyndasyny alýarys, onuň düzüminde esasy wodorod bilen uglerod okisi bar. Metanyň konwersiýasyny howa bilen geçirenimizde ýokary gazlardan başgada azot bar. Gaz garyndasynyň düzüminde 10-12 % (göwrümde) uglerod okisini saklaýar. Şol gazdan goşmaça wodorod alyp bolar, kataliki reagirleşmäni suwuň bugy bilen geçirýäris



Bu reaksiýanyň deňagramlylyk ýagdaýy temperatura we reagirleşýän maddalaryň konsentasiýasy bilen kesgitlenýär.

Reaksiýa ýylylygyň çykmagy bilen geçýär, şonda temperaturany peseldenimizde uglerod okisiniň kowersiýa derejesi ulalýar.

Deňagramlylyk hemişeligi aşakdaky deňleme bilen tapylýar:

$$K_p = \frac{C_{co_2} \cdot C_{H_2}}{C_{co} \cdot C_{H_2} O}; \quad (2)$$

Şoňa görä hasaplanan deňagramlylygyň hemişeligi

Tablisa 15

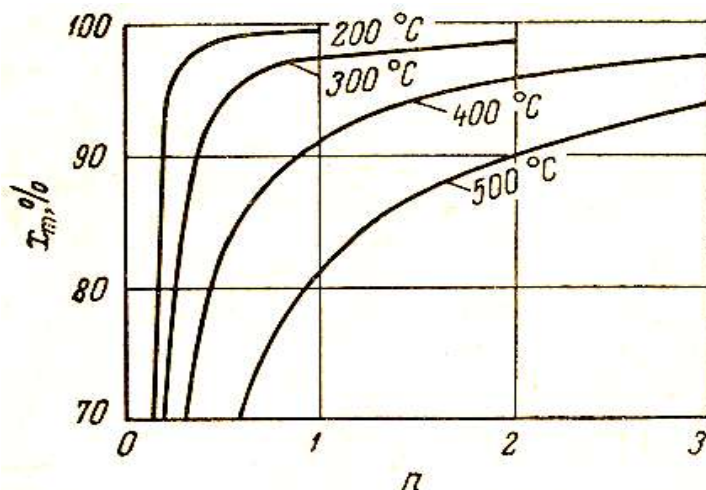
t°C	140	180	220	280	320	360
Kp	1054	375,2	158,6	55,60	31,25	18,96
t°C	400	450	500	550	600	
Kp	12,27	7,67	5,11	3,60	2,64	

Ýokarky maglumatlara görä temperatura peseleni bilen, K_p ulalýar reaksiýa saga süýşýär, wodorod bilen uglerod okisi köpeliýar.

Deňagramlylyk hemişeligi tapanymyzdan soň konwersiýa derejesini, şonuň bilen çykan gazda uglerod okisiniň saklanmagyny aňsat hasaplamak bolýar.

Reaksiýany pes temperaturada geçirmek üçin katalizator ulanmaly. Şonuň üçin şu reaksiýany geçirmek üçin hromly demir diýlýän katalizator ulanylýar .

Uglerod okisiniň konwersiýa derejesini reaksiýanyň garyndysynda suwuň buguny köpeltseň ulaldyp bolýar. Uglerod okisiniň deňagramlylyk konwersiýa derejesi bug: gaz göwürümleriniň gatnaşygyna bagly. Oňa baglylygy III-7-nji suratda görkezilýär .



III-7-nji surat. Uglerod okisiniň deňagramlylyk konwersiýa derejesi bug: gaz göwrümleriniň gatnaşygyna baglylygy.

Uglerod okisiniň deňagramlylyk konwersiýa derejesiniň zerurlygy bug-gaz gatnaşygyna we temperaturasyna bagly.

Önümçilik şertlerinde aralyk temperaturaly CO konwersiýa prosesinde bug: gaz n göwrüm gatnaşygy 1,2-1,5 araçäkde saklanýar, gazyň düzümindäki uglerod okisiniň düzümine baglylykda, onuň stehiometriýa mukdary bilen deňeşdirilende suw bugunyň artykmaçlygy 3-5 essä laýyk gelýär.

Reaksiýa geçende göwrümi üýtgänok, molekulýar sany başdaky reagirleşýän maddalaryňka deňdir, reagirleşme boýunça alnan önümin mol sanyna bagly. Şonuň üçin uly basyşy ulanmagy geregi ýok, basyş reaksiýanyň deňagramlylygyna täsir edenok. Ýöne bir az basyş galdyranyňda, (17-28 atm) reaksiýa çalt geçýär, ulanylýan enjamlaryň göwrümi kiçelýär, şonuň bilen konstruksiýa

material az gerek bolýar, onuň üçin gysylan tebigy gazyň kuwwaty ulanylýar.

Uglerod okisiniň konwersiýasyny iki başkançakly geçirýarlar:

Birinji basgançakda prosessi uly temperaturada geçýär (480-540 °C) şonda uglerod okisiniň reagirleşmegi uly tizlik bilen geçýär;

Ikinji basgançakda proses pes temperaturada (400-450 °C) geçýär, ýöne bu ýerde uglerod okisiniň konwersiýa derejesi ulalýar.

Prosess şeýdip geçirilende umumy konwersiýa derejesi köpeliýär. Birinji basgançakdan soň gazyň düzüminde 5-6 % CO, ikinji basgançakdan soň gazyň düzüminde 2,5-3,5 % (göwrümde). Ol göwrümde saklanýan uglerod okisi şol ulanylýan temperaturada (400-450 °C) örän köp.

Şu wagt bolsa ulanylýan pes temperaturadaky katalizator (250-300 °C), gazyň düzüminde 0,3-0,5 % (göwrüm) uglerod okisini saklaýar, soňky arasalamaklyk aňsat düşýar.

Uglerod okisiniň konwersiýasynyň katalizatory. Uglerod oksini suwuň bugy bilen konwersiýasy gazly gomogen reaksiýa uly bolmadyk temperaturada (1000 °C çenli) örän haýal geçýär. Şonuň üçin bu reaksiý uly tizlikde geçirmek üçin katalizator ulanylýarlar.

Katalizatorlaryň esasy bolup demiriň okisilerini ulanylýarlar. Onuň düzümine ondan başgada beýleki okisiler girýärler: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , K_2O , we başgalar.

Uly temperaturada demir – magniýli katalizatory işleýar 500-600 °C temperaturada. Onda ulanylýan bug – gaz gatnaşygy $n = 2-3$, konwertirlenen gazyň düzüminde 3-4 % reaksiýa girmedik ugleod okisi bar. Soň bolsa orta temperaturaly katalizator ulanylyp başlandy. Olarda ulanýan temperatura 400-450 °C, bug: gazyň gatnaşygy $n=1-1,5$, onda

konwertirlenen gazda 1,5-2,0 % (göwrüm) gatnaşykda uglerod okisi galýar.

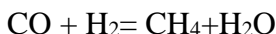
Uglerod okisiniň katalitik konwersiýasy geçende kükürdiň organiki birleşmeleri, başdaky gazyň içine girýärler kükürtli wodoroda öwürülýär, ol bolsa katalizatory zäherläp bilýär. Kükürtli wodorod bilen zäherlenen katalizator aňsat aktiwligini dikeldilýär. Onuň üçin başdaky bug–gazyň gatnaşygyny köpeltmeli.

Konwersiýa, atmosfera basyşda geçirilende göwrüm tizligi enjamyň içinde $270-600 \text{ sag}^{-1}$ deňdir, uly basyşda işleýän konwersiýanyň göwrüm tizligi $1300-1800 \text{ sag}^{-1}$.

Ikinji derejeli (esasy däl) geçýän reaksiýa görä, erkin uglerod hem-de gazdaky tozonyň bölekleri , duz, ýag ýüze çykýar. Bu bolsa katalizatoryň üstüne oturmagy mümkin, ol hem katalizatoryň aktiwligini peseldýär. Ulanylýan katalizatorlar azyndan 2-3 ýyl işlemeli.

Şonuň üçin reaksiýa girýän başdaky gazda zyýanly himiki maddalar az bolmaly. Katalizator köp wagt işläp ýaly başdaky gazda kükürtli wodorod (H_2S) 10 mg/m^3 köp bolmaly däl, tozan 2 mg/m^3 - dan köp bolmaly däl.

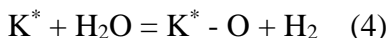
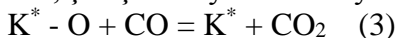
Şol düzüminde başdaky gazy aljak bolsaň, gazy uglerod okisiden katalitik reagirlaşmesini geçirmeli, bu prosesse metanlaşma diýlýär.



Pes temperaturaly katalizatory ulanylanda, $200-250^\circ\text{C}$ işleýän katalizatorlar (sinkhrommisli) şonda konwertirlenen gazda 0,5 % göwrümde uglerod okisi galýar, reaksiýany tizlendirýär.

Uglerod okisiniň konwersiýa prosessiň kinetikasy. Binäçe alymlar şolaryň arasynda M.I.Týomkin we N.W.Kulkowa 6-njy reaksiýanyň kinetikasyny barlag işleri geçirip demir okisiniň katalizatory ulanyp uly temperaturada

(400 °C temperaturadan uly) aşakdaky netijä geldiler. Ol alymlar kinetiki deňlemäniň netijesinde prosessiň ýoluny esaslandyrylar-katalizatoryň monomolekulýar gatlagynyň (galyňlygy bir molekuladan bolan) üstünde gezekme-gezek okislenme–dikeltme, şu aşakdaky shema boýunça geçýär:



K^* - katalizatoryň üstündäki aktiw merkezi.

(3) reaksiýa görä aşakda kinetiki deňlemesi görkezilýär.

$$W = K_i P_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^\beta - K_2 P_{CO_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^{1-\beta} \quad (5)$$

bu ýerde :

P_{CO} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO_2} – uglerod okisiniň, suwuň bugunyň, wodorodyň we kömür turşy gazyň parsial basyşy.

W – reaksiýanyň tizligi.

K_i , K_2 – göni we tersine gaýdýan reaksiýalaryň tizlikleriň hemişeligi.

$\beta=0,5$ hemişelik

5-nji deňligiň analizi we alymlaryň tejribe maglumatlary görkezýärler, barlag geçirilen temperaturanyň (400-500 °C) aralygynda wodorod konwersiýanyň reagirleşmegi togtayar; komür turşy gazyň reaksiýasynyň tizligi hereket edenok; şonuň bilen reaksiýanyň tizligi uglerod okisiniň konsentrasiýasyna bagly.

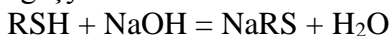
13. Tebigy gazy kükürt saklaýjy birleşmelerden arassalamak

Ammiak önümçiliginde ulanylýan tebigy gazda dürli mukdarda kükürt birleşmeleri bolmagy mümkin, ol tebigy gazyň ýatagyna bagly, şol ýerde onuň arassalanmagyna bagly. Kükürt birleşmeler ýok bolsa ony tebigy gaza ýörite goşulýar, odorizasiýa diýilýan prosessi geçirilýär – ony etmek turba geçirilijide ýitgisiz bolmagy, işine görä turbanyň ýarlan ýerini çalt tapmak üçin edilýär. Ýöne ammiak önümçiliginde ulanjak bolsak, ony kükürt saklaýjy birleşmelerden arassalamaly bolýar. Goşulýan kükürt birleşmeleri esasy C_2H_5SH – merkaptan, $(C_2H_5)_2S$ dietilsulfid – odorant diýip atlandyrylýarlar. Olary önümçilikde ulanmak üçin gowy edip inçe arassalamaly bolýar. Tebigy gazda gaýtadan işlenmäge iberende kükürt saklaýjy birleşmeleriň mukdary 1mg köp bolmaly däl. Göz önüne almaly zat tebigy gazda kükürt birleşmeleri organiki görnüşinde we organiki däl (H_2S) görnüşinde bolup bilýär. Organiki görnüşindäki kükürt saklaýjy birleşmeleri arassalamak kyn, organiki däl görnüşindäkiden. Onuň üçin organiki görnüşindäki kükürt birleşmeler ilki organiki däl görnüşine geçirmeli ondan soň organiki däl (H_2S) kükürt birleşmeleri siňdirmek bilen inçe görnüşine çenli arassalanan bolmaly.

Önde aýdylyp geçilşi ýaly bu ýerde hemme bar usullary ulansaň bolýar. Olary aýratyn organiki birleşmeleri arassalamak üçin ýa-da inçe arassalamak üçin organiki däl görnüşine geçirip arassalasaň bolýar.

Aşgar erginler bilen arassalamak usuly. Tebigy gazy kükürt saklaýjy birleşmelerden arassalamak üçin hemişeki temperaturada – sowuk (aktiwirlenen kömüriň kömegi bilen we suwuk siňdirijiler bilen siňdirmek) hem-de gazlary gyzdýryp (katalitik soň bolsa emele gelen kükürtli wodorody siňdirmek bilen) arassalasaň bolýar.

Siňdirmek (absorbsiýa) usuly bolan öňde baryjy boljak tebigy gazdaky merkaptanlary aşgar ergin bilen esaslanan, şu reaksiýa boýunça geçýär:



R – uglewodorod galyndysy

Pes merkaptanlar erginde gowy siňdirýär, ýöne merkaptanlaryň molekulýar agramy galmagy bilen olaryň siňdirilmegi peselýär. Bu usulda merkaptanyň siňdirilmegi bilen kömür turşy gazyň bilelikde siňdirilmegi geçýär. Onuň üçin tebigy gazy aşgar bilen arassalanmagy geçirmek tygşytly bolup, haçanda CO₂-yň gazdaky mukdary 0,1-0,3 % bolanda. Ondan köp bolanda iki basgançak arassalanmagy ulanylýar:

1-nji basgançak – monoetanolamin arassalanmagy ulanylýar,

2-nji basgançak – merkaptandan aşgar bilen arassalanmagy ulanylýar

Absorbsiýa usuly – gazy gyzdyrman arassalanmak usuly. Organiki görnüşindäki kükürt birleşmeleri gyzdyrman arassalanmagy esaslanan galandylary aktiwirlenen kömür bilen siňdirilmegi geçirilýär. Aktiwirlenen kömüriň üstünden sowuk gaz geçirilende organiki görnüşdäki birleşmeleriň iki taraply siňdirme prosessi geçýär. Olaryň desorbsiýa prosessi we aktiwirlenen kömüriň regenerasiýasy suwuň buguň üýtgemegi bilen 120-150 °C temperaturada geçýär.

Absorbsiýa arassalanmagy geçirmek üçin AP-3 we CKT we başga aktiwirlenen kömür ulanylýar. Aktiwirlenen kömür bilen gazyň absorbsiýa prosessi geçýär, sikl görnüşinde, aram-arap geçýän prosess. Ol şu görkezilen fazalardan ybarat:

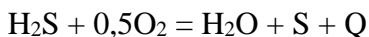
1) Absorbsiýadan (gazy absorbsiýaprosessi bilen geçirmekden);

2) Desorbsiýadan ýa-da kömri regenerirlemekden (kömüriň üstünden suw buguny üflemeýden);

3) Guratmakdan (kömürdäki galan suwuň buguny aýyrmakdan);

4) Kömüri sowatmakdan.

Aktiwirlenen kömüriň üstünde okislendirilmegi – kükürtli wodorotdan aktiwirlenen kömüriň kömegi bilen gury arassalanýar. Bu arassalanmak prosessi aktiwirlenen kömüriň üstünde kükürtli wodorody erkin kükürde çenli okislenmeklige esaslandyrylan:

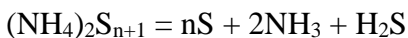


Arassalanma gelyän gazyň düzüminde NH_3 bolmaly (onuň mukdary 0,1-0,2 g, NH_3), ol reaksiýanyň tizligini çaltlaşdyrmaly, kislorod-onuň mukdary 0,1 % çenli. Emele gelen erkin kükürt aktiwirlenen kömüriň öýjüklerinde galýar. Öýjükleriň dolmagy bilen prosessiň tizligi peselýär, dolany bilen gutarýar.

Kömüriň siňdirmek ukybyny galdyrmak üçin, kömürdäki erkin kükürdi kükürtli ammoniýanyň ergini $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ýuwup aýyrýarlar.



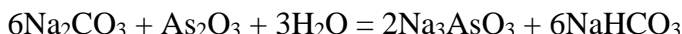
Emele gelen köp kükürtli ammoniý gyzdyrlanda dargaýar kükürtli wodorodyň, ammiagyň we erkin kükürdiň emele gelmegi bilen:



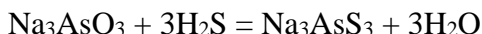
Aktiwirlenen kömür görnüşinde K, AP, AГ markaly kömür ulanylýar, olaryň kükürt siňdirijiligi 8-12 % çenli kömüriň ölçegi 1-2 mm, tizligi 0,1 m/sek, ýa-da göwrüm tizligi 200-250 sag⁻¹.

Myşýak – sodaly siňdirme usuly. Bu usul kükürtli wodorody kislorod bilen okislendirilmekde erkin kükürdiň emele gelmegi bilen esaslanan. Katalizatorsyz hemişeki temperaturada bu täsirleşme geçenok, onuň üçin ony düzüminde myşýak bar suwuklykda geçirýärler, myşýak kislorod geçiriji hökmünde ulanylýar. Myşýak – sodaly aşgar ergini bilen siňdirilen kükürtli wodorod myşýaktiobirleşmesi emele gelýär, onuň düzüminde kislorod kükürt bilen çalyşýar. Soň ergini howa bilen okislendirlende (regenerasiýa prosessi) erkin kükürdiň emele gelmegi bilen reaksiýa tersine geçýär.

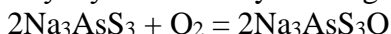
Kalsinirlenen sodanyň ergininde myşýagyň angidridi eredilen myşýak sodaly ergin siňdirijisi taýýarlanylýar:



Emele gelen natriý arsenaty skrubber apparatda düzüminde kükürtli wodorodyň bolmagy bilen gaýtadan işlenilýär:

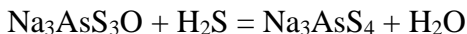


Şonuň bilen natriýanyň tioarseniti emele gelýär. Emele gelen ergini howa bilen üflenende natriýanyň tioarsenaty okislendirilýär natriýanyň tioarsenaty emele gelýär:

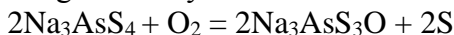


Natriýanyň oksitioarsenaty emele gelmegi bilen täze ergininiň taýýarlanmagy gutarýar. Netijede kükürtli wodorodyň siňdirijisi, işçi ergini alynygy bolýar.

Gazdan kükürtli wodorod siňdirilende natriýanyň oksitioarsenatdaky kislorod kükürt bilen çalyşyrlanda natriýanyň tioarsenaty emele gelýär:



Kükürtli wodorod bilen doýgun ergin howanyň üflenmegi bilen regenerirlenýär:



Netijede täzeden ýene-de natriýanyň oksitioarsenaty we erkin kükürt emele gelýär. Regenerirlenen ergin täzeden siňdirme prosessine iýberilýär.

Gazy arassalamak üçin ulanylýan myşýak sodaly erginiň düzümi (g/l):

$$\text{As}_2\text{O}_3 = 5 - 10$$

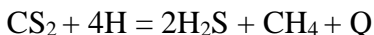
$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 200 - 250$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 7 - 20$$

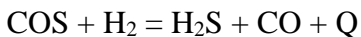
$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 20 - 40$$

Katalitik usuly – gazy gyzdyryp arassalanmagy. Separatorda tebigy gazy onuň arasyndaky bar bolan suwuklykdan we gaty maddalardan arassalanýar. Ondan soň arassalanan tebigy gazy gyzdyrma iberýär trubkaly peçini (1-nji Reforming) konweksiýa bölümine ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ gyzgyn tüssäh ýyllygyny ulanyp tebigi gazy $370\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ çenli gyžýar). *Konwersiýa diýmek* – gazyň ýa-da suwuklygyň göwrüminiň hereketine we garylmagyna görä ýylylygy geçirişi. Şol temperaturaly tebigy gazy katalizatoryň gatlagynyň (Co – Mo – kat – ulanylýar) üstünden geçýär. Bu ýerde organiki görnüşdäki kükürt saklaýji birleşmeler organiki däl kükürt saklaýji birleşmelere geçýar, kükürtli wodoroda geçýar. Katalitik reaksiýa – katalizatoryň täsiri astynda geçýän reaksiýa. Katalitik täsir – katalizatoryň reaksiýa täsir ediş güýji. Katalitik zäherler– katalizatoryň aktiwligini kem – käsleýin ýa-da doly peseldýän agressiw maddalar.

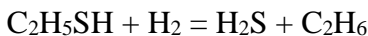
Himiýa reaksiýalary:



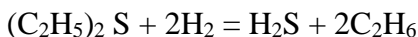
Kükürtli kükürtli metan
uglerod wodorod



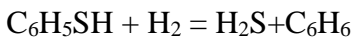
Kükürtli ugar
uglerod gaz



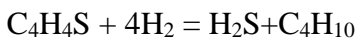
etil - etan
merkeptan



dietilsulfid etan



agyzetil- benzol
merkeptan



tiofen butan

Tehnologik şertleri:

1. Kat-r – Co Mo

2. T-ra – 370-380 °C

3. P = 2,0-3,0 MPa

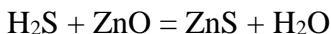
4. W = 900-1000 sag⁻¹

5. Gidrirlemek üçin azot – wodorod garyndysyny ulanýarlar onyň düzüminde 2 %-den 10 % çenli H₂ bolmaly.

Bu reaksiýalar wodorodyň üsti bilen geçýär, şonuň üçin reaksiýalara gidrirlemek diýilýar, arassalamak prosessiniň ady gidroarassalamak. Gidrirlemek üçin azot – wodorod

garyndysyny ulanýarlar onuň düzüminde 2 %-den 10 %-de çenli H_2 bolmaly. Şeýdip arassalamagyň I basgançagy geçýär.

II basgançakda kükürtli wodorod (H_2S) sinkiň oksidi (ZnO) bilen siňdirlýar.



Tehnologik şertleri:

1. ZnO -siňdiriji;
2. $T = 380-400\text{ }^{\circ}C$;
3. $P = 2,0-3,0\text{ MPa}$, $\approx 4,0\text{ MPa}$ çenli bolyp bolýar;
4. $W = 1000\text{ sag}^{-1}$.

Şeýdip arassalanan soň tebigi gazda kükürt saklaýjy birleşmeleriň möçberi $1\text{ sm}^3/\text{m}^3$ ýetýar, şol düzümlü gaz täzedan ýene-de Reformere (trubaly peçe) barýar.

Siňdiriji usullary -adsorbsion ýa-da hemosorbsion, sink okisid siňdirijiniň esasynda arassalamak.

Katalizator hökmünde, sink okisidiniň esasynda taýýarlanan, ГИАП-10 we ГИАП-10-2 ulanylýar.

Onuň siňdirijilik häsiýetleri: dykzlygy (kg/NH_3) – 1400 – 1500; umumy öýjiligi, % - 45 – 50; sink okisidiniň mukdary, % - 90 – dan pes bolmaly däl.

Prosessiň esasy şertleri:

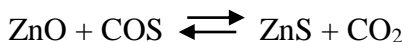
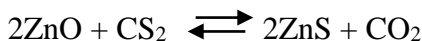
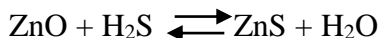
$T = 350-400\text{ }^{\circ}C$;

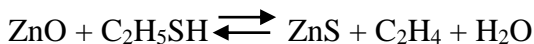
$P = 100\text{ atm}$ çenli;

$W = 1000\text{ sag}^{-1}$.

Bu katalizator aňsat regenerirlenýär.

Gazy arassalananda geçýän reaksiýalar:



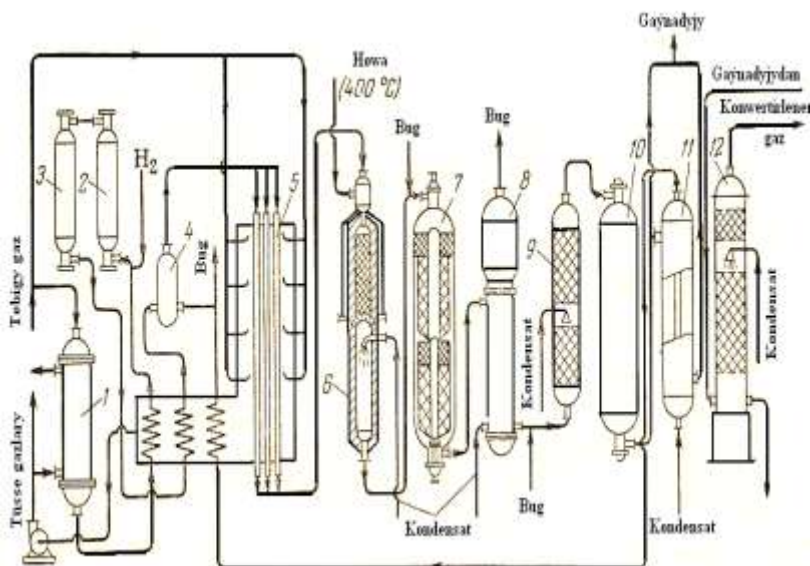


Şeýlelikde bu reaksiýalara görä sinkiň okisidi sinkiň sulfidine geçýär.

14. 20-30 atm. basyşda metanyň suwuň bugy bilen iki basgançakly katalitiki konwersiýasy

Bu prosessiň tehnologiýa shemasy III-8-nji suratda görkezilen.

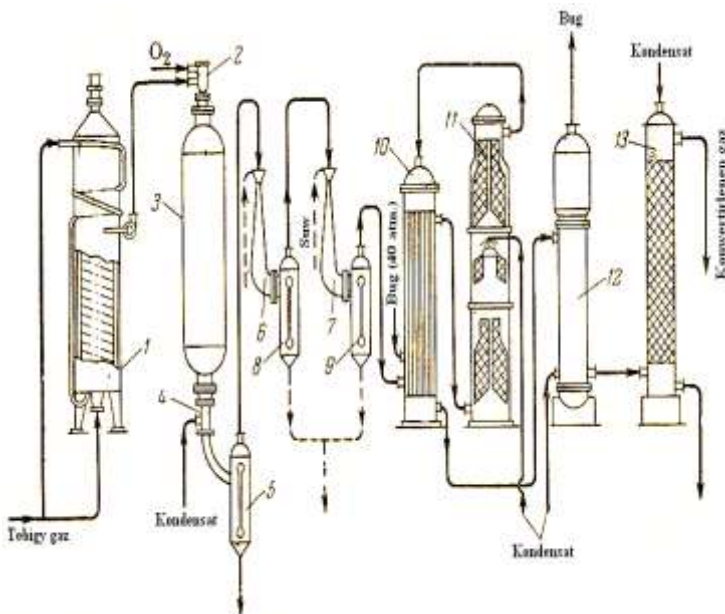
1 ýylylyk çalşyryjyda öňünden 350 °C temperatura çenli gyzdyrylan tebigy gaz 2 apparata kükürtli birleşmelerden arassalamaklyga barýar, ol ýerde koboltmolibden katalizatoryna kükürtli organiki birleşmeler kükürt wodoroda çenli gidirirlenýär. Ondan soň gaz 3 adsorberbere ugradylýar. Adsorber sinkiň okisiniň esasyndaky siňdiriji bilen doldurylandyr. Bu ýerde 380 °C temperaturada gaz kükürtli birleşmeleriniň garyndylaryndan praktiki doly arssalanylýar.



III-8-nji surat. 20 atm basyşda metanyň we uglerod okisiniň suwuň bugy bilen iki basgançakly katalitiki konwersiýasy

1-ýylylyk çalyşyjy; 2-gidrirleme apparaty; adsorbsiýa; 4-gazlary we buglary garyşdyryjy; 5-turbaly peç; 6-metan konwertory(I basgançak); 7-uglerod okisiniň konwertory (I basgançak); 8-kotel-utilizator; 9-bugardyjy; 10-ulerod okisiniň konwertory (II basgançak); 11-suwy gyzdryjyly ýylylykçalyşyjy; 12-skrubber sowadyjy.

Arassalanan gaz, 1 m^3 1-2 mg az kükürt saklamaly, soňra goşmaça gyzdirmek üçin 4 apparatda gyzdrylan suwuň bugy bilen garyşýar. Bug: gaz=4:1 göwrüm gatnaşygyndaky bug-gaz garyndy 400°C temperaturada 5 turbaly peje metanyň konwersiýasynyň birinji basgançagyna düşýär, ol ýerde reaksiýon turbalar boýunça deň ölçegde paýlanýar, ol turbalar ýörite gyzgyna çydamly polatdan taýýarlanylýar. Pejiň turbalarynda nikel katalizatorynda tebigy gazyň suwuň bugy bilen uglewodorodlaryň konwersiýasy bolup geçýär, ýagny metnyň düzümi 7-8 % galýança.



III-9-njy surat. Ýokary temperaturaly kislorodly 30 atm basyşda metanyň konwersiýasynyň shemasy.

1-tebigy gazy gyzdıryjy; 2-gorelka; 3-metan konwertory; 4, 6, 7-Wenturanyň soturatory; 5, 8, 9-seporatorlar; 10-ýylylykçalyşyjy; 11-uglerod oksidiniň konwertory; 12-kotel–utilizator; 13-skrybber–sowadyjy.

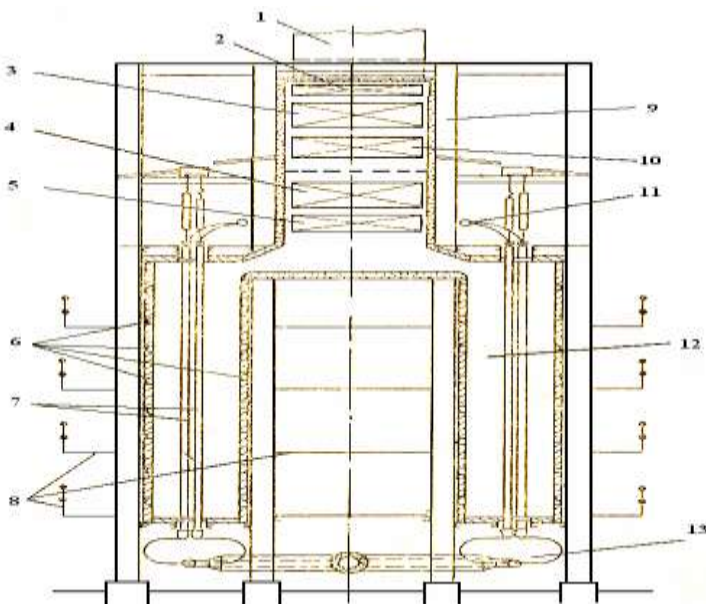
Ýylylyk suw bugynyň okislenme reaksiýasynyň geçmegi üçin zerurdyr, ol turbanyň diwaryndan geçýär, ýagny gyzdıryjyda tebigy gazy ýakylanda emele gelýän tüsse gazlary bilen daşyndan gyzdırylýar. Tüsse gazlarynyň ýylylygy peçden çykanda 1000 °C temperaturada eýedir, ol tebigy gazy gyzdırmak üçin kotelutilizatorlarda suw buguny aşa gyzdırmak we howany gyzdırmak üçin ulanylýar, bu metanyň konwersiýasynyň ikinji basgançagy üçin zerurdyr.

Tehnologiki gaz 5 turbaly peçden soň şahta görnüşli metan konwertorynyň ikinji basgançagyna düşýär, gaz ahyrky 970 °C temperaturada CH_4 -yň 0,2 %-ni saklaýar. Konwertorda temperaturanyň ýokarlanmagy bilen soňky netijeler

konwertordan öň gaza goşulýan howadaky kislorod bilen konwersiýasy bolup geçýär. Berilýän howanyň mukdaryny hemişelik ýagdaýda saklamak üçin soňky gazyň gatnaşygyny $H_2:N_2=3:1$ saklamaly. 6 metan konwertoryndan bug-gaz garyndy çyglandyryja düşýär. Bu çyglandyryjy konwertor bilen ýerleşdirilen, bu ýerde kondensat bilen $430^{\circ}C$ çenli sowadylýar we goşmaça suw bugy bilen bug-gaz = 1,2 : 1 göwrüm gatnaşygyna çenli doýurylýar. Soňra bug-gaz garyndy okis uglerodyň konwertorynyň 7 birinji basgançagyna girýär, ol konwertor aralyk temperaturaly demirhrom katolizatory bilen doldurylýar. Bu ýerde gazda oksid uglerodyň düzümi 2-3 % çenli azalýar. 7 konwertordan soň gaz 8 kotel-utilizatorda sowadylýar, bu ýerde buguň basyşy 40 atm, soňra 9 bugardyja barýar, ol ýere gazyň temperaturasy peseltmek üçin köp bolmadyk mukdarda kondensat berilýär, soň uglerod okisiniň pes temperaturaly konwersiýasyna düşýär. 9 bugardyja bug-gaz garynda bug-gaz = 1,4 : 1 göwrüm gatnaşygyny almak üçin buguň mukdary berilýär, bu uglerod okisiniň pes temperaturaly konwersiýa prosesinde talap edilýär.

Uglerod okisiniň konwertorynyň 10 ikinji basgançagynda pes temperaturaly sinkhrom katalizatorynda CO soňky konwersiýasy bolup geçýär, tä gazda 0,3 % galýança. Konwertirlenen gazyň ýylylygy 11 ýylylykçalyşygyda suwy gyzdyrmak üçin, kotel-utilizatoryň imitlendirijisi bolup, monoetanolamin ergininiň regeneratorynyň gaýnadyjylarynda ulanylýar.

Soňra gaz 12 skrubberde sirkulirleýji kondensat bilen $40^{\circ}C$ çenli sowadylýar. Skrubber – sowadyjydan çykýan konwertirlenen gaz uglerodyň ikili okisinden we uglerod okisinden arassalamaklyga gönükdirilýär.



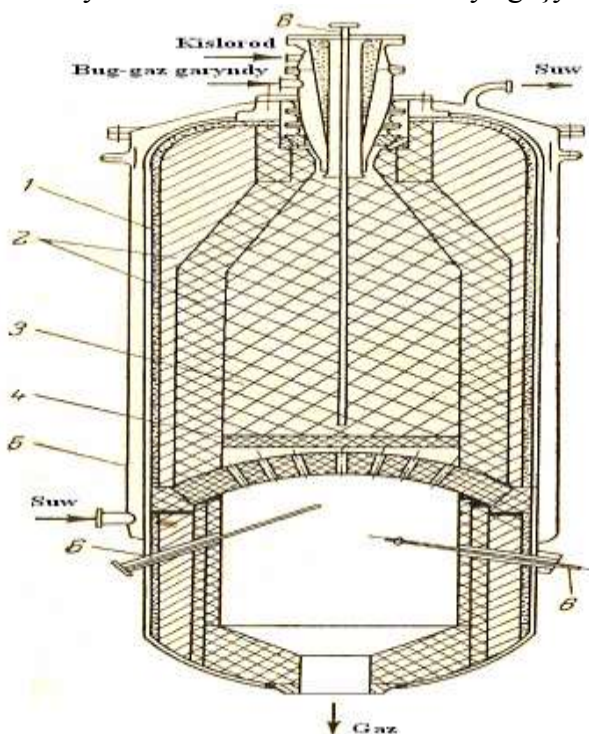
III-10-njy surat. Turba görnüşli metan konwertory:
 1-tüsse turbasy; 2-ekonomayzer; 3-bug koteli; 4-howany
 gyzdyryjy; 5-bug-gaz garyndyny gyzdyryjy; 6-gyzdyryjylar; 7-
 katalizatorly turbalar; 8-hyzmat ediş meýdança;
 9-konwektiw bölüm; 10-bugy gyzdyryjy; 11-gaz äkidiji
 kollektor; 12-padiant bökümi; 13-konwertirlenen gazyň çykýan
 kollektory.

15. Oksid uglerodyň we metanyň konwertorynyň görnüşleri

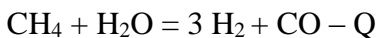
Turba görnüşli metan konwertory (III-10-njy surat).
 Metanyň konwertory tebigy gazyň metany katalitik
 konwersiýasy bilen kislorod – howaň garyndasyny we suwuk
 bugy bilen reaksiýa geçip konwertor gazy alnýan enjam. Bu
 apparat silindr görnüşli, dik ýokaryk galýan sütün. Uglerod
 polatdan we X18H9T legirlenen polatdan taýýarlanan.

Korpusyň içi şamot kerpiç bilen futirlenen ýyllygy geçirmeýän madda. Gaz ýokardan girýär, aşakdanam çykýar. Bu konwertor basyşy 20, atm-de işleýar.

Trubaly peç (I, II Reforming). Kükürtden arassalanan tebigy gaz ýol ugry gyzgyn bug bilen olaryň gatnaşygy bolmaly bug: tebigy gaz = 3 : 1. Garylan çig mal trubaly pejiň konweksiýa bölümini geçip 600 °C çenli gyzýar. Şol temperaturaly bug – tebigy gaz garyndysyny trubaly pejiň içindäki trubalara iberilýär. Ol ýerde Ni – katalizator ýerleşen. Bu katalizatoryň üstünde endotermiki reaksiýa geçýär:



III-11-nji surat. Şahtly görnüşli metanyň konwertory.
1- korpus; 2-futerowka; 3-katalizator; 4-kerpiç
gatlagy; 5-suw köýnegi; 6-termobuglar üçin jübüler.



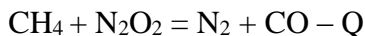
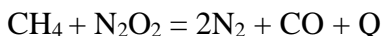
Trubaň içindeki tehnologik şertleri:

1. $P = 3,2 \text{ Mpa}$;
2. $T = 800-820 \text{ }^\circ\text{C}$;
3. $W = 4000-4500 \text{ sag}^{-1}$.

Ýangyç tebigy gaz ýakylýar trubalaryň arasynda, katalizator üçin gerekli ýyllyk akymy döredýar. Bu ýerde $1000-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatura. Bu temperatura pejiň içinde bugy, tebigy gazy, howany gyzdymak üçin ulanylýar. Şeýdip ulanylan gazyň tüssesi $120 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturasy bilen tüsse zyňyjy trubadan aýyrlýar.

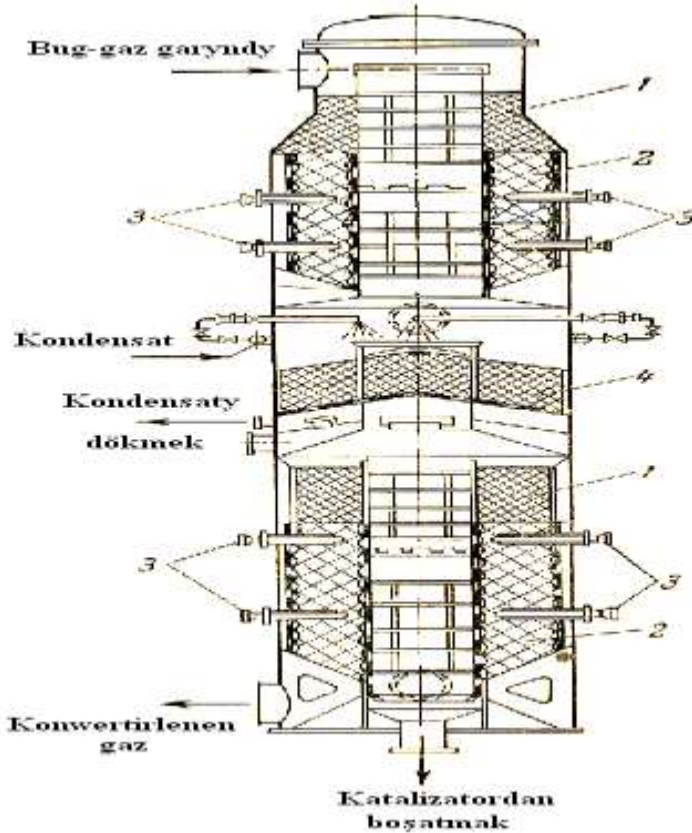
Şahtly görnüşdäki metan konwertory (III-11-nji surat).
Katalizator – himiki reaksiýanyň tizligini artdyran maddalar; himiki reaksiýa gatnaşýan maddalar bilen ençeme gezek özara täsir etmek arkaly, olaryň tizligini üýtgetmek we maddalar reaksiýanyň ahyrky önümleriniň düzümine girmeyär.

Katalitik aktiwlik – reaksiýa katalizatorlar sistemasy girizilende berlen reaksiýanyň tizliginiň üýtgeşiniň häsiýetdirleýan ululyk. Birinji basgançakdan trubaly peçden çykýan $817 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturaly konwertirlenen gaz iberilýar II basgançaka şahtly konwertora (reforminge). Tehnologik gaz II basgançaga konwertoryň aşagyndan barýar. Apparatyň içinde Ni – katalizator ýerleşýär, hem-de howa berilýar. Ikinji basgançakda (810) % reagirleşmedik tebigi gazyň bir bölegi howaň kislorody bilen okislendirilýar, bu reaksiýada köp ýylylyk çykyp temperatura $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ýetýar. Bu temperaturada tebigy gazyň ikinji bölümi suwuň bugy bilen reagirleşýär:



II basgançagyň tehnologik şertleri:

1. Kat-r – Ni;
2. $P = 3,2 \text{ Mpa}$;
3. $T = 990-1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
4. $W = 3400-3500 \text{ sag}^{-1}$.



III-12-nji surat. 1,7 atm basyşda işleýän oksis uglerodyň konwertory.

1-zatwor we çekmek üçin katalizator ($V=24\text{m}^3$); 2-işçi
katalizator($V=60,2 \text{ m}^3$); 3-termobuglar; 4-gül ýaprak şekilli nasadka
($V=12.3\text{m}^3$)

Şundan soň konwertirlenen gazyň düzüminde CH_4 saklanmagy
0,3 % çenli peselýar. Şahtly konwertordan (II basgançakdan,

Reformingden) çykan konwertirlenen gazyň (1000 °C) ýylylygy uly basyşly bug almaga üçin ulanylýar, şonyň üçin ony kotel – utilizatora (gazana) iberilýar. Konwertirlenen gaz bu ýerde ýylylygyny berip şondan 350 °C temperaturaly bolyp çykýar.

Okis uglerodyň konwertory. 1,7 atm basyşda işleýän okis uglerodyň konwertory III-12-nji suratda görkezilen.

Bug-kislorod-howa tebigi gazyň konwersiýasyndan soňky gaz garyndysyndaky CO konwersiýa apparatynyň tehniki häsiýetnamasy:

Içki diametri, m 4,00;

Katolizatoryň işçi göwrümi, m³ 60,2;

Öndürijiligi, m³/sag.

Konwertora düşýän gury gazyň.....27000 çenli

1-nji basgançakly konwertora girýän öl gazyň.....38300

2-nji basgançakly konwertordan çykýan öl gazyň.....40600

Gury gazyň göwrüm tizligi, sag⁻¹:
konwertora girýän....450 çenli

konwertordan çykýan 520 çenli

Konwertoryň agramy, kg güýç:

polat

uglerodly 41207

poslamaýan 132

gülyaparak nasadka 4000

demirhrom katolizatory.. 101000

16. Konwertirlenen gazy arassalamak

Konwertirlenen gazy uglerodyň okisinden we ikili okisinden absorbsiýa prosesiniň esasynda arassalamak. Uglerod okisi konwertirlenenden soň konwertirlenen gazlar ammiak we spirtleriň sintezinde ulanylýarlar. Sintez ammiak,

üçin ulanylýan azot – wodorod gazda rugsat edilýän dürli garyndylaryň saklanşy (göwrüm %) şu aşakdaky ybarat:

uglerodyň oksidi (CO) – 0,001-0,002;

kömür turşy gaz (CO₂) – 0,005;

kislorod (O₂) – 0,001-0,002;

metan (CH₄) – 0,2-0,5 %.

Konwertirlenen gazlary CO we CO₂-den arassalamak üçin fiziki we himiki usular ulanylýarlar. Kömür turşy gazdan fiziki usul bilen arassalamak onuň suwuklyklarda ýokary ereýjiligine ýa-da sowatmak arkaly uglerodyň ikili okisiniň kondensasiýasyna esaslanandyr. Uglerodyň okisini fiziki usul bilen çuňňur sowatmakda ýa-da suwuk azot bilen ýuwup aýyrmak bolýar. Köplenç azot zawodlarynda kömür turşy gazdan we uglerod okisinden absorbsiýa usuly bilen arassalaýarlar, inçe arassalamak üçin wodorod bilen metan alynýanyça katalitiki dikeldiş prosessi ulanylýar. Kömür turşy gazy arassalamak üçin hemme ulanylýan usular şol kömür turşy gazy arassa almak mümkinçiligini berýär bu bolsa kömür turşy gazy karbamid almak üçin ulanmak bolýar. Tablisa 16 kömür turşy gazdan we uglerod okisinden arassalamak üçin senagatdaky usullar görkezilýar.

Basyş astynda suw bilen ýüwup CO₂ – den arassalamak. Bu prosessiň esasy kömür turşy gazyň suwda gowy ereýjiligi başga gazlara görä aşakdaky tablisada 17 görkezilen.

Tablisada görüşimiz ýaly kömür turşy gazynyň (CO₂) we kükürtli wodorod gazynyň ereýjiligi başga gazlar bilen deňeşdirilýär. Mysal üçin: 0 °C we 760 mm. sim. st. wodorodyň ereýjiligine garanynda kömür turşygazyň suwda eredijiligi 81 esse köp, kükürt wodorodyň eredijiligi 218 esse köp.

Gazyň suwda eredijiligine basyş uly täsir edýär. Suwuň eredijiliginde, wodorodyň, azotyň, CO we kislorodyň mukdary onuň parsial basyşynyň ulalmagyna görä göni

proporsionallykda köpelyär, başgaça bu Genri kanunyna laýyklykda kesgitlenýär. Konwertirlenen gazy suw bilen arassalamakda gerekli basyşyň saýlanmagynyň täsir ulydyr. Basyşyň ulalmagy bilen, kömürturşy gazyň we kükürtli wodorodyň eredijiligi ulalýar, şoňa görä gazyň arassalanmagy gowlanýär, suwuň sarpedilmegi peslýär, oňa görä apparatyň göwrümi kiçelýär. Ýöne uly basyşlar ulanylanda, energiýaň sarpedilmegi köpelyär. Şonuň üçin önümçilikde kömür turşy gazy aýyrmakda 1,6-3,0 MPa çenli basyşlar ulanylýar.

Ý.D.Zelwinskiýň maglumatlaryna görä, CO₂ suwdaky eredijiligi aşakdaky deňleme bilen hasaplap bolýär:

$$S = 1,84p - 0,025p^2 (\text{ppm } 0^{\circ}\text{C})$$

$$S = 0,755p - 0,042p^2 (\text{ppm } 25^{\circ}\text{C})$$

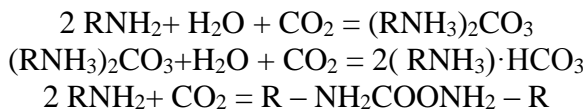
Konwertirlenen gazy arassalamak üçin ulanylýan senagat usullary

Kömür turşy gazdan arassalamak			Uglerod okisinden arassalamak		
Usul	Reaksiýa-nyň önümi	Arassalanýan gaz	Usul	Alnýan galyny-dylar	Arassalanýan gaz
1	2	3	4	5	6
Fizik usullar					
1. Basyş ulanyp suw bilen ýüwmak	Arassa CO ₂	1,6-2,8 MPa basyş-daky konwertirlenen gaz dürli saklaýan CO ₂	Suwuk azot bilen ýuwmak	N ₂ +CO	Basyşy 1,6-1,8 MPa bolan 5-6 % CO saklaýan azot-wodorod garyndasy
2. Pes temperaturada we uly basyşda organiki erediji bilen ýüwmak	CO ₂	Basyş P=20,0 -30,0 MPa bolan konwertirlenen gaz			

Himiki usullar					
1	2	3	4	5	6
3. Aminspirt -li erginler bilen siňdirmek.	CO ₂	CO ₂ -ni pes saklaýa n konwer tirlenen gaz (basyş hökma n däl)	Misamm iakly karbonat erginleri bilen absorb- siýa geçir- mek	Dürli gazlary garyn- dalary bilen CO	5-6 % CO saklaýanba syşy 32,0 ýa-da 12,0 MIIa bolan azot- wodoro- dyň garyndasy.
4. Alkacid erginler bilen siňdirmek	CO ₂ NaHCO ₃	CO ₂ -ni pes saklaýa n konwer tirlenen gaz (basyş hökma n däl)	Wodoro dy dikeltme k (metanla şdyrmak)	CH ₄ +H ₂ O	0,3-0,5 % CO saklaýan azot- wodorod garyndasy
5. Gyzgyn karbonat kalýaň erginleri bilen siňdirmek	KHCO ₃	100- 110 °C basyşy 2,6-3,0 MPa bolan gaz	Kislород bilen selektiw okislendi rmek	CO ₂	0,5-1,0 % CO saklaýan azot wodorod garyndasy
6. Aşgaryň erginleri bilen siňdirmek		0,2-0,3 % CO ₂ saklaýa n gaz			
7. Wodorod bilen dikeltmek (metanlaşdy rmak)	CH ₄ +H ₂ O	0,2-0,3 % CO ₂ saklaýa n gaz			

bu ýerde S – eredijilik m³/m³ suwda;
P – CO₂ parsial basyşy, atm.

Aminspirtleriň erginleri bilen gazy CO₂-arassalamak.
Aminospirt erginleriň kömegi bilen konwertirlenen gazy CO₂-den arassalamak himiki usul bolup senagatda köp ullanyrlar. Şol absorbsiýa prosesde kömür turşy gaz bilen monoetnolaminiň ergininiň arasynda geçýän reaksiýalar:



bu ýerde R – CH₂ – CH₂OH – topary.

Tablisa 17

Gazlaryň suwda ereýjiligi m³/m³atm basyşan.

Temperatura °C	Gazlar			
	CO ₂	H ₂	CO	CH ₂
0	1,713	0,02148	0,03537	0,05563
10	1,194	0,01955	0,02816	0,04117
20	0,878	0,01819	0,02319	0,03308
25	0,759	0,01754	0,02281	0,03006
30	0,665	0,01699	0,01998	0,02762
Temperatura °C	N ₂	Ar	H ₂ S	
0	0,02348	-		
10	0,01857	-	4,621	
20	0,01542	0,0336	3,362	
25	0,01431	0,0314	2,554	
30	0,01340	0,0289	2,557	

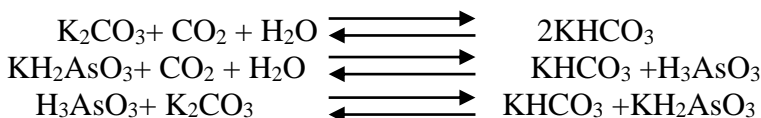
Önümçilikde konwertirlenen gazdan kömür turşy gazy aýyrmak üçin, 12-35 % monoetanol ergini ulanylyr, her 1 m³ MEA ergininde 18-45 m³ kömür turşy gazy siňdirilýär.

CO₂ absorbsiýasynyň köp bölegi 38-45 °C temperatura predeline saklanýar. Ulanylýan basyş 1,3-1,8 MPa.

Kömür turşy gazynyň absorbsiýasyndan soň monoetanolamin erginlerini atmosfera basyşynda gyzdymak bilen dikeltmek bolýar. Doýgun monoetanolaminiň ergininiň praktiki dikeldilmesi 2,5-3 atm basyşda geçirilýär.

Gazy potaş ergini bilen kömür turşy gazdan arassalamak. Bu prosess esasy tuşy gazlaryň (CO₂, CO, H₂S) kaliý, natriý karbonatlarynyň suwly erginindäki absorbsiýa esaslanandyr. Önümçilikde aktiw goşundylaryň biri myşýak birleşmeleri.

Kömür turşy gazynyň siňdirilmeme reaksiýalary:



Potaşyň gyzgyn ergini bilen, aktiwirlenen myşýak bilen CO₂ absorbsiýa prosessiniň effektiwligi temperatura, suw bugunyň we uglerodyň ikili oksidiniň ergindäki parsial basyşyna, aktiwirleýji goşundylaryň konsentrasiýasyna we erginleriň aşgarlygyna bagly.

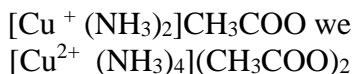
Senagatda konwertirlenen gazy uglerodyň ikili okisinden potaşly arassalamak prosessi 26-30 atm basyşda we 60-65 °C temperaturada, takmynan aşakdaky erginiň düzümini: 200 gr/l K₂O we 150 gr/l As₂O₃ ulanmak bilen geçirilýär.

Arassalanan konwertirlenen gazynyň düzüminde 0,05 % CO₂ saklaýar. CO₂ konsentrasiýasynyň peselmegi üçin gaz 0,0005 % çenli goşmaça aşgar bilen arassalanýar.

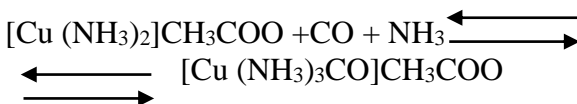
Işlenen erginleri dikeltmek üçin, ony siňdirilen CO₂-den boşatmak üçin, regenerasiýa düşýän erginiň basyşyny peseldýärler.

17. Misammiak ergin bilen gazy oksid uglerotdan arassalamak

Bu proses önümçilikde köp ulanylýan proses. Misammiak erginleriň siňdirmiş ukyby misň konsentrasiýasyna bagly. Önümçilikde bir walentli uksuskislotasy, garynjakislotasy, kömürturşy mis ammiak erginleri hökmünde ulanylýarlar. Erginleriň esasy toplumlary:

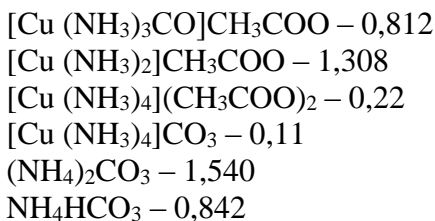


Asetatly misammiak ergini bilen CO-yň siňdirmiş prosesi geçirilende aşakdaky reaksiýa geçýär:



Şol erginiň siňdiriji ukuby temperatura, CO-yň parsial basyşyna, bir walentli misň konsentrasiýasyna we ergindäki erkin ammiaga bagly.

Işlenen erginiň apparatdan soň düzümi (mol/l).

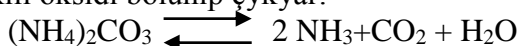


Işlenen ergini siňdirmegini dikeltmek üçin desorbsiýa prosesi 78-80 °C gyzydyrylýar we 1,2-1,5atm basyşa çenli peseldip geçirmeli.

Uglerod okisiniň işlenen erginini dikeltmekde misammiak kompleksi bölünýär:



Ammoniy karbonatynyň dargamagy netijesinde uglerodyň ikili oksidi bölünip çykýar:



18. Suwuk azot bilen uglerod okisinden gazlary arassalamak

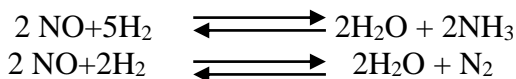
Kömür turşy gazdan arassalanandan soň konwertirlenen gazda esasy gerekli azot we wodoroddan başgada zyýanly gaz saklanýar: 3-4 % çenli CO, 1 %-çenli CH₄ we 0,1-0,2 O₂.

Konwertirlenen gazdan suwuk azot bilen uglerod okisiniň siňdirilmesi adaty – 190 °C temperaturada we 2,0-2,6 MPa basyşyda bolup geçýär. Şu şertlerde uglerod okisi doly siňdirilýär. Ondan ýokary temperatura ulanylanda CO-ny siňdirmeklik, absorbentiň harçlanyşynyň köpelmegi bilen we ýuwulan gazy aşa azot bilen baýlaşdyrmaklyk bilen baglanyşyklydyr (azot 25 göwrüm %-den köp).

Netijede konwertirlenen gaz suwuk azot bilen ýuwlanda azot – wodorod garynda CO-den, CH₄-den we O₂-dan doly boşaýar. Ýokarda görkezilen prosessiň parametrlerine görä arassalan gazda garydylaryň konsentrasiýalarynyň jemi sany 0,01 %-den geçenok, şol sanda CO 0,002-0,004 %-den köp bolmaly däl.

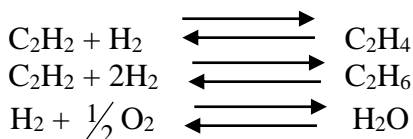
Suwuk azot bilen gazy arassalaýan agregatlarda işiň howpsuzlygyny üpjün etmek üçin konwertirlenen gaz azot okisilerinden, eger-de arassalanýan gazyň düzüminde bar bolan asetilenden we kisloroddan katalitiki arassalanylýar. Azotyň okislerinden arassalamak üçin, ol katalitiki prosessde polladi –

ruteni katalizatory ulanýlýar, 180-220⁰C temperaturada şu reaksiýa geçýär:



Katalitiki gidrirlemeden soň gazda azot okisleriniň düzümi 0,01 sm³/m³ çenli peselýär.

Palladi – ruteni katalizatorada bir wagtda konwertirlenen gazy asetilenden we kisloroddan arasalanýar, aşakdaky reaksiýa boýunça geçýär:



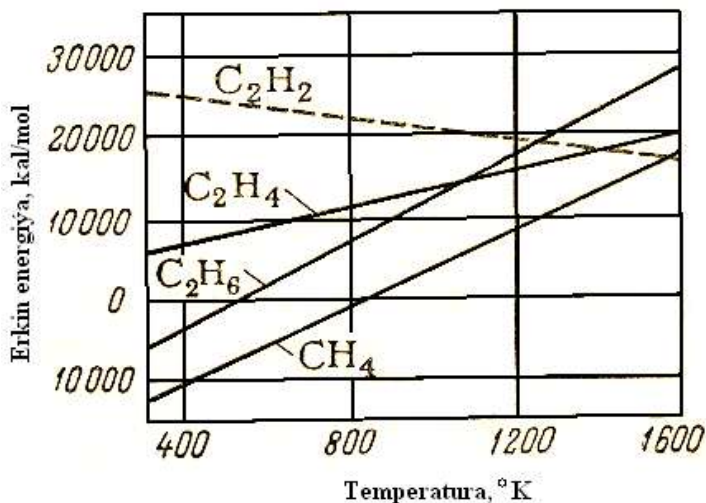
Azot okislerinden katalitiki arassalamak prosessi uglerod okisiniň konwersiýa reaksiýasy bilen bile geçýär, netijede gazy katalitiki arassalamadan soň CO₂ düzümi 200. Şeýlelikde gaz NO-dan arassalanandan soň uglerodyň ikili okisinden inçeden aşgarly arassalama ugradylýar, ýagny arassalanan gazda CO₂ düzümi 10 sm³/m³ köp bolmaly däl.

IV BÖLÜM

Tebigy gazy kompleksleýin gaýtadan işläp asetilen bilen sintez-gazy almak.

Tebigy gazy rasional usuly ulanyp ony kompleks gaýtadan işläp ondan asetilen bilen we sintez gaz alyp bolýar. Gazyň garyndasyndan asetileni çykaryp galan sintez-gazy çig mal ýerinde ammiak we spirt önümçiliklerde ulanyp bolýar.

Asetilen ýarym önüm bolup sintetik kauçuk, spirlerde, plastmassalarda, himiki süýmlerde, ýüwjy serişdeleriň önümçiliklerinde ulansaň bolýar. Ýaňy ýakyn wagta çenli asetilen kalsiý karbidinden alynýardy, ýöne ol usulda elektroenergiýa köp harçlanýar.



IV-1-nji surat. Temperatura baglylykda metanyň CH_4 , asetileniň C_2H_2 , etanyň C_2H_4 , etileniň C_2C_6 erkin energiýanyň üýtgemegi.

Asetileni almakda köp ulanylýan usullar uglewodorodlardan; esasan olardan: uglewodorodlaryň

elektrokregingi, uglewodorodyň termiki krekingi we kislorodyň kömegi bilen metanyň termikokislitel pirolizi.

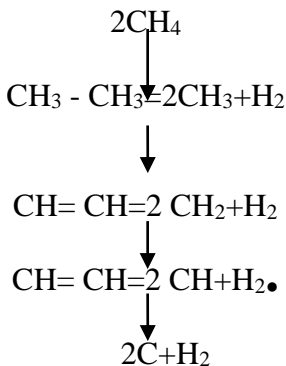
Metandan asetileniň emele gelmek mümkinçiligi temperatura baglylykda metanyň CH_4 , asetileniň C_2H_2 , etanyň C_2H_4 , etileniň C_2C_6 erkin energiýanyň üýtgemegi bilen deňeşdirilýär. Ol aşakdaky IV-1-nji suratda görkezilýär.

Suratda görşümüz ýaly temperaturaň ýokarlanmagy bilen asetileniň durnuklylygy ösýär, galan uglewodorodlaryň durnuklylygy peselýär. 1250°K başlap asetileniň emele gelmesinde erkin energiýanyň ululygy etilenin we etanyň erkin energiýalaryndan azalýar, bu bolsa uglewodorodlardan asetileni alyp bolýandygyny görkezýär. Metandan asetileni 1500°C ýokary temperaturada alyp bolýar.

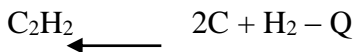
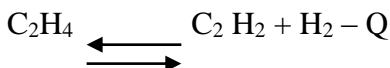
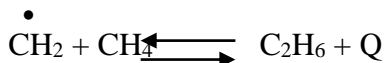
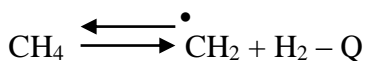
1. Metanyň termokislitel pirolizi

Şu wagta çenli asetilenin himiki reaksiýalarynyň geçişi belli däl. Köpsanly işleriň subut edilmegine görä, asetilene çenli metanyň pirolizi aralyk radikallaryň: CH_3 – metil, CH_2 – metilen we metin CH üsti bilen geçýär

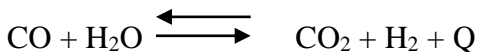
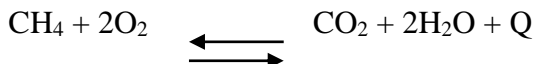
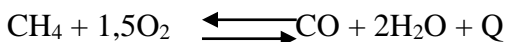
Stenli we Neş metanyň pirolizy şeýle yzygider shemada geçýärdiýip çak edýärler:



Alym Kassel başga shemany hödürledi.



Termookislitel pirolizi bilen metany bölmek reaksiýasy üçin gerekli ýylylyk yglewodorod gazlarynyň bir bölegini ýakyp alnýar we aşakdaky reaksiýa görä geçýär:

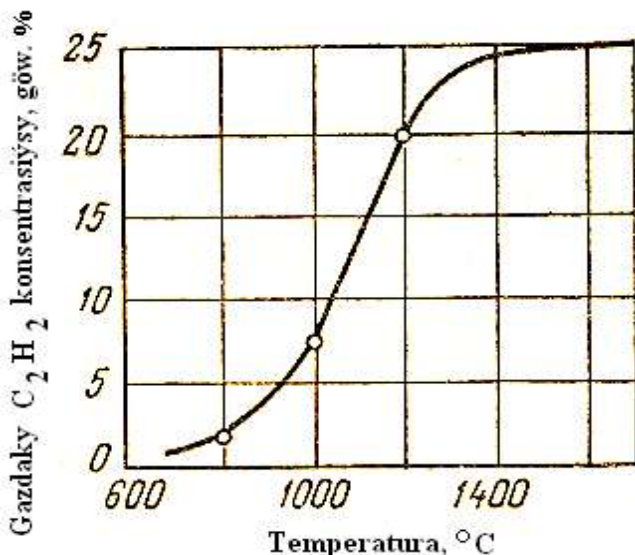
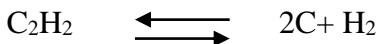


Şu reaksiýalara görä çykýan ýylylyklar metanyň 1400-1500°C temperaturada asetilene geçmegini üpjün edýär.

Şonda geçýän reaksiýa:



Gazdaky asitileniň konsentasiýasynyň üýtgemegi termookislitel prosessiniň temperaturasyna bagly. Ol baglylyk aşakdaky IV-2-nji suratda görkezilýär. 1700 °C-da metan doly asetilene geçýär, ýöne bu şertlerde hökman reaksiýada görä asetilen ugleroda we wodoroda dargayar:



IV-2-nji surat. Metanyň termookislitel pirolizinde asitileniň deňagramlyk konsentasiýasynyň üýtgemegine temperaturanyň täsiri.

Metanyň termookislitel piroliz prosesinde ýokardaky görkezilen reaksiýalardan başga-da reaksiýalar geçýär, netijede köp bolmadyk mukdarda etilen, propilen, asetilen gomologlary ýüze çykarýär.

Metanyň termookislitel pirolizi asetileni almak maksady bilen senagat şertlerinde 1400-1500 °C temperaturada geçirilýär.

Asetilenin maksimal çykyşyny almak üçin reaksiön zonada gaz garyndylar amatly wagtda bolmak zerurdyr, dowamlylygy temperatura, basyşa baglylykda üýtgäp durýar, onuň wagty 0,003-0,01 sek çenli. 1400-1500 °C temperaturada we 0,01 sek dowamynda gaz gyzdýrylanda esasy asetilen emele gelýär. Reaksiýanyň önümlerini gyzdýrmaklygy azaltsaň metanyň düzümi köpeliýär, gyzdýrmak wagtyny köpeltseň asetilen ugleroda we wodoroda dargap başlaýar.

Asetileniň emele gelmesiniň pese düşmeginiň önüni almak üçin reaksiön gaz garyndysy suw bermeklige sezewar edilýär ýagny 1300-1500 °C temperaturadan 80-90 °C çenli çalt sowadylýar.

Piroliz prosessinde kesgitlenýän wajyp factorybolup kislorod bilen metanyň gatnaşygy bolup durýar, ol gatnaşyk $O_2:CH_4 = 0,60-0,67$ şu araçäkte ýerleşýär.

Senagat şertlerinde gazlar önünden 600-700 °C çenli gyzdýrylýar.

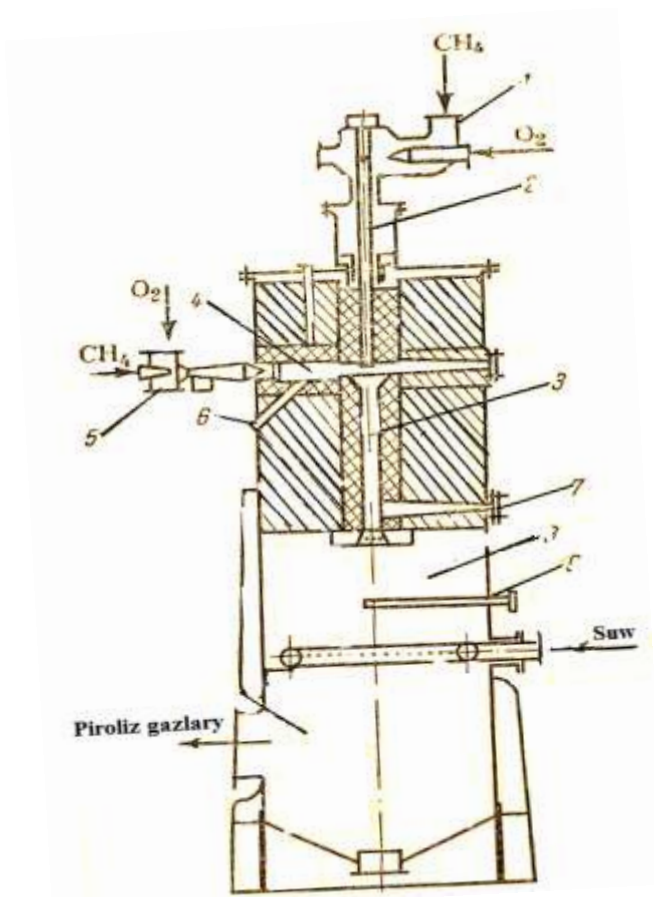
Şeýdip alnan metanyň termookislitel pirolizinde gaz garyndyň düzümi: $C_2H_2=8-10\%$; $H_2=48-50\%$; $CO=20-25\%$; $CO_2=3-5\%$; $CH_4=2-3\%$; $H_2O=15-20\%$.

2. Metanyň termookislitel piroliziniň reaktory

Şu wagtky ulanylýan termookislitel piroliziň reaktorlary iki görnüşe bölünýärler: bir kanally we köp kanally.

Bir kanally reaktorda geçýän prosess gaz akymyň uly tizligi 150-300 m/sek bilen tapawutlanýlar. Köp kanally reaktorlarda gaz akymlaryň tizligi pes 50-60 m/sek.

Bir kanally reaktoryň shemasy IV-3-nji suratda görkezilen. Reaktor dik ýokary galýan reaksiön kanaldan 3 ybarat, ol kese gelýän ýangyç kamera 4 we 2 soplo bilen birleşdirilen onuň daşyndan suwly köýnek geýdirilen. Reaksiön kanalda we ýangyç kamerada uly temperaturada bolany üçin onuň içi oda çydamly material bilen doldurulýar.



IV-3-nji surat. Bir kanally reaktoryň shemasy.
 1-garyjy; 2-soplo; 3-reksion kanaly; 4-gyzdyryjy
 kamera; 5-gorelka; 6-ýakmak üçin okno; 7-serediş
 okno; 8-zakalka (suw beriji) kamerasy; 9-gilza
 termobuglar.

1 garyjyda emele gelen metan–kislorod garyndysy 2
 soplanyň içinden 3 reksion kanala barýar. Gaz garyndyň
 tizligi 300 m/s bolan üçin ýalyn esasy 5 gyzdyryjyda gaz
 garyndy 700-800 °C temperatura çenli gyzdyrýar. Şeýdip

reaksion kanalda 3 temperatura 1500-1700 °C saklanylýar. Emele gelen C_2H_2 bolup reaksiion bölümde gaz akymyň tizligi 300 m/s, gazyň şol bölümde bolmak wagty 0,005 s. Ondan soň birden 80 °C temperatura çenli sowatmak üçin suw berijä (8) (suw berilyän) bölümde köp suw berip sowadylýar. Şeýdip alnan piroliz gazyň düzüminde asetileniň mukdary 10-12 % ýetýär.

Şu wagt senagatda ammiak üçin tehnologik gazlaryň önümçiliginde ulanylýan shemalar:

1. Uglewodorodlary iki basgançakly katalitik konwersiýaly we basyş astyndaky uglerod okisi iki basgançakly konwersiýaly soňky monoetanolaminiň ergini bilen konwertirlenen gazy kömür turşy gazdan arassalamak we galan ugar gazy we kömür turşy gazy katalitik gidrilemegi bilen aýyrmak.

2. Uglewodorodlary bir basgançakly katalitik konwersiýaly uglerod okisi iki basgançakly soňky konwertirlenen gazy kömür turşy gazdan arassalamagy bilen (monoetanolaminli suwly ergin we aşgarly arassalamagy bilen) we uglerod okisi, mis ammiak ergini ýa-da suwuk azotyň ýuwmagy bilen arassalamagy.

3. Katalizator ulanman 1300-1400 °C uly temperaturada kislorodly metanyň konwersiýasy, uglerod okisiniň iki basgançakly konwersiýaly soňky konwertirlenen gazy potaşyň gyzgyn ergini bilen arassalamagy we aşgar bilen goşmaça arassalamak we ugar gazdan mis ammiak ergini bilen arassalamak, ýa-da ugar gazy suwuk azot bilen ýuwmak.

Şu wagt bütün dünýäde esasy ulanylýany I usul.

3. Asetileni metanyň piroliz gazyndan bölüp aýyрма

Indi şu gazyň düzüminde C_2H_2 -ni aýyrsak galyndy gazy NH_3 , CH_3OH almak üçin ulansaň bolýar. Şonuň üçin gaz pirolizinden C_2H_2 -ni aýyrmak üçin bir topar usullar bar. Önümçilikde ulanylýan usullar: organik eredijiler bilen

siňdirmek usuly; pes temperaturada ammiak, aseton, metanol bilen siňdirmek usuly; suw bilen ($P=18-20$ atm) siňdirmek usuly we ş. m. (tablisa 18).

Önümçilikde esasy ulanylýan selektiw siňdiriji dimetilformamid. Onuň siňdiriji ukyby örän uly, ýöne onuň ýetmezçiliklerem bar: ýokary bahasy, gytlygy, zyýanlylygy, suw bilen eredilende siňdirijiligi birden peselýär. Asetileniň mukdary 8-10 % bolan piroliz gazy 10 atm çenli kompressorly gysylýar we siňdirijä iberilýär. Siňdirijide piroliz gazdan asetilen doly siňdirilip aýyrlýar. Siňdirilmedik gaz (sintez-gaz) ammiak ýa-da metanol alynmaga iberilýär. Siňdiriji formaldegid siňdirilen asetilen bilen regenerasiýa (peýdalanylan önümleri ýorite operasiýa arkaly başdaky görnüşine getirmek) iberilýär. Regenerasiýa iki basgançakly geçirilýär. Birinji basgançakda basyşy peseltmek bilen 10 atm-den 1,2 atm çenli erginden doly hemme gazlar aýrylýarlar, diňe asetilen galýar. Aýyrlan gazlar ýene-de kompressora gaýdyp gelýär (ol gazyň düzüminde 60 % çenli C_2H_2 bar) we piroliz gaz bilen goşulýarlar.

Desorbsiýa ikinji basgançakda 50-60 °C temperaturada we boşlygy (wakuum) 0,2 atm bolan basyşda galan arassa C_2H_2 bolup aýylyar, şeýdip arassa C_2H_2 alnýar we doly arassalanan dimetilformamid täzedan siňdirijä gaýdyp gelýär.

Termookislitel piroliz desgada her 1 t C_2H_2 -den 11000-14000 m³ sintez-gaz alynýar, olar ammiak ýa-da metanol sintezinde ulansaň bolýar.

Tablisa 18

Görkezilen organiki eredijilerin siindirijilik ýagdaýlary (25 °C).

№	Erediji	1 litr eredijilerde litr mukdary	1mol eredijilerde gram mukdary	Basyş atm
1	Dimetilformamid (HCON(CH ₃) ₂)	33,5	2,5	1
2	Dimetilsulfoksid	32,0	3,1	1
3	Tetremetilmoçewina	25,6	3,57	1
4	Asetaldegid	24,1	1,57	1
5	Dietilformamid	18,1	2,35	1
6	Aseton	18,9	1,62	1
7	Etanol (C ₂ H ₅ OH)	5,8	0,39	1

Iň köp ulanylýan siindiriji dimetilformamid, N-metilpirrolidon we butirolakton.

Asetilenin dimetilformamidde ereýjiligiň (m^3/m^3 , P=760 mm sim. st.) temperatura we siindirijidäki suwyň düzümine baglylygy aşakda görkezilýär (tablisa 20):

Tablisa19

Asetileniň dürli eredijilerde eremek maglumatlary tablisada görkezilýär

Eridijiler	Erginiň temperaturasy °C	Erginiň basyşy atm	Ereýjilik m^3/m^3
1	2	3	4
Aseton CH ₃ CO CH ₃	25	1	13,1
	16	1	27,2
	- 80	1	2000
	15	12	300

1	2	3	4
Metanol CH_3OH	20	1	14,2
	- 30	1	58,5
	- 80	1	470
Dimetil formamid $\text{HCON}(\text{CH}_3)_3$	16	1	40,5
N – Metilpurrolidon $(\text{CH}_2)_3\text{NCOCH}_3$	20	1	39
	16	1	44,2
Butirolakton	20	1	16,1
	16	1	17,1

Tablisa 20

Temperatura °C	Asetileniň ereýjiligi	
	0,5 % H_2O -da	4 % H_2O -da
25	28,5	26,0
40	19,7	17,4
80	7,8	7,0

Maglumatlardan görşümüz ýaly dimetilformamidyň siňdirijiligi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen we onuň suwda suwatma derejesi peselýär; basyşyň ýokarlanmagy bilen olartýar.

Konsentrlenen asetileniň önümçilik prosesinde 10 atm (1,0 MPa) basyş ulanylýar. Galan sintez – gazyň düzümi (göwrüm %)

H_2 = 63% çenli

CO = 30% çenli

CH_4 = 5% çenli

N_2 = 2% çenli

C_2H_2 ~ 1,0

C_nH_m = 1 çenli

CO_2 = 5 çenli

NH_3 = 0,005

Uglewodorodyň we uglerod okisiniň konwersiýasyndan soň bu gaz arassalanýar, soňra gerekli basyşa çenli gysylýar we ammiak sintezine iberilýär.

V BÖLÜM

Sintetiki ammiagyň önümçiligi

1. Ammiagyň fiziko-himiki düzümi

Hemişeki temperaturada ammiak NH_3 – reňksiz demikdiriji, ýiti ysly, iýiji, gyjyndyryjy gaz.

Ammiagyň esasy fiziko-himiki hemişelikleri:

Temperatura, °C

gaýnama temperaturasy..... -33,35

eremek temperaturasy-77,75

kritiki temperaturasy132,4

Kritiki basyş, atm111,5

Moly göwrümi (0 °C we 760 sim. süt. mm.), l 22,081

Dykyzlygy (0 °C we 760 sim. süt. mm.), gr/l0,771

Suwuk ammiagyň bugarma ýylylygy

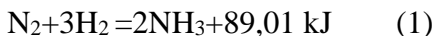
	kj/kg	kkal/kg
50 °C	1415	337,97
0 °C	1260	300,52
50 °C	1056	252,29

Ammiak suwda örän gowy ereýär. Otag temperaturada we atmosfera basyşda suwuň her bir litrinde 750 l gaz görnüşdäki NH_3 ereýär. Onuň organiki eredijilerde (spirt, aseton, benzol) ereýjiligi pes. Köp azot birleşmeler üçin ammiak gowy erediji bolýar.

Hemişelik temperaturada ammiak durnukly. Onuň gaz fazasyna N_2 we H_2 dargamagy 1200 °C we ondan uly temperaturada geçip başlaýar; katalizatoryň üstünde ammiak 300 °C temperaturada dargap başlaýar. Ammiak –reaksiýa örän ukyply madda – ol birleşme, okislendirme we orun tutma reaksiýalara girýärler.

2. Ammiak sintez reaksiýasynyň deňagramlylygy.

Ammiak sinteziniň reaksiýasy:



Ýylylygyň çykmagy we göwrümiň kiçelmegi bilen geçýär. Le-Şatélye kadasyna görä ammiagyň reaksiýasynyň deňagramlylygy temperaturanyň peselmegi we basyşyň ýokarlanmagy bilen saga süýşýär. Gaz garyndynyň deňagramlylygynda ammiagyň düzümi tablisa 21 ýerleşdirilen

Le-Şatélyeniň kadasy – himiki deňagramlylyk ýagdaýynda duran sistemanyň şertleriniň (T, P, C) haýsy hem bolsa biriniň üýtgedilmegi deňagramlylygyň şol üýtgedilmä garşy täsir edýän reaksiýanyň geçýän tarapyna süýşmegine getirýär.

Tablisa 21

Gaz garyndynyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky ammiagyň mukdary,
% göw. (Larson we Dodžyň maglumatlary)

Temperatura °C	Basyş, at				
	10	100	300	600	1000
450	2,04	13,35	35,5	53,6	69,4
475	1,61	12,98	31,0	47,5	63,5
500	1,20	10,40	26,2	42,1	-
550	0,76	6,82	18,23	32,18	41,18
600	0,49	4,53	12,84	24,04	31,43

Le-Şatélye kadasyna laýyklykda temperaturanyň ýokarlanmagy bilen deňagramlylyk endotermiki, ýagny ýylylygyň siňdirilmegi bilen geçýän reaksiýa tarap süýşýär, temperaturanyň peselmegi bilen bolsa deňagramlylyk

ekzotermiki, ýagny ýylylygyň bölünip çykmagy bilen geçýän reaksiýa tarap süýşýär.

Le-Şatelýe düzgünnamasy boýunça basyşyň ulalmagy deňagramlylygy gaz garyndyda molekulalaryň umumy sanynyň azalmagyna, netijede sistemada basyşyň peselmegine tarap süýşürýär. Onuň tersine basyşyň peselmegi bilen deňagramlylyk gaz molekulalarynyň umumy sanynyň köpelmegi bilen geçip, sistemada basyşyň ulalmagyna getirýän reaksiýa tarap süýşýär.

22-nji tablisada şu maglumatlara laýyklykda hasaplanan deňagramlylyk hemişelikleri görkezilen:

$$K_p = \frac{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}; \quad (2)$$

$P_{N_2}, P_{H_2}, P_{NH_3}$ - azodyň, wodorodyň, ammiagyň parsial basyşy;

K_p – ammiak sinteziň reaksiýasynyň deňagramlylyk hemişeligi.

$\sqrt{K_p}$ ähmiýeti.

Tablisa 22

$\sqrt{K_p}$ bahasy

Temperatura °C	$\sqrt{K_p}$ aňlatmasy, atm basyşda				
	10	100	300	600	1000
450	152	138	113	77,3	43,0
475	194	188	148	112	67,0
500	262	249	201	154	-

Ammiak sinteziň deňagramlylyk hemişeligini hasaplamak üçin esasy öz tejribelik maglumatlaryna laýyklykda Larsow we Dodž aşaky empirik deňlemäni hödürlediler:

$$\lg \sqrt{Kp} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + J \quad (3)$$

β we J bahasy aşakda görkezilen

Basyş (atm)	β	J
10	0	- 1,993
30	$3,4 \times 10^{-5}$	- 2,021
50	$1,256 \times 10^{-4}$	- 2,090
100	$1,256 \times 10^{-4}$	- 2,113
300	$1,256 \times 10^{-4}$	- 2,206
600	$1,0856 \times 10^{-3}$	- 3,059
1000	$2,6833 \times 10^{-3}$	- 4,473

Stehiometriýa laýyklykdaky ($N_2 + H_2$) azot-wodorod garyndynyň ammiagyň deňagramlyk mukdar (2) deňlemesi bilen hasaplaşan bolýar.

Gazyň konsentrasiýasy $C_{N_2}, C_{H_2}, C_{NH_3}$ (% göw.) laýyklykda we gaz garyndynyň umumy basyşyna laýyk bolan reaksiýanyň komponentleriniň parsial basyşlaryny kesgitleseň bolýar:

$$P_{N_2} = \frac{C_{N_2} \times P}{100}; \quad P_{H_2} = \frac{C_{H_2} \times P}{100}; \quad P_{NH_3} = \frac{C_{NH_3} \times P}{100}$$

$$\text{Şonda} \quad Kp = \frac{C_{N_2} \times C_{H_2}^3 \times P^2}{C_{NH_3}^2 \times 10^4}; \quad (4)$$

Bu deňlemeleri C konsentrasiýa görä kesgitlemek üçin goşmaça deňlikleri ulanmaly:

$$C_{H_2} + C_{N_2} + C_{NH_3} = 100\%; \quad C_{H_2} / C_{N_2} = 3$$

Şolary ulanyp C_{N_2} we C_{H_2} ammiagyň konsentrasiýasy C_{NH_3} bilen baglylygyny görkezip bolar:

$$C_{N_2} = \frac{100 - C_{NH_3}}{4}; \quad C_{H_2} = \frac{3}{4}(100 - C_{NH_3});$$

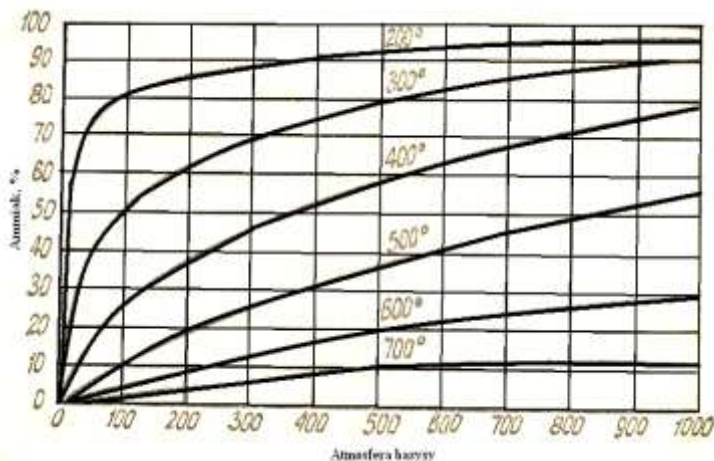
Bu azodyň we wodorodyň konsentrasiýalaryň ähmiýetini (4) deňlemede ulanyp, deňagramlyk deňlemesini kesgitläp bolýar.

$$Kp = \frac{100 - C_{NH_3}}{4} \left[\frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}) \right]^3 \times P^2$$

$$\frac{C_{NH_3}^2 \times 10^4}{\phantom{100 - C_{NH_3}}};$$

$$\text{ýa-da } C_{NH_3}^2 - 200C_{NH_3} - \frac{308 \times \sqrt{Kd}}{P} C_{NH_3} + 10^4 = 0 \quad (5)$$

(5) deňlemä laýyklykda $H_2 : N_2 = 3 : 1$ göwrüm gatnaşygynda deňagramlyk ýagdaýynda gaz garyndydaky ammiagyň düzümi V-1-nji suratda görkezilen. Şoňa görä ammiak sinteziň geçýän ýagdaýynda H_2 -yň we N_2 -yň doly ammiaga geçmek mümkin däl. Şonuň üçin ammiak sintezi ýapyk (aýlawly) desgalarda geçirilýär, ammiak sinteziň netijesinde emele gelen NH_3 , suwuk hala geçirip aýrylýar, galan gaz garyndy täze gaz bilen bilelikde gaýtaryjy kompressor bilen önümçilige gaýdyp gelýär. Praktikada ammiagyň sintezini 100-900 atm basyş astynda we 450-500 °C temperaturada, katalizatoryň üstünde geçirilýär.



V-1-nji surat. $H_2 : N_2 = 3 : 1$ göwrüm gatnaşygynda deňagramlyk gaz garyndydaky ammiagyň düzümi.

3. Ammiak sintez prosessiň kinetikasy

Gaz görnüşdäki N_2 we H_2 -da ammiagyň sintezi ölçeg tizligi bilen gaty katalizatoryň üstünde geçýär. Ammiak sinteziň reaksiýasynyň geçmek ýoluny şeýdip göz önünde getirip bolar. Azotyň adsorbirlenen molekulary demiriň atomy bilen reagirleşip, FeN demiriň nitridini emele getirýär. Wodorodyň molekulary, katalizatoryň üstünde FeN demiriň nitridi bilen, aralykdaky toplum birleşmeleri Fe_xNH , Fe_xNH_2 , Fe_xNH_3 emele gelýänçe hereket edýär. Fe_xNH_3 neýtral toplumyň, dargamagy ammiagy emele getirýär, ol katalizatoryň üstünden gazyň göwrümüne geçýär.

Ammiagyň emele gelmek reaksiýasy uly tizlik bilen geçer ýaly, ol prosessi önümçilikde sistemanyň $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ deňagramlyk ýagdaýyndan daşda geçirilýär. Şonda reaksiýanyň geçmek wagty birnäçe sekundalar bilen bagly,

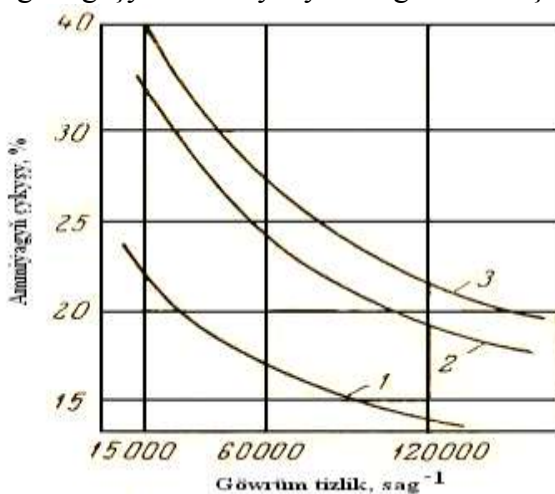
ýöne NH_3 -yň mukdary (konsentrasiýasy) deňagramlyk ýagdaýyndan peselýär.

M.I.Týomkin we W.M.Pyžew Al_2O_3 we K_2O bilen aktiwirlenen tehnik demir katalizatoryň üstünde barlaglar geçirip sintez ammiagyň tizligini şu deňleme bilen kesgitlediler:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = \kappa_1 \frac{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^{1.5}}{P_{\text{NH}_3}}; \quad (6)$$

bu ýerde P_{NH_3} , P_{H_2} , P_{N_2} – emele gelen önümiň, başdaky komponentleriň parsial basyşy;

κ_1 -göni geçýän reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi.



V-2-nji surat. Dürli basyşlarda arassa azot-wodorod garynydan çykýan ammiagyň göwrüm tizligine baglylygy. 1-300 atm.-da; 2-500 atm.-da; 3-600 atm.

Deňlemeden görnüşi ýaly ammiak sintez reaksiýasynyň maksimal tizligi reagentleriň stehiometriýa görnüşine däl-de

$P_{H_2} \div P_{N_2} = 1,5$ gatnaşygyna bagly. Ol diýildigi kataliz prosesiniň umumy tizligi azotyň demir bilen baglanyşygyna ýada azotyň siňdirilmegine görä aktiwligi kesgitlenilýär.

300 atmosferadaky ammiak sintez reaksiýasynyň tizliginiň hemişeligi temperatura baglylygy aşakda görkezilen:

t, °C–	425	450	475	500	525
$k_1 \cdot 10^{-4}$...	0,32	0,94	2,27	5,34	11,8

Katalizatoryň aktiwirleşmek energiýasy 14 kkal/mol-e deňdir.

V-2-nji suratda ammiak sintez sütünden çykýan gazyň düzümindäki 500 °C temperaturada, 300, 500 we 600 atm basyş astyndaky ammiagyň mukdary göwrüm tizligine baglylygy görkezilen.

NH₃ sintezini geçirmek üçin gerekli temperatura almak üçin reaksiýadan çykýan ýylylygy gelýän azot-wodorod garyndyny gyzdymak üçin ulanylýar.

Ammiak sintez reaksiýasyndan çykýan ýylylygy şu deňlik bilen kesgitleseň bolýar:

$$Q = 9157,1 + \left(0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{459,7 \times 10^6}{T^3} \right) P + 5,347 T + 2,525 \times 10^{-4} T^2 - 1,693 \times 10^{-6} T^3$$

bu ýerde Q – çykýan ýylylyk, kg/mol NH₃;

T – temperatura, °K;

P – basyş, atm.

500 °C temperaturada dürli basyşdaky reaksiýdan çykýan ýylylygy aşakda görkezilen:

Basyş, atm.....	1	100	300	600	1000
Çykýan ýylylyk (Q)					
kkal/mol	11,9	12,43	13,32	14,56	16,4
kJ/mol.....	49,82	52,04	55,77	60,96	68,66

Her 1 %-e ammiagyň emele gelen wagty reaksiýada çykýan ýylylyga görä gazyň temperaturasy 16 °C-a galýandygyny hasaplamalar görkezýär. Mysal üçin 15% NH₃ emele gelýän bolsa gazyň temperaturasy 15×16=240 °C galýar. Her kg/sag NH₃ 1m³ katalizatorda sintez sütüniň udel öndürijiligini kesgitlesň bolýar:

$$g = 0,771 \omega a_1 \sigma$$

bu ýerde: ω - sütüniň gelýän gaza görä hasaplanan göwrüm tizligi, sag⁻¹;

a_1 - sintez sütüniň emele gelýän ammiagyň bölegi (paýy):

$$a_1 = \frac{A_1 - A_2}{100 + A_2};$$

bu ýerde A_1 – sintez sütüniň çykýan gazdaky ammiagyň mukdary, %;

A_2 – sintez sütüniň gelen gazyň düzümindäki ammiagyň mukdary %;

σ – sütüniň ammiak sintez reaksiýasynyň geçmegine görä gaz garyndynyň göwrüminiň azalmagy:

$$\sigma = \frac{100 + A_2}{100 + A_1}$$

Basyşyň her bir bahasyna laýyklykda gazyň optimal göwrüm tizligi kesgitlenendir. Senagatda ammiak sintezi 300 atm basyş astynda geçmegi 15000 ÷ 30000 sag⁻¹, 450-500 atm

basyş astynda geçirilende 50000-60000 sag⁻¹ göwrüm tizligine deň bolýar.

Azot-wodorod garyndyny ammiak sintez desgasynda aýlandyrmak üçin harçlanýan energiýa göwrüm tizligine göni proporsional, şoňa görä göwrüm tizliginiň ýokarlanmagy bilen harçlanýan energiýa artýar. Ammiak sintezinde geçirilýän sirkulýasion garyndynyň sirkulýasion kompressoryň basyşy astynda gysyp çykarmada we azot-wodorod garyndynyň kompressor bilen gysylmasynda umumy energiýanyň harçlanyşy aşakda görkezilýär:

Basyş, atm	– 100	200	1000
Harçlanýan energiýa, kwt·sag	– 607	704	976

Ammiak sintez prosesinde ulanylýan basyş ep-esli üýtgeýär. Ýöne gaz garyndynyň ulanylýan umumy basyşy sintez prosesiniň effekt diýilýän basyşyny tapawutlandyrmak, ol diýmek azot-wodorod garyndynyň anyk basyşyny tapmakdyr . Effekt basyşyň ululygy gazdaky inert garyndylaryň mukdaryna bagly:

$$P_{ef} = P (1 - i)^2;$$

bu ýerde P – sinteziň umumy basyşy, atm;

i – inert gazlaryň mukdary, göwrüm bölekde.

Inert gazlar az-kem suwuk hala geçen ammiakda ereýärler. Olaryň konsentrasiýalarynyň peselmegi netijesinde ereýjiligi ýeterlik däl şonuň üçin inert gazlar aýlawly azot-wodorod garyndysyna ýygnanmaýarlar. Şonuň üçin aýlaw gaz bölegini sikilden üflemek ýoly bilen aýrylýar. Prosessdäki sikilden aýrylýan inert gazlaryň mukdary sikle gelýän täze gazyň mukdaryna deň.

Üflenýän gazlaryň mukdaryny we suwuk ammiakda ereýän gazlary hasaba alsak 1 t ammiak almak üçin harçlanýan

täze azot-wodorod garyndynyň möçberi 2800-3000 m³ (teoretiki zerurlygyna görä alanyňda garyndynyň 2633 m³) ýetýär.

4. Ammiak sinteziniň katalizatorlary

Ammiagyň emele gelmek prosessiniň tizligini çaltlandyran katalizator hökmünde demir, osmiý, molibden, wolfram we başga metallar bolup bilýärler.

Ammiak sinteziň senagat katalizatorlaryna ýokary talap edilýär. Katalizator köp wagtlap aktiw bolmaly, azot-wodorod garyndy bilen barýan garyndy zäherlere durnukly bolmaly. Şonuň üçin ammiak sinteze gelýän azot-wodorod garyndysy örän arassa bolmaly.

Ammiak sinteziň aktiw katalizatoryň barlaglarynda uly köpsanly barlag işler geçirilendir. Netijede kesgitlenilen birnäçe maddadan ybarat bolan katalizator, ýeke maddadan ybarat bolandan aktiwligi uly. Şolaryň arasynda öňe saýlanan demir katalizatory birnäçe başga goşundy metallar bilen taýýarlanan. Aktiwligi örän uly bolan öýjükli demir 300-400 °C temperaturada Fe₃O₄ magnit zakis-okis demirden dikeldilip taýýarlanan. Şonda emele gelýän demiriň düzümi kristal kub görnüşinde, özem kislorodyň atomyny saklamaýar. Şol kristallarda energetiki durnuksyz demiriň atomlary emele gelýär. Şolaryň döredýän energetiki meýdany demiriň katalitik aktiwligini kesgitleýär.

Ammiak sinteziň temperaturalarynda demirleriň kristallary ulalýarlar, şoňa görä durnuksyz atomlaryň sany we katalizatorlaryň üsti azalýar. Bu bolsa onuň aktiwligini peseldýär. Katalizator köp wagt işläp ýaly aktiw merkezleri aktiw däle geçirmezlik üçin katalizatoryň düzümine birnäçe aktiwatorlar (promotorlar) goşýarlar. Mysal üçin Al₂O₃ – gaty kyn dikeldilýär we emele gelen demiriň kristallaryň ösmegini

haýalladýar. Şol sebäpli katalizatoryň udel meýdany $15 \text{ m}^2/\text{gr}$ bolup bilýär, kristallar ýelmeşende onuň udel meýdany $0,5 \text{ m}^2/\text{gr}$ çenli peselýär. Al_2O_3 mukdary 2-4 % çenli ýetýär. Ondan köp bolmaly däl, köp boldugy ol emele gelen NH_3 aktiw merkezinde saklanmak bilen bolýar. Onuň üçin Al_2O_3 başgada demir katalizatora K_2O goşýarlar. Onuň hereketi emele gelen ammiagy aktiw merkeziň üstünden boşatmak, şeýdip çalt aktiw merkezini dikeltmek bilen bolýar. Onuň mukdary goşulan Al_2O_3 mukdaryna proporsional bolmaly. Olardan başga demir katalizatora CaO , MgO , SiO_2 we ş. m. goşulýar. Olaryň hereketi – biraz aktiwligini ýokarlandyrmak, mehanik berkiligini gowulandyrmak. Şu wagt esasy ulanylýan 4 gezek promotirlenen (aktiwirlenen) dört goşandy bar diýdigi (Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2) demir katalizatory ulanylýar.

1967-nji ýyldan bäri Russiýada ammiak sintezinde standart katalizatory CA-1 girizilen, onuň esasy tapawutlandyrylmagy:

Esasy komponentler, (agr %)

FeO	29 - 36
K_2O	0,7 - 1,0
Al_2O_3	3 - 4
CaO	2 - 3
MgO	0,7 çenli
SiO_2	0,7 çenli

Garyndylar, % agr, köp bolmaly däl:

SO_3	0,015
P_2O_5	0,02
CuO	0,1
NiO	0,05

Katalizatoryň däneleriniň ölçegi (mm):

granulirlenen	3 – 5;
owradylan we granulirlenen	5 – 7;
owradylan	7 – 10;
owradylan	10 – 15;
üýşürilen dykzlyk, gr/ml	2,5 - 3,0.

CA-1 katalizatoryň aktiwligi (300 atm basyşdaky we 30 000 sag⁻¹ göwrüm tizlikde sintez sütünden çykýan gazyň düzümindäki ammiagyň mukdary) aşakda görkezilen:

Temperatura °C.....	550	500	475	450	400
NH ₃ (% göw.)					
pes bolmaly däl	15,0	19,0	19,5	19,5	15,0

Katalizatoryň dikeldilmegi. Katalizatoryň dikeldilmegi katalizatora bagly. Katalizatorlary dikeltmegiň birnäçe görnüşü bar.

Dikeltmegi sintez sütüniň içinde, önümçiligiň özünde ýa-da sütüniň daşynda (katalizatory taýýarlaýan önümçilikde) dikeltseň bolýar. Onda ulanylýan önümçilige ony berk jebis (germetik) yapylýan gapda eretmeli bolýar.

Dikeltmek sütünde geçirilende, başda katalizatory aýlanýan (aýlawly) azot wodorod garyndy bilen 350-400 °C dikeltmegiň temperaturasyňa çenli gyzdyrýarlar. Katalizatoryň gyzdymagyny we dikeltmegini 10-15 MPa basyş astynda, 5000-10000 sag⁻¹ bolan göwrüm tizliginde geçirilýär. Temperaturany basgançakly ýokarlandyrylýar. Dikeltmek temperatura ýetenden soň temperaturany örän haýalladyp başlamaly. 23-nji tablisada ammiak sinteziniň CA-1 katalizatorynyň dikeltmegi görkezilýär.

Soňky wagt katalizatoryň dikeldilmegini sütüniň daşky ýagdaýynda ulanyp başladylar. Bu dikeltmek 1,0-1,5 MPa basyş astynda geçirilýär. Munda uly göwrüm tizlikleri

ulanylýar, şonuň üçin dikeltmegi 3-4 günüň içinde gutarylýar. Öz-özünden howada ýanmaz ýaly (piroformnost häsiýet diýilýär) ony 0,2 % (göw.) O₂ saklaýjy gaz bilen okslendirilýär. Ondan soň gaba salyp ulanylmaly ýerine iberilýär.

Ýokarda belläp geçişimiz ýaly ammiak sintez sütünä barýan azot-wodorod garyndyda hemişe garyndylar (O₂, CO, CO₂, H₂O, we başga) bolaýmaly, olar katalizatoryň aktiwligini peseldýärler. Kislorod saklaýjy birleşmelere görä peselýän aktiwligi, arassa azot-wodorod bilen dikeldilende ýene-de öňki aktiwligine getirseň bolýar. Kislorod saklaýjy birleşmeleriň herekedini peseltmek üçin, ammiak sintez prosesi uly (475-500 °C) temperaturada geçirmeli bolýar.

Azot-wodorod garyndynyň kislorod saklaýjy birleşmelerinde goşmaça inçe katalitik arassalamagy gazy suwuk azot bilen ýuwyarlar ýa-da katalitik usuly bilen geçirilýär.

Ýörite predkataliz sütünde azot – wodoroddaky garyndylar O₂, CO, CO₂ katalizatoryň üstünde gidrirlemek reaksiýalary geçirilýär:



Inçe katalitik arassalamakdan soň täze azot-wodorod garyndyda CO-yň mukdary her 1 m³ gazda CO 40 sm³ -dan geçenok.

Gidrirlemek prosessiň esasy şertleri, uly basyşda, 200-250 °C temperaturada, hromnikel katalizatoryň üstünde ýa-da ammiak sintez prosesinde işlenilen demir katalizatoryň üstünde geçirilýär. Emele gelen suwuň bugy soň sowadylanda suw sowadyjyda suwuk hala geçip, seperatorda gazdan aýyryp, çykarylýar.

Emele gelen metan CH₄ ammiak sinteziniň katalizatory üçin zäher däl, ýöne azot-wodorod garyndyda onuň

ýygnanmagy azot-wodorod gazlaryň parsial basyşyny peseldýär bu bolsa ammiagyň emele gelmegini azaldýar.

Katalizatoryň taýýarlanmagy. Katalizatory demiriň metalyndan ýa-da demiriň magdanyndan taýýarlasaň bolýar. Onuň çig malynyň arassalygyna talap ulydýr. Kükürdiň mukdary örän pes bolmaly. Mysal üçin kükürdiň mukdary 0,2 % bolanda, onuň aktiwligi 15 %-e peselýär, fosfor, miss maddalaram katalizatoryň aktiwligini peseldýärler.

Metal demiri 1600 °C 1,5 sagatlap elektropejiň içinde eredilýär. Eredilýän wagtynda oňa promotorlar– arassa Al (onuň arassalygy 98,4 %) we arassa kremniý goşýarlar. Soň 0,5 sagatlap kislorodyň akymynda demiri okislendirilýär. Şol wagt oňa CaO soň K₂CO₃ goşýarlar. Fe₃O₄ aktiwatorlary saklaýan okislendirilen massany sowadylýar, döwülýär, aýratyn ölçegler boýunça elekden geçirilýär. Şondan soň katalizator taýýar bolýar. Şeýdip taýýarlanan katalizatory ammiak önümçiliginde ulanmak üçin ony ilki dikeltmeli.

Senagat katalizatoryň iş şertleri. Ammiak sintezinde ulanylýan katalizatorlar himiki reaksiýalaryny 450 °C - 520 °C temperatura aralykda gowy edip reagirleşdirilýär. Şol temperaturadan pes bolsa reaksiýanyň tizligi birden pese gaçýar. Basyş gaty ýokary galanda enjamyň çylşyrymly bolany üçin, onuň basyşy birden ýokarlanýar we energiýanyň harçlanmagy hem ýokarlanýar, şonuň üçin ammiak önümçiliginde 15,0 - 40,0 MPa basyş we temperatura 480 - 500 °C ulanylýar.

Tablisa 23

CA-1 katalizatory sütünäki taýýarlanmagy

T №	Operasiýa	Temperatura		Basyş MPa	Wagt sag
		Baş-daky	ahyrky		
1	2	3	4	5	6
1	Her sagatda temperaturany 20 °C ýokarlandyrylmagy bilen 300 °C ýetýänçä gyzdýrylmagy	20	300	10	14
2	300 °C temperaturada bir meňzeş saklamak	300	300	10	4
3	Her sagatda 15 °C-den ýokarlandyryp 400 °C çenli ýetirmeli	300	400	10	7
4	Basyşy 15 M Pa çeni ulaltmaly	400	400	15	5
5	Birinji tekçede 500 °C temperaturany ýokarlandyrmak (her sagatda 10 °C-dan) we bir meňzeş saklamak	400	500	15	17
6	Ikinji tekçede 450 °C temperatura çenli ýokarlandyrmak (her sagatda 5 °C ýokarlanmagy bilen) we bir meňzeş saklamak	–	450	15	24
7	Ikinji tekçede 500 °C temperatura çenli ýokarlandyrmak (her sagatda 5 °C-dan ýokarlanmagy bilen) we bir meňzeş saklamak	–	500	15	12

1	2	3	4	5	6
8	Üçünji tekçede 450 °C temperatura çenli ýokarlandyrmak (her sagatda 5 °C-dan ýokarlanmagy bilen)	–	450	15	24
9	Üçünji tekçede 500 °C temperatura çenli ýokarlandyrmak (her sagatda 5 °C-dan ýokarlanmagy bilen)	–	500	15	12
10	Dördünji tekçede 450 °C temperatura çenli ýokarlandyrmak (her sagatda 5 °C-dan ýokarlanmagy bilen)	–	450	15	4
11	Işçi basyşa çenli basyşy ulaltmak	–	–	32	24
JEMI					167

Praktiki şertlerde ulnanylýan katalizatorlardan soň gazyň düzümindäki ammiagyň mukdary deňagramlylyk ýagdaýyndaky mukdary 50 %-den geçenok, şol wagt gazyň katalizatoryň töwereginde bolmagy iň az wagt bolýar (birnäçe sekundlap ölçenilýär). Önümçilikde kontaktlaşdyrmak wagty göwrüm tizligi bilen kesgitlenilýär. Göwrüm tizligi diýmek – 1 sagatda her bir m^3 katalizatorlardan gaz garyndynyň geçýän göwrümi, belligi ω sag⁻¹. Göwrüm tizligi kontaktlaşdyrmak wagtyna öňküsi ýaly proporsional. Basyşyň we temperaturanyň hemişeliginde göwrüm tizliginiň köpelmegi bilen, gazyň katalizator bölümünde bolmak wagty we ammiagyň mukdary peselýär. Göwrüm tizliginiň hemişeliginde basyşyň ýokarlanmagy bilen, ammiagyň konsentrasiýasy hem ýokarlanýar.

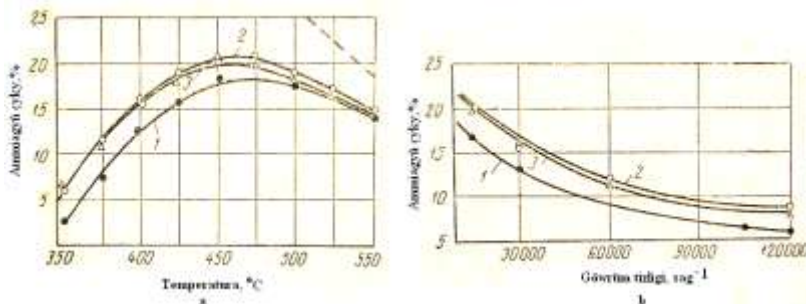
V-3-nji suratda ammiagyň çykyşy göwrüm tizligine we temperatura baglylygy görkezilen. Saýlanyp alnan basyşa görä

göwrüm tizliginiň aňlatmak bahasynda kesgitlenen temperatura bolýar, şoňa görä ammiagyň maksimal (iň köp) mukdary emele gelýär. Şol temperatura *optimal temperatura* diýilýär.

Ammiak sintez sütüni ýasalanda esasy göz önünde tutmaly zat katalizator zonadaky temperaturany optimal temperatura golaý etdirmek. Şonuň üçin dogry ýasalan sintez sütünde katalizator zonanyň başynda uly temperatura bolmaly, bu bolsa reaksiýanyň tizligini çaltlaşdyrýar, katalizator zonanyň soňunda – pes temperaturada bolmaly.

Katalizator zäherleri. Ammiak sinteze gelýän azot-wodorod garyndyda katalizator üçin birnäçe goşandy garyndylar bolamagy mümkin. Olaryň arasynda kükürt birleşmeler, fosfor, myşýak we başgalar. Olar katalizatory tersine özgermeýän zäherleýärler. Şeýdip zäherlenen katalizatory dikeldip bolanok, ony diňe täze katalizatora çalyşmaly.

Azot-wodorod garyndy kislorod birleşmeler bilen (O_2 , CO_2 , H_2O) hasaplanmagy mümkin, olar katalizatora täsir edip onuň aktiwligini peseldýärler. Ýöne soň arassa azot-wodorod garyndy bilen işlenilende ol katalizatoryň aktiwligi ýokarlanýar, katalizator dikeldilýär. Katalizatoryň aktiwliginiň peselmegi kislorod birleşmeleriniň hereket edýän wagtyna, olaryň konsentrasiýasyna we temperaturasyna bagly.



V-3-nji surat. Ammiagyn çykyşy göwrüm tizligine we temperatura baglylygy.

- Ammiagyn çykyşy temperatura baglylygy.
- Ammiagyn çykyşy göwrüm tizligine baglylygy.

1-birinji derejeli katalizator, $K_2O + Al_2O_3$ harçlanmagynda;

Ammiak sinteze gelyän azot-wodorod garyndyda hemişelik zäherler umumy bolmaly däl. Kislorod saklaýjy birleşmeleriň mukdary her 1 m³ azot – wodorod garyndyda 5-10 sm³/m³-den (0,0005-0,001 % göw.) köp bolmaly däl. Suwuň bugy tejribede bolanok. Metan we inert gazlar olar zäher däl, ýöne olaryň mukdary köp bolmaly däl. Uly uglewodlar bolmaly däl, olar uly temperaturada dargap katalizatorlary zäherlemegi mümkin. Çalyjy ýaglar, ýagly kompressorlardan düşmegi mümkin, olardan arassalamak gerek, olary hem katalizatoryň aktiwligini peseldýärler.

Inert gazlar, metan we başga gazlaryň mukdary köpelmmez ýaly olaryň konsentrasiýasyny peseltmek üçin aram-aram önümçilikde aýlanýan gazy sistemadan çykarmaly bolýar – üfleýji gaz diýip (produwka) atlandyrylýar.

5. Ammiak sinteziniň esasy enjamlary

Ammiak sintez sütüni. Ammiak sinteziň sütünleri esasy enjamlaryň biri, bu ýerde demir katalizatoryň üstünde azot-

wodorodyň reaktivasy geçip NH_3 emele gelýär, şoňa laýyklygynda prosesde ýylylyk çykýar. Şol ýylylygy sütüniň özünde peýdaly ulanmaly, gelýän sowuk azot-wodorod garyndyny reaksiýanyň temperaturasyňa çenli gyzdymaly ýada gaty gyzdylan bug almaly. Esasy şol ýylylyk, gelýän, azot-wodorod garyndyny gyzdymak üçin ulanylýar. Maşyn – gurluşyk zawodlarda sütün taýýarlananda onuň konstruksiýasy şol çykýan ýylylygy peýdaly ulanmagy göz önüne tutulýar. Onuň üçin ammiak sütüni iki bölümden ybarat: bir bölümi katalizator bölümi, ikinji bölüm-ýylylyk çalşyjy bölüm. Katalizator bölüminden çykýan ýylylygy gelýän sowuk azot-wodorod garyndyny ýylylyk çalşyjy bölümde gyzdymak üçin ulanylýar.

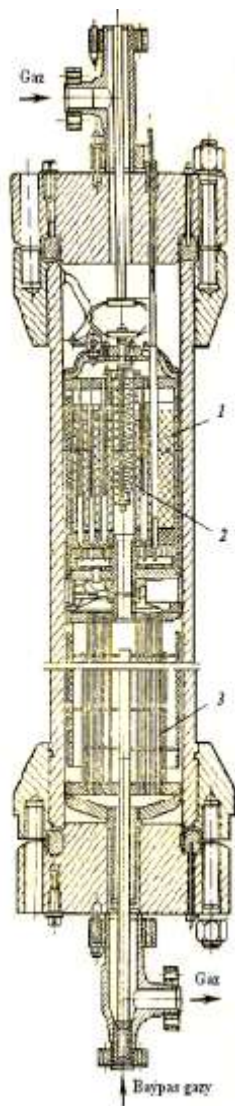
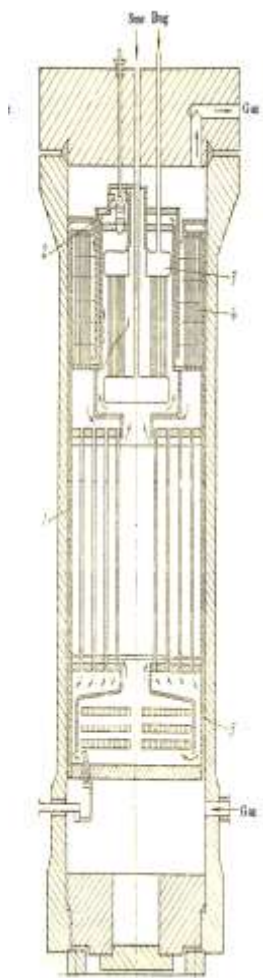
Şu wagtky ammiak sintez sütünlerde ulanylýan nasadkalar iki görnüşe bölünýär: kataliz bölümünde trubaly nasadkalar ýylylyk çalşyjylygy bilen, we katalizatorly tekçeli nasadkalary. Dürli görnüşli kombinirlenen nasadkalar bolup bilýär. Gaz akymyň paýlaşmagyna görä nasadkalar gazyň aksial we radial akysyna bölünýär. Aksial akym diýmek-sütüniň beýikligine laýyklykda gazyň akymy dikligine uzyn boýuna geçýär. Radial akym diýmek-keselgine radius boýunça akýan akym. Temperaturany bir wariantly sazlamak nasadkalaryň görnüşi gaz akymyň ugruna we trubalaryň görnüşine bagly bolup bilýärler:

- 1) ýönekeý ters akym trubaly;
- 2) ýönekeý göni akym trubaly;
- 3) goşa ters akym trubaly;
- 4) goşa göni akym trubaly.

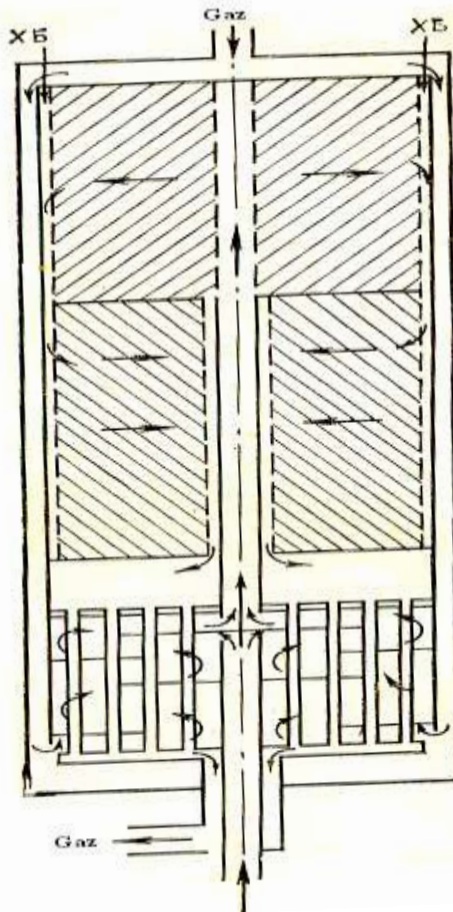
V-4-nji suratda ýönekeý ters akýan trubaly sintez sütüniniň nasadkasy görkezilen. Onuň aşagynda elektrogyzdyryjy we içki bug kotýol-utilizator ýerleşdirilen. Gazyň esasy akymy sütünä aşakdan barýar, korpusyň boýy bilen deşikden ýokary galýar, yzygiderli ýylylyk çalşyjylaryň trubalaryndan geçýär, ondan soň katalizatoryň gatlagyndan,

gyzdyryjydyň, bug gazanyň trubalarynyň arasyndan geçip we ondan soň ýylylyk çalşyjynyň trubalarynyň arasyndaky boşlyga düşýär. Temperaturanyň şertini sowuk gaz (baýpas) bilen sazlaşdyrýlýar. Bu nasadkalaryň ýetmezçiligi kataliz bölümiň merkezinde gaty gyzýar we katalizator gatlagyndan çykanda gazyň temperaturasy örän pes. V-5-nji suratda goşa ters akymly truba nasadkaly sintez sütüni görkezilen. Gaz sütüne ýokarsyndan düşýär.

Sütüniň korpusynyň we nasadkanyň gatynyň aralygyndaky halka deşigi geçip, ondan soň ýylylyk çalşyjynyň trubalarynyň arasyndaky boşlukdan, elektrogyzdyryjyly merkezi turbany, katalizator bölüminiň ýokarsyndan, içki soň daşky trubalary, katalizatoryň gatlagyny, ýylylyk çalşyjynyň trubalaryny geçip sütüniň aşagyndan çykýar. Sowuk baýpas gazy sütüne aşakdan berilýär we esasy gaz bilen ýylylyk çalşyjynyň ýokarky bölümünde garylýar. Bu nasadkanyň artykmaçlygy optimal temperatura şertleriniň golaýynda işlemegi, sütüniň ýönekeýligi, ygtybarlylygy, montažyň amatlylygy. Ýetmezçiligi birinji nobatda uly gidrawliki garşylylygy.



V-4-nji surat. Ýönekeý ters akymly V-5-nji surat. Goşa ters akymly
turbaly sintez sütüni. truba nasadkaly sintez



V-6-njy surat. 2 tekçeli radial görnüşli tekçeleriň arasynda sowuk gaz goşulýan sütün.

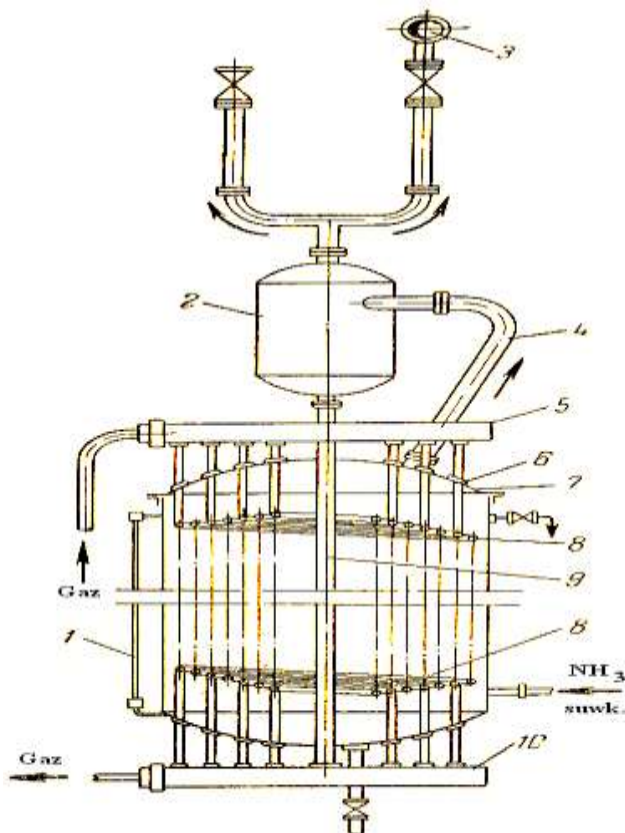
Tekçeli nasadkalar. Tekçeli nasadkalarda katalizatoryň massasy sütüniň beýikligie laýyklykda bir näçe tekçelere bölünip ýerleşdirilýär, şolaryň üstünden gaz yzygiderli geçýär. Birinji tekçäniň üstündäki katalizatoryň üstüne düşýän esasy gaz akymy ön ýanyndaky ýylylyk çalşygyda reaksiýa başlamak

üçin (400-420 °C) temperatura çenli gyzdrylýar. Tekçeleriň arasynda, kataliz bölümde temperaturany köpwarianlty sazlamak üçin sowuk gaz (baýpas) berilýär. Her katalizator gatlakda geçýän reaksiýanyň ýylylygy aýrylman geçýäni üçin (adiabata şertinde), soňky her aýratyn alnan tekçelerde gazyň geçmegi bilen temperatura galýar, ýöne tekçeleriň aralygynda sowuk gaz berenimiz üçin birden peselýär, şonuň üçin tekçeli sütünde temperaturanyň şerti basgançak görnüşli. Sütüniň merkezi akymyna laýyklykda katalizatoryň gatlagynda gazyň hereketine görä tekçeli sütünler bölünýärler-aksial (sütüniň beýikligine laýyklykda gazyň akymy dikligine), we radial (gazyň akymy geselen geçýär) görnüşlere. *Aksial tekçeli sütün.* Gazyň esasy akymy sütüniň aşagyndan düşýär, sütüniň korpusynyň we nasadkaly gatynyň halka deşiginiň arasyndan geçip, ýylylyk çalşyjynyň trubalarynyň arasyndaky boşluga barýar. Bu ýerde katalizator bölüminden çykýan konwertirlenen gazyň ýylylygyna görä 410-440 °C temperatura çenli gyzýar, ondan soň yzygiderli 4 tekçeleri geçýär, tekçeleriň arasynda sowuk gaz berilýär. Katalizatoryň 4-nji gatlagyny geçip azot-wodorod-ammiak garyndy 500-515 °C temperaturaly merkezi trubadan geçýär, ýylylyk çalşyjynyň trubalardan geçýär, şol wagt 320-350 °C temperatura çenli sowayar we sütünden çykýar. Sütün işe goýberilende katalizator çykaryjy gaz gyzdryjynyň kömegi bilen gyzdrylýar.

Radial görnüşli tekçeli sütünler. Gazyň radial görnüşli akymy gatlagyň gidrawliki garşylygynyň peselmegini üpjün edýär, munyň özi uşak däneli katalizatory netijeli ulanmagyna kömek edýär. V-6-njy suratda 2 tekçeli radial görnüşli tekçeleriň arasynda sowuk gaz goşulýan sütün görkezilen.

Kondensasion sütüni. Uly basyşly silindr apparaty, iki funksiýany ýerine ýetirýär (suw sowadyjydan soň) konwertirlenen gazyň sowatmagynyň dowamy we suwuk ammiagy bölüp aýrylmagy. Şonuň üçin apparat iki bölümden

ybarat-ýylylyk çalşyjydan we separatoradan. Ýylylyk çalşyjynyň ýokarky we aşaky trubalarynyň gözenekleri merkezi ştuserleri bar, olar äpişge (dilik, kesik deşik) bilen üpjün edilen; ýokarky deşik ýylylyk çalşyjynyň turbalarynyň arasyndaky boşluga sowadylýan gazy girmek we aşakdan çykarmak üçin.



V-7- nji surat. Suwuk ammiagyň bugardyjysy.

Ýylylyk çalşyjynyň turbalarynyň arasyndaky boşluga ýokarky gapagyň we ýokarky äpişgäniň ştuserinden girýän gaz 298-308

^0K temperaturadan 283-288 ^0K temperatura çeni kondensasion sütüniň ammiak bugardyjysyny we separatory geçen sowuklygyny ulanyp sowadylýar. Gazyň sowamagy bilen birwagtda gaz görnüşindäki ammiagyň bir bölümi suwuk hala geçýär. Ondan soň aşaky trubaly gözenegiň merkezi ştuser kesedeşiginden we merkezi turbadan, onuň üstünde ýylylyk çalşygy oturdylan, kondensasion sütüniň aşaky gapagyndan düýbünden çykyp, bugardyja iberilýär.

Bugardyjydan soň 258-268 ^0K sowadylan we düzüminde suwuk hala geçen ammiagy saklaýan gaz kondensasion sütüniň aşaky gapagyndan girýär, onda galdyryjy turbadan soplo düşýär, ol gaz suwuk garyndysyna aýlawly hereket berýär. Apparatyň separator bölümünde suwuk ammiak gazdan aýrylýar we sütüniň aşaky bölümünde ýygnaýlar, şol ýerden sütünden çykarylýar. Doly aýyrmak üçin torba ulanylýar.

Separator bölümünde apparatdaky suwuklygyň derejesini barlag geçirmek üçin süzgüç ýasalan. Suwuklygyň bölekleri aýrlan soň gaz ýylylyk çalşyjynyň turbalaryň boşlugyna geçýär, öz suwuklygyny berip şol wagtda gyzýar 288-293 ^0K çenli we kondensasion sütüniň ýokarky gapagyndan çykýar.

Kondensasion sütün ykjamly apparat bolup sowugy ýokary hilli ulanmagy we suwuk ammiagy gowy aýyrmagy üpjün edýän apparat. Onuň diametri 0,6-1,2 m çenli beýikligi 7-10 m çenli bolup bilýär.

Suwuk ammiagyň bugardyjysy. V-7-nji suratda görkezilen 248-263 ^0K temperaturada bugarýan suwuk ammiak bilen doldurlan, dik ýokary galýan silindr görnüşli gapda, bir birine umumy merkezleşdirilen uly basyşly ýylan görnüşinde turbalar ýerleşen. Turbalaryň ýokary bölümleri umumy bir turba (kollektora) birleşdirilen ondan sowatmaga gaz berilýär, aşakdan umumy turbadan (kollektrodan) bugardyjydan gaz aýrylýar. Azot-wodorod-ammiak garyndysy hemme ýylan

görnüşinde parallel geçýän turbalardan ýokardan aşak geçip 258-268 °K temperatura çenli sowayar.

Sowadyjy agent-bugarýan suwuk ammiak-apparata aşakdaky ştuserden berilýär; bugaran ammiak gaz görnüşinde apparatyň gapagyň ýokarsyndan aýrylýar we damja tutyja barýar, ol ýerden suwuk ammiagyň damjalary bugardyjynyň aşaky gaz gaýtadan işlenilýän ýa-da suwuk görnüşe geçirilýän bölüme iberilýär.

6. Gazdan ammiagy aýyrmagy

Katalizatoran geçen azot-wodorod garyndynyň diňe bir bölümi ammiaga geçýär. Emele gelen ammiagy azot-wodorod-ammiak garyndyny sowadyp aýyrmaly. Sowadylanda ammiagy esasy bölümi suwuk hala geçip sistemadan çykarylýar, galan gazlar täze azot-wodorod garyndy bilen birleşdirip täzedan aýlawly gaz atlandyryp sistema gaýdýar.

Ammiak kondensasiýasynyň temperaturasy näçe pes bolany bilen, şonça azot-wodorod garyndyda gaz görnüşli ammiagyň mukdary peselýär we şonça köp NH_3 suwuk hala geçýär. Azot-wodorod garyndydaky galýan ammiagyň mukdary doýgun ammiagyň bugy parsial basyşy bilen kesgitlenilýär, olaryň sany aşakda görkezilen:

Tablisa 24

t, °C	40	30	20	10	0	-10	-20°
P_{NH_3} , atm	15,85	11,895	8,741	6,271	4,379	2,966	1,94

Gaz görnüşdäki ammiagy suwuk hala geçirmek üçin ony ilki suw bilen sowadylýar, soň bolsa bugaryan ammiak bilen sowadylýar.

Ammiak suwuk hala geçirlenden soň onuň azot-wodorod garyndyda galan mukdaryny Larson we Blekin kesgitlemesi bilen hasaplasaň bolýar:

$$\lg[\% \text{NH}_3] = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T};$$

bu ýerde P – sistemanyň umumy basyşy, atm;

T – apparatdan çykan wagtyndaky azot – wodorod garyndynyň temperaturasy, °K.

Ammiak önümçiligiň basyşy 300 atmosferadan köp bolanda diňe bir basgançak suw bilen sowatmagy ulansaň bolýar. 300atm. basyşda we ondan pes bolanda goşmaça ammiak sowadyjy ulanyp 0 °C-den – 20 °C-e çenli sowatmaly bolýar.

7. Ammiak sinteziniň desgalary

Ammiak sinteziň desgalary (prosesleri) üç topara bölünýär:

1-nji topar pes basyşda (10,0-20,0 MPa) işleýän sintez desgalary; (Tejendäki karbamid zawodyň ammiak önümçiligi)

2-nji topar- orta basyş astynda (20,0-50,0 MPa) işleýän sintez desgalary; (“Maryarot” ÖB ammiak önümçiligi).

3-nji topar- uly basyş astynda (60,0-100,0 MPa) işleýän sintez desgalary.

Basyşdan başga-da ammiak sintez desgalar sinteziň temperaturasy, ulanylýan enjamlar. Sistemadan ammiagyň aýrylmagyň usuly bilen tapawutlanýarlar.

Pes basyşda işleýän desgalaryň arasynda iň belli desga onuň ady Mon-Seni usul-gurlan ýerine bagly at berlen:

Bu usul boýunça ammiak sintez prosesini 10,0 Mpa 400°C temperaturada, göwrüm tizligi – $W=30000 \text{ sag}^{-1}$ şertlerde geçirilýär ulanylýan katalizator sianid demiriň

kompleks duzy, azot-wodorod-ammiak garyndyda ammiagyň mukdary 8-13% (gow).

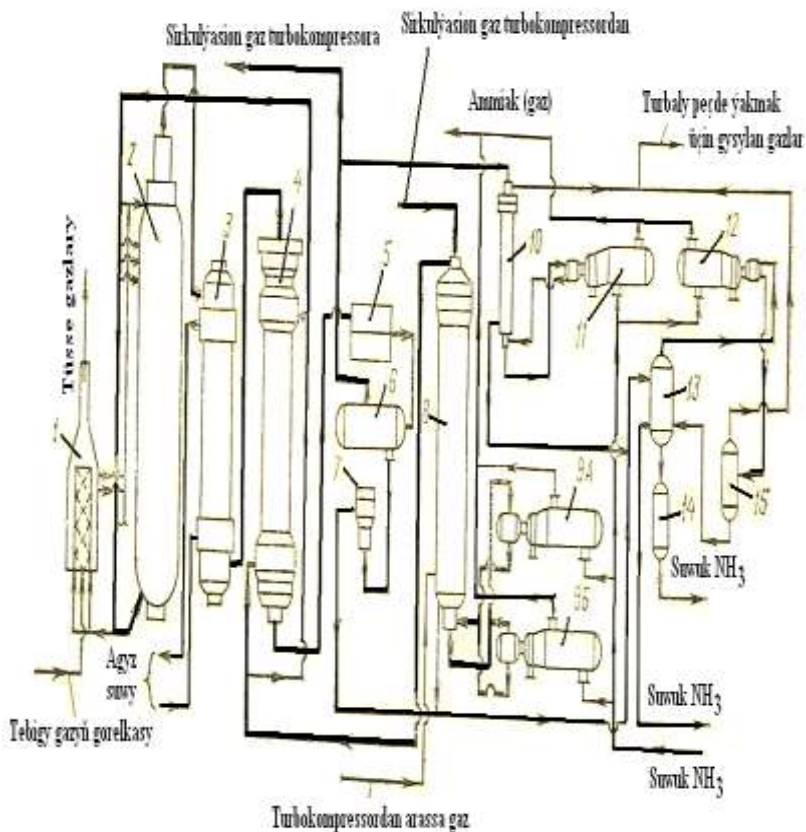
Prosesiň ýetmezçiligi katalizatoryň zäherlere durnuksyzlygy, pes mehaniki berkligi we onuň uly bahasy. Şu wagt bu sistemanyň basyşy 18,0 MPa ýetirlen üçin, köp ýetmezçiligi çözülen.

1360 t/gije gündiz işlände NH_3 öndürýän desganyň tehnolog shemasy V-8-nji suratda görkezilen.

Täze azot-wodorod garyndysy metanlaşdyrmak prosesden soň merkezden daşlaşýan kompressor bilen 32,0 MPa basyşa çenli gysylýar we howa sowadyjyda sowadylyp galyndy garyndylardan H_2O , CO_2 , CO -den we ýaglaryň yzyndan arassalamak üçin kondensasion sütüniň aşagyna düşýär. Gaz kondensirlenen suwuk ammiakdan geçip şol garyndylardan arassalanýar.

Täze azot-wodorod garyndysy, suwuk NH_3 -yň gabyndan geçip 3-5 %-çenli ammiak bilen doýgyn bolup aýlawly gaz bilen garylýar. Täze we aýlawly gaz garyndysy kondensasion sütüniň ýylylyk çalyşyjynyň turbalaryndan geçip daşynda ýerleşdirilen ýylylyk çalyşyjynyň turbalaryň arasyndaky boşlyga düşýär, ol ýerde ol sintez sütünden çykýan gazyň ýylylygyna laýyklykda 195 °C temperatura çenli gyzýar. Daşynda ýerleşen ýylylyk çalyşyjydan aýlawly gaz ammiak sintez sütüne düşýär.

Sintez sütünde gaz sütüniň korpusyň we göteriji gatynyň aralygyndaky halka görnüşli deşiginden aşakdan ýokary geçip ýylylyk çalyşyjynyň turbalaryň arasyndaky boşluga düşýär. Ýylylyk çalyşyý sintez sütüniň bokurdagynda ýerleşýär. Ýylylyk çalyşyýda aýlawly gaz reaksiýasynyň başdaky temperaturasy 400-440 °C-e çenli katalizator bölüminden konwertirlenen gazyň ýylylygyna laýyklykda gyzýar. Ondan soň gaz yzygiderli katalizatoryň ýerleşen 4 tekjani geçýär ol ýerde ammiak sinteziň reaksiýasy geçýär. Katalizatoryň 4-nji gatyny



V-8-nji surat. 1360 t/gije gündiz işlände NH_3 öndürýän desganyň tehnolog shemasy:

1-gazy gyzdıryjy; 2-ammiak sintez kolonnasy; 3-suwy gyzdıryjy; 4-ýylylyk çalyşyjy; 5-howany sowadyjy apparatlar; 6-suwuk ammiagyň seperatory; 7-magnit filtri; 8-kondensasiya kolonnasy; 9 (A, B)-suwuk ammiagyň bugardıjy; 10-üflenýän gazyň kondensasiya kolonnasy; 11-gaz üfleýji liniýadaky suwuk ammiagyň bugardıjy; 12-suwuk ammiagyň bugardıjy; 13-suwuk ammiagyň ýygnaýjy; 14-ýomkost; 15-separator.

geçip 15 % NH_3 saklaýan we 500-515 °C temperaturaly azot-wodorod-ammiak garyndysy merkezi turba düşýär we ondan soň içki ýylylyk çalyşyjynyň turbalaryndan geçip 330 °C temperatura çenli sowaýar. Ondan soň gaz garyndysy imit-

suwuň gyzdyryjysynyň turbaly boşlugyna düşýär. Ondan ol 215 °C temperaturaly daşynda ýerleşýän ýylylyk çalşyjynyň turbaly boşlugyna düşýär, ol ýerde 65 °C temperatura çenli sowaýar, turbalaryň arasyndaky geçýän sowuk aýlawly gaz bilen sowadylýar. Soň howa sowadyjylar bilen gaz 40 °C temperatura çenli sowadylýar we ondan ammiagyň bir bölämi suwuk hala geçýär. Kondensirlenen (suwuk hala) geçen ammiak separatorda aýrylýar, 1,0-1,2 % ammiakly gaz garyndy aýlawly kompressor bilen 32,0 MPa basyşa çenli gysylýar.

50 °C temperaturaly aýlawly gaz ikinji kondensasion sistema düşýär. Kondensasion sistema ybarat kondensasion sütünden A we B iki suwuk ammiagyň bugardyjylaryndan. Aýlawly gaz kondensasion sütüne ýokarsyndan barýär, ýylylyk çalşyjynyň turbalaryň arasyndaky boşlygy geçýär, şol ýerde sowaýar, 18°C temperatura çenli turbalaryň içinden geçýän gaz bilen. Ondan soň suwuk ammiagyň bugardyjysyna düşýär, ol ýerde ol U-görnüşli uly basyşly turbalardan geçip (-5 °C) temperatura çenli sowaýar, bugardyjynyň turbalaryň arasyndaky geçýän suwuk ammiagyň (-10 °C) temperaturada gaýnamagyna laýyklykda. Bugardyjylar parallel işleýärler, ýöne ammiak sistemalary aýratyn. “A” bugardyjynyň trubkalarynyň arasynda emele gelýän gaz görnüşdäki NH₃ (-10 °C) temperaturaly absorpsion-sowadyjy desga iberilýär, ondan suwuk ammiak görnüşinde gaýtadan bugardyja iberilýär “B” bugardyjynyň turbalarynyň arasyndaky gaz görnüşli NH₃ gaýtadan işlemäge iberilýär, ýa-da suwuk ammiaga geçirmek üçin ammiak-sowadyjy desga iberilýär, onda kondensirlenen suwuk NH₃ ýa-da bugardyja iberilýär, ýa-da önüm görnüşinde alnýar. Bugardyjylaryň turbalaryň boşlugyndan kondensirlenen ammiak we sowadylan aýlawly gaz garyndysy kondensasion sütüniň separasion bölämine barýar, ol ýerde suwuk ammiak gazdan aýrylýar hem-de täze we aýlawly gazlar garyşýarlar. Ondan soň gaz garyndysy halkalar bilen doldurlan turbany geçýärler. Ol ýerde suwuk ammiagyň damjalaryndan

arassalanyp (boşap) kondensasion sütüniň turbalaryndan galyp daşynda ýerleşen ýylylyk çalyşyja iberilýär, ondan soň ammiak sinteziň sütünine barýar.

Birinji separatordan soň 40 °C temperaturaly suwuk NH_3 magnit filtrlerinden geçip, katalizatoryň tozanyndan arassalanylýar, 4,0 MPa basyşa çenli droselirlenýär we suwuk ammiagyň ammaryna berilýär. Şol ýere basyşy 4,0 M Pa bolan kondensasion sütüniň ammiagy gelýär. Uly basyşdan 4,0M Pa basyşa çenli droselirlenen gazyň arasyndan siňdirlen gazlar $\text{H}_2, \text{N}_2\text{CH}_4$ aýrylýar. Bu gazlar tank gazlary diýip atlandyryrlar. Olaryň düzüminde ammiagyň mukdary 16 %-e ýetýär. Tank gazlardaky ammiagy ulanmak üçin ony tank gazlaryň bugardyjysynda (-25 °C) temperaturada suwuk hala geçirilýär. Bugaryjydan tank gazlary we kondensirlenen ammiak separatora düşýärler, ol ýerde suwuk ammiak aýrylýar, soň suwuk ammiagyň ammaryna iberilýär.

Aýlawly gazyň düzümindäki inert gazlaryň mukdaryny 1,4-1,8%-e saklamak üçin ammiagyň birinji kondensasiýasyndan soň hemişe üflemleri bolýar. Üfleýji gazyň mukdary täze gazdaky inert gazlaryň mukdaryna sintez sistemanyň

basyşyna katalizatoryň aktiwligine bagly. Ol 3-8-müň m^3/sag aralykda bolup bilýär. Üfleýji gazdaky NH_3 (-25-30 °C) temperaturalarda kondensasion sütünde we üfleýji gazlaryň bugardyjysynda aýrylýar. NH_3 aýrylandan soň tank we üfleýji gazlar ýangyç gaz görnüşini ulanylýar.

Ammiagyň saklanmagy we daşamaklygy. Ammiagyň esasy ulanylýan önümçilikleri-gowşak azot kislota önümçiligi, mineral dökünleriň önümçilikleri (ammiak selitra, moçewina, ammoniýanyň sulfaty). Ammiagyň özini kontenstrirlenen azot döküni bolup ulansoň bolýar. Ondan başga-da ony soda, tehnik duzlary, partlaýjy maddalary almak üçin ulanylýar. Zawod hemişe we sazlaşykly işler ýaly hem-de suwuk ammiagy ulanyjylar üçin gerekli wagtynda ibermek

bilen ammiagy ammarda saklamaly bolýar. Suwuk ammiagyň düzümi:

ammiak massa agramy-99,8%-den pes bolmaly däl;
çyglylygyň massa agramy-0,4%-den köp bolmaly däl;
garyndylary mg/l ýag-8,0-den köp bolmaly däl;
demir -2,0-den köp bolmaly däl.

Zawodda suwuk ammiagyň töweregindäki temperatura ýagdaýynda saklanylýar; atmosfera basyşda ýa-da şoňa golaý ýagdaýynda we 240 °K temperaturada-izotermik ammarda saklanylýar.

Ammiagyň izometrik ammarlarda saklanmagy.
Izometrik ammarlaryň göwrümi 10,000-den 30,000 t ýetýär. Olarda ammiak atmosfera basyş astynda we 239-240 °K temperaturada saklanylýar. Göz önünde tutulýan ammarymyz dik ýokary galýan, silindr görnüşli, polatdan ýasalan, iki ýa-da bir diwarly gap. Iki diwarly ýasalan ammarda içki gap suwuk ammiagyň hemme massasyny saklanmaga hasaplanan. Daşky gabyň diwary ýuka diwar.

Suwuklygyň ýitgisini peseltmek üçin içki we daşky diwarlaryň arasy (550 mm) ýokary hilli ýylylyk saklaýjy material ýerleşdirilen, üýbi bolsa demirbeton ýerleşdirilen. Diwarlaryň arasy azot atmosferasy bilen üpjün edilen. Ammar goraýyş klapany bilen üpjün edilen ammiagyň bugy 0,108 MPa basyşa ýetende goraýyş klapan açylýar gaz fakel ýalyn görnüşinde ýakylmaga iberilýär.

Izometrik ammarda suwuk ammiak 240 °K temperaturada saklanylýar. Ammiagyň hemişe 0,1-0,108 MPa basyşda saklamak üçin ammardaky emele gelýän gaz görnüşindäki ammiagy sowadyjy iberilýär.

8. NH_3 sinteziň howpsuzlyk tehnikasynyň esasy maglumatlary

Zäherli maddalar. H_2 we NH_3 -partlama howplylykly gazlar, onuň daşyndan NH_3 hem awuly. Ammiak sintezde uly basyş bilen uly temperatura ulanylýany üçin onuň partlama ýangyn we zäherlenmegi ýokarlanýar. Onuň üçin tehnologok şertlerini kadaly ýagdaýlarda saklanmagy bilen howpsyzylyk tehnikasyny tertip düzgünini berjaý etmeli. NH_3 , N_2 , H_2 fiziko-himiki, ýangyn-partlama-howpsyzylygyň we zäherli häsiýetlerini görkezip olary iş wagtynda berjaý etmeli.

H_2 -yssyz, tagamsyz, reňksiz, ýangyn gaz, howa-kislorord bilen partlaýyş gaz garyndylary döredýär. Ftor bilen birleşende garaňkyda partlaýar. Howa bilen partlama çägi 4,0-75 % (gow) kislorod bilen 4,0-94,0 % (gow) gazyň ýanmak temperaturasy 593 $^{\circ}\text{K}$, öz-özünden ýanmak temperaturasy 783 $^{\circ}\text{K}$ 2:1 gatnaşygy bolan wodorod-kislorod garyndysy partlamak gaz diýip atlandyrylýar. Adamyň janyna H_2 zäherli däl, ýöne onuň konsentrasiýasynyň köpelmegi bilen demikdirýär, ony howadaky O_2 -yň konsentrasiýasynyň peselmegi bilen düşündirseň bolýar. H_2 -yň uly konsentrasiýaly atmosferasynda işlenilende (O_2 -yň konsentrasiýasy 16 %-den pes bolanda) protiwogaz ulanylmaly bolýar.

Azot-yssyz, tagamsyz, reňksiz gaz, fiziologiki inertli we zäherli häsiýetsiz. Azotyň konsentrasiýasy uly bolanda kislorordyň ýetmezçiligi üçin demikdirýär. Goranmak üçin protiwogaz ulanylýar.

Ammiak –reňksiz, ýiti ysly gaz, ýangyn, howa hem kislorod bilen partlaýyş howsyz gaz garyndy döredýär. Howa bilen partlaýyş çägi 15,0-28,0 % (göw.) arasynda kislorod bilen 15-79 % (göw.) arasynda. Ammiak öz-özünden ýanmagy 923 $^{\circ}\text{K}$. Ol ýiti gyjyndyrmany we nemli bardanyň ýanmagynyň gözýaş akymyny we demikdirmäni döredýär. Suwuk ammiak teni ýakýar. Içki önümçilik otagdaky ammiagyň howadaky

konsentrasiýasynyň rugsat berlen çägi-20 mg/NH₃, illat nokatlayndaky atmosfera howasyndaky –0,2 mg NH₃.

Ammiakly suw-reňksiz, dury, ýanmaýan ýiti ammiak ysly suwuklyk.

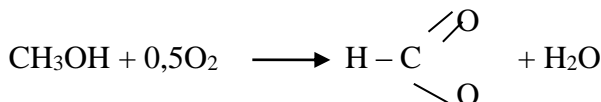
VI BÖLÜM

Sintetik metanolyň önümçiligi

1. Metanolyň düzümi we ony almagyň ugurlary

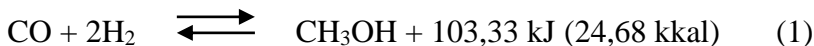
Arassa metanol (metil spirti) CH_3OH – reňksiz, dury, dykzlygy $0,791 \text{ d/sm}^3$. Metanolyň gaýnama temperaturasy $64,7^\circ\text{C}$ (760 mm sim. st.), ereme temperaturasy $97,8^\circ\text{C}$; ýylylygyň bugarmasy $1101,13 \text{ kJ/kg}$ (263 kkal/kg), suwdaky erginiň ýylylygy $269,63 \text{ kJ/kg}$ (64,4 kkal/kg). Metanol – güýçli zäher.

Metanol suwda öran gowy ereýär we erediji hökmünde lak, boýag, antifriz, antidetonasion garyndylaryň önümçiliginde çig mal hökmünde giňden ulanylýar. Metanolyň esasy mukdary howanyň kislorody bilen CH_3OH -yň doly däl okslenmeginde formaldegidi almak üçin ulanylýar, bu reaksiýa kümüşli we molebdenli katalizatorlarda geçýär:



Gaz görnüşli hlór wodorod bilen metanol hlórly metil CH_3Cl , ammiak bilen – metilamini CH_3NH_2 emele getirýär.

Häzirki wagtda metanol okis ugleroda we wodoroda sintezirlenýär:



2. Metanol sintez reaksiýasynyň deňagramlylygy

Metanolyň sinteziniň reaksiýasyny deňagramlylygyny önümçilik şertlerinde öwrenmek uly gyzyklanma döredýär.

(1) reaksiýanyň deňagramlyk hemişeligi aşakdaky deňleme boýunça kesgitlenilýär:

$$K_p = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} P_{H_2}^2}; \quad (1')$$

bu ýerde P_{CH_3OH} , P_{CO} , P_{N_2} - metanolyň, uglerod okisiniň we wodorodyň deňagramlyk garyndydaky parsial basyşy.

Bu deňlemäni aşakdaky görnüşe getirmek bolar, gazlaryň deňagramlygynda metanolyň düzümini hasaplamak üçin amatly:

$$K_p = \frac{(1+a)^3}{a^2 p^2} \times \frac{x}{(1-x-i)^3}; \quad (2)$$

bu ýerde a – wodorodyň düzüminiň okis uglerodyň düzümine bolan gatnaşygy;

p – gaz garyndynyň umumy basyşy, atm;

x – garyndydaky metanolyň düzümi, mol. paý;

i – garyndydaky inert gazlaryň düzümi, mol. paý.

(2) deňlemeden görnüşi ýaly, inert gazlarynyň düzüminiň ýokarlanmagy bilen metanolyň düzümi azalýar.

Metanolyň düzüminiň $H_2 : CO$ gatnaşygyna baglylygy ep-esli çylşyrymly; $a=2$ bolanda metanolyň düzümi has köp bolýar. Bu 250 atm basyşda we 400 °C temperaturada gazlaryň deňagramlygynda metanoly düzümi aşakdaky maglumatlarda suratlandyrylýar:

$H_2:CO$	$i=0$	$i=0,1$	$i=0,2$	$i=0,3$
1	8,15	6,2	4,5	3,13
2	9,3	7,1	5,2	3,6
3	8,9	6,8	5,0	3,5
4	8,3	6,3	4,5	3,2

Metanolyň deňagramlyk düzümini hasaplamak üçin K_p bahasyny bilmek zerurdyr. Onuň derňew netijesinde tapylan bahasy ýeterlik ygtybarly däl. Ol kesgitlenen bolup durýar, ýöne ýokary basyşyň tasirinde. Şeýle basyşda ikinji derejeli reaksiýa geçýär. CH_3OH sintez prosesini kynlaşdyrýar. Şonuň üçin deňagramlyk hemişeligiň bahasy hasaplama düşýär.

K_p hasaplamak üçin M.I.Temkiniň we B.M.Çeredniçenkanyň teoretiki esaslandyrylan deňlemesi ulanylýar, deňagramlyk hemişeligiň temperatura baglylykda aňladylýar:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} = \frac{3971}{T} - 7,492 \lg T + 0,177 \times 10^{-2} T - 0,311 \times 10^{-7} T^2 + 9,218; \quad (3)$$

Bu deňleme ideal gazlar üçin çykarylan. Bu deňleme boýunça tapylan K_p ululygy atmosfera yakyn bolan basyşda ulanmak bolýar, sebäbi basyşyň ýokarlanmagy bilen K_p basyş üýtgeýar. Basyşa bagly bolmadyk deňagramlyk konstantasy K_f ululyk bolup durýar, ol metanolyň sintez reaksiýasy üçin şeýle görnüşe eýe;

$$K_f = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2}; \quad (4)$$

bu ýerde $f_{\text{CH}_3\text{OH}}$, f_{CO} , f_{H_2} - wodorodyň, uglerodyň okisiniň we metanolyň uçujylygy

Uçujylyk parsial basyş bilen şu gatnaşyga bagly:

$$f = \gamma p \quad (5)$$

bu ýerde γ – işjeňlik koeffisienti. Bu ululyk getirilen basyş we temperaturada kesgitli funksional baglylyk bilen

arabaglanyşykly, şeýlelik bilen ol hasaplanyp bilner $p=1$ atm-da $\gamma=1$ we $f=p$.

(4) deňlikde (5)-nji deňlikdäki f aňlatmany goýup, alarys:

$$K_f = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}P_{H_2}^2} \times \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2}^2} = K_p K_\gamma; \quad (6)$$

$$\text{bu ýerde } K_\gamma = \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2}^2}$$

Görnüşi ýaly, $p=1$ atm $K_\gamma=1$ we $K_f = K_p$ deňdir. Şonuň üçin, (3) deňlik boýunça K_p ululygy tapyp K_f ululygy hem kesgitleýärler. (6)-nny deňligi ulanyp K_f ululyk boýunça dürli basyşda K_p ululygy tapyp we soňra (1')-nji deňlik boýunça parsial basyşy ýa-da (2)-nji deňlik boýunça deňagramly gaz garyndysyndaky metanolyň saklanyşyny hasaplamak bolýar.

Muňa gabat gelýän hasaplama mysal getireliň:

M.I.Temkinyň we W.M.Çeredniçenkanyň deňlemeleri boýunça 573 °K temperaturada we atmosfera basyşda metanolyň sintez reaksiýasynyň deňagramlylyk konstantasy $K_p=2,32 \cdot 10^{-4}$; komponentleriň we onümleriň reaksiýalarynyň kritiki temperaturasy T_{kp} we basyşyny P_{kp} bilip, olaryň berlen parametrlerini kesgitleýäris.

573 °K we 300 atm-da uglerodyň okisiniň π basyş we θ temperaturada berlenleri:

$$\theta = \frac{T}{T_{kr}} = \frac{573}{134,1} = 4,27;$$

$$\pi = \frac{P}{P_{kr}} = \frac{300}{34,53} = 8,69;$$

wodorodyňky

$$\theta = \frac{T}{T_{kr} + 8} = \frac{573}{32,3 + 8} = 14,25;$$

$$\pi = \frac{P}{P_{kr} + 8} = \frac{300}{12,8 + 8} = 14,40;$$

metil spirti

$$\theta = \frac{T}{T_{kr}} = \frac{573}{513} = 1,12;$$

$$\pi = \frac{P}{P_{kp}} = \frac{300}{78,7} = 3,81;$$

A.A.Wwedenskiniň berlenlerine görä bu şertlerdäki işjeňlik koeffisientleri şeýle $\gamma_{co} = 1,14$; $\gamma_{H_2} = 1,11$; $\gamma_{CH_3OH} = 0,38$. Onda:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \gamma_{H_2}^2} = \frac{0,38}{1,14 \cdot 1,11^2} = 0,27;$$

300 atm basyşda deňagramlylyk hemişeligi şuna deň bolar:

$$K_f = \frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{0,000232}{0,27} = 0,00086;$$

Beýleki basyşlarda K_p aňlatmany şuna meňzeş hasaplaýarlar. Alynan K_p aňlatma boyunca tapylan parsial basyşlary 25-nji tablisada getirilen.

300 °C-da metanolyň sinteziniň reaksiýasynyň
deňagramlylygyna basyşyň täsiri

Tablisa 25

Basyş, atm	K_γ	Deňagramlylyk garyndysyndaky parsial basyş, atm			Garyndydaky CH_3OH saklanşy gowr. %
		P_{CO}	PH_2	PCH_3OH	
10	0,96	3,32	6,65	0,036	0
25	0,90	8,15	16,29	0,56	1,7
50	0,80	15,3	30,6	4,1	8,0
100	0,61	25,2	50,5	24,3	24,2
200	0,38	34,2	68,4	97,4	48,7
300	0,27	37,7	75,4	186,9	62,3

Ý.S.Kazarnowskiý, I.P.Sidorow we
D.B.Kazarnowskaya CO , H_2 we CH_3OH -ň gysylmagy bilen
baglylykda 300 we 350 °C-da hem-de $\text{H}_2:\text{CO} = 2$ stehiometriki
gatnaşykda aşakdaky denagramlylyk konsentrasiýalaryny
 CH_3OH kesgitlediler (gowr. %).

Tablisa 26

P, atm	300 °C-da	350°C-da
200	54,0	24,0
250	66,0	31,9
300	75,5	40,4
400	86,0	55,5
500	89,6	66,7

Katalizatorsyz metanol emele gelmeýär diýen ýaly,
şonun üçin onuň sintezini 300-400 °C-da katalizatorlarda
geçirýärler.

3. Katalizatorlar

Metanolyň sinteziniň katalizatory saýlaýjylyk (selektiv) häsiýete eýe bolmaly, ýagny reaksiýany (1) CH_3OH emele gelme tarapa ugrukdyrmaly. Wodorodyň we uglerodyň okisiniň reaksiýasy – köp bolmadyk prosesleriň biri, onda katalizator reaksiýaň önümleriniň hil düzümini kesgitleýär. Katalizatoryň düzümine baglylykda metanol, ýokary spirtleri, dürli uglewodorodlary almak bolýar.

Häzirki wagtda metanolyň sintezi sink hromly, sinkhrom misli we sink alýuminmisli katalizatorlarda geçirilýär. Biziň ýurdumyzda hem giňden ýaýran sinkhromly katalizatordyr, sebäbi beýleki ikisi pes termodurnukly we katalitiki awylara has duýgur bolup durýarlar.

Rentgen struktura analizi sinkhrom katalizatorynyň sink hromatynyň ZnCrO_2 zinkniň okisi ZnO bilen garyndysyndan durýandygyny görkezdi. Katalizatoryň taýýarlanylş prosesinde hromyň okisi sinkniň hromatyna öwürülýär, ol bolsa promotor bolup durýar we sinkniň kristalliki okisiniň emele gelmegine päsgel berýär. Has işjeň sinkhromly katalizator hrom okisiniň 11-36 agr. % çenli saklanmagynda emele gelýär.

Täze taýýarlanylýan sinkhromly katalizator $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formula gabat gelýär we katalizatoryň bölejiklerini berkitmek üçin goýberilýän 30,0 % ZnO , 66,6 % ZnCrO_4 , 2,6 % H_2O hem-de 0,7 % grafiti saklaýar.

Sinkhrom katalizatoryna aşgar metallar goşulanda ýokary spirtleriň has köp emele gelmesi bolup geçýär, nikeliň we demiriň goşulmagy bolsa metanyň alynmagyna getirýär.

Sinkhrom katalizatoryny adaty ZnO 99,5 %-den az saklamaýan sinkniň okisinden we hromly angidridinden (CrO_3 98 %-den az bolmadyk we 0,4 %-den köp bolmadyk sulfatlar) taýýarlaýarlar. Gury komponentleri begunlarda garýarlar we çyglandyrýarlar. Soňra garynda 1 agr % grafiti goýberýärler we 9x ýa-da 5x5 mm ölçegli tabletka görnüşinde ýasaýarlar.

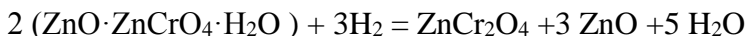
Bu usulyň ýetmezçiligi tabletkalarda komponentleriň deň däl paýlanylmagydyr.

Beýleki döwletlerde sinkhrom katalizatorlaryny çyg usulynda ýasaýarlar – hromly angidrid ergininiň we sinkiň okisiniň suspenziýasyny suwda agaç ýelimi bilen garyşdyrmak arkaly; soňra suwy aýyrýarlar, massany guradýarlar, grafit bilen garyýarlar we tabletka görnüşde ýasaýarlar.

Katalizatoryň düzümine girýän hadysada bolsa bir usul bilen oksidleriň garyndysyny taýýarlanylandan soň oksidleri dikeltmek zerur. Dikeltmäni metanolyň sintez sütüninde sintez – gaz bilen ýa-da sütünden daşarda şol bir gaz ýa-da wodorod bilen geçirýärler. Dikeltme prosesinde temperaturany 5000 sag^{-1} göwrüme tizliginde $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ çenli ýuwaş – ýuwaşdan (1-2 sagatda) galdyrýarlar, sebäbi reaksiýanyň dowamynda zink hromatynyň ZnCrO_4 hromite ZnCr_2O_4 öwürilmeginde köp mukdarda ýylylyk bölünip çykýar we temperatura birden ýokarlanar, ol bolsa katalizatoryň dargamagyna we inaktiwasiýa getirer.

I.P.Sidorow we W.D.Liwşis sintez sütünden daşarda gaýnaýan gatlakda metanol katalizatorynyň dikeltme usulyny işläp tapdylar, ol bolsa dikeldilmäniň dowamlylygyny 6-8 gije-gündizden 6-12 sagada çenli azaltmaga mümkinçilik berdi.

Dikeldilmede şeýle reaksiýa geçýär:



Dikeldilen katalizator adatça $3\text{ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ formula gabat gelýär we 53 % ZnO , 44-46 % ZnCr_2O_4 we 0,9 % grafit saklaýar. Käbir barlaglarda sinkhrom katalizatorynyň dikeldilme prosesinde sinkhromly şpinel $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ emele gelýär, üç komponentli katalizatorlaryň dikeldilmeginde bolsa – hrommis we sinkmis şpineli emele gelýär, diýip hasap edilýär.

Häzirki wagtda ulanylýan katalizatorlar az möhlet hyzmat etmekligi (6 aýa çenli), awylara ýokary duýgurlygy, pes termoduýylygy we regenerasiýanyň mümkin dälligi bilen häsiýetlenýärler.

Metanolyň sintezi üçin gazdaky has zyýanly garyndysy demiriň penta karbonili $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bolup durýar, ol katalizatorlarda metalliki demiriň aýrylmagy bilen dargaýar. Katalizatorlarda inçe dispersli demiriň toplanmagy metanyň emele gelmegine getirýär, şonuň üçin metanolyň sintez ulgamynda gazdaky demiriň karbonillerini arassalamak üçin kömür süzgüçleri gurnaýarlar, apparadyň polat diwarlaryny bolsa içinden alýumin, kümüş ýa-da mis bilen futerirleýärler.

4. Metanol sintez prosessiniň kinetikasy

Prosessiň mehanizmi barada dürli göz önüne getirmelän esasynda birnäçe barlagçylar (G.Natta, W.M.Çeredniçenko we M.I.Temkin, N.Uçida we I.Ogino, W.M.Pomeransew we başgalar) tarapyndan wodorod we uglerod okisinden metanol sinteziniň kinetiki reaksiýasynyň deňlemeleri hödürlenildi. Tizlik konstansynyň kanagatlandyryýan hemişeligini ($\pm 10\%$ çäklerde) W.M.Pomeransewiň deňlemesi berýär, (ondan öň teoretiki taýdan W.M.Çeredniçenkanyň we M.I.Temkiniň aýdanlary), ol katalizatoryň üst ýüzünde prosesiniň limitirlenýän tapgyry wodorodyň adsorbsiýasy bolup durýar diýen mümkinçiliginden gelip çykan.

$$W = k_1 P_{H_2} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CH_3OH}} \right)^{0,25} - k_2 \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}} \right)^{0,25} \quad (1)$$

bu ýerde W – reaksiýanyň tizligi, katalizatoryň kmol/m^3 sag;

K_1 – göni reaksiýanyň tizlik hemişeligi;

K_2 – ters reaksiýanyň tizlik hemişeligi;

P – reaksiýanyň komponentleriniň parsial basyşy, atm.

Metanol sinteziniň ters reaksiýasynyň tizligini hasaba almazdan göni reaksiýanyň tizliginiň deňlemesini şu deňlemede özgertmek bolýar:

$$W = k_1 P \left[-\frac{h_0 - 2y}{1 - 2y} \cdot \left(\frac{c_0 - y}{y} \right)^{0,25} \right] \quad (2)$$

bu ýerde P – gazyň umumy basyşy, atm;

h_0, c_0 – gazdaky wodorodyň we uglerod okisiniň başlangyç saklanmasy, mol paýda;

y – CO-yň CH_3OH -a öwrülme derejesi.

9x9 mm ölçegli däne görnüşindäki katalizatory ulanmaklykda bu deňlemäniň takyklygynyň barlagy 360°C $k_i = 0, 162 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{sag}$ aňlatmada aktiwasiýa energiýasy $10,5 \text{ kkal/mol}$ düzýändigini görkezdi.

Beýleki temperaturalar üçin indiki k_i bahalar kesgitlenen:

$t, ^\circ$	300	330	360	390	420
k_i	0,148	0,152	0,162	0,168	0,174

360°C we $\text{H}_2:\text{CO} = 2$ deň bolanda 200 atm – da W (1) deňlik boýunça W – ñ y – a baglylygy aşakda getirilen

y	0,02	0,03	0,05	0,10
W	62,145	54,500	46,570	35,200

Şu berlenlerden görnüşi ýaly temperaturanyň ýokarlanmagy we CH_3OH çykmagynyň azalmagy bilen katalizatoryň öndürijiligi ýokarlanýar. Emma temperaturanyň

üýtge me mümkinçiligi we CH_3OH çykmagy çäklendirilen, ol bolsa ýokary hilli metanoly almaklygyň zerurlygy bilen bagly.

Adatça metanolyň sintezini deňagramlyk ýagdaýdan aýrylan şertlerde geçirýärler, şonuň üçin ters reaksiýanyň tizligi uly däl. Şeýle şertler üçin optimal temperatura režimi izotermiki bolup durýar. Metanol sintezinde optimal temperatura režimini saklamaklyk mümkinçiligi ýylylyk reaksiýanyň ýylylyk äkidiji parametrlrine bagly. O.W.Rumýansew, Ý.A.Sokolinskiý, I.P.Muhlenow, W.M.Pomeransew ýylylyk äkidiji A parametrlerini içinde ýylylygy çalyşan reaktorlarda şu deňlik boýunça kesgitleýärler.

$$A = \frac{KmH}{LC_p}$$

bu ýerde K – katalizator gatlagynyň 1 m beýikligine bolan ýylylyk berijiniň

koeffisiýenti, $\text{kcal}/(\text{m} \cdot \text{sag} \cdot \text{grad})$;

m – ýylylyk äkidiji turbalaryň sany;

H – katalizator gatlagynyň beýikligi, m;

L –reaksion garyndysynyň çykýan ýerindäki çykdaýjysy, kmol/sag ;

C_p – gazyň ýylylyk sygymy, $\text{kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{grad})$.

A laýyk gelýän aňlatmany tapmak ýoly bilen maksimal öndürjiligi üpjün edýän temperatura režimini, şeýle hem optimal nokada ýakyn “gyzgyn nokat,, temperaturasyny kesgitlemek mümkin.

Reaktoryň öndürjiligi göwrüm tizliginiň ýokarlanmagy bilen beýgelýär we $\text{H}_2\text{:CO}$ gatnaşygyň hem-de garyndyda inert gazlarynyň saklanşynyň ýokarlanmagy bilen peselýär. Ýokary öndürjilikde temperatura režimi hem deňleşýär.

Alynan maglumatlara görä metanol sintezi reaktorynyň öndürijiliginiň deňlemesini şeýle görnüşde görkezmek mümkin:

$$G = -1,27S - 0,7i + 44,7 \lg \varpi - 134,7$$

bu ýerde $S - H_2 : CO$ gatnaşyk;

i – inert gazlarynyň düzümi, %;

G – öndürijilik, $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{sag})$.

Mysal: $i = 6\%$, $S = 4$ we $\omega = 20000 \text{ sag}^{-1}$ ululyk.

$$G = -1,27 \cdot 4 - 0,7 \cdot 6 + 44,7 \lg 20000 - 134,7 = 48,27 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{sag}).$$

$i = 6\%$, $S = 4$ we $w = 40000 \text{ sag}^{-1}$ -da ululyk.

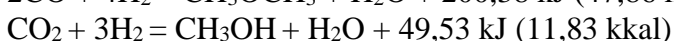
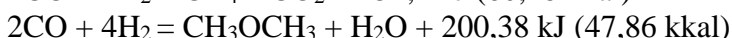
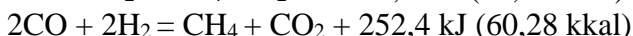
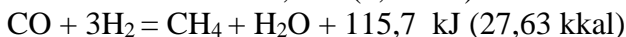
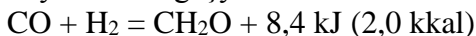
$$G = -1,27 \cdot 4 - 0,7 \cdot 6 + 44,7 \lg 40000 - 134,7 = 62,36 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{sag}).$$

$i = 12\%$, $S = 12$ we $w = 40000 \text{ sag}^{-1}$ ululyk.

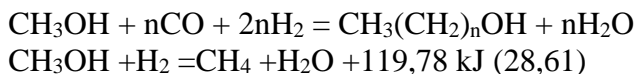
$$G = -1,27 \cdot 12 - 0,7 \cdot 6 + 44,7 \lg 40000 - 134,7 = 51,56 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{sag}).$$

Prosessiň şertlerine görä öndürijiligiň baglylygy baradaky alynan maglumatlar metanol sinteziniň hemme sikliniň tehniki – ekonomiki optimizasiýasy üçin ulanylyp bilner, şeýle hem optimal göwrüm tizligi saýlamak üçin, üfleme göwrümi kondensasiýasynyň temperaturasy we başgalar üçin ulanylyp bilner.

Esasy reaksiýadan başga-da metanolyň sintezinde başga reaksiýalar hem geçýär.



Emele gelen metanol şeýle hem uglerod okisi we wodorod bilen reagirleşýär.



Daşky reaksiýalaryň netijesinde gazyň sowadylmagynda emele gelen kondensat suw bilen baýlaşýar we wodorodyň udel çykdaýjysy ýokarlanýar.

Başlangyç gaz garyndysynyň (CO we H₂) katalizatoryň üstünden bir gezek geçendäki metanola öwrenilmeginiň derejesi teoretiki taýdan hasaplanandan has az we 2,5-4 % düzýär. Şunuň bilen baglansykly reagentleriň öwrülme derejesini beýgeltmek üçin gaz garyndysyny onuň düzüminden metil spirtini aýranyňdan soň kontakt aparatyna gaýtarýarlar. Şeýlelik bilen, CH₃OH sintezi aýlawly shema boýunça amala aşyrylýar.

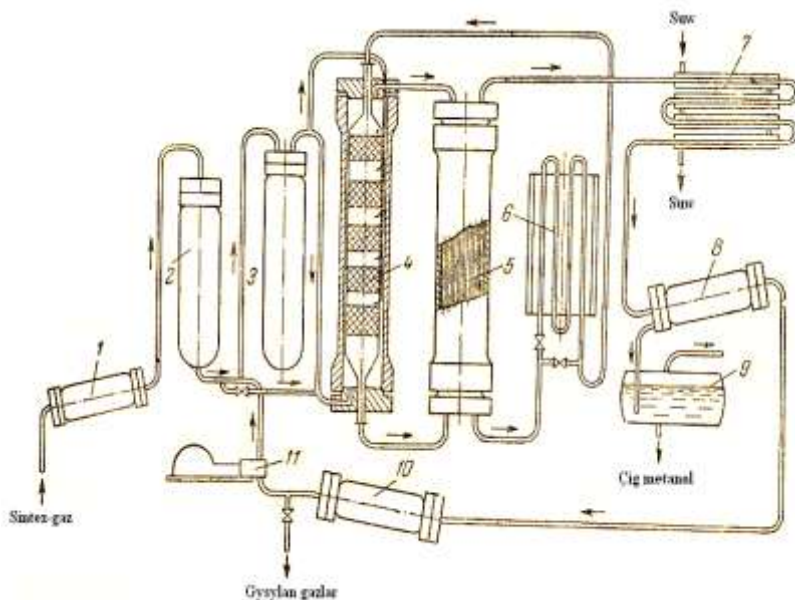
5. Metanolyň önümçiliginiň shemasy

Metanol önümçiliginiň häzirki zaman sehleri 3-bölümden durýar: Sintez gazy almak we ony CO₂-den arassalamak üçin tebigy gazyň konwersiýa; Metanolyň sintezi; Çig-metanolyň rektifikasiýasy.

Uglerod ikili okisinden arassalanan 310-340 atm goşmaça gysylan sintez gaz metanol sintez bölümüne barýar (VI-1-nji surat). Gysylan täze sintez gaz separator-çyglylyk aýryjyny 1 we süzgiji 2 demiriň pentakarbonilden Fe(CO)₅ arassalanmak üçin geçýär. Süzgiç graw we aktiwirlenen kömür bilen aktiwirlenen süzgije 3 barýar, ol ýerde ýagdan arassalanýar we aýlawly kompressor 11 bilen berilýän aýlawly gaz bilen garylýar. Gowy edip arassalanan täze gazy sintez sütünine 4 ibermek mümkin. Süzgiçlerden gazyň bir bölegi baýpaslaryň üsti bilen sintez sütünine tekjeli katalizatoryň

aşagyna geçýär. Gazyň beýleki bölegi katalizator gutusynyň üflenilmegi üçin sütüne berilýär. Ol ýenede 60-80 °C çenli gyzdrylýar. Gutynyň üflenilmegi sütüniň korpusynyň temperaturasynyň peselmesi zerur. Sütünde gyzdrylan gaz ýylylyk çalyşyja 5 barýar, ol ýerde gazyň temperaturasy 300-350 °C çenli beýgelýär soňra agregat goýberilen wagtynda we sinteziň ýylylyk kadasynyň birden üýtgemegine birikdirilýän elektro gyzdryja 6 geçýär. Ondan soň sütüne 4 barýar, ol ýerde 360-420 °C we 280-300 atm sinkhromly katalizatorda metanolyň sintezi geçýär. Sütünden soň metanol saklaýan gaz garyndysy ýylylyk çalyşyja 5 barýar. CH₃OH sintezine berilýän sowuk gazy gyzdryýar we sowadyja-kondensator 7 barýar. Bu ýerde kondensirlenen metanol gazdan seperatorda 8 aýrylýar we çig metanoly ýygnaýjysyna 9 akýar, gazly seperatoryň geçýän hem-de aýlowly konpressoryň II sowujy turbalaryna barýar. Siklde 4-6 %-den köp inert gazlaryň (CH₄, Ar, N₂) toplanmagynda aýlawly gazyň bir bölegi seperatordan soň konwersiýa sehiniň tebigy gaz kollektoryna aýrylýar.

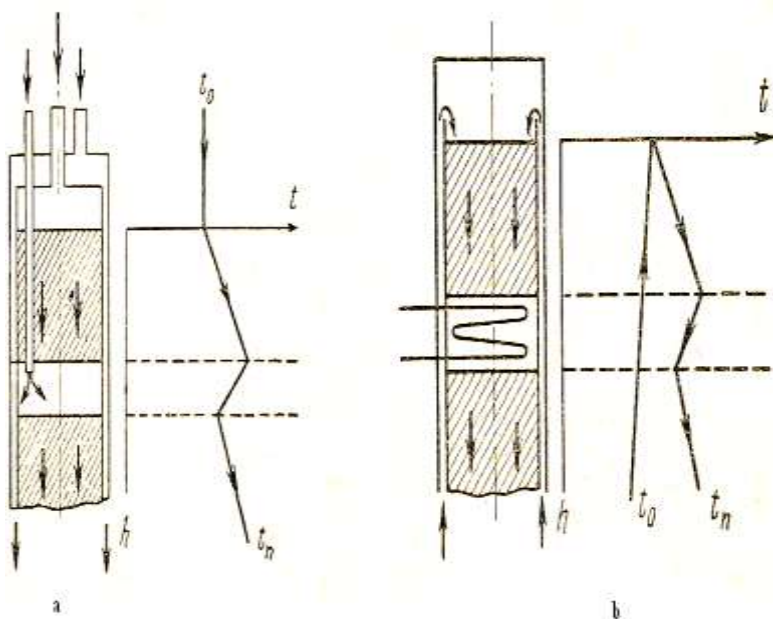
Metanolyň 1 tonnasyna gazyň teoretiki çykdaýjysy 700 m³ CO we 1400 m³ H₂(jemi 2100 m³) düzilýär. Praktiki taýdan bolsa 2450-2500 m³ sarp edilýär; 1m³ gazdan 400-410 g spirt bolýar. Gaz garyndysynyň metanola konwersiýa derejesi amaly taýdan 84-86 % düzýär.



VI-1-nji surat. Metanol sinteziniň shemasy
 1, 8, 10-seperatorlar; 2, 3-süzgiç; 4-sintez sütüni; 5-ýylylyk
 çalşyjy; 6-elektro gyzdyryjy; 7-sowadyjy kondensator; 9-çig
 metanol toplaýjysy; 11-aýlaw kompressory.

Amiak sintezi we metanol sintez prosesleriniň meňzeşligi tehnalogiki shemalaryň gurnamalary bilen strukturalaryň belli meňzeşliginiň sebäbi bolup durýar.

Metanol sintezi geçirilende katalizatoryň zaýalanmagynyň önini almak üçin we ikilenji reaksiýalaryň geçişini çäklendirýän derejede katalizatoryň optimal temperaturasyny saklamaklyk üçin katalizator zonasýndan ýylylygy aýyrmaklygy üpjün etmek örän wajyp. Metanolyň sintez prosesinde gazan-utkizatora ýylylygy bermek üçin niýetlenen-katalizatora ýylan şekilli sowadyjylar, kebşirlenen sütünler we sowuk baýpasly tekjeli sütünler giň gerime eýedir.



VI-2-nji surat. Metanol sintez sütüninde gazyň hereketiniň shemasy we katalizator gutusynyň beýikligi h boýunça temperaturasynyň t -paýlanma grafigi.

a-baýpas we tekjeli nasadkaly sütüninde; b-katalizatoryň gatklarynyň arasyndan ýylylygy aýyрма sütüninde.

Sowuk baýpasly we tekjeli goýumly metanol sintez sütüninde gazyň hereket etme shemasy VI-2-njy *a* suratda görkezilen. Gazyň esasy mukdary katalizatorly tekjeleriň bekemesinde geçýär. Onuň temperaturasyny peseltmek üçin baýpas liniýasy boýunça her tekjäniň aşagyna täze ýa-da aýlawly sowuk gazyň bölegi berilýär, onuň mukdary her tekjäniň temperaturasyna bagly. VI-2-njy *b* suratda reaksiýanyň ýylylygyny aýyrmaklyk üçin katalizatoruň gatklarynyň arasyna kebşirlenen ýylan şekilli sowadyjy sütünäki gazyň hereketiniň shemasy görkezilen. Shemasynyň ýanynda ýerleşdirilen grafiklerden görnişi ýaly katalizator

karobkularynyň beýikligi boýunça temperaturanyň paýlanmasy iki görnüşli sütünde hem birmeňzeş diýen ýaly.

Metanolyň sintezi üçin beýleki konstruksiýalaryň sütünlerini hem ulanýarlar; bir korpusda ýylylyk çalşyýjy, elektrogzydryjy we katalizatorly karobka bilen utgaşdyrylan; şeýle hem göni akymly turbaly we katalizator gutuly sütünler hem-de başgalar. Emma tekjeli sütünler we kebşirlenen ýylanşekilli sütünler özüni gowy tarapdan hödürlediler, sebäbi metanolyň sintezinde ýylylygyň köp mukdary çykýar hem-de kataliz zonasyna birnäçe ýerlerden sowuk gazyň goýberilmesi katalizatoryň temperaturasyny çalt sazlamaga mümkinçilik berýär.

Metanol sintez sütüniniň görnüşiniň saýlawy köp faktorlara esasan hem desganyň berlen öndirijiligine bagly. Ýokary öndirijilikde utgaşylmadyk sütünleri ulanmaklyk amatly, sebäbi bu ýagdaýda başga görnüşli sütüniniň ölçegi örän uly bolar, sütüni ýasamak soňra hem zawoda eltmek örän kyn bolar.

Häzirki wagtda ulanylýan sintez sütüniniň öndürijiligi 70-120 t/gije-gündiz, onuň beýikligi 12-18 m diametri 0,8-1,2, 1m³ katalizatordan metanoldan ýygnamasy 15-30 t/gije-gündiz çäklerde. Sütünleri taýýarlamak üçin material hökmünde ýokary legirlenen polat hyzmat edýär

Soňky wagtlarda daşary ýurtda ýokary öndürijilikli metanol desgalaryny gurýarlar we projektirleýärler 600-100 t/gije-gündiz we ondan hem köp. Agregatyň kuwwatynyň ýokarlanmagy bilen kapital goýumlar oňa ters proporsional peselýärler, şon bilen birlikde önimiň özine düşýän gymmatlygy hem peselýär. Uly kuwwatlygy desgalarda reaksiýalarda ýylylygyny gowy ulanmaklygyň hasabyna elektro energiýanyň çykdaýjysy peselýär, ol bolsa senagatyň meňzeş pudaklarynda esasan hem energetika kapital goýumlaryň azalmagyna getirýär.

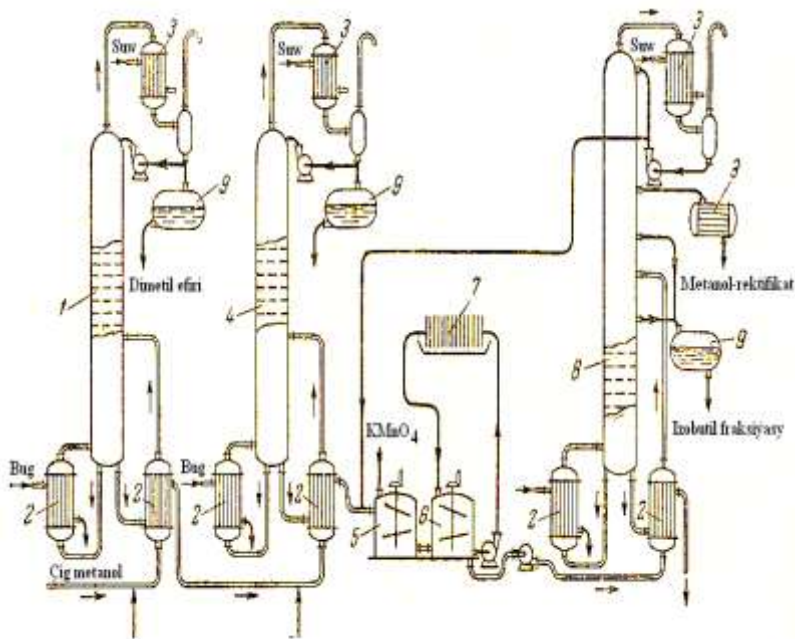
Bir agregatyň öndirijiliginiň has ýokarlanmagynda prosesi dolandyrmagyň we awtomatlaşdyrmak serişdeleri örän takyk işi talap edýär, sebäbi desganyň durmagy ýa-da onuň içki kadasy bozulmagy zawodyň, kombinatyň öndirijiligine güýçli täsirini ýetirýär. Häzirki zaman desgalar köp aýyň dowamynda 1-gezek hem durman we kadasy bozulman işlemeli.

Sintez prosessiniň netijesinde suw, dimetilefir we başga garyndylary (CH_3OH başga) saklaýan çig metanol alynýar, olar azeotropgaryndylary emele getirip bilýärler, onuň netijesinde olaryň paýlanmagy üçin ekstraksiýa bilen laýyk gelýär köp tapgyrly rektifikasiýa gerek. Çig metanol rektifikasiýasynyň shemasy VI-3-nji suratda görkezilen.

Aralyk amnardaky çig metanol dimetilefiri kesgitlemek üçin sütün 1 baryar. Sütünden öň çig ýylylyk çalşygyda 2 gyzdyrýarlar we oňa 7 %-li NaOH erginini goşýarlar (metanolyň agramyndan 0,5 %). Dimetilefir efirsizlendirme 1sütüniň ýokarky böleginde alynýar we ýygnaýja 9 berilýär.Ýylylyk çalşygyda 2 sowadylandan soň sütündäki 1 kubly garyndy öň ýanyndaky distilýasiýnyň 4 sütüniň 40-nji tarelkasyna berilýär.Bug sütüninden öň metanola aziýatropik garyndylary dargatmak üçin bug kondensaty berilýär, ol garyndylaryň spirtdeň aýrylmagyna kömek edýär.

Sütüniň 4 ýokarysyndan önimçilik zyňyndysy bolup durýan fraksiýa aýrylýar. Bu sütüniň kubunda ýygnaýan metanol 2 ýylylyk çalşyja geçýär we garyjy bilen üpjün edilen permanganat arassalaýjy reaktora 5 baryar. Bu ýerde metanol 0,5-0,7 %-li KMnO_4 ergini bilen işlenilýär (1m^3 metanola 30 l ergin)şunda çig metanol bar bolan aldegidler, 2-nji spirtler, pridel däl we beýleki däl organiki garyndylar kaliý duzlaryna buglaşýan kislotalary emele getirmek bilen okislenýärler we soňra margensli şlam bilen aýrylýarlar. 5 reaktordan ergin durlaýja 6 geçirýärler, ol garyjy bilen üpjün edilen. Durlanandan soň şlam süzgiç presde 7 aýlanylýar.

Permanganatly arassalamadan soň ýylylyk çalyşyjyda 2 gyzdyrylan metanol esasy distilýasiýa sütüniň 20 tarelka berilýär. Sütüniň ýokarsyndan fraksiýa aýrylýar. Onuň bir bölegi CH_3OH kondensasiýasyndan soň sinteziň



VI-3-nji surat. Çig metanol rektifikasiýasynyň shemasy.

1-efirsizlendirme sütüni; 2-ýylylyk çalyşyjy; 3-sowadyjy; 4-öňki distilýasiýa sütüni; 5-reaktor; 6-durlaýjy; 7-süzgiç pres; 8-esasy distilýasiýa sütüni; 9-ýygnaýjy.

çyglandyrylmagy üçin iberilýär, galan bölegi permanganat arassalamaga berilýär. Sinteziň 7-27 tarelkalaryndan izobutil ýagynyň fraksiýasy aýrylýar. Metanol rektifikat 68 tarelkadan aýrylýar. Kub galyndysy ýylylyk çalyşyjyny suw bilen garylýar we kanalizasiýa zyňylýar.

Metanol önümçiligiň howpsuzlyk tehnikasy. Reaksiýanyň önümi metanol ýanyjy suwklyk bolup durýar.

Onuň buglarynyň howa bilen garyndysynyň partlama howply çägi 5,5-36,5 göwrim, %; Metanolyň öz-özinden odalma temperaturasy 400 °C. Metanol güýçli awy,organizme düşende körlige we ölüme getirýär (ölüm dozasy 30 ml) metanol bugunyň çäkli ýol berilýän konsentrasiýasy içgi jaýlaryň howasynda 50mg/m³.

VII BÖLÜM

Gowşak azot kislotasynyň we konsentrirlenen azot kislotasynyň önümçiligi

1. Azot okisleriniň we azot kislotasynyň häsiýetleri

Halk hojalygynda azot kislotasynyň ähmiýeti we alnys usullary. Senagatda azot kislotasynyň köp bölegi azotly we kompleks dökünler üçin sarp edilýär. Ondan başgada azot kislotasy partlaýjy maddalary we reňkleýji maddalary taýýarlamakda giňden ulanylýar; azotyň oksidleri reaktiw ýangyçlaryň we başgalaryň hataryna girýär.

Azot oksidi NO – reňksiz gaz bolup, ol atmosfera basyşynda gysylýp, - 151,4 °C temperaturada reňksiz suwuk halyna geçýär. Azotyň oksidi ýeňillik bilen kislorod bilen reagirleşip, NO₂ birleşmäni emele getirýär.

Azotyň ikili oksidi NO₂ gyzyl-goňras reňkli, ýiti ysly gazdyr. Haçanda temperatura peseldilende azodyň ikili oksidi polimirleşip N₂O₄-birleşmä geçýär we 21,5 °C temperaturada gyzyl-goňras reňkli suwuklyga kodensirlenýär. Eger 10 °C temperaturada suwuklyk sary reňke öwrülýän bolsa, onda -10 °C temperaturada bolsa reňksiz, kristal halyna öwrülýär. Suwuk halyndaky ikili oksidiň ýylylyk bugaryşy 32,2 kal/g (135 J/g) , dykzlygy 1,51 kg /m³, ýylylyk sygymy 477 kal/(g.Grad) ýa-da 2000 J/(g.grad) deňdir. Azotyň ikili oksidi NO bilen birleşip, azodyň N₂O₃ – oksidini emele getirýär.

Azot kislotasy gowşak we konsentrirlenen görnüşde çykarylýar. Gowşak azot kislotasy 3 (üç) sortda bolup, prosent (%) hasabynda şu aşakdakylary saklaýar:

	1-nji sort.	2-nji sort.	3-nji sort.
HNO ₃ , az bolmadyk	5,5	47	45
N ₂ O ₄ , köp bolmadyk	0,15	0,2	0,2
Gury çökündi, köp bolmadyk.....	0,05	0,1	0,1

Gowşak azot kislotasy ýaly, konsentriřlenen azot kislotasy hem 3 sortda çykarylýar (%-hasabynda):

	Ýokary sort.	1-nji sort.	2-nji sort.
HNO ₃ , az bolmadyk	98,5	98	97
N ₂ O ₄ , köp bolmadyk	0,3	0,3	0,4
H ₂ SO ₄ , köp bolmadyk	0,05	0,08	0,12
Gury çökündi, köp bolmadyk	0,015	0,03	0,05

Adaty ýagdaýlarda azot kislotasy suwuklyk bolup, onuň gaýnama temperaturasy HNO₃ azot kislotasynyň konsentراسیاسyna baglydyr. Meselem, 100 %-li HNO₃ gaýnama temperaturasy 86 °C bolsa, onda 68,4 % HNO₃ gaýnama temperaturasynyň iň ahyrky nokady 122 °C temperaturadyr. Azot kislotasy sowadylanda gaty halyna geçýär. Hil gaýnama temperaturanyň onuň konsentراسیاسyna bagly bolşy ýaly, azot kislotasynyň ereme temperaturasy hem onuň konsentراسیاسyna baglydyr.

Azot kislotasynyň konsentراسیاسy, %	100	90	77	70	54	53
Eremek temperaturasy, °C	-41	-66,3	-38	-42	-18	-43

100 %-li azot kislotasynyň (HNO₃) ýylylyk ereýjiligi 9,5 kal/g (39,8 J/g) deň, bolsa onda onuň ýylylyk bugarjylygy 115 kal/g (481 J/g)-a deňdir. Azot kislotasynyň ýylylyk sygymynyň ýokarlanmagy bilen, onuň konsentراسیاسy 1-den 0,46 kal/g (g.grad)-e çenli peselýär. Emma azot kislotasynyň konsentراسیاسynyň ýokarlanmagy bilen bolsa, onuň suwdaky

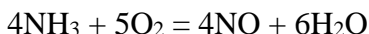
ergininiň dyklyzlygy ulalýar, meselem, 100 %-li azot kislotasy üçin 162 g/sm^3 - a deňdir.

2. Gowşak azot kislotada önümçiligi

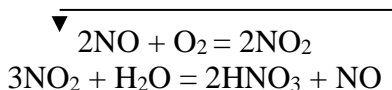
Atmosfera astynda suwsyz azot kislotasy $85,4^\circ\text{C}$ temperaturada gaýnaýar. Konsentirlenen azot kislotasy az durnykly. Ol azot okisilerine dargaýar. Azot okisileri kislotada eräp onuň reňkini saraldyrlar. Gaty ýagdaýda (ak gaz kristall görnüşinde) azot kislotasy diňe -41°C temperaturada bolýar. Azot kislotasy suw bilen hereket edende gidratlar emele gelýärler. Olaryň kristallaşdyrmak temperaturalary: -38°C ($77,8\%$ -li azot kislotada) we -18°C ($53,8\%$ -li azot kislotada). Azot kislotanyň suwly erginleri gaýnama temperaturalary azot kislotanyň konsentrasiýasy galmagy bilen ösýär, iň uly 121°C temperatura ýetýänçä (şol temperaturadaky $68,4\%$ azot kislotada garynda – azeotrop garyndysy diýilýär), ondan soň gaýnama temperaturasy peselýär. Azot kislotanyň güýçli okisitlendiriji häsiýetleri bar.

Ammiagy kontakt okislenmegi bilen alynýan azot kislotada önümçiligiň prosessi iki tapgyrdan ybarat: azot okisleri almakdan we olary gaýtadan işläp azot kislotany almakdan.

Birinji tapgyr – ammiagy azot okisidleriniň okisidlendirmek



Ikinji tapgyr – azot okisiniň ýokarky azot okislerine geçirmek we olary azot kislotada geçirmek:

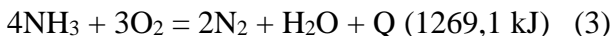
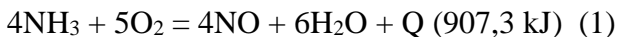


Prosessiň jemi görnüşi:



3. Ammiagyň kontakt okislendirilmegi we ulanylýan katalizatorlary

Ammiak okislendirlende katalizatora we reaksiýanyň ýagdaýyna görä azot okisi, erkin azot we azotyň zakisi emele gelmegi mümkin. Ammiagy kontakt okislendirmekde şu reaksiýalar boýunça geçmegi mümkin:

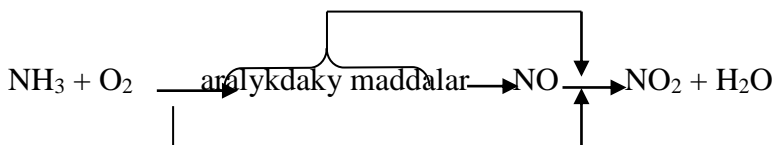


Bulardan başga-da goşmaça reaksiýalar katalizator gatnaşmasyzdan erkin azotyň emele gelmegi bilen geçýär.

Görşümüz ýaly ammiagyň okislendirmeginde, prosess birnäçe ugur boýunça gidip bilýär, şonuň üçin bu reaksiýalardan soň gaz garyndynyň düzümi katalizatoryň ukyplylygyny saýlamaklyga bagly.

Azot kislota almak üçin esasy bolan ammiagy kontakt okislendirip 1-nji reaksiýa boýunça geçýär. Ol reaksiýa platina katalizatoryň üstünde 700-850 °C temperatura aralykda geçýär we atmosfera basyş astynda okislendirmek derejesi 97-98 % ýetýär, prosessi 880-930 °C temperatura aralykda geçirilende, 8 atm basyş astynda onuň okislendirmek derejesi 96-97 % ýetýär. Şu wagat esasy ulanylýan katalizator platina astynda.

Platinanyň üstünde ammiagyň okislendirmek geçmegi birnäçe aralykdaky maddalaryň emele gelmegi bilen geçýär.

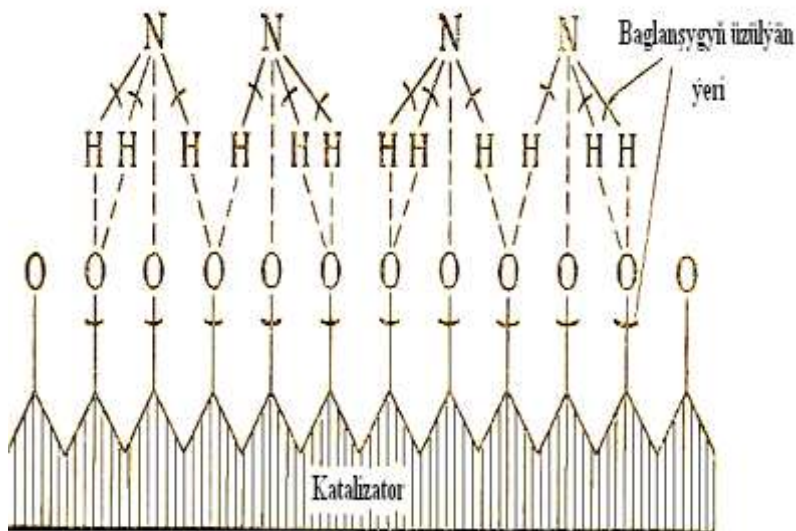


Birnäçe alymlaryň barlaglarynyň maglumatlaryna görä aralykdaky emele gelyän birleşmeler bolup bilýärler: NH – imid topary, N₂, H₂ – diimid topary, N – atomar azot, NH₂ – amid topary, HNO – nitroksil, NH₂OH – gidroksilamin. Aralykdaky birleşmeler çylşyrymly bolan üçin ammiagyň okislenme ýoly hakda bir pikire gelmek kyn.

Kataliziň adsorbsion–himiki nazaryny göz önünde tutup ammiagyň katalitiki okislendirmek ýolyny şeýdip kesgitlesen bolýar. Kislorod we ammiak katalizatoryň üstünde gaz garyndydan diffundirlenýär. G.K.Boreskowyň, L.Andrusowyň, D.A.Epşteýnyň görkezişi ýaly O₂ : NH₃ = 5:4 gatnaşygynda okislendirmek prosessi kislorodyň platina katalizatoryň üstüne kislorodyň diffuziýasyna bagly. Kislorodyň ýetmezçeligiňe görä açyk katalizatoryň üstünde azotyň kislorodsyz birleşmeleri emele gelenok, diňe erkin azot emele gelyär. Kislorodyň artykmaçlygynda prosessiň barlag tapgyry kislorod bilen ýapyk platinanyň üstüne ammiagyň tizligine bagly.

Platinanyň we kislorodyň elektron baglanşygyna görä, platinanyň üstünde ilkinji bolup kislorodyň aktiwirlenen adsorbsiýasy geçýär. Kislorod bilen platinanyň üstüniň arasynda himiki herekediň geçmagi bilen kislorodyň atomlarynyň arasyndaky baglanyşyk peselýär we (katalizator – kislorod) geçiriji adsorbsiýa toplumu emele gelyär. Soňky tapgyrlarda, haçanda ammiagyň aktiwirlenen adsorbsiýasy geçende täze toplum emele gelyär (katalizator – kislorod – ammiak). Täzeden emele gelen durnukly himiki birleşmeleri (NO we H₂O) platina görä adsorbsiýa ukyplylygy kislorod we ammiak seredeniňde pes, şonuň üçin olaryň molekulalary

katalizatoryň üstünden aýyrmaly bolýar. Wodorod bilen kislorodyň arasyndaky himiki meňzeşligi görä katalizatoryň üstünde ammiagyň molekulasy wodorodyň atomlary bilen paýlaşýarlar. Soň suwuň molekulasynyň emele gelmegi bilen, boşan baglanyşyk täze kislorod molekulalaryna geçýär.



VII-1-nji surat. Platina katalizatoryň üstünde ammiagyň oksislendirmegi.

(_____köne baglanyşyk; ----- täze baglanyşyk)

Ammiagyň platina katalizatoryň üstünde ammiagyň oksislendirmek prosessi VII-1-nji suratda görkezilen.

Umumy kada lyýyklykda kislorodyň artykmaçlygynda azot oksidi esasy emele gelýär, ýetmezçiliginde bolsa erkin azot emele gelýär. Platina gymmat katalizator, ýöne ol köp wagtlap uly aktiwligi bilen, mehaniki berkligi, durnukly katalizator, ýeňil regenirlenýär.

Praktikada platina katalizatory tor görnüşinde ulanylýar, şonuň üçin ulanylýan kontakt apparatlaryň görnüşini ýönekeý. Kontakt torlaryň simleriniň ýogynlygy 0,045-0,09 mm aralykda. Kontakt torlaryň siminiň ölçegleri kiçi bolsada, umumy agramyň az bolmagy bilen, onda-da katalizatoryň üsti meýdany uly bolýar. Siminiň diametri 0,09 mm bolany bilen her 1sm² deşikleriň sany 1024 ýetýär, simiň diametri 0,045 mm bolany bilen deşikleriň sany 3600 ýetýär.

Atmosfera basyş astynda işleýän kontakt apparatlarda 3 tor ulanylýar. 8 atm basyş astynda işleýän apparatlarda 16-20 çenli tor ulanylýar. Bir kontakt tory ulanylanda, ammiagyň bir bölegi katalizatora degmän geçýär, bu bolsa azot oksidiniň çykyşyny peseltýär. Proses 1 toryň üstünde gowy geçende, oksidlendirmek derejesi 86-90 % ýetýär, iki toryň üstünden geçende – oksidlendirme derejesi 95-97 % ýetýär, 3 tordan geçende 98 % ýetýär.

Platina torlar ulanylýan mahalynda gaty ýumşayar. Olaryň ýalpyldýan we ýylmanak simleri öýjük – öýjük we solgun bolýar, maýyşgak torlar port bolýarlar.

Platina simleriň ýumşamagy bilen onuň meýdany ýokarlanýar, şoňa görä üst meýdany ösýär, platina katalizatoryň aktiwligi beýgelyär. Ýöne bir döwür geçenden soň giňelen, çişip weýran bolýarlar platinanyň ýitgisi köpeliär.

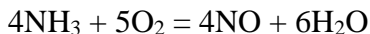
Platina bilen rodýanyň (10 % çenli Rh) birleşmesi katalizatoryň tory ulanylanda azot oksidiniň çykyşy 2,5-3,0% galýar hem-de onuň ýitgisi peseliär. Ýene-de ulanylýan katalizatoryň biri ГИАП-1, onuň düzümi: 93 % Pt, 3 % Rh, 4 % Pd. Praktikada (Rossiýada) platina däl demirhromly katalizator ulanylýarlar (ikinci basgançakda). Ol bir az ammiak oksidlendirmegiň derejesini galdyrýar.

Kontakt apparatlarda katalizator torlary keseleginde ýerleşdirilýär. Ammiak howa garyndyny toryň ýokarsyndan berilýär. Basyş astynda işleýän kontakt apparatlarda toryň

diametrleri deňdir: 2; 2,8; 3,0 we 3,5 mm; basyş astynda işleýän apparatlarda –0,5; 1,6 we 2m bolup bilýär.

Platina katalizatoryň üstünde ammiagyň okislendirme reaksiýasy 145 °C temperaturada başlanýar, sol temperaturanyň ýokarlanmagy bilen azot oksidiň çykyşy köpeliýär, şonuň bilen birlikde reaksiýanyň tizligi ýokarlanýar. 750-900 °C tempertura aralykda azot oksidiň çykyşy 96-98 % ýetýär. Uly temperaturada işleýän önümçilikde azot kislota önümçiliginiň shemasy çylşyrymly bolýar, ýöne oňa görä ammiak okislendirmegiň tizligi beýgelýär. Mysal üçin, 650 °C temperaturada uly çykyşa ybarat bolan azot oksidiň çykyşynyň reaksiýasynyň wagty $5 \cdot 10^{-4}$ sekuntan, 900 °C temperaturada $1,1 \cdot 10^{-4}$ sekunda çenli peseliýär.

Gerekli temperatura şerti ammiak okislendirmek reaksiýasyndaky çykyşan ýylylyk bilen üpjün ediliýär. Nazary esaslara laýyklykda ammiagyň her 1 %-i okislendirlende gaz garyndynyň temperaturasy 70 °C ýokarlanýar. 10 %-li ammiak ammiak – howa garyndy ulanylanda prosessiň temperaturasy 650-700°C bolýar, reaksiýanyň ýylylygyna laýyklykda uly temperatura gerek bolanda ammiak-howa garyndyny gyzdymaly bolýar, ýa-da ammiagyň mukdaryny köpeltmeli, ammiagy okislendirmek üçin howa ulanylýar. Şonuň üçin ammiak-howa garyndydaky ammiagyň mukdary howadaky kislorodyň konsentrasiýasy bilen kesgitlenilýär. Kislorodyň harçlanmagy (1) reaksiýa bilen kesgitlenilýär:



Şu reaksiýa laýyklykda her 1 mol ammiaga 1,25 mol kislorod harçlanmaly, ýöne ammiak-howa garyndyda ammiagyň maksimal mukdary:

$$\left[\frac{21}{1.25} : \left(100 + \frac{21}{1.25} \right) \right] \cdot 100 = 14.4\% (gow)$$

Ýöne $O_2 : NH_3 = 1,25$ bu gatnaşykda ammiagyň azot akside geçmek derejesi örän pes. NO çykyşyny galdyrmak üçin kislorodyň artykmaçlygy gerek bolýar, bu bolsa ammiak – howa garyndydaky ammiagyň mukdaryny peseldýär (14,4 % pes bolýar). Şonuň üçin hem ammiak-howa garyndysynda ammiagyň mukdary az bolmaly 9,5-11,5 %. Ondan başgada, ammiak bilen kislorodyň özara garyndysynyň tutaşyp partlamagynyň mümkindigini hem göz önünde tutmaly. Garyndydaky ammiak bilen arassa kislorodyň partlama derejesi 13,5-82 % NH_3 -deňdir. Eger 18 °C temperaturada ammiakly-howa garyndysynda partlamanyň derejesi 16,1-26,2 % NH_3 bolsa, onda 450 °C temperaturada 12,3-33,9 %-e deňdir.

Şol bir temperaturadaky basyşyň artmagy bilen ammiagyň kowersiýa derejesi peselýär. Şonuň üçin hem konwersiýa prosesinde basyşyň artmagy bilen temperaturanyda artdyrylmalydyr. Ammiagyň konwersiýasyny atmosfera basyşynda geçirmek amatly bolýar. Sebäbi şol şertde ammiak bilen platinanyň ýitgisi az bolýar.

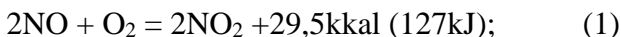
Platina katalizatory garyndylara duýgur bolýarlar. Bu katalizatorlar gaz fazada 0,00002 % pH=3 bolanda konwersiýa derejesini 80 %-e çenli peseldýär. Has güýçli zäherler bolup kükürtwodorod, asetilen, çalynýan ýaglar, demiriň oksidleri we ş.m hasaplanýar. Howa we ammiak konwertora iberilmänkä oňat doly arassalanýlýar. Emma şeýle bolsa-da apparat atmosfera basyşynda işlenilende 6-10 aýdan soň (kä wagt 1 ýyldan soň garyndynyň hapalanma derejesine bagly) ýene-de öňki ýagdaýyna gaýdyp gelýär. Emma 8 atm basyşda işledilse, onda 15-20 günden soň öz ýagdaýyna gaýdyp gelýär. 60-70 °C temperaturada 10-15 %-li duz kislotasynyň ergini bilen işlenilende, 2 sagadyň dowamynda torlaryň regenerasiýasy

(öňki ýagdaýyna gaýdyp gelmegi) amala aşyrylýar. Soňra torlary oňat edip distilirlenen suwda ýuýýarlar, guradýarlar we wodorodyň ýalnynda deşýärler.

Ammiagyň okislenmeginiň tizligi - wagt birliginde katalizatoryň üst ýüzünde okislenen birligiň mukdary bilen häsiýetlendirilýär. Şol görkezijäde katalizatoryň naprýaženiýasy diýilýär. Ol 1 sutkanyň dowamynda toruň 1m^2 aktiw üstünde okislenen NH_3 -ň kilogramma bolan gatnaşygynda ölçenilýär. Meselem, eger-de atmosfera basyşda katalizatoryň naprýaženiýalylygy $500\text{--}800\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{sutka})$ deň bolsa, onda 8 atmosfera basyşda katalizatoryň naprýaženiýalylygy $2600\text{--}3400\text{ kg} / (\text{m}^2\cdot\text{sutka})$ deňdir.

4. Azot oksidleriniň oksidlendirilmesi

Ammiagy ýakmak arkaly alnan azotyň okisi nitroz gazlarda gabat gelyän kislorod bilen okislenýär we azodyň ikili okisi emele gelyär. Ol öz gezeginde azotyň ikili okisi suw bilen reagirleşip azot kislotasyny emele getirýär. Nitroz gazlaryny gaýtadan işlemek üçin basgançakly geçýän esasy reaksiýa şu aşakdaky ýalydyr;



Ýokary reaksiýalaryň birinjisi we ikinjisi gaz fazadyr, üçünjisi bolsa suwuk fazada geçýär. Beýleki köp reaksiýalardan tapawutlylykda NO okislenmegi temperaturanyň peselmegi bilen çaltlanýar. Prosessiň özi bolsa göwrümiň peselmegi bilen geçýär. Şonuň üçin hem basyşyň ýokarlandyrylmagy reaksiýanyň tizligine täsir edýär. Şonuň

ýalyda eger gazly garynda arassa kislorod goşulsa reaksiýanyň tizligi artýar.

NO okislenmegi öwrülişikli reaksiýa bolup, haçanda temperatura artdyrylanda azodyň ikili oksidi NO bilen O_2 dargaýar. NO bilen NO_2 deňagramlyk basyşyna we olaryň belli bir temperatura bolan gatnaşygyny reaksiýanyň deňagramlyk hemişeliginiň (1) reaksiýanyň üsti bilen tapmak bolar:

$$K_p = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{NO_2}^2} \quad (4)$$

bu ýerde p_{NO} , p_{O_2} , p_{NO_2} - aýry komponentleriň atmosferada parsial basyşy.

Zawod şertlerinde deňagramly düzümlü garyndyny seýrek alýarlar. Adatça belli bir derejede NO okislendirmek bilen çäklendirýärler.

Azot oksidiniň okislenme reaksiýasy iň haýal geçýän reaksiýadyr. Şonuň üçin ol nitroz gazyny gaýtadan işlemek prosesinde reaksiýanyň umumy tizligini kesgitleýär. Prosessiň wagty bilmek üçin berlen derejedäki NO okislenmegi üçin alnan wagty bilmeli. Reaksiýanyň tizligini umumy görümde aşakdaky deňlemäniň üsti bilen görkezmek bolar:

$$Z = ka^2b \quad (5)$$

bu ýerde Z- reaksiýanyň tizligi;

k-reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi;

a, b - gaz fazadaky NO bilen O_2 degişlilikdäki konsentrasiýasy.

Bu deňlemede (5) reaksiýanyň tizligi NO ikinji derejedäki we O_2 birinji derejedäki konsentrasiýasyna göni

proporsionaldygyny görüp bolýar. Berlen derejä çenli NO okislenme wagtyny hasaplamak üçin aşakdaky deňleme ulanylýar;

$$K\tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)x}{(a-x)a} + 2,3 \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right] \quad (6)$$

bu ýerde K -reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi;

τ -reaksiýanyň wagty, sek:

a -NO-ň başky konsentrasiýasy, göw. %;

b -O₂-ň başky konsentrasiýasy, göw. %;

x -NO-ň okislenmegi üçin kislorodyň çykymy, göwrüm %.

NO oksidlenme derejesini aňlatmak üçin (a) birlik bölegini hasaplamaly bolýar, ol gatnaşykda x ulanylýar:

$$a = \frac{x}{a}$$

Temperaturanyň üýtgemegi bilen reaksiýanyň tizliginiň hemeşeligi hem üýtgeýär (atmosfera basyşynda):

Temperatura, °C	k	temperatura, °C	k
0	0,00693	197	0,000886
30	0,00428	241	0,000680
60	0,00292	291	0,000534
90	0,00210	340	0,000434
141	0,00133	389	0,000367

Nitroz gazlaryny azot kislotasyna gaýtadan işlemek esasan 0-50 °C temperaturada amala aşyrylýar we NO₂ polimerleşip N₂O₄-i emele getirýärler ((2) deňlemä seret).

Temperatura näçe pes we NO_2 konsentrasiýasy näçe köp bolsa, onda NO_2 polimerleşme derejesi şonça uly bolýar. Reaksiýadaky NO_2 polimerizasiýa tizligi ýa-da N_2O_4 dissosiasiasy örän ulydyr. Praktiki taýdan gaz fazada azodyň ikili we dörtli oksitleri deňagramly ýagdaýda ýerleşýär diýip aýdyp bolar.

Eger NO_2 polimerizasiýasy ýylylygy bölüp çykarmak bilen we göwrümiň peselmegi bilen geçýän bolsalar, onda N_2O_4 dissosiasiasy ýylylygy özüne kabul etmek bilen we göwrümiň ulalmagy bilen geçýär. Polimerizasiýa reaksiýasyndaky deňagramlyk konstantyny aşadaky deňlemäniň üsti bilen amala aşyrylýar:

$$K_2 = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (7)$$

bu ýerde p_{NO_2} , $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – komponentleriň parsial basyşy.

Dürli temperaturalar üçin şu reaksiýanyň hemişeliginiň ähmiýetini aşadaky ýaly görkezip bolar:

Temperatura, °C	0	20	40	60	80
K_2	0,0178	0,0986	0,4345	1,6070	5,1290.

Azotyň ikili okisini suw bilen reagirleşen ýagdaýynda NO_2 -ň üç molekulasyndan diňe ikisi öwrülmedik 1 (bir) molekula dikeldilýär we NO görnüşinde gaz fazadan bölünip çykýar ((3) deňleme). Bölünip çykýan NO molekula täzeden kislorod bilen NO_2 görnüşe çenli okisidlenýär we suw bilen reagirleşýär. Praktikada) basgançakly (siklikli prosesslerde azotyň okislerini suw bilen doly sorup almak başartmaýar. Şonuň üçin hem azotyň okisleriniň belli bir derejesine kislota üçin gaýtadan işlemeklige çäklenendir. Ýagny 92-93 % atmosfera basyşda we 98-99,8 % basyşda işleýän desgalar üçin

çäklenýär. Azotyň galan mukdary bolsa aşgar erginlerinde sarp edilýär.

Gazlarda NO_2 mukdarynyň azlygynda NO bilen suwuň täsiri NO , NO_2 çenli okislenmeginden çalt geçýär. Şonuň üçin hem bu reaksiýa elmydama deňagramly ýagdaýda bolýar diýip kabul etseň, onda NO NO_2 çenli geçende azot kislotasynyň emele gelýändigini hasaplap bolar. HNO_3 almakda reaksiýanyň deňagramlylyk hemişeligi şu aşakdaky deňlemäniň üsti bilen kesgitlenýär;

$$K_3 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2 P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3 P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

Bu deňlik K'_3 , K''_3 bolan iki önümiň hemişeligi üçin hem

häsiýetli bolup biler:
$$K'_3 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3} \quad (9)$$

$$K''_3 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

Eger-de, ýokarky deňlemeleriň birinjisi deňlik gazlaryň okislenme derejesini häsiýetlendirýän bolsa, onda ikinji deňlik azot kislotasynyň erginindäki suwuň we buglaryň basyşyndaky gatnaşygyny häsiýetlendirýär.

Nitroz gazlarynyň azot kislota öwürmek üçin gaýtadan işlenilende bir tonna azot kislota üçin 600000 kkal (600000 kkal (HNO_3 tonna)) bölünip çykýar. Takmynan şonuň ýarysý ýylylygyň hasabyna HNO_3 emele gelmegi üçin, 33 %-e golaý ýylylygyň hasabyna NO -ň okislenmegi üçin galanlary bolsa ýylylygyň hasabyna goşmaça reaksiýa sarp edilýär. Remperaturanyň 10 °C peseldilmegi bilen NO_2 sarp edýän reaksiýanyň tizligi takmynan 1,5 esse artýar.

Ýokarda görkezilişi ýaly, azot kislotasy üçin belli bir hemişelik bolup, ol gaz fazada NO bilen NO_2 gatnaşygy häsiýetlendirilýär. Bu bolsa şol bir ululykda NO bilen NO_2 hemişeligi, olaryň arasyndaky hemişelik gatnaşygy saklan ýagdaýynda dürli ähmiýetiniň bardygyny görkezýär. Onda azot kislotany hem-ä şol bir konsentrasiýa baý azotyň okislerindäki gazlardan, hem-de garyp azotyň okislerindäki gazlardan alyp bolýar. Emma soňky ýagdaýda HNO_3 almak üçin örän köp wagt sarp edilýär. Şu ýerde absorbsiýanyň dolulygy üçin NO okislenme derejesiniň ýokarlanmagy hem örän wajypdyr.

Basyşyň ýokarlanmagy NO_2 sarp edijilik tizligi artýar we deňişlilikde kislotanyň konsentrasiýasynyň ösüşine az bagly bolýar.

5. Basyşyň ýokarlanmagy bilen azot kislotasynyň öndürijilik shemasynyň beýany

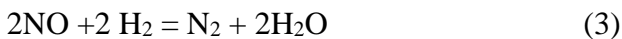
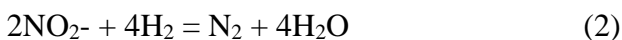
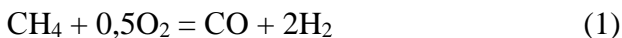
Bu shemada ammiagyň okislenmegi we nitroz gazlaryň gaýtadan işlenilmegi atmosfera basyşyndan has ýokary basyşda amala aşyrylýar. Birinji basgançakda: turbokompressorda arassalanan howa 3,5 atmosfera çenli gysylýar we $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ çenli gyzdyrylýar. Soňra sowadyjyda suw bilen $40\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturada sowadylýar we ikinji basgançakda $125\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturada 7,3 atmosfera basyşda gysylýar.

Gysylan howany ammiagy ýakmaklykda harç edilýär we turşy absorbsiýany geçirmekde goşulýar. Ondan başgada gysylan howany azot kislotany geçirmekde (agardyjy) we ýakyjylarda tebigi gazy ýakmaklykda ulanylýar.

Arassalanan ammiak $10\text{--}12$ atmosfera basyşda $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturada gyzdyrylýar we ol howada garylýar. Ammiakly-howa garyndy prolitli süzgüçde (filterde) süzülýär, filterlenýär we konwertorda platina- radiýli katalizatorada $890\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturada ýakylýar. Ammiagyň okislenmeginde emele

gelyän ýylylygy katalizatorada 13 atmosfera basyşda 230 °C temperaturada buglamak üçin ulanylýar. Şonda nitroz gazlary 260 °C çenli temperaturada sowadylýar. Soňra gazlar platinany saklamak üçin desganyň üst ýüzünde ýerleşýän boş göwürimli gaba süzgüjiň (filteriň) üsti bilen geçýärler. Şol sanda bolmak bilen, NO 80 %-e çenli NO₂-ä okislenýär. Şonuň hasabyndada gaz garynda 300-310 °C temperatura çenli gyzdrylýar. Gazyň ýylylygyny ýylylyk çalşygy howany gyzdymak üçin ulanylýar. Nitroz gazlary 175 °C temperatura çenli sowadylsa, onda howa 110-270 °C temperatura çenli gyzdrylýar. Howany gyzdymak üçin nitroz gazlarynyň ýylylygyny ulanmak amatsyz hasaplanýar. Şonuň üçin sowadyjyda 50-55 °C temperaturada sowadylýar. Şol bir wagtyň özünde gazy sowatmak suwdaky buguň kondensasiýasy we gazyň ikili oksidiniň öz aralaryndaky täsirinde, 52 %-e çenli konsentrasiýaly azot kislotasyny emele gelmegine getirýär. Ol umumy öndüriligiň takmynan 50 %-ni berýär. Soňra nitroz gazlary kolonnanyň üsti bilen torly gaplara we onda NO₂ suw bilen 55-56 %-e çenli konsentrasiýaly azot kislotasynyň emele gelmegine getirýär. Nitroz gazlarynda takmynan 0,2-0,15 %-e çenli azotyň okisleri galýar. Kolonnanyň gaplarynda ýylylygyň absorbsiýasy netijesinde bölünip çykýan garyndyny aýyrmak üçin ýylan şekilli desgalar oturdylýar.

Galyndyly gazlary azotyň okislerinden arassalamak üçin olary 370-420 °C temperaturada gyzdryýarlar. Soňra tebigi gazyň käbir mukdarlary bilen garýarlar we konwertorda palladiýli katalizatordan geçirýärler. Konwertorda bolsa şu aşakdaky ýaly reaksiýa bolup geçýär:



Şu reaksiýalarda azotyň okisleri elementar azota çenli gaýtarylýar. Prosessleriň hemmesi ýylylygyň bölünip çykmagy bilen geçýänligi sebäpli, gazlaryň temperaturasy 700-730 °C temperatura çenli ulalýar. Galyndyly gazlar has ýokary basyşda (5-6 atmosfera) turbina iberilýär. Ol bolsa howany gysýan turbokompressorlaryň herekedine getirýär. Soňra 400 °C temperaturada gazlaryň ýylylygy pes basyşy buglaryň alynmagyna sarp edilýär. Bu shemadaky apparatlar üçin tebigi gazyň energiýasy we az mukdarda keseden alynan elektroenergiýa ulanylýar. Bular bolsa nasoslar we ş. m üçin harçlanýar.

6. Azot kislotasyny almaklygyň konbinirlenen usuly

Azot kislotasynyň almaklygyň kombinirlenen usulynda, ammiagyň okislenmegi atmosfera basyşda geçýär. Azotyň oksitleriniň absorbsiýa ýokary basyşda amala aşyrylýar. Nitroz gazlary 2 basgançakly sowadyjylarda sowadylandan soň 4 atmosfera basyşda turbokompressorda gysylýar. Turbokompressor elektrodwigateliň we giňelýän trubinanyň netijesinde işläp başlaýar. NO-ň okislenmegi üçin boş göwrümlü gaz hyzmat edýär. Şol ýerde-de gazyň temperaturasy ulalýar. Nitroz gazlaryň ýylylygy ýylylyk çalşygyda galyndyly gazlary ýylatmak üçin ulanylýar. Nitroz gazlary turba şekilli sowadyjyda sowadylandan soň absorbsion kolonna iberilýär. Kolonnadan soň 50 % golaý konsentrasiýaly HNO_3 alynýar.

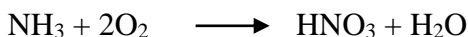
7 atmosfera basyşda işleýän ammiagyň konwertorynyň gurluşy biri-biriniň üstünde goýlan poslamaýan polatdan duran 2 sany konnusdan ybaratdyr. Ammiakly-howa garanda şol konnuslaryň arasyna iberilýär we ýokaryk galdyrylandan soňra depesi açyk içki konnusa iberilýär. Soňra garyndy Raşiginiň paýlaýyjy gatlagynyň halkasynda geçýär. Katalizatorly torlar kolesniklerde daýanýarlar. Kolesnikleriň astyndada Raşiginiň

halkasynyň gatlagy ýerleşendir. Halkanyň şol gatlagy hem kerpiçli bölümde ýatan kolesnikde saklanýar.

Prosesse başlamazdan öň katalizatorlary torlary öwrümlü turbanyň kömegi bilen wodorod ýalyny bilen gyzdýrýarlar. Gazlaryň temperaturasyny ölçemek üçin termobuglar ulanylýar. Gazlaryň analizleri üçin enjamlary turbajyklaryň üsti bilen alynýar. Eger şol turbajyklaryň dördüsi ammiakly-howa garyndysyny almak üçin ulanylsa, galan dördüsi nitroz gazlaryny almak üçin hyzmat edýär. Iş prosesinde torlara wizual taýdan syn etmek görülyän aýnanyň üsti bilen amala aşyrylýar. Ýokary gatladaky konnususyň daşky ýüzünde goraýjy perdeler ýerleşdirilýär. Goraýjy perdeler duýdansyz ýagdaýda basyş ýokarlanmagynda ýyrtylmaly. Şonuň hasabynda apparat döwürlemekden goralýar.

7. Konsentrirlenen azot kislotasynyň alnyşy

Önümçilikde konsentrirlenen azot kislotasyny alyp bolmaýar. Diňe gowşak garylan azot kislota alynýar. Aşakdaky reaksiýada görkezilýär

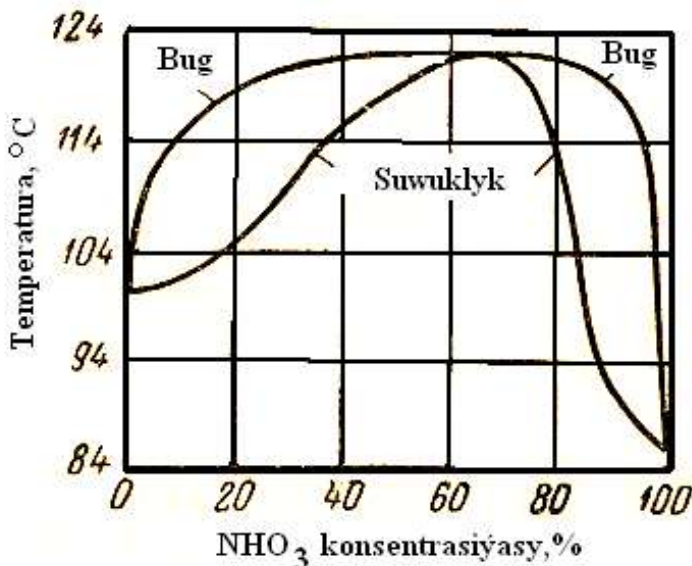


Konsentrirlenen azot kislotasy gaty güýçli kislota özi hem reňksiz bolmaly, ýöne mydama sarymytyl reňki bolýar. Azot kislotanyň özünden emele gelýän nitroz gazlar sary reňkden goňur reňkli azot kislotanyň özüne bugaryp siňýär.

Konsentrirlenen azot kislotasy partlaýjy almak üçin, kosmosda, organikada nitrowaniýa prosessleri geçirmek üçin ulanylýar.

Konsentrirlenen azot kislotasy 2 usulda alyp bolýar: gowşak azot kislotadan konsentrirlenen kükürt kislotasynyň kömegi bilen; magniý nitratynyň kömegi bilen. *Gowşadylan azot kislotasyny konsentrirllemek.* Ýönekeý bugartmak arkaly

68,4 %-e çenli konsentراسیýaly gowşak azot kislotasyny almak bolýar. Beýle ýagdaý şol konsentراسیýada suwuk we bug fazada özüniň deň bolmagy bilen (azetrop garyndy) düşündirilýär (VII-2-nji surat).



VII-2-nji surat. $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemanyň gaýnama diagrammalary.

Senagatda kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda gowşadylan azot kislotasyny konsentrirlemek usuly giňden ulanylyp başlady. VII-3-nji suratda görkezilendir. Gowşadylan azot kislotasy iteriji bakdan (gapdan) 1 iki sany ölçeg ölçeýji çyranyň (fonar rashodometr) 3 üsti bilen kolonna 6 berilýär. Kislotanyň bir bölegi bugardyjydan 5 geçip, bug- suwuk garyndy höküminde kolonnanyň onunjy tarelkasyna gelýär. Has sowuk ýagdaýdaky kislotanyň ikinji bölegi bolsa ýokaryk iberilýär. Kuporosly ýag iteriji bakyň 2 we konsentrirlenen kükürt kislotasyny sazlaýjy gabyň (regulirleýji korobkanyň) 4 üsti bilen 16-njy tarelka iberýärler. Kolonnanyň birinji

tarelkasynyň astyndaky kolonnanyň aşaky böleginiň ýyladylan-gyzdyrylan ýiti bug girizilýär.

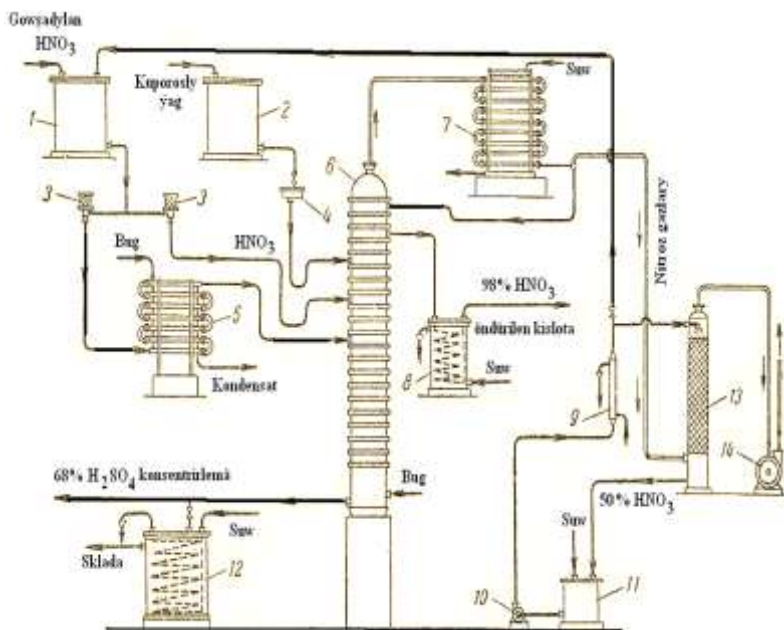
Gowşadylan azot kislotasyny kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda peregonka edilende garyndydaky suwdaky buglaryň basyşy peselýär. Şol sebäpli hem azot kislotanyň konsentrasiýasy 99 %-e çenli ýetip bilýär. Ştuseriň üsti bilen kolonnanyň gapagyna azot kislotasynyň buglary çykýar we sowadyjyda 7 kondensirlenýär. Kondensat öz düzüminde erän azot oksitleriniň köp mukdaryny saklaýar we olar ýokarky tarelka gaýdyp barýar. Ol ýerde ýyladylan-gyzdyrylan azot kislotasynyň buglary bilen reagirleşýär. Soňra kislota gyzdyrylýar we kislota azot oksidiniň desorbsiýasy bolýar, ýagny azot oksidleri desorbirlenýär. Konsentrirlenen azot kislotasyny kolonnadan goparyp, sowadyjyda 8 suw bilen sowadylandan soň sklada iberilýär. Sowadyjyda 8 kondensirlenmedik azot kislotasynyň buglary we azot oksitleriniň garyndysy başnyada 13 suw sorup, 50 %-li azot kislotasynyň emele gelmegini getirýär. Gaýtadan işlenilen kükür kislotasy buglamak üçin niýetlenen bölüme iberilýär we täzedden gaýtadan ikilenç ulanylýar.

8. Azot kislota önümçiligiň desgalary

Gowşak azot kislotany almagyň önümçiligi esasy üç topara bölünýär:

1-nji-atmosfera basyş astynda işleýan desga-haçanda ammiagyň okislendirmegi we azot okisitleri gaýtadan işläp azot kislotasy alnýar-bu usul soňky döwür köp ulanylanok, täze desgalar bu usul b/n gurlonak.

2-ni-ýokary basyş astynda işleýan desgalar-haçanda başdan aýak-ammiagyň okislendirilmegi we azot okisleri gaýtadan ýokarlanan basyşda işlenip azot kislotasy alnýar.



VII-3-nji surat. Gowşak azot kislotasyny kükürt kislotasynyň kömegi bilen konsentrirlmek üçin desgalaryň shemasy.

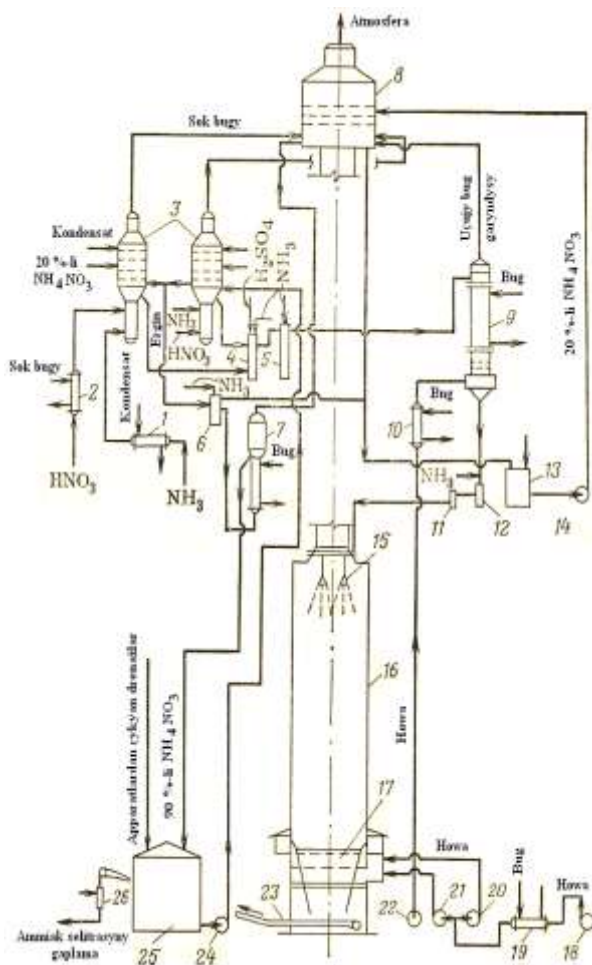
1, 2-iteriji bak; 3-ölçeyji çyra-rashodomerler; 4-regulirləyji korobka; 5-kislota bugaradyjy; 6-konsentrasion kolonna; 7-kohdensator; 8, 9, 12-sowadyjylar; 10-nasos; 11-ýygnaýjy; 13-siňdiriýi başniýa; 14-wentilýator.

3-nji-toplum (kombinirlenen) usul-haçanda ammiagyň okislendirmegi atmosfera ýa-da soňa golaý basyşda geçýar, azot okisler bolsa uly basyşda gaýtadan işlenip azot kislotasy alnýar.

Senagatda ulanylýan gowşak azot kislotanyň önümçilikleri.

Absorbsiýa bölümünde 0,35-0,4 MPa basyş astynda işleýän konbinirlenen shema. Bu desganyň 45-50 müň her ýyl öndürjiligi (100 %-li HNO_3) hasaplananda. Önüm kislotanyň konsentrasiýasy 47-49%. Onuň shemasy VII-4-nji suratda görkezilen. Atmosfera howasy we gazgolderden gaz görnüşli

NH_3 arassalanandan soň ammiak-howa üfleýja düşýar; ondan ammiak-howa garyndysy (AHG), gyzdyryjyny we goşmaça karton-süzgiçi geçip, kontakt apparata düşýar. Ammiagyň okislendirmek prosesi geçirmek şertleri: ulanylýan katalizator görnüşli platina (Pt): onuň sany-3-den geçenok; temperaturasy $800-820\text{ }^{\circ}\text{C}$; basyş-1 atm, ýa-da bir azyrak ulyrak; gaz garyndynyň tizligi (çyzgy, göni tizligi) 1,0-1,2 m/sek; şeýdip emele gelen nitroz gazlar kontakt apparatdan soň kotýol-italizatora düşýar, ol ýerde olar $160-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura çenli sowadylýar. Şoňa laýyklykda 4,0MPa basyşly we $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -çenli gaty gyzdyrlan bug alnýar. Ondan soň nitroz gazlar ammiak-howa garyndy (AHG) gyzdyryja iberlýar, bu ýerde olar $125-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura çenli sowadylýar we iki göni akym bolup iki sany gaz-ýuwduryja barýar, ol ýerde gazyň temperaturasy $35-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ çenli sowadylýar. Nitroz gazlar sowadylanda onuň düzümindäki suwuň bugy suwuk hala geçmegi bilen 12-15 %-li HNO_3 emele gelýar we täsirleşmedik ammak siňdirilýar.



VII-4-njy surat. AC-67 agregatyň tehnologik shemasy:

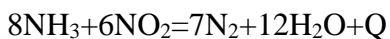
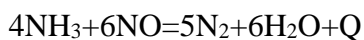
1-ammiagy gyzdyryjy; 2-azot kislotasyny gyzdyryjy; 3-apparat ITN; 4, 6-neytralizatora çenli apparat; 7-bugardyjy apparat; 8-skrubber; 9-kombinirlenen bugardyjy apparat; 10,19-howany gyzdyryjylar; 11-filtr; 12-gidrozatwor-neytralizatora çenli; 13-ammiak selitrasynyň ergini üçin bak; 14, 24-sentrabež nasoslar; 15-granulýator; 16-granulýasiýa başnyasy; 17-gaýnaýan gatlakdagranulany sowatmak üçin apparat; 18, 20, 21-wentilýatorlar; 22-nagnetatel; 23-konweýer; 25-ammiak selitrasynyň erginini saklaýjy; 26-PAW granulalaryny işlemek üçin apparat.

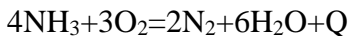
Gaz sowadyjy-ýuwdyjydan soň 50-60 °C temperaturaly nitroz gazlar nitroz-gazlaryň turbokompressoryna düşýärler, ol ýerde olar 280-290 °C temperaturali okislitele ondan soň absorbsiýa sütünden gaýdyp gelýan galandy gazlaryň gyzdryjysyna iberlýar. Okislitelden soň nitroz gazlaryň temperaturasy 320 °C-340 °C temperaturadan peselýar 110-130 °C çenli, galandy gazlar 30-40 °C temperaturadan 250-270 °C temperatura çenli gyzýalar.

Galyndy gazlaryň gyzdryjysyndan soň nitroz gazlar sowadyja düşýärler, ol ýerde olar suwuň kömegi bilen 50-60 °C temperatura çenli sowadylýar we absorbsiýa sütüne iberlýar. Sütüniň ýokarky karasyna himiki arassalanan suw ýa-da kondensat berlýar.

Absorbsiýa sütündäki geçýan reaksiýalaryň ýylylygyny, tor görnüşli okaralaryň üstünde ýerleşýan ýyllan görnüşli trubalardan geçýan suw bilen aýyrlýar. 47-49 %-li emele gelen azot kislotasyny üfleýji sütünden soň ammara iberlýar. Düzüminde 0,10-0,15 % çenli bolan azotyň okisleri we nitroz gazlary sowadylanda 270 °C temperatura çenli gyzdrylan absorbsiýa sütünden çykan galandy gazlar katalitiki arassalanmak üçin reaktora iberlýar, ondan soň rekuperativ turbina iberlýar. Rekuperativ turbina nitroz gazlaryň turbo kompressoryň okunda ýerleşýar. Ondan soň galyndy gazlar turbadan howa zyňylýalar. 0,35-0,4 MPa basyş astynda işleýan desgalar da galandy gazlary azot oksidlardan saýlama arassaýjy ýerleşýar. Bu prosess wanadiý katalizatoryň üstünde we dikeldiji görnüşinde ammiagy ulanyp geçirilýar.

Azot oksidlaryň dargamak prosesi 230-350 °C temperaturada şu aşakdaky reaksiýalara laýyklykda geçýar:





Katoliki arassalanan soň galyndy gazlaryň düzümindäki azot okisleriniň mukdary 0,01-0,0 5%-e (göw.) çenli ýetýar.

Saýlama katalitiki arassalamagy pes temperaturaly rekuperatiw turbinaly desgalarada ulanýalar.

Onuň esasy şertleri. Alýumin-wanadiýli katalizator-ABK-10M. Dikeldiji NH_3 . Göwrüm tizligi-10.000-15000 sag⁻¹, göni tizligi-1,0 m/sek; $\text{NH}_3:(\text{NO}_x)=(1,1-4,5)-1$ azot okisleriniň dikeltmek derejesi 98-98,5 %. Katalizatoryň ulanmak möhleti 2-3 ýyl, şol aralykda onuň dikeltmek derejesi 96 % çenli peselýar.

Atmosfera sistema göre bu desganyň tapawutlandyrmagy: kapital harçlanmagy 40%-e peselýar, aşgar arassalanmagy ýok, önümçilik meýdany peselýar. Ýetmezçiligi:elektroenergiýanyň köpräk harçlanmagy, desgany peskuwwatlygy, katalitik arassalanmagyň ulanmagy bilen ammiagyň harçlanmagy artýar.

Tehnolog şertleriň esasy görkezijileri.

1. Kontakt aparatyň ön ýandaky howadaky mehaniki-garyndylaryň saklanmagy, mg/m³-0,7 köp bolmalu däl.

2. Ammiak-howadaky garyndyda NH_3 -iň mukdary, (%) göw.-10,5-11,5.

3. Platina katalizatoryň güjenmesi, kg/m², gije gündizde-

a) iki başgançakly katalizator ulanylanda-1650-1950

b) platina katalizator-550-650

4. Temperatura °C

a) ammiak-howa garyndynyň-67-75 °C

b) kontaktlaşdyrmagyň-800-920 °C

5. Ammiagyň okislendirmek derejesi,%-96,5-97,5%

6. Nitroz gazlaryň temperaturasy, °C

Reagirleşmegiň ýylylygyny galdyrmak üçin başdaky ulanylýan çig mallaryň gaz görnüşdäki ammiagy we gowşak azot kislotasy gyzdrylýar. Azot kislotasynyň konsentrasiýasy deň bolanda başdaky çig malaryň temperaturasy her 10°C galmagy bilen emele gelyän ammoniýa nitratyň konsentrasiýasy 1 % galýar.

VIII BÖLÜM

Mineral dökünleriň tehnologiýasy

1. Azot dökünleriň önümçiligi. Ösümlikleri iýmitlendirmek

Ösümlikler adaty ýagdaýda ösmek we kämilleşdirmek üçin esasy gerek zatlar: ýagtylyk, ýylylyk, suw, howa we iýmit maddalary. Ösümlikler ýapragy we köki bilen iýmitledirlýär: ýapraklaryň üsti bilen howadan CO_2 -ni, kökler bolsa topraktan suw we iýmit maddalary (mineral duzlaryň ergin görnüşinde) sorup ulanýarlar. Ösümlikleriň ýaşayyş hereketi üçin ýönekeý maddalaryň düzümine esasy 30 elementler girýär: uglerod, kislorod we wodorod. Gury ösümlikleriň massalaryň 90 % bolan başgada ösümlikleriň iýmite az köp derejede bolan N_2 , P, K, Fe, S we başga elementler täsir edýärler.

Ösümlikleriň ýaşayyş hereketine azotyň ähmiýeti juda ulydyr. Azot hlorofiliň düzümine girýär. Güneş energiýanyň akseptory bolup we beloklara girýär, ýaşayyş kletkalaryň gurluşygyny geçirmek üçin hiç bir ösümlikler azotsyz ýaşap we ösip bilenok. Atmosferanyň howasynda azot köp bolany bilen, ösümlik üçin ol element ýetmeýän element, ony howadan ösümlikler erkin görnüşde lanyp bilenoklar. Ösümlikler azot iýmitini diňe baglanşan (ammiak ýa-da azot turşy duzlar) görnüşinde ulanyp bilýärler.

Indi bolsa bir näçe düşüňjiler. Mineral dökünler düzüminde ösümlikler üçin bir näçe zerur iýmit elementleri bolan organiki däl maddalar, esasan duzlar. Mineral dökünler dürli-dürli özgerişleri, sezewar bolup, ondaky iýmit maddalaryň ereýjilik derejesine toprakda süýşip, ösümliklere barmak ukybyna täsir edýär. Mineral dökünler topragy iýmit elementleri bilen baýlaşdyrýar. Esasy iýmit-azot (N), fosfor (P) we kaliý (K) - N, P, K-bellikler iýmit elementlerini görkezýär, ýerlerini üýtgetmek bolanok. Iýmit formulary başgaça. Olar aýratyn çöl mineral dökünler seredilende görkeziler. Azot

birleşmelerde diňe azot dökünlere girýän dökünler, azotyň mukdary, azot iýmit birleşmeleriniň formasy serediler. Öndürilýän dökünleriň mukdaryny 100 % iýmit maddalary ($N+P_2O_5+K_2O$) bar diýip hasaplamaly, ýa-da belleşilen birlikde görkezseň bolýar. Azot dökünler üçin hasaby 20,5N saklaýan önüm, fosfor dökünler üçin-18,7% siňdirilýän P_2O_5 önüm kaliý dökünler-41,6 % K_2O saklaýan önüm.

Azot dökünleri-ösümlikleri azot bilen üpjün edýän mineral we organiki maddalar. Senagatda alynýan azot dökünlerden başgada, ders, torf, gök dökünler azot çeşmesi bolup biler. Türkmenistanda birinji bolup azot döküni (ammiak selitrany) öndürýän zawod-"Maryazot" ÖB, Tejen zawody-karbamid öndürýär.

2. Azot dökünleriniň görnüşleri

Düzümünde diňe bir iýmitli azot elementini saklaýan dökünlerde ol (azot) her hili görnüşde bolup biler: ammiak NH_3 görnüşinde, ammoniý ionlar NH_4^+ we nitrat ionlar NO_3^- , aminotrop NH_2 we sianomid toparlarynyň CN_2 düzümine girýär.

Käbir dökünlerde azot birbada ammoniý we nitrat görnüşlerinde duş gelýär. Nitritler toprakda çalt dargamagy sebäpli dökünler höküminde ulanylmaýar. Bu prosess gaz halyndaky okisler görnüşindäki azotyň uly ýitgileri bilen baglanyşykly. Nitritleriň turşy topraklara girizmegi azodyň esasy uly ýitgisi bolýar.

Gaty we suwuk azot dökünleri öndürilýär. Gaty dökünler granula (şar görnüşli bölejikler) ýa-da kristal poroşok görnüşinde çykarylýar. Suwuk dökünlere – suwuk ammiak, ammiak suwy we ammiakatlar (azotturşy duzlar we karbomidiň suwuk ammiakda ýa-da ammiak suwdaky käbir erginleri) degişlidir.

Aşakda köp duş gelýän gaty we suwuk azot dökünleri getirilen:

Azodyň düzümi, % (gury madda).

Gaty dökünler.

Ammiak selitrasy (NH_4NO_3).....	33,6 – 34,8
Karbomid ($\text{NH}_2 \text{ CONH}_2$).....	46,0 – 46,3
Ammoniy sulfaty [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$].....	20,8 – 21,0
Kaliý selitrasy [$\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$].....	17,0 –dan kiçi däl
Natriý selitrasy (NaNO_3).....	16,2 – 16,3.

Suwuk dökünler.

Suwuk ammiak (NH_3).....	82,0 – 82,3
Ammiak suwy (NH_4OH).....	18,0 – 20,5

Ammiakatlar [Ammiak erginler NH_4NO_3 , $\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ we $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$].17-41.

Ammoniniň hemme duzlary we ammiak fiziologiki turşy dökünlere degişli. Mineral duzlar garyşdyrylan toprak erginlerden durýan erginleriň kökleri bilen ýuwdulýar (sorbirleşýär). Erginleriň kökleri ammoniniň aşgar ionlaryny turşy nitrat ionlaryndan çalt özleşdirýärler, netijede toprak erginiň turşylygy ýokarlanýar. Topragyň turşadylmagy käbir toprak bakteriýalaryň ammiagy azot kislota çenli okslendirmegiň ukyby bilen düşündirilýär. Bu prosessiň adyna nitrifikasiýa prosessi diýilýär, dökünleriň biologiki turşulygyny görkezýär.

Topragyň iň uly turşadylmasy onuň düzümine sulfat ammoniniň girizmegi netijesinde görünýär.

Karbamid toprak bakteriýalaryň täsirinde 2-3 sutkanyň dowamynda karbonat ammoniýa öwrülýär, ol öz gezeginde ýuwaş-ýuwaşdan nitrifisirlenýär, ýagny nitrata öwrülýär. Şu sebäpli karbamid hem fiziologiki we biologiki turşy dökünlere degişlidir.

Kalsiýli we natriýli selitra toprak aşgarlygy köpeldýär we görnüşi ýaly olar fiziologiki aşgar dökünlerdir.

Ammoniy duzlary we ammiak fiziolog turşy duzlar. Mineral duzlar ösümlikleriň köki bilen siňdirilýär. Mineral

duzlar gowşak toprak erginler görnüşinde, duzlar bolsa şol erginde ionlara dissosiirlenen. Ösümlikleriň köki çalt siňdirýrler aşgar ammoniý ionlary, turşy ion nitratlar toprakda galyp şonuň üçin toprak erginleriň turşulygy galýar, toprak turşy bolýar. Ondan başgada toprakda bakteriýalar ammiagy okislendirip azot kislota geçirýalar. Beýdip topragy okislendirilýän prosessa-nitrafikasiýa diýlýär, ýa muňa bolsa döküniň biolog turşatmagy diýlýär. Toprakda bakteriýalaryň hereketine laýyklykda karbamid 2-3 günüň içinde karbonat ammoniýa geçýär, oda ýuwaş-ýuwaşdan nitrifisirlenip, nitrata geçýär.

Önümiň hilini gowlandyrylýan goşundylar. Ammarlarda köp wagtlap baslykmakman saklamak bilen granulirlenen ammiak selitrany almak üçin, granulirlenmegiň ön ýanynda ammiak selitranyň ergine dürli goşundylary (goşýarlar) girizilýär. Ammiak selitra erginlere girizilýän goşundylary şu topara bölünýär:

1. Erkin çyglylygy baglaýan goşundylar.

2. Nitrat ammoniýniň polimorf öwürme prosessine täsir edýän goşundylary.

3. Kristallaşdyrmak merkezini döredýän goşundylar.

4. Suwy baglaýan goşundylar.

Olaryň arasynda gatnaşýanlaryň biri magniýa nitraty $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$. Bu örän gowy goşundy.

1. Dolomit goşundy. Bu goşundy dolomiti azot kislota bilen dargadylyp alnýar. Onuň düzüminde 32-33 % kalsiýanyň karbonaty (CaO) we 16-19 % magniýanyň karbonaty (MgO).

2. Ammoniý nitratyň polimorf öwürme prosesi hereket edýän goşundylar: sulfat, fosfor-sulfat goşundylar.

Sulfat goşundylardan esasy ulanylýan ammoniý-sulfat goşundy. Ol ammiak selitranyň erginine goşulýar. Onuň hasaby her bir taýar önümiň bir tonnasynda 0,3-0,7 % $(NH_4)_2SO_4$ bolmaly. Şonuň üçin neýtralaşdyrmakdan soň

ýörite nasosyň kömegi bilen H_2SO_4 we gaz görnüşinde NH_3 goşulýar, ýa-da sulfat ammoniýanyň suw ergini goşulýar.

Fosfat – sulfat goşundysy ammoniýanyň fosfatyndan we ammoniý-sulfatyndan ybarat, şol duzlaryň ergin görnüşinde ammiak selitranyň erginine goşulýarlar.

3. Kristalaşdyrmak merkezini döredýän goşandylar.

Ammiak selitranyň erginine goşulýan eremeýän gaty garyndylaryň goşundylary düzümi uşak kristally granulalary almagy bilen hereket edýär we olaryň berkligini ýokarlandyrýar.

Üsti aktiwli maddalar bilen granullary gaýtadan işlemek.

Sulfat ýa-da fosfat-sulfat goşandyny saklaýan granulirlenen ammiak selitrany 40 %-li $\text{H}\Phi$ suw erginiň dispergatory bilen gaýtadan işlenilýär. Ol dispergatoryň iki görnüşü bar: Amardaky-dispergatory natriýniň aşgary bilen neýtralaşdyryp alnýar, B-markaly, ammiagyň suwy bilen neýtralaşdyrýarlar.

Pudralýan goşundylar.

Ammiak selitranyň granullaryň baslykmaklygyny peseltmek üçin, daşary ýurtlarda granullary mel, diatomit, kaolit we başga goşandylar ulanýarlar. Bu prosess gaty tozanly prosess. Şonuň üçin köp ýurtlar bu prosessi köp ulanmaýar.

IX BÖLÜM

Ammiak selitrasynyň önümçiligi

1. Ammiak selitrasynyň fiziko-himiki häsiýetleri

Ammiak selitrası esasan oba-hojalygynda ykdysady taýdan amatly we peýdaly dökün hökmünde hem-de partlaýjy maddalary ýasamakda ulanylýar.

Ammiak selitrasynyň ýömitlendiriji elementi bolup azot hyzmat edýär we ol onda 35 % ýetýär.

Azot ekinleriň ösmeginde esasy element bolup, belok maddalaryny emele getirýär.

Topraga azot amid, ammiak we nitrat görnüşinde berilýär: bu azotlaň täsiri ösümlükleriň beologiki esaslary we olarda uglewodlaň saklanşyna bagly. Ösümlüklerde uglewodlar ýetmezçilik edýän halatynda, ol azody aminokislatalara we beloklara öwürüp ulanyp bilmeýär.

Tejribelikde belli bolşy ýaly ammiak görnüşli azot nitrat görnüşli garandyda ösümlükler tarapyndan aňsat özleşdirilýär.

Toprakda azotyň ýetmezçiligi ösümlükleriň gülleýşini we hasyllylygyny peseltýär.

Ammiak selitra(ammoniyanyň nitraty) NH_4NO_3 onuň molekulýar massasy-80,043; arassa önüm-reňsiz kristal madda, onuň düzümi-60 % O_2 -dan, 5 %- H_2 -danwe 35 % N_2 -dan ybarat. Azot ammoniý we nitrat görnüşinde hersi 17,5 %-den. Tehniki önümde 34,0 % azot saklaýar. Arassa NH_4NO_3 partlaýjy howply. Ol gigroskopikliligi we baslykmagy bilen tapawutlanýar. Şonuň üçin tehnologik prosesslerde ýörite operasiýalar geçirilýär, onuň fiziki häsiýetlerini gowlandyrmak üçin.

Ammiak selitranyň esasy fiziko-himiki häsiýetleri:

1.Dykyzlyg, t/m^3

a) hakyky-1,690-1,725

b) dökülen/granulirlenen önümiň 1 % çyglygynda we 20 °C temperaturada:

dykyp gaplap daňylanda-1,164

dykylman gaplap daňylanda-0,862

2. Eremek temperaturasy, °C -169,6⁰

3. Eremek ýylylygy, kJ/kg 73,6

4. Emele gelmek ýylylygy (kristal formulasy)

25⁰C temperaturada we 0,101 MPa basyşda, kJ/mol-365,6

Ammiak selitra temderatura baglylykda, atmosfera basyşda durnukly 5 kristal modifikasiýasy bolup bilýär Her modifikasiýasy temperaturanyň bir belli aralykda bolup bilýär, bir modifikasiýadan başga bir modifikasiýa geçmegi kristallaryň düzümi, strukturasy üýtgemegi bilen bagly, ýylylygyň çykmagy (ýa-da ulanmagy) bilen geçýär (tablisa 27).

Tablisa 27

Ammiak selitrasynyň kristalliki görnüşleri

Modifikasiýa, simmetriýanyň görnüşi	Temperatura aralygy, °C
I, kub	169,6-125,8
II, tetragonal	125,8-84,2
III, romb	84,2-32,2
IV, romb	32,2-(-16,9)
V, tetragonal	-16,9-den pes

Ammoniiýanyň nitraty sowda gowy ereýär. Mysal. 100 % °C temperaturada 99,2 NH₄NO₃ ereýär. Kristal görnüşdäki NH₄NO₃-yň 1 moly 220-400 mol suwda 10-15 °C temperaturada erände 6,4kkal. (26,8 kj) ýylylyk çykýar (siňdirilýar). Temperaturanyň galmagy bilen NH₄NO₃ ereýjiligi galýar, 165 °C temperaturada erkin 99,7 % NH₄NO₃ saklaýar. Suwsyz nitrat ammoniýa 169,6 °C temperaturada ereýär.

Ammiak selitranyň esasy häsiýetleriň biri gigroskoplighi. Ammiak selitranyň gigroskoplighi örän uly, ol bolsa şonuň baslykmaklygynyň esasy sebäbi bolýar. Gigroskoplik diýmek-maddanyň howadan çyglygy siňdirmek ukyby. Gigroskoplige baha bermek-onuň gigroskoplik nokatyny kesgitlemek, ol hem çyglygynyň otnositel (%) prosentinde aňladylýar. Suwda ereýän duzlar üçin gigroskopiki nokatlar (h) doýan duz erginin (P_a) üstündäki suw buglaryň parsial başynyň berlen temperaturada howadaky şol temperaturadaky doýgun suw bugyny (P) parsial basyşyna gatnaşygy bilen kesgitlenilýär.

$$h = \left(\frac{P_a}{P} \right) 100 \%$$

Gigroskoplik nokat howanyň otnositel çyglygyna (h_a) deňliginde, şol nokatda madda ne guraýar ne-de çyglygy köpeliýär. Şonuň üçin, madda howadan çyglygy sorup çekýär, haçanda h_a h-dan pes bolanda guraýar. Gigroskopik nokaty temperatura bagly. Ammiak selitranyň gigroskopik nokaty (h) dürli temperaturadaky otnositel çyglyk %-de deňdir:

t, °C	10	15	20	25	30	40	50
h, %	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Baslykmaklyk-dökünleriň saklanmagy döwründäki onuň ýitgisi. Arassa ammiak selitranyň uly gigroskoplygy bolmagy bilen we saklanmak döwründe baslykmaklyk ukybyna görä onuň eremegine we modifikasiýa geçmegine bagly. Şol wagt granullaryň berkligem peseliýär.

Ammiak selitranyň fiziki häsiýetlerini gowlandyrmak üçin dürli usul ulanylýar. Ammiak selitranyň baslykmaklygyny peseltmek üçin onuň erginiň çyglygyny peseltmeli 0,3 % çenli we ondanam pes etmeli.

Termodargamak. Ammiak selitra gowy okislitel. Ýapyk boşlukda ony gyzdýraňda, termodargadylan önümler (gazlar) anyk aýyrylmaýar, şonuň üçin selitra bir näçe ýagdaýlarda partlamagy mümkin (detonasiýa geçmegi). Ol gaty urulmak hereketinde-de partlamagy mümkin.

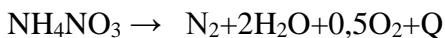
Gyzdyryp başlanylanda 110 °C temperaturada ammiak selitranyň endotermik dissosiýasy geçýär NH_3 we HNO_3 -in emele gelmegi bilen:



Ammiak selitranyň erginde ammiak azot kislota görä pes siňdirilýär, şonuň üçin NH_3 çalt uçyp aýyrlýar, azot kislotaňyň konsentrasiýasy köpeliýär, şeýdip awtokatalitik termo dargamagy galýar. 200-270°C temperatura dargamakda NH_4NO_3 -in pes ekzotermik reaksiýa geçýär, ýagny azot okisi we suw emele gelýär.



Çalt gyzdýrlanda 400-500 °C temperatura çenli onuň dargamagy partlama bilen geçýär, şu reaksiýa laýyklykda:



Şonuň üçin ony kesgitlenilen ýagdaýda partlaýş maddalarda çigmal görnüşde ulanylýar: ammonit partlaýş madda-ammiak selitranyň aşa çuň we başga organiki materiallar bilen nitro önümleriň goşundylary; ammonalar ady tutulan garyndylar alýumin poroşoklary (uny).

2. Çig malyň we önümiň häsiýetnamasy

Ammiak selitrasynyň önümçiliginde esasy çig mal bolup; gaz görnüşli ammiak (çyglylygy 1 % köp bolmadyk;

ýag we katalizator tozanlary bolmadyk) we gowşak azot kislotasy (7-49 % ýa-da 56-58 %; azot okislerini 0,2 %-den geçirilmedik).

Ammiagyň fiziki-himiki häsiýetleri: Daşky görnüşi boýunça ýiti usly reňksiz dury suwuklykdyr.

Molekulýar massasy	17.0304
Dykyzlygy	
Suwuk ammiak; (40 °C; 1,6 MPa)	579 kg/m ³
Gaz görnüşli ammiak (0 °C; 101,3 MPa)	0.771 kg/m ³
Ereme temperaturasy (minus)	- 77.7 °C
Kritiki basyşy	11.1 MPa
Kritiki temperaturasy	132.4 °C
Suwuň bir göwrümünde ammiagyň ereýjiligi (20 °C; 101,3 MPa)	702 göw
Ammiak howadan 1,7 esse ýeňil	

Azot kislotasynyň fiziki-himiki häsiýetleri: Suwsyz azot kislotasy durnuksyz birleşmedir. Adaty temperaturada ol ýiti ysly, reňksiz suwuklykdyr. Tehniki azot kislotasy ondaky erän azot okisleriniň eremegi netijesinde sarymtyl reňkli bolýar.

Molekulýar massasy:	63,01
15 ⁰ c-da dykyzlygy g/sm ³ :	1,53
Temperatura: °C	
Ereme:	-42.0
Gaýnama:	86
Ýylylyk: kkal/g	
Ereme	9,5
Bugarma:	115

Azot kislotasynyň iki sany kristallogidraty belli.

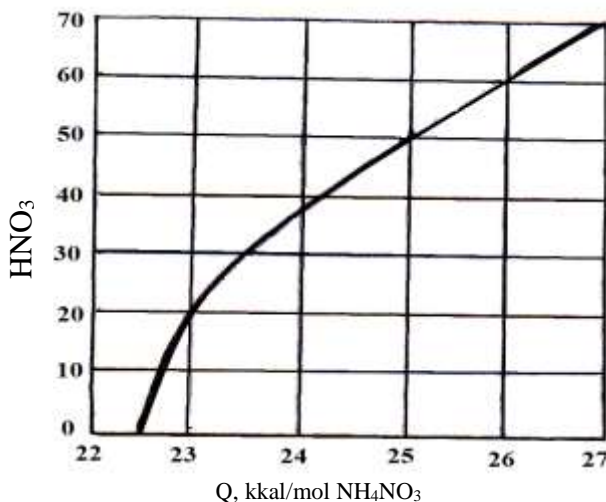
Trigidrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (53.8% HNO_3) ereme temperatur – 18 °C

Monogidrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (77.8 % HNO_3) ereme temperatur – 18 °C

Azot kislotasy: güýçli okslendiriji, platinadan, radiondan, irididan, titandan, tantaladan we gyzyldan başga ähli metallar azot kislotasynda ereýär.

3. Ammiak selitrasyny almagyň usullary

Dänelenen ammiak selitrasynyň gaz halyndaky ammiakdan we 58-60 % agram bölegi bolan azot kislatasyndan alynyşy.



IX-1-nji surat. Başlangyç azot kislotasyndan (1 atm. we 18 °C) konsentrasiýasyna baglylykda NH_4NO_3 emele gelmeginde bölünip çykyan Q ýylylyk.

Azot kislotasy 75-90 °C çenli gyzdyrylýar we 120-180 °C çenli gyzdyrylan gaz halyndaky basyşy atmosfera basyşyna ýakyn

bolan ammiak bilen ITN diýen iki sany enjamlarda neýtrallaşdyrylýar.

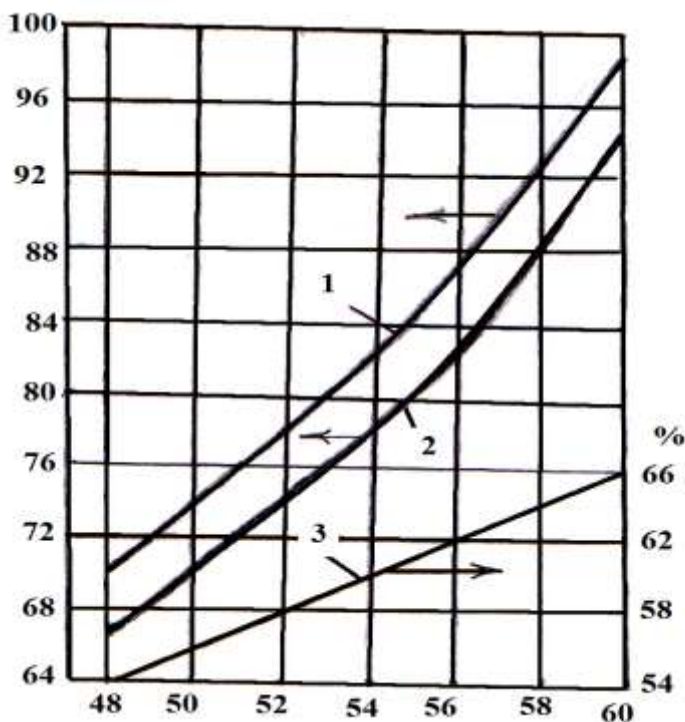
Neýtrallaşma hadysasynda emele gelen içiki agram bölegi 0,2-0,5 % magniň nitrady goşulan agram bölegi 89-99 % bolan ammiak selitrasy basyşy 1,12-1,14 MPa (12-14 kg/sm²) bolan doýan buguň kondensasiýasynyň ýylylygynyň hasabyna bileleşdirilen bugardyjy enjamda ýokary doýan ergin ýagdaýyna çenli bugardylyr. Ergin soňra däneleýjä berilýär we ony maýdalaýjy başniýanyň uzyn boýy boýunça seperirlenýärler. Emele gelen ammiak selitrasynyň däneleýjileri “gaýnaýan” gatlakda enjamda 40-50 °C çenli sowadylýar we toplum bilen saklanylýan jaýa ýa-da gaplanylmaga ugradylýar.

4. Ammiak selitrasynyň alnyşy

Kadaly şertlerde başga maddalaryň emele gelmezligi bilen geçýär. $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Q}$. Bu reaksiýaň ýylylyk effekti (IX-I-nji suratda görkezilen) azot kislotasynyň konsentrasiýasyna we temperaturasyna hem-de gaz görnüşli ammiagyň ýa-da ammiak saklaýjy gazlaryň temperaturasyna baglydyr.

Neýtrallaşma prosesiniň ýylylyk effekti azot kislotasynyň suw bilen garylmagy we ammiak selitrasynyň eremegi bilen peselip biler. Şeýlelikde neýtrallaşma prosesinde emele gelýän ýylylygynyň mukdary başlangyç maddalary (ammiagyň we azot kislotasynyň) bilen getirilýän we reaksiýa netijesinde emele gelýän ýylylyk bilen kesgitlenýär. Neýtrallaşma prosesiniň ýylylygy emele gelen ammiak selitrasynyň ergini bilen äkidilýär we erginiň suwuny bugartmak üçin ulanylýar hem-de atmosfera ýitýär. Bu tapgyry degişli enjamlar bilen gurnalanda neýtrallaşma netijesinde emele gelýän ýylylyk, azot kislotasy bilen getirilýän suwy doly bugartmak ýeterlik bolmaly. IX-2-nji suratda alynýan ammiak

selitrasynyň konsentrasiýasy ulanylýan azot kislotasynyň konsentrasiýasyna baglylygy görkezilen .



IX-2-nji surat. Ulanylýan azot kislotasynyň konsentrasiýasyna baglylykda alynýan ammiak selitrasynyň konsentrasiýasy (ammiagyň temperaturasy 60° , daş töwerege ýitirilýän ýylylyk 11000 kkal/t basyş 1 atm).

1. Reaksiýanyň ýylylygy ulanylanda azot kislotasynyň temperaturasy 70°C
2. Reaksiýanyň ýylylygy ulanylanda azot kislotasynyň temperaturasy 30°C
3. Reaksiýanyň ýylylygy ulanylmadyk ýagdaýynda.

Köplenç ammiak silitrasyny almak üçin esasan 60 % HNO_3 ulanyrlar. Eger-de ondan ýokary konsentrasiýaly azot kislotasyny ulansaň neýtrallaşma prosesiniň temperaturasy ýokarlanyp azot kislotasynyň dargamagyna getirýär.

Häzirki wgt-da neýtrallaşma reaksiýasynyň ýylylygy ammiak selitrasyny bugartmak üçin belli bir bölegi ulanylýar, emele gelyän doýgun bugyň belli bir bölegi suwuk ammiagy ýa-da gaz görnüşli ammiagy we azot kislotasyny gyzdirmek üçin ulanylýar (kislotany doýgun bug bilen $55-30^{\circ}\text{C}$ çenli gyzydaryňda ammiak selitrasynyň konsentrasiýasy 1.5-2 % çenli ýokarlanýar).

Neýtrallaşma reaksiýasynyň ýylylygyny ulanyp ammiak selitrasyny öndürýän desgasy dört görnüşe bölünýär.

1. Atmosfera basyşynyň işleýän enjam (doýgun buguň artyk basyşy 0,25-

0,3 atm).

2. Wakum – bugardyjyny ulnyp işleýän desaga.

3. Ýokarlandyrylan basyşda işleýän desga.

4. Neýtrallaşma meýdanynda basyş astynda we ammiak selitrasyny bugardanyňda wakum astynda işleýän kombinirlenen desga.

Bu usullaryň birinjisi giňden ýaýrandyr: ol gurluşy boýunça örän ýönekeý we durnukly işleýär.

Wakum bugardyjy bilen neýtrallaşdyrmak diňe käbir ýagdaýlarda: zyňyndy, we ammiak saklaýjy gazlary gaýtadan işlemeli bolan ýagdaýlarda ulanylýar. 3,5-6 atm basyşda işleýän neýtrallaşdyryjy desga gurluşy boýunça örän çylşyrymly we energiýany köp talap edýär.

Atmosfera basyşynda, erginiň kömeksiz aýlanýan, neýtrallaşma reaksiýasynyň ýylylygyny ulanýan enjam önümçilikde ulanylýar. Bular ýaly enjamda azot kislotasy we ammiagyň reaksiýasy belli bir derejede gidrostatiki basyş astynda geçýär, bu bolsa erginiň gaýnamagyna we bug görnüşli ammiak selitrasynyň emele gelmegine päsgel berýär.

Ulanylýan NÝU enjamlar azot kislatasynyň we ammiagyň reagirlaşmegini minimal wagtda geçirip ammiak selitrasyny berilen temperaturasynda emele getirýär.

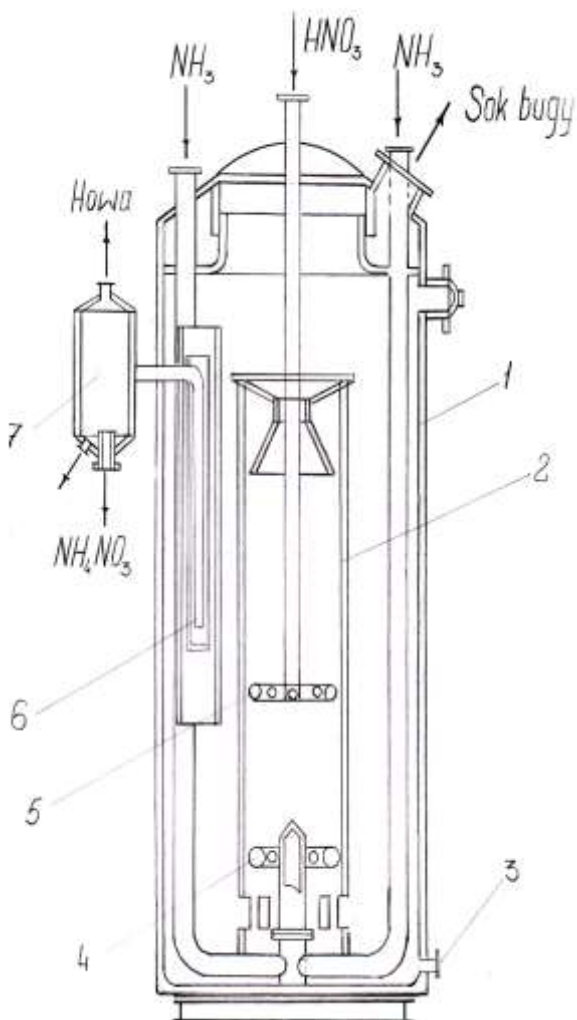
Atmosfera basyşynda işleýän neýtrallaşdyryjy gurnama NÝU we kömekçi enjamlardan – doneýtrolizatoran, garyjydan, ýygnaýjydan we beýlekilerden ybarat.

IX-3-nji suratda NÝU enjamy görkezilen. Köp ulanylýan NÝU enjamlaryň häsiýetleri aşakda berilen.

	doneýtralizatorly	doneýtralizatorsyz
Diametri, m.	3,25	2,4
Beýikligi, m.	10,25	7,63
Içki silindriň diametri, m	1,3	1,0
Öndüriligi NH_4NO_3 t/sut	650-700	450

Enjamyň içindäki 2 silindr ammiak bilen azot kislotasynyň neýtrallaşma reaksiýasynyň geçýän ýeri. Içki we daşky silindriň arasyndaky giňişlikde (enjamyň bugardujysy, sirkulirleýji bölegi) erginden goşmaça doýgun bug aýrylýar. NÝU enjamyň neýtrallaşdyryjy we sirkulirleýji bugardujy böleginde erginiň dykzlygynyň tapawudy boýunça aýlanýar. NÝU–yň neýtrallaşma bölegine azot kislotaşy we ammiak garşydaş akym boýunça 5 we 4 ýaýradyjy gurnama ýerleşdirilen turba geçiriji arkaly ertilýär. Beýle etmek NÝU enjamda suwuklyk bilen gazyň galtaşma üstüni ulaltýar. Neýtrallaşdyrma prosesi azot kisltosynyň konsentrasiýasyna we temperaturasyna hem-de gaz görnüşli ammiagyň temperaturasyna baglylykda 110-135 °C temperaturada geçýär. 2 stakanda emele gelen ammiak silitrasynyň ergini ýürek görnüşli bölege geçýär. Erginiň ýüzünden bugarýan suw bugynyň basyşy 1,2-1,3 atm ýetýär. Munuň netijesinde sok bugyny gyzdyryjy bug hökmünde ulanmak bolar.

Gowşak turşy sreda-da geçirilýän neýtrallaşma prosesinde sok bugy bilen ýitirilýän ammiak, azot kislotaşy we ammiak selitrasynyň ýitgisi gowşak aşgar sreda-da geçireniňkiden az bolýar.



IX-3-nji surat. Tebigy aýlaňsyly neýtrallaşdyryjy enjam:

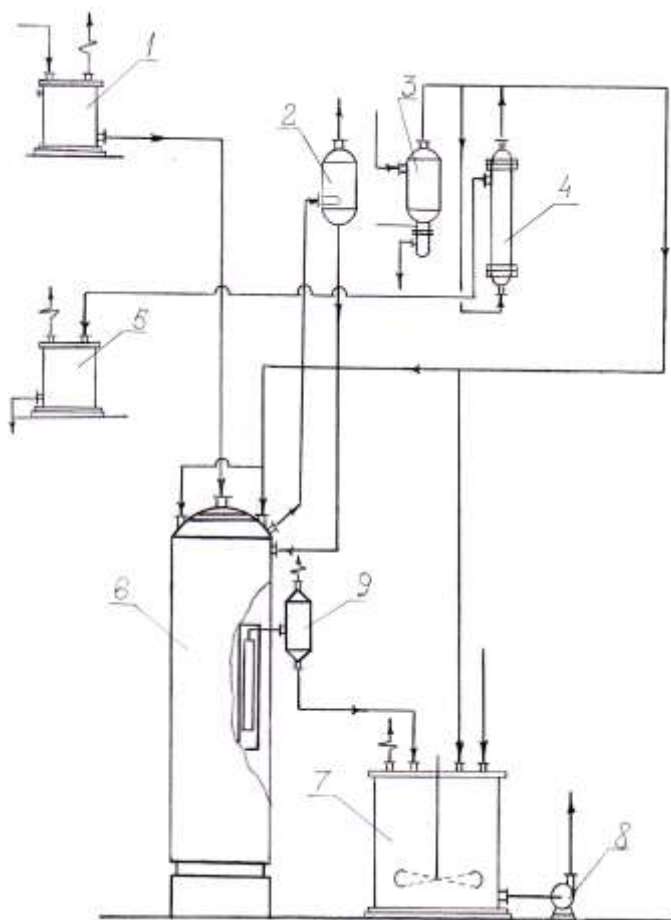
- 1) Silindriki rezervuar; 2) Içki silindr (stakan); 3) Ergini dökmek üçin ýer;
- 4) Ammiak bermek üçin gurnama; 5) Azot kislatasyny bermek üçin gurnama; 6) Gidrawliki böwet; 7) Seperator;

II we III tablisalardan görnüşi ýaly azot kislotaň artykmaçlygynda ammaik selitrasynyň ergininiň üstündäki

HNO_3 bugynyň basyşy, ammigýň NH_4NO_3 -iň ergininiň üstündäkiden bugynyň basyşyndan pes.

Ammiak selitrasynyň ergininde ammiagyň 0,1-0,5 g/l çenli köpelmegi bilen NH_3 sok bugy bilen ýitgisi 1 tonna taýýar önümi alanyňda 2-10 kg çenli artýar. Eger ammiak selitrasynyň ergininde HNO_3 0,2-1 g/l çenli üýtgemegi bilen azot kislotasynyň sok bugy bilen ýitgisi 1 tonna taýýar önüm alynanda 0,4-1 kg çenli üýtgeýär. Şonda-da käbir zawodlarda neýtrallaşdyrma prosesini pes aşgar sreda-da geçirýärler, sebäbi pes turşy sreda-da enjamlaryň kebşirlenen ýamalary korroziýa sezewar bolýarlar.

Ammiak selitrasynyň erginini almak üçin ulanylýan azot kislatasyny ondaky erän azodyň okislerini aýyrmak üçin hökman howa bilen üflenlen bolmalydyr (azot kislotasynda azotyň okisleriniň goýberilýän möçberi 0,2 %)



IX-4-nji surat. Atmosfera basyşynda işleýän neýtrallaşma prosesiniň çyzygysy:

- 1) Azot kislotä üçin göwrüm; 2) Sok bugyny tutujy; 3) Bugardyjy; 4) Gyzdryjy; 5) Kondensaty ýygnaýjy; 6) Neýtrallaşdyryjy; 7) Doneýtrallaşdyryjy; 8) Merkezden gaçma nasos; 9) Seperator.

Eger azot kislotasy azot oksislerinden ýeterlik boşadylmadyk bolsa reaksiýon zonada suwa we elementar azoda dargaýan nitrit

amminiý emele gelýär. Bu reaksiýanyň netijesinde ammiagyň ýitgisi takmynan 1 tonna taýýar önüm üçin 0,5 kg azot bolýar.

Neýtrallaşma netijesinde bölünip çykýan sok bugynyň kondensaty köplenç azot kislota önümçiliginde absorbsion kolonnany suwarmak üçin ulanylýar. Käbir ýagdaýlarda kondensaty ammiakdan we ammiak selitrasyndan ionidler arkaly arassalaýarlar.

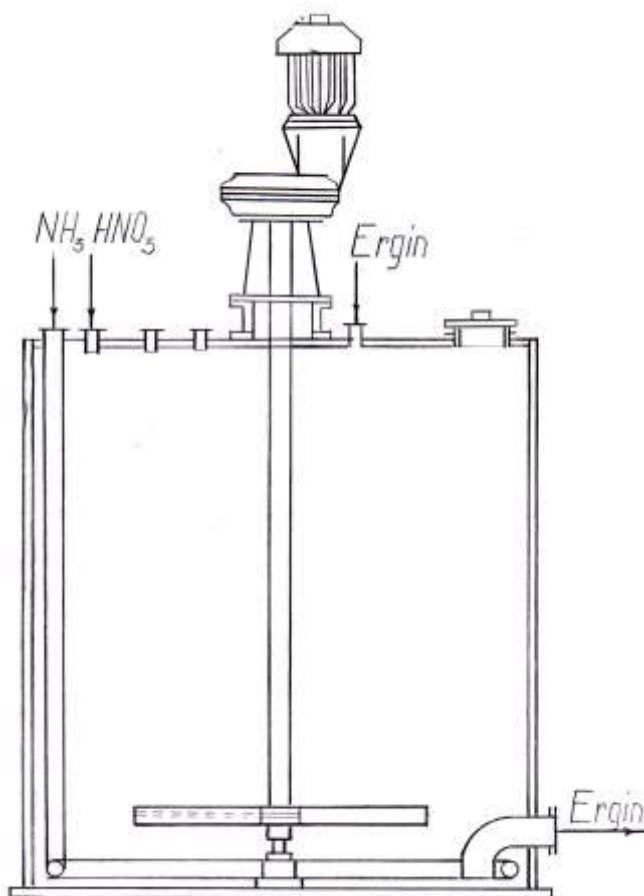
Atmosfera basyşynda işleýän neýtrallaşdyryjy gurnamanyň çyzgysy IX-4-nji suratda getirilendir.

6 NÝU enjama (azot kislotasyny NÝU enjama berilmänkä sok bugy bilen 55°C - 60°C çenli yzygider gyzdyrýarlar) 1 bat beriji gapdan öz akymy bilen bir synly basyş bilen azot kislata berilýär. Şol bir wagtda birik gaz görnüşli ammiagy 3 bugardyjyda suwuk ammiagyň bölejiklerini bugardyjyda bugardyp we 4 gyzdyryjyda kondensadyň bugy bilen gyrdyryp berilýär. Ammiagyň we azot kislatasynyň gyrdyryjy enjamlary kožuhatrubaly görnüşli bolup, olaryň häsiýetleri aşakda getirilendir.

Neýtralizatorda emele gelen ammiak selitrasynyň ergini doneýtrallaşdyryja barýar, ol ýerde erginde gerek bolan pH almak üçin ammiak ýa-da azot kislata goşulýar. Doneýtralizatordan soň ammiak selitrasynyň erginini bugartmaga iberilýär.

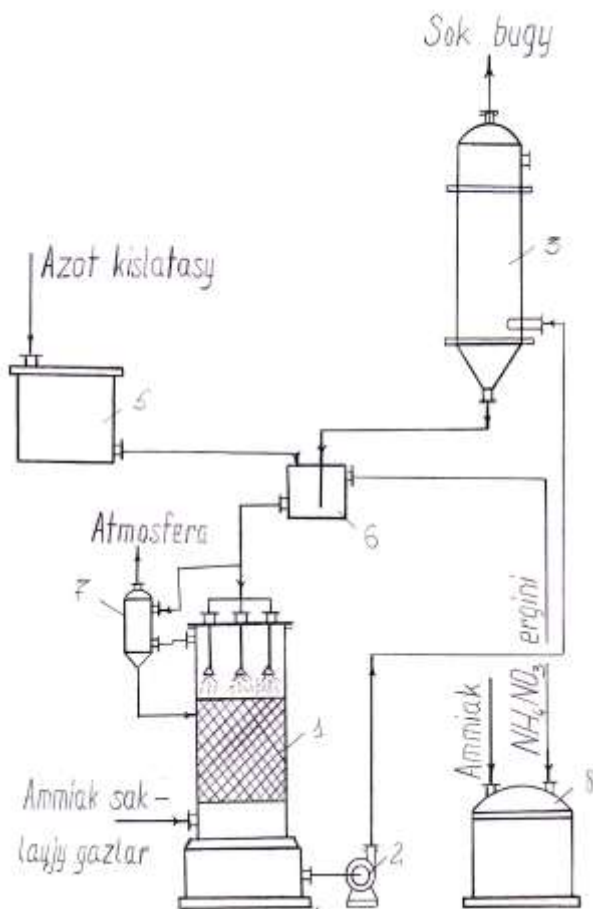
Doneýtralizator (IX-5-nji surat) silindriki enjam bolup poslamaýan polatdan ýasalan, 30 aýlaw/min tizlik bilen aýlanýan gyryjy lopataly enjamdyr.

Wakumbugardyjy neýtrallaşdyryjy desaga: Ammiak selitrasynyň erginini ammiak saklaýjy garlardan aýrylanda skrubler görnüşli neýtralizator, wakumbugardyjy we degişli kömekçi enjamlar ulanylýar.



IX-5-nji surat. Doneýtralizator

Ammiak saklaýjy gazlar we gaz görnüşli ammiagyň bile garyp ulanmak amatly däl, şonda sok bugy bilen reagentleriň uly ýitgisi bolmagy mümkin, sebäbi ammiak saklaýjy garlarda wodorod, metan we başga garyndylar bar. Mundan başgada bu garyndy-da dürli gazlaryň garyndylarynyň bolmagy sok bugyny ulanyp bolmaz ýaly edýär.



IX-6-njy surat. Wakum bugardyjly neýtrallaşdyрмаň çygzysy:

- 1) Neýtrallaşdyryjy-skrubber; 2) Nasos; 3) Wakum-bugardyjy; 4) Tutujy; 5) Bat beriji görwürim; 6) Gidrawliki böwet; 7) Seperator; 8) Ýygnaýjy;

Ammiak saklaýjy gazlardan ammiak selitrasyny almak üçin çygzynyň bir görnüşi IX-6-njy suratda getirilen. Skrubber görnüşli neýtraliratora gaz aşakdan barýar onuň ýokarsyndan bolsa artykmaç azot kislotasyny saklaýan NH_4NO_3 ergini berilýär (tablisa 28, 29).

Aýlanýan selitraň ergini kislota bilen garylyy garyjy gidrozatwarka geçirilýär.

Ammiak saklaýjy gazlary gaýtadan işlemek üçin ulanylýan skruiber görnüşli neýtralizator 2,4 m diametrli, 5,15 m beýiklikli bolan silindriki enjamdyr. Skrubberde aýlanýan ergin we kislotaň garyndysy bilen suwarylýan ýaýradyjy tarelka ýerleşdirilen; skruiberiň ýokarsynda suworylmaýan metal ýa-da metal däl ýürekler ýerleşdirilen (50x50x5 mm). Gazyň tizligi erkin giňişlikde 0,4 m/sek.

Skruber neýtralizator 90 °C temperaturada saklanýar, ol bolsa emele gelýän ammiak selitrasynyň temperaturasyndan 15-20 °C pes. Bunuň üçin suearmak üçin ergini wakumbugardyjyda gaýtadan sowadyp berilýär. Gaýtadan işlenen gazlar skruiberden çykyp setka görnüşli ýuwuja iberilýär. (kondensat we azot kislota bilen siňdirilýär) ol ýerde reagirlenmedik ammiakdan we ammiak selitrasynyň bölejiklerinden arassalanyp, ýakmak üçin peje ýa-da atmosfera zyňlýar.

Tablisa 28

$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemanyň üstinde azot kislotasynyň we suw bugynyň parsiýal basyşy.

NH ₄ NO ₃ konsentrasi- ýasy	Tempera- turasy °C	Parsiýal basyşy mm.sim.sut	
		H ₂ O	NHO ₃
NHO ₃ -iň 0.5% konsentrasiýasy			
86,2	142,9	7643,3	2,5
87,5	132,5	564,3	2,1
87,7	135,5	544,5	3,2
95,5	182,5	542,5	14,8
91,6	145,8	542,1	5,7
97,0	179,0	358,4	6,6

NH ₄ NO ₃ konsentrasi- ýasy	Temperatu -rasy °C	Parsiýal basyşy mm.sim.sut	
		H ₂ O	NHO ₃
NHO ₃ -iň 1% konsentrasiýas y	138,5	346,4	1,4
83,8	136,0	756,5	3,7
91,3	157,5	739,3	8,5
96,2	194,5	73,3	24,0
96,7	195	721,6	43,4
85,5	139,9	563,6	3,8
95,0	117,5	541,6	15,8
96,6	186,0	524,8	30,2
95,5	173,2	506,2	47,5

Ýuwujyda bolsa 20-30%-li ammiak selitrasynyň ergini emele gelýär. Aşakda ammiak selitrasynyň alnyşynyň kadalary getirilen (47-49 %-ly azot kislotasy ulanylanda).

NÝU enjama girýän temperaturasy: °C

Ammiak 60-80

Azot kislotasy 50-ýokary

Ergin çykanda temperaturasy: °C

NÝU enjamynda 125

Wakum bugardyjydan 70-80

Skruber neýtralizatoryndan 90-100

Neýtrallaşdyрма bölüme barýan gaz görnüşli ammiagyň
basyşy: atm 2,5-3,8

Skruber-neýtralizatora gelýän ammiak saklaýan gazyň
basyşy, atm 1,2-3

Wakum-bugardyjyda seýrekleme mm.sim.sut. 560-600

Erginde NH_4NO_3 kon-sy çykanda:

NYU enjamdan	64-65
Wakum bugardyjdan	63-65
Çykýan gazlary ýuwujdan	20-30
Azot kislotasynda azot okisleriniň saklaýjylygy (N_2O_4 hasabynda % köp däl)	0,2
Ammiak selitrada HNO_3 saklaýjylygy g/l, çykanda	
NYU enjamdan	1,0
Skruber-neýtralizatoryndan	10,0
Doneýtralizatordan soň ammiak selitrasynda	
ammaiagyň saklaýjylygy g:g/l,	0,1-0,2
Sok bugynda saklaýjylygy (ýuwulmazýndan öň) g/l	
Ammiak	0,3
Ammiak selitrasy	1,5

$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemanyň üstündäki ammiagyň we
suw buglarynyň parsiýal basyşy.

Konsentrasiýa (%)		Tempe- ratura °C	Parsiýal basyşy mm.sim.sut	
NH_4NO_3	NH_3		H_2O	NH_3
59.3	9.28	60	39.6	707.9
	7.63		98.9	510.1
	5.63		63.7	394.9
	3.59		101.0	205.0
65.9	3.74	80	146.0	604.5
	3.06		117.6	482.9
	1.96		104.3	347.2
	0.79		158.9	137.1
78.2	5.64	70	50.1	701.9
	4.42		46.2	553.8
	3.06		72.1	379.9
	1.79		73.4	228.6

85.6	2.49	90	48.4	705.2
	1.60		85.7	463.3
	0.75		168.3	181.7
86.2	1.82	100	201.6	547.1
Konsentrasiýa (%)	Tempe- ratura °C	Parsiýal basyşy mm.sim.sut		
NH ₄ NO ₃	NH ₃		H ₂ O	NH ₃
91.7	0.32	120	281.6	448.6
	0.50		341.1	271.1
	0.23		310.7	154.5
95.4	0.64	130	155.8	592.0
	0.37		288.3	341.3
	0.20		212.9	234.9
	0.18		277.1	172.5
96.3	0.40	150	142.9	624.5
	0.26		171.5	445.3
	0.13		226.9	239.9
97.3	0.48	150	98.0	664.9
	0.45		143.2	606.2
	0.35		116.0	485.0
96.9	0.40	160	120.4	641.2
-	0.27		164.8	446.8
97.4	0.31	170	65.0	695.2
	0.25		98.4	511.8
	0.16		123.2	337.0

5. Ammiak selitrasynyň erginini bugartmak

Önümiň kristallaşma usulyna bugardyjy enjamyň konstruksiýasyna we taýýar önümiň nähili ulanyljakdygyna baglylykda ammiak selitrasyny dürli ýagdaýly konsentrasiýa çenli bugardýarlar. Granulirleýji enjamlarda

kristallaşdyrylanda bugardyjy enjamlarda 99,7-99,9 % NH_4NO_3 çenli bugardylýar, köne gurluşly enjamlarda bolsa 98,4-98,6 % NH_4NO_3 çenli bugardylýar. Eger kristallaşma sowadyan baraban-walda geçýän bolsa onda ergini 97-98 % NH_4NO_3 çenli (sowuk režim) ýa-da 94-96 % NH_4NO_3 çenli (gyzgyn režim) bugardylýar.

Bugardylanda ammiak selitrasynyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy bilen erginiň temperaturasy we NH_4NO_3 –iň sok bugy bilen ýitgisi hem ulalýar. Şonuň üçin 550-600 mm.sim.sut çenli seýreklendirilen bugardyjylar hem ulanylýar. Bu bolsa ergini pes temperaturada bugartmaga we gaýnatmaga mümkinçilik döretýär hem-de önümçiligiň bu tapgyrynda önümiň ýitgisini azaltýar.

Bugardyjy enjamda wakum seýreklendirme aýlawly suw bilen suwaryp, sok bugynyň kondensasiýasy barametrik kondensatda kondensirlenmegi esasynda emele gelýär.

Ammiak selitrasyny bugartmak üçin köplenç iki basgançakly, kä halatlarda üç basgançakly bugartma ulanylýar. Iki basgançakly bugartma şeýle hasap boýunça geçirilýär, birinji basgançakda takmynan 84% NH_4NO_3 konsentrasiýa çenli, ikinji basgançakda 98,4-98,6 % NH_4NO_3 çenli ýa-da 99,5-99,7 % çenli ýetirilýär. Ammiak selitrasynyň ergini bugartmaga birinji basgançakda köplenç neýtraliratorndan çykýan sok bugy, kä halatlarda ikinji basgançakdan soňky bug ulanylýar, ikinji basgançakda 9-13 atm basyşly täze doýgun bug ulanylýar.

Eger ammiak selitrasyny almakda 54-56%-li azot kislotasy ulanylýan bolsa onda 84 % ergin emele gelýär. Bu ýagdaýda bugartma bir basgançakda geçirilýär.

X BÖLÜM

Karbamidiň önümçiligi

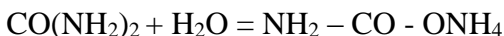
1. Karbamidiň häsiýetleri

Karbamid [moçewina – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] ýönekeý azot dökünleriniň iň giňişleýin ulanylýan görnüşleriniň biridir. Bu, birinji derejede, ammiak we uglerodyň ikili oksidiniň, ýagny çig malyň elýetimligi we peýdaly maddanyň ýokary mukdary bilen şertlenýär. Ondan başga-da, karbamid, adatda, topraga topraga hiç hili fiziologik täsir etmeýär.

Karbamid – yssyz we reňksiz, kristalliki madda, onuň dykzlygy 1335 kg/m^3 . Kärhanalarda öndürilýän tehniki önüm köp ýa-da az derejede sarymtyl öwüşgin. Karbamid ýa-da kömür kislotasynyň doly amidy, - suwda gowy ereýän, düzüminde 46,6 göw.% azoty saklaýan, ýokary konsentrlenen duz. Ol, hem kristalliki görnüşinde, hem-de suwly erginlerde ýokary temperaturalarda durnukly däl.

Molekulýar agramy	60,06
Udel agramy 20° , g/sm^3	1,335
Çyglylygyna baglylykda dökülen agramy, g/sm^3	0,52-0,64
Eremek temperaturasy, $^\circ\text{C}$	132,4
Udel ýylylyksygyjlygy 20° , $\text{kal/g} \cdot \text{grad}$	0,321
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ elementlerinden emele gelme ýylylygy, kkal/g-mol	79,8
Eremek ýylylygy, kal/g	57,8

Karbamid suwly erginlerde gyzdyrylanda gidrotasiýa prosessi başlaýar we ol karbomat ammoniýa öwrülýär:



Diýeli, eger ereýjilik temperaturasyna (405,4 K) çenli karbamid durnukly bolsa, onda temperaturanyň soňky

ýokarlanmagynda ol yzygider ammiaga, uglerodyň ikili okisine, biurete $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ we başga maddalara dargaýar.

Karbamid ammiak bilen birleşip $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ düzüminde 77,9 % karbamid we 22,1 % ammiagy saklaýan birleşmäni emele getirýär. Bu birleşme diňe erginde bolýar.

Suwuk ammiakda karbamid ýeňil ereýär. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen karbamidiň ammiakda ereýjiligi ep-esli artýar. 30° ýokary temperaturada karbamid suwa garanyňda suwuk ammiakda gowy ereýär.

Karbamid kislota bilen reaksiýa girýär we duz görnüşli birleşme emele gelýär, mysal edip suwda az ereýän karbamid nitraty $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, suwda gowy ereýän karbamidiň fosfaty $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Karbamid köp duzlar bilen birleşip kompleks duzlary emele getirýärler.

2. Agrohimiýa häsiýetleri we ulanylýan ýerleri

Toprakda geçýän prosesleriň täsirinde karbamidden nitrat – iony emele gelýär. Moçewinanyň azotyny ösümlikler ýeňil özleşdirýärler we toprakda ol az ýitýär, takmyndan ammofosyň düzümindäki azota deň diýip hasaplanýar. Peýdasyz zatlaryň (ballastyň) ýoklugy, ýeterlik derejede az tokgalanmagy we partlama howpsyzlygy moçewinany ammiakly selitra we ammoniý sulfatyna görä öndebaryjy azot döküni diýip hasaplanýar. Ol, ösümlikleriň kökünüň daşyndan iýmitlendirilende, ýapraklara zyýan ýetirmeýär.

Dökünleriň tokgalanmagy ilki bada çyççekijilik bilen kesgitlenýär. Karbamid bolsa, beýleki azot dökünlerine seredende, pes çyççekijidir. Diýeli, howanyň otnositel çyglylygy 95 %-de, ol, selitra görä, çyglylygy 5 esse haýal siňdirýär.

Karbamid – himiki bitarap we beýleki azot dökünlerine deňeşdirende, işlenilýän topragyň neýtrallaşdyrylmagyna iki –

üç esse az hek daşyny talap edýän, fiziologik turşulygy pes dökündir.

Üzümiň, pagtanyň, miweli agaçlaryň, şeýle hem, beloklaryň ýetmezçiliginde, mallaryň iýmitine goşantlar hökmünde karbamidiň ulanylmagy gowy netije berýär. Käbir ýagdaýlarda karbamidyň erginleri defoliant ýaly ulanylýar.

Karbamid birnäçe himiki (karbamid – formaldegid şepbikleri, plastiki massalary we olaryň esasynda ýuwujy serişdeleri we beýlekileri), farmasewtiki, dokma, kagyz, agaç işlenýän we deri eýlenýän senagat pudaklarynda giňden ulanylýar.

3. Karbamidiň önümçiliginde ulanylýan çig mal

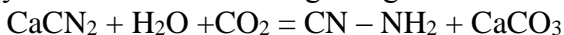
Karbamidyň ýeke-täk senagat girdejilikli önümçilik usuly, onuň ammiakdan we kömürturşy gazdan (CO_2) A.I.Bazarowyň (1870) reaksiýasyna esaslanýan sintezidir. Moçewinanyň sintezinde suwuk ammiak ulanylýar. Adatda, NH_3 arassalanmaýar; onuň düzümindäki garyndylar (inert gazlary, suw, ýag, katalizator), takmyndan, 1 %-e ýetýär. Kömürturşy gaz (CO_2) karbamidyň sintez prosesinde gaz görnüşinde ulanylýar we ulgama berilmezden öň gerek bolan basyşa çenli gysylýar (kompimirlenýär).

Ähli kärhanalarda diýen ýaly, CO_2 ammiagyň alynmagy üçin niýetlenen sintez gazynyň arassalanmagynda emele gelýän, zyňyndy gaz (ekspanzer gazy) hökmünde alynýar. Monoetanolyň kömegi bilen sintez – gaz arassalananda düzüminde CO_2 -ň 90-99 göw.% saklanýan gaz emele gelýär. Umumy ýagdaýda ekspander gazda garyndylaryň (inert gazlaryň, kükürtli birleşmeleriň) mukdary 1göw.% ýokary bolmaly däl. Ýokary mukdarly garyndylardan (ylaýta-da kükürdiň birleşmelerinden) CO_2 -niň arassalanma zerurlygynda, adatda, ammiagyň sinteziniň prosesinde tilsimat gazlaryň arassalanmagy üçin ulanylýan usullara meňzeşleri

peýdalanýarlar. Suwuk ammiak karbamidyň sintezine 0,101-1,824 MPa – basyşda barýar. Kömürturşy gaz (CO₂) 18,24-22,29 MPa işçi basyşa çenli gysylýar. Onuň üçin köp basgançakly porşenly kompesorlar ulanylýar. Emma, soňky wagtda, ammiagyň sintezindäki ýaly, CO₂-ni işçi basyşa çenli gysmak üçin, ýokary öndürjilikli turbokompressorlar ýa-da utgaşdyryp: gazyň uly göwrüminiň başlangyç gysylmagy – turbokompresorlar we, sinteziň basyşyna çenli gazyň gysylmagy – porşenli kompresorlar bilen amala aşyrylýar.

4. Karbamidyň önümçiliginiň fiziki – himiki esaslary

Öňler karbamidi öndürmekde sianamid usuly giňden ulanylypdyr. Sianamid kalsiýniň uglerodyň ikili oksinde dargamagynda sianamidiň emele gelmegine esaslanandyr:



Turşy sredada sianamid suw bilen gaýtadan işlenilende, az kem gyzdyrylanda sianamid suw bilen birleşip karbamid emele gelýär:



Häzirki wagtda karbamidi öndürmekde ammiagy we uglerodyň ikili oksidini göni sintezlemek usuly giňden ulanylýar.

Karbamidyň sinteziniň umumy reaksiýasyny şeýle görnüşde görkezip bolar:

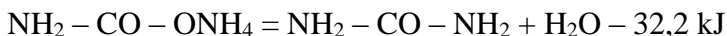


Bu reaksiýa iki tapgyrda geçýär:

a) ammoniý karbamatynyň emele gelmegi:



b) ammoniý karbamatynyň degidratasiýasynda karbamidyň emele gelmegi:



Görnüşi ýaly, reaksiýanyň iki tapgyry hem öwrülişikli, diýmek, olaryň deňagramlylyk ýagdaýy we karbamidyň çykymy sinteziň şertlerine: temperatura, basyşa, ammiagyň we CO₂-iň mukdar gatnaşygyna we kä-bir beýleki faktorlaryna bagly bolýar. Reaksion sistemada basyşyň ýokarlanmagy karbamidyň emele gelmegine ýardam edýär. Şeýle hem temperaturanyň kesgitli beýgelmegi proses üçin amatlydyr.

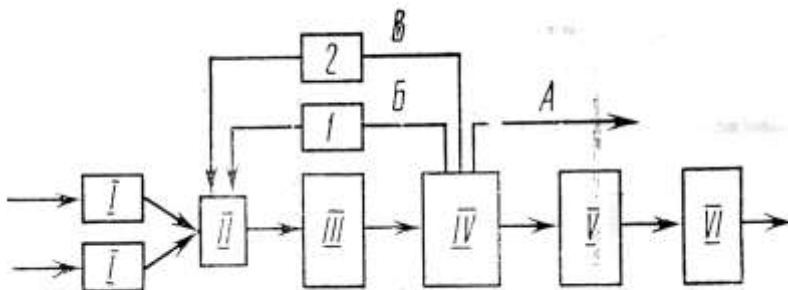
Sinteziň häzirki zaman sistemalarynda karbamidyň optimal çykymyny gazanmak üçin degişlilikde 453-473 °K temperaturany we 20,26-22,29 MPa basyşy ulanýarlar. Temperaturanyň ýene-de ulalmagy moçewinanyň çykymyny peseldýär, diýmek sinteziň jemleýji reaksiýasy ekzotermiki bolýanlygy sebäpli, has uly basyşlaryň ulanmagy ykdysadyýet tarapyndan amatly däldir.

Prosessde suw we ammiagyň artykmaçlygy wajyp orun tutýar. Suw karbamadyň ereýjilik temperaturasyny peseldip, onuň emele gelmegine getirýär, emma, şol bir wagtda, ondan karbamidyň emele gelmegine päsgelçilik döredýär. Suwuň şeýle zyýanly täsirini peseltmek üçin, reaksiýanyň ikinji tapgyrynda emele gelýän suwy baglaýan, reaksiýa ammiagyň artykmaç mukdaryny girizýärler. Ondan başga-da, ammiagyň artykmaçlygy reaksiýanyň ugurdaş önümleriniň (karbonatlaryň) emele gelmegini azaldýar we enjamlaryň poslap dargama derejesini göz-görtele peseldýär. Önümçilikde, ulanylýan çyzgytlara laýyklykda, 1mol CO₂-ä NH₃-ň 3,5-den 4,5 mola çenli gatnaşygyny saklaýarlar. Ammiakda inert gazlaryň we CO₂-iň ýokary mukdarynyň saklanmagy konwersiýa derejesini peseltýär we olaryň gysylmagyna we göçürilmegine zerur bolan energetiki harajatlaryny ulaldýar.

5. Karbamid önümçiliginiň tehnologik çyzgytlary

Karbamid sinteziniň geçirilmeginiň iň amatly şertlerinde onuň çykymyny diňe 60-65 % ýetirip bolýar. Şonuň netijesinde reagirlleşmedik ammiagyň we CO₂-iň, ylaýtada artykmaç mukdarlarynda, täzedən işe girizilme (utilizasiýa) meselesi ýüze çykýar.

Häzirki wagtda, daşary ýurtlarda amala aşyrylýan, karbamidyň sinteziniň ähli tilsimat çyzytlary esasan diňe NH_3 -ň we CO_2 -iň täzeden işlenmek (utilizasiýa) usullary boýunça tapawutlanýar. Reagirleşmedik NH_3 -ň we CO_2 -iň ikilenji ulanylmagynyň dürli ýollary X-1-nji suratda görkezilýär.



X-1-nji surat. Reagirleşmedik NH_3 -ň we CO_2 -iň täzeden işlenmeginiň dürli ýollary bilen karbamidyň sinteziniň çyzygy.

I-başlangyç maddalaryň kompressiýasy; II-garyjy; III-karbamidiň sintezi; IV-reaksiýa massanyň distilýasiýasy; V-karbamidiň ergininiň bugardylmagy; VI-karbamidiň granulýasiýasy we guradylmagy; A-sinteziň çyzygyndan daşynda NH_3 -ň we CO_2 -iň beýleki önümleriniň (ammoniy duzlarynyň) alynmagy üçin ulanylmagy; B-gaz görnüşli NH_3 -ň we CO_2 -iň işçi basyşyna çenli goşmaça gysylýan resikli; Ç-kömürtürşy ammoniy duzlarynyň ergini görnüşinde (suw bilen absorbsiýasy) NH_3 -ň we CO_2 -niň resikly.

Ykdysadyýet nukdaý nazaryndan, kömürturşy ammoniý duzlarynyň ergini görnüşinde reagirlleşmedik NH_3 -ň we CO_2 -niň resikli – (C usuly) ýokary öndürijilikli diýip hasaplanýar. Bu prosesiniň esasy tapgyrlary:

1) Başlangyç maddalaryň garylmagy we moçewinanyň sintezi;

2) Moçewina öwrülmedik NH_3 we CO_2 , şeýle hem karbamatyň, karbonatlaryň prosese gaýtaryp ibermek maksatly moçewinanyň ergininiň ikibasgançakly distillýasiýasy;

3) Kowulan NH_3 -ň we CO_2 -ň suw bilen tutulmagy we olaryň prosesiniň başyna gaýtarylmagy;

4) Moçewinanyň ergininiň gaty (kristallik ýa-da granulirlenen) önüme gaýtadan işlenmegi.

Edebiýatlar

1. Türkmenistanyň Konstitusíýasy. Aşgabat, 2008.
2. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşin täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. I tom. Aşgabat, 2008.
3. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşin täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. II tom. Aşgabat, 2009.
4. Gurbanguly Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, Halky söýmek bagtdyr. Aşgabat, 2007.
5. Gurbanguly Berdimuhamedow. Türkmenistan–sagdynlygyň we ruhubelentligiň ýurdy. Aşgabat, 2007.
6. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň Ministrler Kabinetiniň göçme mejlisinde sözlän sözi. (2009-njy ýylyň 12-nji iýuny). Aşgabat, 2009.
7. Türkmenistanyň Prezidentiniň «Obalaryň, şäherleriň, etrapdaky şäherçeleriň we etrap merkezleriniň ilatynyň durmuş-ýaşayyş şertlerini özgertmek boýunça 2020-nji ýyla çenli döwür üçin» Milli maksatnamasy. Aşgabat, 2007.
8. «Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry» Milli maksatnamasy. «Türkmenistan» gazetiniň, 2003-nji ýylyň, 27-nji awgusty.
9. «Türkmenistanyň nebitgaz senagatyny ösdürmegiň 2030-njy ýyla çenli döwür üçin Maksatnamasy». Aşgabat, 2006.
10. Ýewjanow H. Inzener himiýasy. Aşgabat, «Ýlym». 2003.
11. Hojamammedowa Ç. Umumy okuwyň beýany. 2010.
12. Атрощенко В.И., Алексеев А.М. Курс технологии связанного азота. Химия, М., 1969
13. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. Химия, М., 1970.

14. Атрощенко В.И. Методы расчетов по технологии связанного азота. Харьков.1960.
15. Андреев Ф.А., Каргин С.И. Технологии связанного азота. Изд. Химия, М., 1966.
16. Торочешников Н.С. Курс технологии связанного азота. М., Химия, 1981.
17. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Химия, Л., 1974.
18. Позин М.Е. Расчеты по технологии неорганических веществ. Москва, 1966.
19. Под редакцией В.П. Семенова. Производство аммиака. М., Химия, 1985.
20. Сидров А.И. Курс технологии связанного азота. М., Химия.1969.
21. Справочник азотчика том I и II.
22. Справочник азотчика. М., Химия. 1981.

Mazmuny

T/ №	Tema	Sahypa
Sözbaşy		7
Giriş		10
1	Baglanyşan azotyň ähmiýeti	13
2	Azotyň tebigatda aýlanşy	14
	Azot dökün önümçilikleriniň esasy çig	
3	maly-tebigy gaz.	
	Tebigy gazyň we howanyň düzümi	15
4	Azoty baglamagyň usullary	19
5	Baglanyşan azotyň esasy birleşmeleri,	
	olaryň ulanylyşy	22
6	Azot dökünleri	23
I BÖLÜM		
Atmosfera azodyny ýokary temperaturada		
	baglamak	30
1	Duga usuly	30
2	Atmosfera azodyny baglamagyň täze	
	ugurlary	37
3	Karbid kalsiýniň, kalsiýanyň	
	siananmidy önümçiligi	40
4	Tejen karbamid zawody, «Maryazot»	
	Önümçilik birleşigi	47
II BÖLÜM		
	Azot we kislorod önümçiligi	51
1	Gazlary suwaltmak	51
2	Real gazlar. Ýagdaý deňlemesi	51
3	Çuň sowatmak sikleri	54
4	Bir gezekleýin drosselirlenýän sikl	55
5	Iki basyşly sikl	59

6	Detanderde howa böleginiň giňelmeginde orta basyşly sikl	61
7	Turbadetanderli pes basyşly sikl	63
8	Howa bölüji	65
9	Howany tozanlardan, çyglylykdan, uglerodyň ikili oksidinden we asetilenden arassalamak	67
10	Howa bölüji agregatyň shemasy	70

III BÖLÜM

	Wodorod almagyň usullary	74
1	Wodorodyň düzümi, häsiýeti we senagatda ulanylyşy	74
2	Wodorod ondürmegiň senagat usullary	78
3	Demir – bugly usul bilen wodorody almak	82
4	Gaty ýangygy gazlaşdyrmak. Prosessiň fiziki – himiki esaslary	85
5	Wodorody suwuň elektrolizi bilen almak	86
6	Suwuň bugy bilen tebigy gazyň konwersiýasy	92
7	Metanyň konwersiýa prosessiň kinetikasy	98
8	Metanyň konwersiýasynyň katalizatory	99
9	Uglerodyň ikili okisinde metanyň konwersiýasy	100
10	Kislorod bilen metanyň konwersiýasy	101
11	Okislendiriji garyndy bilen metanyň konwersiýasy	102
12	Uglerod oksidiniň konwersiýasy, ulanylýan katalizatorlary we prosessiň kinetikasy	103
13	Tebigy gazy kükürt saklaýjy birleşmelerden arassalamak	109

14	20 – 30 atm. basyşda metanyň suwuň bugy bilen iki başgançakly katalitiki konwersiýasy	116
15	Oksid uglerodyň we metanyň konwentorynyň görnüşleri	120
16	Konwertirlenen gazy arassalamak	124
17	Misammiak ergin bilen gazy oksid ugleroddan arassalamak	130
18	Suwuk azot bilen oksid ugleroddan gazlary arassalamak	131

IV BÖLÜM

Tebigy gazy kompleksleýin gaýtadan işläp asetilen

	bilen sintez – gazy almak.	133
1	Metanyň termookislitel pirolizi	134
2	Metanyň termookislitel piroliziniň reaktory	137
3	Asetileni metanyň piroliz gazyndan bölüp aýyrma	139

V BÖLÜM

	Sintetiki ammiagyň önümçiligi	144
1	Ammiagyň fiziko-himiki düzümi	144
2	Ammiak sintez reaksiýasynyň deňagramlylygy	145
3	Ammiak sintez prosesiniň kinetikasy	149
4	Ammiak sinteziniň katalizatorlary	154
5	Ammiak sinteziniň esasy enjamlary	162
6	Gazdan ammiagy aýyrmagy	170
7	Ammiak sinteziniň desgalary	171
8	NH ₃ sinteziniň howpsuzlyk tehnikasynyň esasy maglumatlary	177

VI BÖLÜM

	Sintetik metanolyň önümçiligi	179
1	Metanolyň düzümi we ony almagyň	

	ugurlary	179
2	Metanol sintez reaksiýasynyň deňagramlylygy	179
3	Katalizatorlar	185
4	Metanol sintez prosesiniň kinetikasy	187
5	Metanolyň önümçiliginiň shemasy	191

VII BÖLÜM

Gowşak azot kislotasynyň we konsentrirlenen

	azot kislotasynyň önümçiligi	199
1	Azot oksidleriniň we azot kislotasynyň häsiýetleri	199
2	Gowşak azot kislota önümçiligi	201
3	Ammiagyň kontakt okislendirilmegi we ulanylýan katalizatorlary	202
4	Azot oksidleriniň oksidlendirilmesi	208
5	Basyşyň ýokarlanmagy bilen azot kislotasynyň öndürijilik shemasynyň beýany	213
6	Azot kislotasyny almaklygyň konbinirlenen usuly	215
7	Konsentrirlenen azot kislotasynyň alnyşy	216
8	Azot kislota önümçiligiň desgalary	218

VIII BÖLÜM

Mineral dökünleriň tehnologiýasy

1	Azot dökünleriň önümçiligi. Ösümlikleri imitlendirmek	225
2	Azot dökünleriniň görnüşleri	226

IX BÖLÜM

Ammiak selitrasynyň önümçiligi

1	Ammiak selitrasynyň fiziko-himiki häsiýetleri	230
---	--	-----

2	Çig malyň we önümiň häsiýetnamasy	233
3	Ammiak selitrasynyň almagyň usullary	235
4	Ammiak selitrasynyň alnyşy	239
5	Ammiak selitrasynyň erginini bugartmak	249
X BÖLÜM		
	Karbamidiň önümçiligi	251
1	Karbamidiň häsiýetleri	251
2	Agrohimiki häsiýetleri we ulanylýan ýerleri	252
3	Karbamidiň önümçiliginde ulanylýan çig mal	253
4	Karbamidyň önümçiliginiň fiziki – himiki esaslary	254
5	Karbamid önümçiliginiň tilsimat çyzgytlary	256
	Edebiýat	258
	Mazmuny	260