

TÜRKMEN POLITEHNIKI INSTITUTY

M. Nyýazberdiýewa

Fosforly birleşmeleriň we kalsinirlenen sodanyň öndürilişiniň tehnologiýasy

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

Aşgabat – 2010

M. Nyýazberdiýewa, Fosforly birleşmeleriň we kalsinirlenen sodanyň öndürilişiniň tehnologiýasy.

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby, Aşgabat – 2010 ý.

Sözbaşy

Okyjylara hödürlenýän gollanma ýokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin fosfor düzümlü mineral dökünleriň we kislotalaryň, kalsinirlenen soda önümçilikleri boýunça okuw gollanmasydyr.

Awtor bu gollanma inžener – tehniki we ylmy işgärlere hem kömek berer diyip umyt edýär.

Gollanma şeýle bölümlerden ybarat: mineral dökünleriň we kislotalaryň hasiýetnamalary; olarda bolup geçýän tipiki prosesleri; önümçiligiň himiki esaslary bolan ereýjelik diagrammalary; tebigy fosfatlaryň mineral kislotalar bilen dargadylmagynda emele gelýän dökünleriň tilsimatlary we kalsinirlenen sodanyň önümçiligi. Gollanmada, awtor, bu önümçilikleriň esasy tapgyrlarynyň fiziki – himiki esaslaryna uly üns berdi.

Gollanma М. Е. Позин „Технология минеральных удобрений“ we Н. И. Шокин, С. А. Крашенников “Технология соды” atly okuw kitaplarynyň esasynda ýazyldy. “Türkmenistanyň himiýa çig mallary we himiýa kärhanalary” bölümçede Н. Ýowjanowyň “Inžener himiýasy” kitabyndaky maglumatlar ulanyldy. Rugsat bereni üçin oňa uly minnetdarlyk bildirýärin.

Ondan başgada şu wagta çenli öz Milli dilimizde agzalan önümçilikler barada edebiýat ýok. Şonuň üçin gollanmanyň ýazylmagy birnäçe ýylyň dowamynda, talyplar bilen işlemekde, dörän zerurlyk boldy.

Gollanmanyň mazmunyny gowylandyrmaga ýollanan seslenmeleri we teklipleri awtor uly minnetdarlyk bilen kabul eder.

М. Niýазбердыева

Giriş

Türkmenistan himiýa önümleriniň önümçiliginde ulanylýan, ýerasty mineral çig mal serişdelerine baý ýurt. Olara Garabogaz köl aýlagynyň mineral baýlyklary, ýerasty ýod – bromly suwlary, nahar duzy, kaliý duzlary, hek, nebit, gaz we beýlekileri degişlidir. Şu we beýleki görnüşli çig mallaryň esasynda, häzirki wagtda, Turkmenistanyň himiýa kärhanalarynda - 40 görnüşli himiýa önümleri çykarylýar. Bu önümleriniň köpüsi, azotly we fosforly dökünleri, kükürt kislotasy, nahar duzy, kalsiý karbidy we beýlekiler halk hojalygynyň dürli pudaklarynda ulanylýar; ýod, ýodöndürijiler, gipsoangidrit, natriý sulfaty, bişofit, epsomit ýaly önümleri bolsa dünýäniň dürli ýurtlaryna çykarylýar.

Çig mal baýlyklaryň mukdary öndürilýan himiýa önümleriniň assortimentini has giňeletmäge we göwrümleriniň ulaltmagyna mümkinçilik berýar.

Karbamid, kaustik we kalsinirlenen soda, hlor, kaliý sulfaty ýaly täze önümleriň önümçilikleriniň gurnalmagy, şol önümleriniň diňe Turkmenistanda bolan zerurlygyny däl – de, eýsem başga ýurtlara gyzyl pula satylmagyny üpjün eder.

Ýurdumyzda mineral dökünlere bolan zerurlygy 2005 – nji ýylda 933 müň tonna we 2010–nji ýylda – 1049 müň tonna, şol sanda azotly dökünleriň 716 müň tonna, fosforly dökünleriň 259 müň tonna, kaliý dökünleriň 74 müň tonna göwrüm bilen bahalanýar. Turkmenistanyň Ömürlik Prezidenti Beýik Saparmyrat Türkmenbaşynyň däne önümçiliginiň göwrümini goşmaça ýokarlandyrmak hakyndaky soňky görkezmelerine laýyklykda mineral dökünlere bolan zerurlygy has artdy. Azotly, fosforly we kaliý dökünleriniň şeýle göwrümleriniň çykarylyşy Turkmenistanda ýerleşýan himiki kärhanalaryň “Maryazot” önümçilik birleşmesiniň we Turkmenabadyň Saparmyrat Niýazow adyndaky himiýa kärhanasynyň önümçilik kuwwatlyklary bilen şeýle hem

karbamid we kaliý sulfatynyň önümçiliginiň täze
kärhanalarynyň gurluşy bilen ýetmek bolar.

I bap. Mineral dökünler we oba hojalygynyň ösüşi

1.1. Mineral dökünleriň halk hojalygynda ulanylyşy

Adamzat tebigy duzlary gadym döwürlerden bäri ulanyp gelýär. Soňabaka tebigy minerallardan işlenip alnan duzlary ulanyp başladylar. Ilkibaşdaky gaýtadan işlemek usullary ýönekeýje bolmak bilen, olar medeniýetiň ösmegi netijesinde kämilleşýärdi. Esasan hem senagatyň ösüş döwründe dürli maksatlar üçin ulanylýan duzlaryň assortimenti üznüksiz köpeliýär. Häzirki döwürde bu assortiment münlerçe atlar bilen sanalýar.

Ähli organiki däl duzlaryň halk hojalygy üçin ähmiýeti birmeňzeş däl. Olaryň birnäçesiniň ulanylyşy çäklenen mukdarda bolsa, käbirleriniň önümçiligi ýylda onlarça million tonna çenli ýetýär. Emeli usullar bilen öndürilýän mineral duzlaryň arasynda olaryň oba hojalygy üçin dökünler hökmünde ulanylýanlary uly mukdarda öndürilýär. Olara käwagt “*tuklar*” hem diýilýär.

Dökünler – bu ösümlikleriň iýmitlenmegini gowylandyryýan we topragyň hasyllylygyny ýokarlandyryýan maddalardyr.

1.2. Mineral dökünleriň agrotehnik ahamiýeti

Oba hojalyk ekinlerini ösdürip ýetişdirmek üçin ýer ýüzüniň 10%-ne golaýy ulanylýar. Sol bir wagtyň özünde planeta boýunça ilatyň sany üznüksiz artýar we olary iýmit bilen ýeterlik derejede üpjün etmek üçin oba hojalygynda hasyllylygyň ýokarlandyrylmagy zerurdyr.

Tebigy minerallardan howanyň düzümindäki azodyň birleşmegi netijesinde alynýan duzlaryň köpüsi mineral dökünlerdir. Olara superfosfatlar, kaliý duzlary, amoniý nitraty we fosfaty ýalylar degişlidir. Dökünleriň esasy bölegi

ösümlükleriň köküne ýeter ýaly topraga dökülýär, olaryň birnäçe görnüşleri bolsa ösümlükleriň edil köküne berilýär.

Ösümlükleriň dokumasynyň emele gelmegine, olaryň ösmegine himiki elementleriň köpüsi (60% -e golaýy) gatnaşýar. Ösümlükleriň gury massasynyň 90%-ni emele getirýänler uglerod, kislorod we wodoroddyr; ösümlük massasy 6-8% azotdan, fosfordan, magniýdan, kükürtden, kalsiýden, kaliýden ybaratdyr. Galan ýaşaýyş üçin wajyp elementler bolan bor, demir, mis, marganes, sink, molibden, kobalt we ş.m. – 1-2%-ni düzýär. Ösümlükler kislorodyň, uglerodyň we wodorodyň esasy mukdarlaryny howadan we suwdan, galanyňy bolsa toprakdaky erginden alýarlar.

Ösümlükleriň mineral iýmitinde **azot** has wajyp orny tutýar. Ol osümlükleriň we haýwanlaryň ýaşaýşynyň esasy bolan beloklaryň düzümine girýär. Beloklar – bu protoplazmanyň (haýwan we ösümlük öýjügindäki esasy maddanyň) we öýjügiň ýadrosynyň esasy we wajyp bölegidir. Azot hlorofiliň (ösümlükleriň ýapraklaryna we baldaklaryna ýaşyl reňk berýän maddanyň) düzümine girmek bilen, olara howanyň atmosferasyndaky kömürturşy gazynyň uglerodyny gün energiýasynyň üsti bilen özleşdirmäge kömek berýär.

Fosfor birleşmeleri ösümlükleriň dem alşynda we köpelmeginde möhüm orun tutýarlar. Olar ösümlük dokumasynyň ýaşaýyş üçin köpsanly wajyp maddalarynyň (fermentlerde, witaminlerde) düzümine girýärler. Ösümlükleri fosfor bilen iýmitlendirmek olaryň hasyllylygynyň artmagyna, suwsuzlyga çydamlylygynyň ýokarlanmagyna, sowuga durnuklylygyna we möhüm maddalaryň (kartofelde – krahmalyň, gant sugundyrdä – gantlylygyň we ş.m.) saklanmagyna ýardam edýär.

Ösümlükleriň ösüş proseslerini kadalaşdyrmakda **kaliniň** uly ähmiýeti bardyr. Ol öýjüklerde suwuň kadalaşmagyny gowuwylaşdyrýar, madda çalyşmasyna we uglewodlaryň emele gelmegine hemaýat berýär.

Ösümlükler üçün zerur bolan birnäçe elementler (demir ýalylar) topraklaryň düzüminde saklanýar. Olara köp mukdarda zerur bolan elementler (N, P, K) bolsa mineral dökünler hökmünde topraga berilýär.

Oba hojalyk tejribesinde 1ga ekin meýdanyna berilýän dökünleriň mukdary şeýle çäklendirilýär:

azotly dökünler – 30-300 kg N

fosforly dökünler – 45-200 kg P_2O_5

kaliý dökünleri – 40-250 kg K_2O .

1.3. Mineral dökünleriň klassifikasiýasy

Dökünler emele gelşi, düzümi, häsiýetleri we alnys hem-de ulanylyş usullary boýunça biri birinden tapawutlanýarlar.

Emele gelşi boýunça dökünler *mineral, organiki, organiki-mineral* we *bakteriýal* atly görnüşlere bölünýär.

Mineral ýa-da emeli dökünler, ýöriteleşdirilen himiki kärhanalarda öndürilýän organiki däl maddalar bolmak bilen olar esasan mineral duzlarydyr. Olara karbamid ýaly organiki dökünler hem degişlidir.

Organiki dökünler öz düzüminde ýokumly elementleri organiki birleşmeler görnüşinde saklamak bilen, adatça tebigy önumlerden durýar (torf, ders, saman we ş.m.).

Organiki – mineral dökünler – bu organiki we mineral dökünleriň garyndysydyr.

Bakteriýal dökünler toprakda ösümlükler tarapyndan özleşdirilýän ýokumly elementleri toplaýan mikroorganizmlerden durýar.

Dökünler *berilmeli çäklerine görä*, esasy (ekişiň ön ýanynda berilýän), ekish döwründe berilýän we iýmitlendiriji (ösümlükleriň ösüş döwründe berilýän) görnüşleri bilen tapawutlanýar.

Düzümindäki ýokumly elementleriň görnüşleri boýunça dökünler azotly, fosforly, kaliýli, magniýli, borly we ş.m. görnüşlere bölünýärler.

Agrotehniki ähmiýeti boýunça dökünleriň bölünişi: esasy (ösümlükler üçin ýokumly elementleriň çeşmesi hökmünde), goşmaça (topragyň fiziki, himiki we biologiki häsiýetlerini gowylandyryan we netijede ýokumly maddalaryň has gowy özleşdirmäge mümkinçilik döredýärler, meselem, topragyň turşulygyny neýtrallaşdyryan, hekleme ýa-da gipslenme arkaly meliolirmek). Esasy dökünler öz düzüminde ýokumly elementleriň bir ýa-da birnäçe görnüşlerini öz düzüminde saklap bilýärler. Üç sany esasy peýdaly elementler bolan azot, fosfor we kaliý – ekinleriň aşagyna berilýär. Bu elementleriň düzüm böleginde saklanmagy boýunça dökünler bir komponentli ýa-da ýönekeý (düzümine esasy peýdaly komponentleriň diňe biri girýär) we düzüminde iki ýa-da üç sany peýdaly komponentler bolan kompleks görnüşlere bölünýär. Kompleks dökünler darylan we çylşyrymly görnüşli bolýarlar.

Ýönekeý garylma usuly bilen düzülýän dökünlere garylan dökünler diýilýär. Birnäçe peýdaly elementleri düzüminde saklaýan, himiki reaksiýanyň esasynda alynýan dökünlere çylşyrymly dökünler diýilýär. Çylşyrymly dökünler suwuk görnüşde hem bolup biler. Garylan dökünler köp wagtlap saklananda, olaryň düzümindäki elementleriň arasynda himiki reaksiýanyň geçmegi mümkin. Şeýle ýagdaýda bu dökünlere çylşyrymly – garylan dökünler diýilýär.

Dökünleriň ösümlükler tarapynda özleşdirilişi olaryň suwda ereýjiligine we topragyň häsiýetlerine baglydyr. Mysal üçin, birnäçe topraklaryň suwda eremeýän üç kalsiý fosfatynyň düzümindäki P_2O_5 -ni ösümlüklere siňdirmäge mümkinçilik döredýän häsiýetleri bar. P_2O_5 -iň özleşdiriliş derejesiniň kesgitlenişi topragyň turşulygyna ýakynlaşýan emeli ergininde (Petermanyň reaksiwynda) eredilmegi bilen kesgitlenýär.

Petermanyň reaksiwy – bu ammoniý sitratynyň ammiýakly ergini.

Ereýjilik derejesi boýunça fosfor dökünleri *suwda ereýän, sitratda ereýän* (ýagny ammoniý sitratynda ereýän), *limon kislotasynda ereýji* (limon, gumin we beýleki gowşak organiki kislotalarda ereýän) we *kyn* ýa-da *eremeyän* görnüşlere bölünýärler. Organik däl azotly dökünleriň hem-de dökün hökmünde ulanylýan kaliýli birleşmeleriniň ählisi diýen ýaly suwda ereýärler.

Ösümlikleriň kaliýni özleşdirmeginiň ýeňilligi boýunça onuň birleşmeleriniň üç görnüşleri tapawutlandyrylýar. Olara aşakdakylar degişlidir:

- suwda ereýän kaliýni saklaýanlar;
- çalyşma kaliý, ýagny ion-çalyşma prosesleriniň netijesinde topragyn erginine geçýän;
- ösümlikler tarapyndan diňe bölekleyin we örän haýal siňdirilýän suwsyz silikatlaryň düzümine girýän, çalyşmaýan kaliý.

Suwda ereýän dökünler ösümlikler tarapyndan ýenil özleşdirilýär, ýöne ýagyş suwlary bilen toprakdan ýuwulmaklygyň netijesinde olaryň bir bölegi netijesiz ýitýär.

Soňky wagtda peýdaly elementleriniň ösümliklere berliş tizligini kadalaşdyrýan dökünleri döretmeklik meselesine has uly üns berilýär. Toprak erginine suwda dürli derejede ereýji maddalaryň haýal geçmegini dökünleriň bölejikleriniň üstüniň ýokary molekulýar agramly birleşmeler bilen örtmek usuly arkaly amala aşyrmak bolar.

Dökünleriň fiziki häsiýetleri uly ähmiýete eýedir. Suwda ereýji dökünler köp wagtlap saklananda ýokary çyg çekijilige we baslykma durnuklylyga, toprakda ýeňil ýaýraýan, şol bir wagtyň özünde uzak wagtlap ýeliň we ýagyş suwlarynyň täsiri astynda ýitgämeýän häsiýetlerine eýe bolmalydyr.

1.4. Mineral dökünleriň önümçiliginde ulanylýan çig mallar

Himiki kärhanalarynyň işläp çykarýan dökünleriniň köpgörnüşliligi dürli çig mal serişdeleriniň ulanylmagyny şertlendirýär. Şol bir önüm dürli kärhanalarda dürli çig mallardan işläp çykarylyp bilner. Meselem, fosfor dökünlerini öndürmek üçin çig mal hökmünde apatit we fosforitler ulanylýar, silwiniden we karnallitden kaliý hloridy öndürlýär we ş.m.

Azot dökünleriniň önümçiligi üçin gutarnyksyz çig-mal çeşmesi bolup atmosfera – 78% erkin azoty özünde saklaýan howa hyzmat edýär. Atmosferanyň azotyny dürli ýollar bilen baglanan azota, ýagny azotly birleşmelere öwürýärler. *Fosfor birleşmeleriniň önümçiliginde* tebigy fosfat magdanlary – apatitler (magmatiki döreýişli) we fosforitler (çökündi döreýişli) ulanylýar. Fosfat magdanlarynyň dünýä gory esasan fosforitler bilen kesgitlenilýär. Tebigy, fosfat düzümlü minerallaryň 187 görnüşi bellidir, emma olaryň diňe apatit topary (ýeterlik kuwwatly gorlaryny emele getirýän), ýagny mineral dökünleri öndürmek üçin ulanylýanlary *agronomiki magdanlara* degişlidir. Bu magdanlaryň düzümine ftorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, gidroksidapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, hlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, karbonat apatit $\text{Ca}_{10}\text{P}_2\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$, frankolit (ştafellit) $\text{Ca}_{10}\text{P}_5,2\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,6}\text{OH}$, kurskit $\text{Ca}_{10}\text{P}_4,8\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$, şeýle hem ftorkarbonatapatit $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F},\text{OH})_3$ ýaly esasy minerallar girýär. Adatça, minerallarda fosfat kalsiýniň bölegi Sr, Ba, Mg, La, Mn, Fe, we ş.m. elementler bilen çalşyrylýar.

Standart boýunça apatit konsentratynda P_2O_5 –niň mukdary 39,4 %-den pes bolmaly däl. Fosforitler deňiz suwundan kalsiý fosfatlarynyň bölünip aýrylmagy bilen emele gelýär. Olar düzüminde fosfat minerallaryndan başga-da,

kwarsyň (SiO_2) kalsitiň (CaCO_3), dolomitiň ($\text{CaCO}_3 \text{ MgCO}_3$) we beýleki birleşmeleriň (glaukonit, limonit ýalylyryň) dänejiklerini özünde saklaýarlar. Adatça, fosforitleriň düzümine kalsiý fosfaty, ftorapatit ýa-da ftorkarbonatapatit örän ownuk dänejikler görnüşinde girýär. Şol sebäpli hem olaryň baýlaşdyrylmasy kynlaşýar.

Fosforitler ýer gabygynda tutuş gatlaklar (gatlaklaýyn gorlar) we aýratyn düwün-daşlar (düwünleýin gorlar) görnüşinde emele gelýärler. Ondan başga-da, fosforitleriň çañňalak ýataklary hem duş gelýär.

1.4.1. Türkmenistanyň himiýa çig mallary we himiýa kärhanalary

Türkmenistan ýerüsti we ýerasty tebigy çig mallara baý ýurtdyr. Olardan nebitiň, tebigy gazyň, himiýa çig mallarynyň gorlary dünýä bellidir.

Türkmenistan tebigy gazyň we nebitiň gorlary boýunça dünýäde ilkinji orunlarda durýar. Watanymyzda uglewodorod çig mallaryny gazyp almak, gaýtadan işlemek boýunça hem uly maksatnamalar amala aşyrylýar.

Türkmenbaşy we Seýdi şäherlerindäki nebiti we gazy gaýtadan işleýän zawodlar ýokary hilli ýangyçlaryň we çalgý ýaglarynyň dürli görnüşlerini, polimer materiallaryny we ş.m. dünýä bazarynyň talaplaryna laýyk görkezijiler boýunça öndürýärler.

Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň "Türkmenistanda durmuş-ykdysady özgertmeleriň 2020-nji ýyla çenli baş ugry" Milli Maksatnamasyna laýyklykda goşmaça himiýa, tekstil, selyuloza-kagyz, gurluşyk we ykdysadyýetiň ösmegi üçin zerur bolan beýleki ugurlar boýunça täze kärhanalaryň uly ulgamy döredilýar we işe girizilýar.

Garabogaz kölüniň tebigy duzlary, Günbatar Türkmenistanyň ýodly, bromly ýerasty suwlary, Magdanly-Köýtendag sebitiniň dag-magdan baýlyklary dünýä meşhurlygyna eýedir. Olaryň esasynda häzirki wagta "Garabogazsulfat", "Balkanhim", "Maryazot", "Türkmenmineral" önümçilik birleşikleri, Türkmenabadyň himiýa zawody, Tejenkarbamid zawody öndüriljekli işleýärler. Hazaryň, Balkanabadyň, Boýadagyň ýodly, bromly suwlarynyň esasynda ýoduň öndürilişiniň mukdary gün-günden artýar.

1.4.2. Himiki çig mallaryň görnüşleri we ýerleşýän ýerleri

Türkmenistanyň çäklerinde dürli mineral çig mallaryň uly gorlary bar. Mysal üçin, natriý, kaliý, magniý, kalsiý, tebigy duzlar, seýrek duş gelýän himiki elementler – Garabogaz köl aýlagynyň şerebesinde we Magdanly-Köýtendag sebitinde; ýod, brom – Hazaryň, Boýadagyň, Göderendagyň ýerasty suwlarynda, nebitiň we gaz bilen çykýan ugurdaş suwlarda; kükürt-Magdanlyda; goňur okislenen kömür – Töwürgyrda (Türkmenbaşy etrabynda; hek daşy, dolomit, gips we beýleki gurluşyk materiallary – Günbatar Türkmenistanda, Magdanly-Köýtendag sebitinde ýerleşýärler. Bu himiki çig malyň gorlarynyň doly bolmadyk sanawydyr.

Häzirki wagtda himiki çig mallaryň esasynda halk hojalygy üçin zerur gerek bolan mineral dökünler, kislotalar, aşgarlar, kalsinirlenen we kaustik sodalar dermanlar, boýaglar we beýlekiler öndüriler.

Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedowyň ýolbaşçylygynda, ýurdumyzda zerur bolan himiki önümleriniň ählisini diýen yaly ýerli çig mallaryň esasynda öndürmeklik göz önünde tutulýar. Şol sebäpli hereket

edýän kärhanalar giňeldilýär, durky täzelenýär we täze senagat kärhanalary döredilýär.

Tebigy çig-maldan adamzada gerek bolan önümleri senagat taýdan almak üçin ýörite himiki-tilsimat hadysalary amala aşyrmak zerur bolýar.

Tehnologiýanyň esaslary – bu örän giň ulanylmaga saýlanýan, önümçilik düzgünleriniň oýlanyşykly esaslandyrylmagynyň ylmy usullarynyň toplumydyr.

Islendik senagat tehnologiýasy ysdysady we ekologiki talaplary öz içine alýar. Şol wagtyň özünde önümiň ykdysady görkezijileri bolsa senagatda ulanylýan çig malyň, suwuň, ýangyjyň, energiýanyň, ulaglaryň we beýleki ulanylýan we harçlanylýan serişdeleriň gymmaty bilen kesgitlenýär.

Belli bolşy ýaly, häzirki wagtda gündelik durmuş we halk hojalygynyň pudaklary üçin gerek bolan köp maddalar we materiallar gazylyp alynýan peýdaly baýlyklaryň esasynda öndürilýär.

Peýdaly baýlyklar *mineral* we *organiki* toparlara bölünýär. Mineral maddalara magdanlar, suwlar, duzlar, kömür, metallar we ş.m. degişlidir. Organiki tebigy baýlyklara nebit, tebigy gaz, ösümlük we haýwan önümleri we ş.m. degişlidir.

Agregat haly boýunça peýdaly baýlyklar *gaz*, *suwuk we gaty* hallarda bolýarlar. Gaz halyndaky maddalara mysal : tebigy gaz, kükürtli wodorod (H_2S), kömürturşy gazy (CO_2), inert gazlary; suwuk maddalara nebit, duzlaryň suw erginleri; gaty maddalara bolsa magdanlar, kömür duzlar, dag jynslary we ş.m. bolup biler.

Peýdaly komponentleriň mukdary boýunça peýdaly baýlyklar *garyp*, *baý*, *kompleks* we ş.m. toparlara bölýärler. Çig maldan gerek bolan peýdaly komponenti bölüp çykarmak üçin dürli tehnologiýa usullary ulanylýar. Tehnologiýa hadysalaryny amala aşyrmak üçin çig-mal, energiýa, suw, enjam, ulag, zähmet serişdeleri we beýlekiler zerur bolup durýar. Şol bir

wagtyň özünde ekologiki talaplar hem doly ýerine ýetirilmelidir.

Peýdaly baýlyklaryň görnüşlerine baglylykda olary gaýtadan işlemek üçin dürli usullar ulanylýar. Olar bu maddalaryň himiki, fiziki, biologiki we ş.m. häsiýetlerine esaslanýandyrlar. Şol sebäpli hem mehaniki, himiki, biologiki we kombinirlenen usullary öz içine alýan tehnologiýalar bolýar.

Suwuk mineral peýdaly baýlyklara ýerasty duzly suwlar, ýodly-bromly suwlar, gidromineral çig mallar, ýagny düzüminde köp sanly duzly tebigy senagat suwlary degişlidir. Olar ýörüte gazylyp alynýan ýa-da beýleki magdanlar bilen ugurdaş çykýarlar. Bu baýlyklar biri-birinden düzümindäki erän maddalaryň hili we mukdary boýunça tapawutlanýarlar. Umumy minerallaşmasynyň mukdary 50g/l-den ýokary bolan suwlara *şerebeler* diýilýär. Türkmenistanda şeýle duzly suwlara Garabogazyň şerebeleri, ýodly-bromly ýerasty suwlary girýärler. Garabogazyň şerebelerinde duzlaryň konsentrasiýasy 350 g/l-e ýetýär. Onuň düzüminde esasan, Na we Mg hloridleri we sulfatlary bar. Olardan häzirki wagtda "Garabogazsulfat" önümçilik birleşiginde bişofit – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ öndürilýär. Natriý sulfaty zawod we basseýin usullary arkaly öndürilýär. Basseýinlerde çig maldan suwy bugartmak we soňra gyşda döwründe $-5\text{ }^\circ\text{C}$ -dan aşak temperaturada $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çökdürmek usuly ulanylýar. Bu şerebeli suwlarda başga-da gymmatly elementler bolan Br, Li, Sr, B bar. Hazaryň we Balkanabadyň ýerasty ýodly-bromly suwlarynda duzlulyk örän ýokary bolmak bilen ol 200 g/l-e çenli ýetýär. Häzirki wagtda bu suwlardan ýod we brom öndürilýär.

Türkmenistanyň iň gymmatly baýlyklarynyň biri *ýod we bromdyr*. Ýod kristalik, brom bolsa suwuk maddadyr. Bu elementler we olaryň birleşmeleri himiki taýdan örän işjeň maddalardyr. Şonuň üçin olar tebigatda diňe birleşmeler görnüşinde seýrek we selçeň halda duş gelýärler.

Türkmenistanda ýod we brom Günbatarda-Hazaryň, Balkanabadyň we nebitiň, gazyň ugurdaş suwlarynda duş gelýär. Olaryň düzüminde 20-35 g/l-e çenli ýod, 300-600 mg/l-e çenli brom saklanýar. Bu elementleriň himiki häsiýetleriniň meňzeşligi sebäpli olar köplenç halatlarda bilelikde öndürilýär. Ýod, esasan, absorbsiýa we howa bilen kowmak usuly arkaly öndürilýär.

Köp sanly himiki maddalar tebigatda duzlar görnüşinde duş gelýär. Olardan has giň ýaýranlarynyň biri *natriý hlorididir* (NaCl). Türkmenistanda NaCl duzunyň baý ýataklary bar. Ol tebigatda köp halatlarda silwinit (KCl NaCl) mineraly görnüşinde duş gelýär.

Nahar duzunyň (NaCl) *öndürilişiniň* üç görnüşli usullary bar: şahta usuly, kölleriniň duzundan, basseýin duzlaryndan. Türkmenistanyň şertlerinde NaCl Garabogazyň şerebesinden, ýerasty ýodly-bromly suwlaryndan alnyp bilner. Häzirki döwürde nahar duzy, esasan, Guwlyduzda öndürilýär.

Türkmenistanyň çäklerinde 7 sany fosforitgöterişi ýataklar bar. Bu fosforitler hakyndaky ilkinji habarlar 1875 ýylda N.A.Sewerew tarapyndan berildi. Geologiýa gözlegleriniň netijesinde, ýurdumyzda ýerleşýän fosforitleriň ýataklaryndaky P_2O_5 -iň mukdary: Garaşor-Gumsebşen oýuda –16-19%-e çenli, Günbatar Köpetdagyň eteginde (Gäwers antiklinalynda) –10-23%-e çenli, Gowurdak-Köýtendag sebitinde –16-18%-e çenli, Demirgazyk Darganata (Pitnek) –6-13,8%-e çenli, Amuderýanyň derýanyň aşak akymynda - 4-19%-e çenli ýetýär.

Türkmenistanyň çäginde önümçilige ýaramly fosforit gory Gündogar Garabogazda ýerleşýän Töwürgyr ýatagydyr. Biziň ýurdumyzda bar bolan fosforitleri senagat önümçiliginde ulanmak üçin olary baýlaşdyrma usullary arkaly gaýtadan işlemek zerurdyr.

1.4.3. Türkmenistanyň himiýa kärhanalary

Türkmenistanda ýerli çig mallaryň esasynda işleýän birnäçe himiýa kärhanalary bardyr.

Ýod-brom önümçiligi kärhanalary. Bulara Günbatar Türkmenistanda ýerleşýän Hazaryň himiýa, Balkanabadyň ýod zawodlary girýärler. Olarda ýod, ýodly kaliý, kaliý ýodaty, bromly demir, ýodoform, ozokerit we beýlekiler öndürilýär. Bu önümler himiýa senagatynda, derman önümçiliginde we ş.m.giňden ulanylýar. Ýoduň we bromyň önümçiligi üçin çig mal hökmünde Hazaryň, Boýadagyň ýerasty ýokary minerallaşan suwlary hyzmat edýärler. Şol ýerasty suwlaryndaky ähli duzlaryň mukdary degişlilikde 25-35 we 450 mg/l töweregindedir.

Ýer astyndan burawlanyp çykarylan suwlardan ýody we bromy ýörüte tilsimat usullarynyň üsti bilen öndürýärlerr. Onuň üçin ilki olary I^- we Br^- ionlary görnüşinden hlor bilen okislendirip, erkin I_2 we Br_2 halyna öwürýärler. Soňra aktiwleşdirilen kömür gatlagynyň üstünden kowmak arkaly erginden çykaryp alýarlar.

S.A.Nyýazow adyndaky "Garabogazsulfat" önümçilik birleşigi. Bu kärhana Garabogaz aýlagynyň golaýyndaky Garabogaz şäherçesinde ýerleşýär. Ol Garabogazyň aşa doýgunlaşan suwlaryndan natriy we magniy duzlaryny öndürýär. Kärhanada mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), natriý sulfaty (Na_2SO_4), bişofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), deňiz duzy we beýlekiler öndürilýär. Garabogazyň duzly suwlarynyň 1 litrinde 250-300 gramdan gowşak mineral birleşmeler bardyr. Bu şerebeli suwlardan tebigy ýa-da emeli usullar arkaly -5 gradusdan aşak temperaturada, çökdürmek ýoly bilen mirabilit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ alynýar. Soňra ony guratmak arkaly suwsyz Na_2SO_4 öndürýärler. Mirabilit çökdürilenden soňky galan erginden bolsa natriniň we magniniň dürli duzlaryny alýarlar.

"Gwlydusz" kombinaty. Bu kärhana ýurdumyzy nahar duzunyň dürli görnüşleri bilen üpjün edýän önümçilikdir. Ol Türkmenbaşy etrabynda Hazar deňziniň ýakasynda ýerleşýär. Onda häzirki wagtda NaCl duzlarynyň dürli sortlary öndürilýär. Önümçilik tebigy şertlerde emele gelen NaCl duzuny gazyp almaklyga, arassalamaklyga, owratmaklyga, iriligi we arassalygy boýunça sortlara bölüp, alyjylara ugratmaklyga esaslanýar.

"Maryazot" önümçilik birleşigi. Bu kärhana oba hojalygy üçin zerur bolan azotly birleşmeleri öndürýär. Önümçilik üçin çig mal bolup, esasan, howanyň azoty we tebigy gazdan alynýan wodorod hyzmat edýärler. Olaryň esasynda ammiak, ammiak selitrasy (NH_4NO_3), kömürturşy gazy, azot kislotasy we beýlekiler öndürilýär. Tilsimat hadysalary ýokary basyşda, ýokary temperaturada we degişli katalizatoryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar.

Ahal welaýatynda häzirki zaman dünýä tejribeligine laýyk gelyän "Tejenkarbamid" zawody işe girizildi. Bu kärhanada öndürilýän karbamid Türkmenistanyň oba hojalygyny doly üpjün etmek bilen daşary ýurt bazaryna hem çykarylýar.

Türkmenabadyň S.A.Nyýazow adyndaky himiýa kärhanasy. Bu kärhanada kükürt kislotasynyň dürli görnüşleri, fosfor dökünleri, alýuminiý sulfaty, polietilen plýonkasy öndürilýär. Geljekde bu kärhanada karbamidy, oksigumat biostimulýatoryny, bentonit poroşogyny, mis kuporasyny, santehniki enjamlaryny öndürmeklik göz öňünde tutulýar.

Fosfor dökünlerini öndürmek üçin ýurduň çäklerinden daşardan (Gazagystandan) getirilýän fosforit uny ulanylýar. Kükürt kislotasynyň öndürilişi kontakt usuly bilen amala aşyrylýar. Ekstraksion fosfor kislotasy esasan ammofosfat, ýönekeý superfosfat dökünlerini almak üçin ulanylýar. Töwürgyryň okislenen goňur kömrüniň esasynda organiki gumin maddalaryny hem düzüminde baý we ýokumly

elementleri saklaýan dökünleri öndürmekligi ýola goýmak ugrunda degişli işler alnyp barylýar.

Magdanlynyň "Türkmenmineral" önümçilik birleşigi. Bu kärhana Magdanlynyň esasy baýlyklary bolan kükürdiň, nahar duzynyň, kalsiý karbidynyň, selestin konsentratynyň, hek daşynyň, dolomitiň, gurluşyk materiallarynyň önümçiliklerini öz içine alýar. Gowurdagyň golaýyndaky Garlyk kâninde kaliý duzlarynyň silwinit ($KCl \cdot NaCl$) görnüşinde uly ýataklary bardyr, şolaryň esasynda KCl we K_2SO_4 mineral dökünlerini, soda, sement önümçiliklerini öndürmeklik göz öňünde tutulýar.

Goşmaça edebýat çeşmeleri

Забелешинский Ю.А. и др. Эффективность производства и применения минеральных удобрений. – М., Химия, 1980г., с.272.

Цыпина Э.И., Забелешинский Ю.А., Унанянц Т.П. Экономика производства минеральных удобрений. – М., Химия, 1975г., с.280.

Ýöwjanow H. Inžener himiýasy – Aşgabat, 2003 ý.

Barlag soraglary

1. Türkmenistanyň himiýa senagatynyň häzirki ýagdaýy we ösüşi.
2. Önümleriniň mineral iýmitinde wajyp ornuny tutýan elementler.
3. Dökünleriň tapawutlandyrylmagy.
4. Himiýa senagatynda ulanylýan çig mallaryň toparlara bölünişi.
5. Türkmenistanda ýerleşýän himiki çig mallar we himiýa kärhanalary.

II bab. Mineral dökünleriň tehnologiýasynyň fiziki-himiki esaslary

2.1. Dökünleriň önümçiligindäki umumy prosesler

Mineral dökünleriň we çig mal serişdeleriň görnüşleriniň köpdürliligi önümçilikde dürli usullaryň ulanmagyny şertlendirýär. Dökünleriň önümçiliginde tehnologiýa çyzygytlary diýseň üýtgeşikdir, emma köp ýagdaýlarda olar şol bir umumy proseslerden düzülýär. Olardan in wajyplary:

- termiki ýa-da termohimiki gaýtadan işleniş – mineral çig mallaryň ýa-da şihталaryň (ýakmak üçin taýýarlanýan garyndylaryň) ýakylmagynyň dürli görnüşleri we materillaryň guradylmagy;
- himiki taýdan gaýtadan işlenilmegi - maddalaryň dargadylmagy, erginleriň garyndylardan arassalanmagy we maddalaryň eredilmegi we kristallaşdyrylmagy.

Mineral çig mallaryň dökünleri öndürmek üçin gaýtadan işlenilmegi ýa-da ýokary temperaturaly *termiki (termohimiki)* ýol bilen, ýa-da suwuk sredalarda we suspenziýalarda bolup geçýän “öllemek” ýoly bilen amala aşyrylýar. Köplenç bu iki usul utgaşdyrylýar. Şeýle ýagdaýda olar biri - biriniň üstüni doldyrýarlar. Mineral dökünleriň öndürlişiniň *termiki usullaryň mysaly* hökmünde termofosfatlaryň, ftorsyzlandyrylan fosfatlaryň, elementar fosforyň tebigy fosfatlardan alnyşlaryny görkezmek bolar. “Ölleme” usullarynyň mysallary hökmünde köpsanly fosfatly magdanlaryň kislotalar bilen gaýtadan işlenmegini, ammiakdan azotly duzlaryň we azot kislotasynyň alnyşyny getirmek bolar.

Ýakmak

Materiýallary ýakmak prosesleri şihhada zerur bolan himiki öwrülişikleri amala aşyrmak maksady bilen dürli şertlerde, käwagt has ýokary temperaturalaryň täsiri astynda amala aşyrylýar. Ýakmanyň käbir görnüşleri bolup geçýän himiki hadysalaryň häsiýetine görä ýörite atlandyrylýar. Olara ýakmanyň *kalsinirleýji*, *okislendiriji*, *hlorlaýjy we dikeldiji*, *şeyle hem tutluşyp gatama* görnüşleri degişlidir.

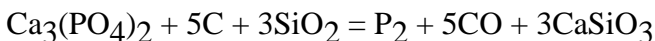
Maddadan uçujy komponentlerini aýyrmak maksady bilen geçirilýän ýakma prosesine *kalsinirleme* diýilýär. Mysal üçin, hek daşynyň ýakylmagy:



Maddany zerur forma geçirmeklik *okislendiriji* ýakma usulyň kömegi bilen amala aşyrylýar. Meselem, minerallary howanyň artykmaçlygynda gaty gyzdymak.

Metallaryň sulfidlerini ereýji birleşmeler görnüşe geçirmek üçin *hlorlaýjy* ýakma usuly ulanylýar. Arzan bahaly hlorlaýjy agent hökmünde natriý hloridy ulanylýar. Sulfidli magdanyň we nahar duzynyň garyndysyny 550-600°S temperaturada howa bilen bilelikde gyzdyrýarlar. Emele gelýän SO₂ suw buglarynyň gatnaşmagynda duz bilen reagirleşip Cl₂ we HCl emele getirýär. Bu gazlar metallaryň sulfidleri we oksidleri bilen reagirleşip olary hloridlere öwürülýärler.

Dikeldiji ýakmanyň mysaly fosforitlerden elementar fosfory bölüp çykarma prosesidir. Bu prosesde fosforitli kömür we kremnezýom bilen garylyp 1500°S-a çenli gyzdyrylýar:



Köplenç çig maly *tutluşup gatatma* maksady bilen käbir goşundylar, meselem, soda, hek daşy bilen bilelikde ýakýarlar. Bu prosesini netijesinde alynýan dökünlere *termofosfatlar* diýilýär.

Materiýalaryň ýakylmagynda özara täsirleýji prosesleriň tizlendirilişini mümkin edýän esasy usullara seredip geçeliň.

Ýakmakda temperaturanyň ýokarlanmagy, täsirleşmäniň güýçlenmeginiň has netijeli ýollarynyň biridir. Bu şertlerde himiki reaksiýalar, hem-de diffusion prosesler tizleşýär. Mundan başga-da, peçleriň gurluşy, olaryň materiallarynyň konstruksiýasy, gyzdurma usullary, ýangyjyň görnüşi hem-de düzümi we ş.m. temperaturanyň ýokarlanmagyna täsir edýär.

Şihtanyň komponentleriniň owradylmagy ýakmagy ýeterlik derejede tizleşdirýär, ýagny özara täsirleşme prosesler maddalaryň bölejikleriniň üstünde bolup geçýär. Şol sebäpli hem ýakmanyň tizligi bölejikleriň üst meýdanyna göni proporsionaldyr. Materiýalyň udel üstüniň ulalmagy onuň hiliniň üýtgemegine, ýagny täsirleşmä ukyplylygynyň ýokarlanmagyna getirýär. Şihtanyň garylýp durulmagy, ýagny reagirleşýän bölejikleriň üstüniň täzelenip durulmagy hem ýakmany tizleşdirýär.

Şihtanyň çyglylyk derejesi köp halatda uly ähmiýete eýedir. Ýakmada emele gelýän bug diňe bir täsirleşmäniň tizligine däl-de, himiki prosesleriň häsiýetine hem täsir edip bilýär. Çyg şihtanyň ýakylmagynda ýangyjyň harajaty ýokarlanýar.

Eretmek we eredip aýyrmak

Gaty maddanyň suwuklykda eredilmeginiň islendik prosesini himiki reaksiýa diýip hasap etmek bolar, ýagny olar erginlerde belli derejede durnukly birleşmeleri emele getirýän

solwatasiýa (eger erediji suw bolsa - gidratasiýa) bilen bolup geçýär. Käbir ereme prosesleri üçin şertli çäklendirmäni girizmek amatlydyr:

Fiziki eremede proses doly öwrülişiklidir, ýagny erginden eredilen maddanyň yzyna kristallaşmagy bolup biler. Haçanda erediji ýa-da onuň düzümindäki işjeň reagent eredilýän madda bilen özara täsirleşip bilse, onda proses öwrülişikli däl, ýagny erginde onuň kristallaşmagy mümkin däl. Bu prosese *himiki ereme* diýilýär.

Eretmäniň ähli ýagdaýlarynda suwuk faza eredilýän maddanyň gaty üstüne görä hereket edýär. Suwuklygyň hereketiniň häsiýetine garamazdan, fazalaryň araçäginde suwuklygyň diffuziýon gatlagy emele gelip, onuň üstünden molekulýar we konwektiw diffuziýanyň netijesinde ereýän madda ergine, erediji bolsa eredilýän gaty üste geçýär.

Himiki eretmekde işjeň erediji diffusion gatlagyň üstünden gaty maddanyň üstüne garşy, reaksiýanyň önümi bolsa ters tarapa diffundirlenýär. Şonuň üçin kristallik maddalaryň suwuklyklarda eredilme tizligi diffusion kinetikanyň kanunlary bilen kesgitlenýär. Kähalatlarda ol fazalarynyň galtaşma üstünde bolup geçýän geterogen himiki reaksiýanyň tizligi bilen çäklenýär, ýagny himiki kinetikanyň kanunlaryna boýun egýär.

Fiziki eredilmegiň tizligi aşakdaky deňleme boýunça aňladylýar:

$$\frac{dM}{F d\tau} = K(x_0 - x)$$

bu ýerde:

M – eredilýän maddanyň massasy;

F – kristallaryň üst meýdany;

K – ereme tizligiň koýeffisiýenti.

$-\frac{dM}{Fd\tau} -$ fazalaryň üst baglanyşyk meýdanynyň birligine degişli eretmäniň tizligi “-” M wagtyň geçmegi bilen azalýar);

x_0 – berlen temperaturada doýgunlaşan erginiň konsentrasiýasy;
 x – suwuk fazada eredilýän maddanyň konsentrasiýasy.

Eretmäniň hereketlendiriji güýji bolup (x_0-x) ululyk hyzmat edýär. Suwuk fazada eredilýän maddanyň konsentrasiýasynyň ýokarlandygyça eremäniň tizligi logarifmik kanuny boýunça peselýär. Ýöne, adatça önümçilik şertlerinde konsentirlenen erginleri almaga ymtylýarlar, ýagny olar apparatlaryň kiçi göwrümlerini, energiýanyň az harajatyny talap edýärler.

Temperaturanyň ýokarlanmagy köp halatlarda eremäniň tizligini ýokarlandyrmagyň netijeli guralydyr. Ýokary temperaturalarda erginiň şepbeşikligi peselýär we, diýmek, diffuziýon gatlagyň massageçirijiligine döredýän garşylygy kiçelýär. Ondan başga-da, temperaturanyň ýokarlanmagynda köp maddalaryň ereýjiligi (x_0) artýar, degişlilikde eremäniň hereketlendiriji güýji (x_0-x) we tizligi ýokarlanýar.

Eremäniň intensiwligi dürli geterogen proseslerdäki ýaly fazalaryň galtaşma üstüniň meýdanyna (F) baglydyr. Mysal üçin, kristallar näçe ownuk bolsa, olaryň udel üst meýdany degişlilikde ulalýar we şonça hem olar çalt ereýärler.

Himiki eretmäniň dürli ýagdaýlary dürli kinetiki kanunlyklara boýun egýärler. Haçanda, reaksiýa diňe gaty maddanyň üstünde geçende we emele gelýän reaksiýanyň önümleri ergine siňişende, eremäniň tizligi reaksiýa üstüne siňýän erginiň massasyndaky aktiw eredijiniň “c” konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr:

$$-\frac{dM}{Fd\tau} = Kc$$

Eger ereýän maddanyň we erginiň arasyndaky reaksiýa diňe fazalaryň aralyk üstünde däl-de, erginde hem bolup geçýän ýagadynda, onda kinetiki deňleme aşakdaky görnüşli bolar:

$$-\frac{dM}{Fd\tau} = K_1 + K_2 c$$

bu ýerde K_1 , K_2 we c eremäniň temperaturasy, gidrodinamiki we beýleki şertlere bagly koýeffisiýentler.

Himiki eretmegiň bir ýagdaýyny minerallaryň kislotalar bilen dargadylmagynyň mysaly bilen görkezmek bolar. Bu ýerde eremegiň tizligi kislotaňyň konsentrasiýasyna we degislilikde onuň düzümindäki wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr.

Himiki eretmäniň köp ýagdaýlarynda täze gaty faza emele gelýär. Täze fazanyň kristallaşmagy erginiň içinde ýa-da eredilýän maddalaryň dänejikleriniň üstünde bolup geçýär. Munda dänejikleriň üstünde reaksiýanyň önümleriniň gatlagy emele gelip, aktiw eredijiniň reaksiýa üstüne ýetmegini kynlaşdyrýar.

Şeýlelikde, eretmek şertleriniň optimal ululyklarynyň saýlanyp alymnagy önümçilik üçin örän wajypdyr.

Iki ýa-da köp sanly gaty fazalardan düzülýän sistemadan gaty komponentiň suwuk erediji bilen ekstraksiýasyna *eredip aýyрма* diýilýär. Eger işlenilýän sistema ereýän birnäçe komponentlerden düzülen bolsa, olaryň diňe biri ergine geçende, eredip aýyrmany şol komponentden başga ähli komponentler bilen doýgunlaşan ergin bilen amala aşyrmalydyr.

Eredip aýyрма prosesleri, şol maddalaryň ýönekeý eredilmegi bilen deňeşdireniňde has haýal geçýär. Olaryň tizligi adatda içki diffuziýa bilen çäklenýär.

Eredip aýyrmanyň tizligi gaýtadan işlenilýän maddanyň gurluşyna – öýjüklilik derejesine, öýjükleriň ölçeglerine, ereýän we eremeýän fazalaryň özara massa gatnaşygyna baglydyr. Ereýän fazanyň bölegi we öýjükleriň ululygy näçe uly boldugyça, eredip aýyrmanyň tizligi hem şonça artýar. Gaty materiýalyň gurluşy ereýän maddanyň mümkin bolan bölüp aýrylma derejesine hem täsir edýär.

Eredilýän komponent köplenç sementleýji faza bolup hyzmat edýär. Onuň eredip aýyрма möçberine görä öýjük dänejikleri dargaýarlar we kiçi dispers eremeýän galyndaşlama öwrülýärler. Eredip aýyрма prosesleri adatça garşylykly akym usuly boýunça gurnalýar. Bu ýagdaýda *şlam* aşgarlaýjydan çykýan wagtynda täze erediji ýa-da gowşak ergin bilen galtaşýar we netijede suwuklykda galýan bölünip aýrylmaly maddanyň ýitgisi azalýar.

Suwly erginlerden kristallaşma

Dökünleriň tehnologiýasynda suwly erginleriň düzüminde saklanýan maddalaryň kristallaşmagy wajyp orun tutýar. Erginlerden maksat edilen önümiň ýa-da hapalaýjy garyndylaryň bölünip çykarylmagy, ýagny maddalary bölme we arassalama usuly hökmünde kristallaşma hyzmat edýär. Kristallaryň bölünip aýrylmagy diňe aşa doýgunlaşan erginlerde bolup geçýär. Gaty fazanyň aýrylmagyndan soňra galýan doýgun ergine *matuçnyý* ergin diýilýär.

Erginiň aşa doýgunlaşmagy onuň absolýut ululygy, ýagny erginleriň aşa doýgunlaşan (X') we doýgunlaşan (X_O) konsentrasiýalarynyň arasyndaky tapawut ($X'-X_O$), ýa-da

otnositel aşa doýgunlaşma $(X' - X_0) / X_0$, ýa-da aşa doýgunlaşma derejesi (X' / X_0) bilen häsiýetlendirilýär.

Kristallaşma usullary erginleriň aşa doýgunlaşmaga ýetirilýän ýollary bilen tapawutlanýar. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ereýjiligi artýan maddalary, olaryň doýgunlaşan erginlerini sowatmak bilen kristallaşdyrýarlar. Muňa sistemada suwuň üýtgemeyän mukdary bilen geçýän *politermiki* ýa-da *izogidriki* kristallaşma diýilýär.

Temperaturanyň üýtgemeginde ereýjiligi az üýtgeýän maddalary adatça hemişelik temperaturada suwuň bugardylmagy bilen kristallaşdyrylýar. Muňa *izotermiki* kristallaşma diýilýär.

Şeýle hem duzuň kristallaşmagyny ergine şol duzyň ereýjiligini peseldýän maddalaryň goşulmagy bilen amala aşyryp bolar. Bu maddalara berlen duzdaky ýaly birmeňzeş iýony saklaýan ýa-da suwy özüne birikdiriji maddalar degişlidir. Bu görnüşli kristallaşma *duzy çykarma* diýilýär. Duzy çykarmanyň mysallary aşakda getirilendir:

- konsentirlenen ergine magniý hloridiniň goşulmagy bilen natriý hloridni kristallaşdyrylmagy;
- natriý sulfatynyň erginine spirtiň ýa-da ammiýagyň goşulmagynda duzuň kristallaşdyrylmagy.

Kristallogidratlary emele getirýän duzlar suwuň köp mukdaryny baglanyşdyrýarlar we şol sebäpli has güýçli duz çykarylma ukyplydyrlar. Birnäçe goşundylar maddalaryň duzlanmagyna, ýagny onuň ereýjiliginiň ýokarlanmagyna getirýärler.

Kristallaşmanyň has giň ýaýran görnüsi reagentleriň kömegi bilen erginlerden maddalaryň himiki usul bilen çökdürilmegi bolmak bilen bu ýagdaýda täze gaty faza onuň ergininiň aşa doýgunlaşmagynyň netijesinde emele gelýär.

Kristallaryň emele gelmegi iki sany izygiderli tapgyrlar ybaratdyr:

- aša doýgunlaşan erginlerde kristallaşma merkeziniň – geljekki kristalyň özeniniň emele gelmegi;
- şol özeniň esasynda kristalyň ösmegi.

Kristallaşmanyň başlangyç tapgyrynyň tizleşmegini ergine emeli usul bilen özenleriň – kristallaşdyrylýan maddanyň ownuk bölejikleriniň girizilmegi bilen amala aşyrmak bolar.

Özeniň kristallary berlen madda we temperatura üçin kesgitlenen ölçeglerden kiçi bomaly däl, sebäbi örän ownuk bölejikler termodinamiki taýdan durnuksyz bolmak bilen, erginde eräp başlaýarlar we erginiň aša doýgunlaşmagyny ýokarlandyryýarlar.

Dökünleriň çyg çekijiligi we baslykmagy

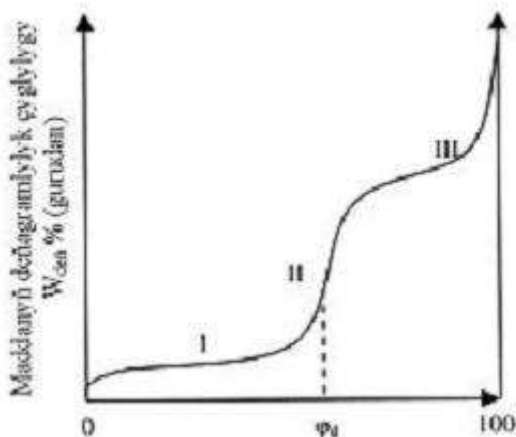
Maddalaryň *çyglylygy* diýip onuň düzümindäki gigroskopiki suwuň mukdaryna aýdylýar. Maddanyň suwy erkin saklap bilijiligine onuň *çyglylyk sygymy* diýilýär. Ol adatça, gury madda laýýyklykda görterimde (massa boýunça) aňladylýar. Çyglylyk sygymy *sorbsion we kapilýar* görnüşler bilen tapawutlandyrylýar. Olaryň jemi *maksimal çyglylyk sygymyna* deňdir.

Maddalaryň howadan çyglylygy siňdirmek ukybyna *çyg çekijilik* diýilýär. Maddalaryň çyg çekijilik ukybynyň kesgitlenişi birnäçe usullar bilen amala aşyrylýar.

Howanyň otnositel çyglylygynyň artmagy bilen maddanyň çyglylygy hem artýar. Çyglylygy saklaýan maddanyň üstündäki suw bugynyň basyşynyň, şol bir temperaturada doýgunlaşan buguň basyşyna bolan gatnaşygyna ýa-da maddanyň suwy siňdirip we ýitirip bilmeýän ýagdaýyndaky howanyň otnositel çyglylygyna maddanyň *gigroskopiki (çyg çekijilik) nokady* diýilýär. Çyg çekijilik nokady näçe uly boldugyça, maddanyň çyg çekijiligi şonça

azalýar. Suwda ereýän duzlarda çyglylyk doýgunlaşan erginler görnüşinde saklanýar. Şol sebäpli suwda ereýän duzlaryň çyg çekijiligi häsiýetlendirilmek üçin olaryň doýgunlaşan erginleriniň çyg çekijilik nokatlary ulanyp bilner. Çyg çekijilik nokady 50 %-den pes bolan maddalar örän ýokary çygçekiji, 50-den 60 %-e çenli – ýokary çygçekiji, 60-70 % - çyg çekiji, 70-80 % - pes çygçekiji, 80-85 % - çygçekiji däl diýlip hasap edilýän we 85 %-den ýokary bolanda – çygçekiji däl toparlara degişlidir.

Suwda ereýän maddalaryň çyg çekijiliginiň doly göz önüne getirmek üçin olaryň howadan çyglylygy siňdirmе (sorbsiýa) izotermasyna seredip geçeliň (1-nji surat).



1-nji surat. Howanyň otnositel çyglylygy ϕ , %.

I-nji egri çyzygyň tutýan aralygy gigroskopiki nokadyndan pes bolan otnositel çyglylykdaky (ϕ_d) doýgunlaşan erginiň howadan çyglylygy adsorbirlenmesine degişlidir;

II-nji dik çyzyk doýgunlaşan erginiň emele gelmegini görkezýär;

III-nji bölek erginiň suwy howadan adsorbirlenmegine degişlidir.

Çyg çekijiligi häsiýetlendirmek üçin maddanyň ereýjiligi uly ähmiýete eýedir. Berlen temperaturada maddanyň ereýjiligi näçe uly boldugyça, şonça köp madda ergine geçer. Gidroskopiki nokat we sorbsiýanyň izotermasy maddanyň deňagramlylyk çyglylygyna baha bermäge mümkinçilik berýär. Ol çyg howa bilen galtaşanda onuň öllenip ýa-da gurap biljekligi hakynda netije çykarmaga mümkinçilik berýär, ýöne olar galtaşygyň dowamlylygyna we çyglylygy siňdirmek tizligine, ýagny kinetiki häsiýetlerine bagly bolan hakyky çyglylygy hakynda maglumat bermeyärler. Şeýle häsiýetnamalary kinetiki deňlemäniň kömegi bilen alyp bolar:

$$\left(\frac{\delta W}{\delta \tau} \right)_{t_0} = K(W_{den} - W)$$

Bu ýerde: W we W_{den} – maddanyň adaty we deňagramlylyk çyglylygy;

K – çyglylygy siňdirmek tizliginiň koýeffisiýenti.

Wagtyň başlangyç pursatynda, haçanda $\tau = 0$ we $W = 0$ bolanda gury maddanyň çygy siňdirmе tizligine gidoskopiki koýeffisiýenti diýilýär:

$$\left(\frac{\delta W}{\delta \tau} \right)_{t_0} = K W_{den} V$$

Şol bir maddanyň γ -niň ululygy onuň granulometriki düzümine we alynş usulyňa, ýagny aktiw üstüniň ölçegine we gurluşyna täsir edýan faktorlara baglylykda dürli bolup biler.

Kristallik we däne görnüşli mineral dökünleriň wajyp häsiýeti olaryň *ürgünligidir*, ýagny onuň grawitasion güýçleriň täsirinde erkin gaçyp bilmekligidir. Mineral dökünleriň uly göwrümleriniň köp wagtlaýyn saklanmagynda we

daşalmagynda aşak gatlaklary ýokardakylarynyň agramyna baslykýarlar we ürgünlikligini ýitirýärler.

Suwda ereýän mineral dökünleriň ürgünliginiň ýitmeginiň esasy sebäbi olaryň baslykmagydyr. *Baslykma* – bölejikleriň galtaşma nokatlarynda faza kontaktlarynyň – gaty duz köprüjikleriniň emele gelmegidir. Olar ionlaryň öz-özünüň diffuziýasynyň we maddalaryň täzeden kristallaşmagynyň netijesinde emele gelýärler. Duzlaryň ýokary çyglylygy olaryň baslykmagyna getirýän esasy faktorlaryň biridir. Çyg duzuň biraz guramagynda we sowadylmagynda doýgunlaşan erginden köpsanly faza kontaktlarynyň emele gelmeginde kristallaşma bolup geçýär. Suwda duzuň ereýjiligi we ereýjiligiň temperatura koýeffisiýenti näçe uly boldugyça, şonça dökünleriň dänejiklerini birikdirýän täze kristallaryň köplügi emele gelýär we ol has köp baslygýar. Şonuň üçin, ýokary çyg çekiji dökünleri sowadylanda, olaryň baslykmagy güýçlenýär.

Mineral dökünleriň we başga duzlaryň baslykmagynyň önüni almak ýa-da azaltmak we ürgünligini saklamak üçin dürli serişdeler ulanylýar:

- uly kristallar görnüşde taýýarlamak;
- ýokary statiki berk granulaly granuilirlenen önümleri çykarmak;
- ammara ibermekden öňinçä gowy guratmak we daşky gurşawyň temperaturasyna ýakyn temperatura çenli sowatmak;
- çyglylygy we howasynyň temperaturasy hemişelik bolan ýapyk ammarlarda saklamak;
- modifisirleýji we kondensirleýji goşundylary ulanmak. Modifisirleýji goşundylary dökünleriň önümçilik prosesleriniň dowamynda goşup bolar. Olar dökünleriň çyg çekijiligini ýa-da emele gelýän kristallarynyň görnüşini üýtgedýärler. Taýýar kristalliki ýa-da granuilirlenen önümlerini unlamak ýa-da pürkmek bilen örtülýän modifisirleýji ýa-da kondensirleýji goşundylar hökmünde dänejikleriň üstündäki çyglylygy siňdirýän, suwda eremeýän gidrofil mineral unlar ulanylýar.

Olardan iň gowusy tebigy ýa-da emeli silikatlar we alýumosilikatlardyr (diatomit, bentonit, kaolin, nefelin, parülçyk we başgalar);

- mineral dökünleriň bölejiklerini goraýjy gidrofob perdeler – suwuk parafinler, ýaglar, nebit we beýlekiler bilen örtmek. Olar granulalary öllenmekden ýa-da has guramakdan saklaýarlar hem-de kristallaryň täsirleşmegine we sepleşmegine päsgel berýär

- granulalaryň ýa-da kristallaryň üstüni üst-aktiw maddalary örtmek. Bu maddalar kristallaryň sepleşmegine päsgel berýärler.

Granulirleme

Maddalary *granulýata*, ýagny, ölçegleri boýunça birgörnüşli dänejiklere – granulara öwürmeklige – *granulirleme* diýilýär.

Suwda ereýji mineral dökünler granulirlenen görnüşde has gowy fiziki häsiýetlere eýedirler. Olar ürgünligini gowy saklaýarlar, tozanlanmaýarlar, toprakda ýeňil ýaýraýarlar, ösümlükler tarapyndan uly netijeli peýdalanylýarlar. Köplenç granularynyň ölçegleri 1-6 mm, 1-4 mm bolan granulirlenen dökünler öndürilýär.

Çylşyrymly dökünleriň önümçilik prosesleri arkaly alynýan konsentrlenen erginleri we suspenziýalary, olaryň *retur* (taýýarlanan önümleriň bölegi) bilen garylmagynda granulirleýärler. Returyň mukdaryny, ýagny onuň mukdarynyň çykarylýan granulirlenen önümiň mukdaryna bolan gatnaşygyny, köpreturly çyzgytlarda 10-12, azreturlylarda bolsa 0,5-1,5-e çenli ýetirýärler.

Granulirlemde dürli granulirleýji enjamlar ulanylýar. Döwrebap enjamlaryň biri – granulirleýji, guradyjy barabandyr. Onda pulpa tüsse gazlarynyň akymynda

granulalaryň kesgitli massasyna pürkölýär, olary örtýär we guradylýar.

Gyzgyn gaty erginleriň granulirlenmeginiň ýaýran usuly – olaryň gaz görnüşli ýa-da suwuk mysal üçin, howanyň akymynda ýa-da ýagyň, suwuň gatlagynda, ýylylygy siňdirýän gurşawda gataýan damjalara dargadylmagydyr.

Granulirlenen mineral dökünlerini – ammoniý nitratyny, karbamidi, nitroammosy we ş.m. gaty erginlerden emele getirmek üçin plawlary, howanyň ýokara galýan akymly, sütünleriň işçi beýikligi (damja – granulalaryň gaçma beýikligi) kä wagt 70 m ýetýär. Ol granulalaryň ýeterlik sowadylmagyny we gatamagyny üpjün etmelidir.

Goşmaça edebiýat çeşmeleri

Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии – 9-е изд., М., Химия, 1973 г., с. 750.

Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии – Л., Химия, 1977 г., с. 592.

Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности – М., Химия, 1968 г., с. 304.

Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов – М., Л., издательство АН СССР, 1947г., с. 240.

Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования–М., Химия, 1975 г. с. 24.

Barlag soraglary

1. Dökünleriň önümçiligindäki tipiki prosesleriň görnüşleri.
2. Ýakmak prosesleriniň görnüşleri.
3. Eretmek we eredip aýyrmak prosesleriniň häsiýetleri.
4. Kristallaşma prosesiniň fiziki-himiýasy.

5. Mineral dökünleriň önümçilik barlagy (çygçekijiligi, baslykmagy, dänelenmegi we ş.m.)

2.2. Ereýjilik diagrammalary

Mineral dökünleriň we beýleki duzlaryň tilsimatynyň köp meselelerini çözmek üçin, önümçiligiň oýlanyşykly çyzgytlarynyň we kadalarynyň saýlanyp alynmagy üçin her bir ýagdaýda gaýtadan işlenilýän fiziki-himiki sistemalaryň düzüminiň, ýagdaynyň we häsiýetleriniň arabaglanyşygyny bilmek zerurdyr. Daşky gursawdan bölünip aýrylan fiziki-himiki özara täsirlenişiniň geçip biljek maddalaryň toplumyna *fiziki-himiki sistema* diýip düşünmek bolar. Islendik özara täsirleşmede sistema deňagramlylyk ýagdaýyna ymtylýar. Sistema deňagramlylyk ýagdaýyndan näçe daşda dursa, şonça hem öwrülişmeleriň tizligi artýar. Şonuň üçin tilsimat meselelerini çözmekde sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýlaryny bilmek wajypdyr.

Sistemalar *gomogen*, ýagny bir fazadan düzülen birgörnüşli we *geterogen* – iki ýa-da köp fazadan düzülen birgörnüşli bolmadyk garyndynylardan durýar. Birnäçe çäklerde (ýa-da çäksiz) birgörnüşliligini üýtgetmän düzümini ýutgedip bilýän gomogen sistema *ergin* diýilýär. Erginler suwuk, gaty ýa-da gazgörnüşli bolup bilýar.

Himiki sistemalaryň düzüminiň, ýagdaýynyň we häsiýetleriniň arasyndaky baglanyşygy öwrenýän ylmyň pudagyna *fiziki-himiki derňew* diýilýär. Alymlar Lomonosowyň, Lawuazýeniň, Daltonyň, Mendeleyewiň, Gibbsiň, Want-Goffyň, Rozebomyň, Le-Şateliýeniň we beýleki köp alymlaryň himiki derňewleriniň mukdar usularyny umumylaşdyran görnükli rus alymy N. S. Kurnakow (1860-1941) fiziki-himiki derňewiň düýbünü tutujydyr. Kurnakowyň kesgitlemesine görä, fiziki-himiki derňew – bu himiki

öwrülişmeleriň derňewiniň geometriki usulydyr. Bu usul iki sany garaýyşa esaslanýar:

Üznüksizlik garaýyşyna laýyklykda sistemanyň ýagdaýyny kesgitleýän parametrleriň üznüksiz üýtgemegi, onuň fazalarynyň häsiýetleriniň üznüksiz üýtgemegine, şeýle hem täze fazalaryň emele gelmeýän we köneleriň ýitmeýän çäklerinde bütün sistemanyň häsiýetleriniň üznüksiz üýtgemegine getirýär.

Değişlilik garaýyşyna laýyklykda deňagramlykdaky sistemanyň her fazasyna we olaryň komplekslerine faza diagrammasynda belli geometriki şekil degişlidir.

Sistemada bolup geçýän dürli fiziki-himiki öwrülişmeler giňişlik diagrammalarynda geometriki şekiliň ýagdaýy ýa-da geometriki emele gelmeleriň üýtgemeleri bilen düşündirilýär. Faza diagrammasynyň nokatlarynyň, çyzyklarynyň, üstleriniň ýerleşişi boýunça sistemadaky fazalaryň sany, tebigaty we emele gelýän çäkleri we onuň deňagramlylygyny kesgitleýän parametrleriň olara berýän täsiri hakynda baha berip bolýar.

Faza diagrammalary eksperimental maglumatlar boýunça gurulýar we olar berlen sistemada şol ýa-da beýleki parametrleriň (temperaturanyň, basyşyň, konsentrasiýalaryň) üýtgemeginde näme bolup geçýändigini ýa-da bolup biljek hadysalar baradaky soraga jogap bermäge mümkinçilik döredýärler. Olar maddanyň gurluşy hakynda hiç hili çaklama (gipoteza) çykarmaýarlar we şonuň üçin bu näme üçin bolup geçýar diýilen soraga jogap bermeýär. Adatça, ýokary bolmadyk temperaturada, sistemada suwuk faza bar bolsa, onda onuň faza diagrammasyna *ereýjilik diagramması* diýilýär. Ylaýtada köp organiki däl tilsimatlarda eretme we kristallaşma bilen baglanyşykly bolan duzlaryň suwly erginleriniň gaýtadan işlenilmeginde ereýjilik diagrammalary ulanylýar. Bu diagrammalaryň kömegi bilen faza öwrülişmeleriniň derňewi tebigy duz ýataklarynyň emele

gelmeginiň kanunlyklaryny takyklamaga, şeýle hem käbir ýagdaýlarda olaryň diňe düzümini däl-de, eýsem emele geliş şertlerini öňden görmeklige mümkinçilik berýär.

Köplenç fiziki-himiki diagrammalar sistemalaryň deňagramlyk ýagdaýyny şekillendirýärler, ýöne, haçan-da deňagramlylyga ýetmek tizligi örän haýal bolanda, kinetiki maglumatlar boýunça gurulýan diagrammalar (izohronalar, polihronalar) ulanylýar. Birnäçe sistemalar haçan-da olaryň aýratyn bölekleriniň düzümi we häsiýetleri deňagramlykdan tapawutlanýan ýagdaýynda *metastabil ýagdaýda* bolup bilýär. Şonda metastabil fazalar öz aralarynda hakyky deňagramlyk ýagdaýynda bolýarlar. Metastabil ýagdaýdaky sistema deňagramlyk ýagdaýyna diňe daşky täsiriň netijesinde (mysal üçin, aş doýgunlaşan erginlere kristalliki gönezligen girizilmeginde) geçýär.

Gibbsiň fazalar kadasyna laýyklykda deňagramlykdaky sistemanyň fazalarynyň sany (F) we termodinamiki erkinlik derejeleriniň (C) jemi sistemany düzýän özbaşdak komponentleriň sanyndan (K) onuň ýagdaýyny kesgitleýän parametrleriň n sanyça ulydyr: $F + C = k + n$. Köplenç himiki sistemanyň ýagdaýy diňe temperatura we basyşa ($n = 2$) baglydyr we şeýlelikde: $C = K - F + 2$.

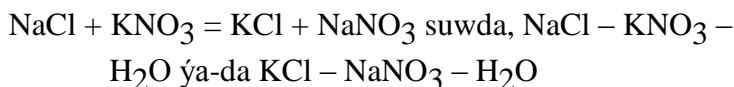
Häsiýetleri boýunça birmeňzeş, emma massa bagly bolmadyk sistemanyň gomogen bölekleriniň jemine *faza* diýilýär. Diýmek, köpsanly birmeňzeş kristallardan düzülen duzyu kristalliki çökündisi bir fazadyr.

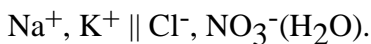
Özbaşdak komponentler diýip sistemanyň özbaşdak düzüm böleklerine, ýagny deňagramlyk ýagdaýynda bolan, berlen sistemanyň ähli fazalarynyň emele gelmegi üçin ýeterlik bolýan aýratyn maddalaryň iň az sanyna aýdylýar. Sistemada şeýle komponentleriň her haýsynyň saklanmagy beýlekileriň saklanmagyna bagly däl. Özbaşdak komponentleriniň sany boýunça sistema bir, iki, üç, dört we ş.m. komponentli bolup biler.

Bir komponentli sistemanyň mysaly suw (ýokary bolmadyk temperaturalarda), iki komponentli – suw we bir ýönekeý duz. Suw we umumy ionly iki duz (mysal üçin, $\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) üç komponentli sistemany emele getirýär. Suwdan we umumy ionly üç duzdan (mysal üçin, $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ybarat bolan sistema dört komponentlidir. Suw we iki umumy iony bolmadyk duzlar hem dört komponentli sistemany (*özara täsirli sistemany*) emele getirýär. Olar aralarynda çalyşma reaksiýasy geçýän, netijede ýene-de iki täze duzy emele getirýän, özara täsirli jübüt duzlardan düzülýär, mysal üçin, $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 = \text{KCl} + \text{NaNO}_3$. Bu ýerde sistemanyň özbaşdak komponentleri suw we reaksiýanyň deňlemesine girýän üç dürli duzlar bolar. Dördünji duz sistemanyň özbaşdak düzüm bölegi bolmaýar, ýagny beýlekiler bilen ol reaksiýanyň deňlemesi boýunça baglanyşýar. Suwuň ýoklugynda bu sistema üç komponentli bolar.

Umuman, islendik sistemanyň özbaşdak komponentleriniň sany ony düzýän aýratyn maddalaryň sany bilen olaryň arasynda mümkin bolan reaksiýalaryň sanynyň tapawudyna deňdir. Diýeli, $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 = \text{KCl} + \text{NaNO}_3$ duzlaryň suwly özara täsirlenýän sistemasynda maddalaryň sany bäşe (dört duz we suw) deňdir we ýazylan deňleme bilen görkezilen ýeke reaksiýa mümkindir. Şonuň üçin sistema dört komponentli bolýar.

Suwly duzlaryň sistemalary dürli usullar bilen bellenilýär, mysal üçin umumy ionly duzlaryň sistemasy $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ýa-da $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$; özara täsirlenýän sistemany bolsa:



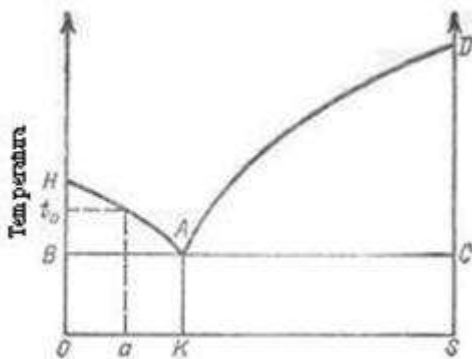


2.2.1. Iki komponentli sistemalar

Iki komponentli sistemanyň ýagdaýynyň diagrammasy üç koordinata okly (komponentleriň biriniň konsentrasiýasy, temperaturalar we basyşlar) ginişlikde ýerleşen şekildir. Adatça, ginişleýin şekiliň izobariki kesimi bolan has ýönekeý tekiz diagrammalary ulanýarlar.

Suwsuz görnüşde kristallaşýan duzlaryň ereýjilik diagrammasy

2-nji suratda suwsuz görnüşde kristallaşýan duzyň ereýjiligiň diagrammasy şekillendirilen. Bu iki komponentli duz-suw sistemanyň ereýjilik diagrammasy suw bugunyň basyşyny şekillendirmeyär. Köplenç oňa *ereýjiligiň politermiki diagrammasy* diýilýär, ýagny ol diňe ereýjiligiň temperatura bilen baglanyşygyny berýär.



2-nji surat. Suwsyz görnüşde kristallaşýan duzlaryň ereýjilik diagrammasy.

Diagrammada berlen sistemanyň ýa-da fazanyň parametrlerini şekillendirýän islendik nokadyna *figuratiw* ýa-da *suratlandyryjy* nokat diýilýär. Diagrammadaky H nokat arassa suwyň (duzly erginiň konsentrasiýasy 0%) kristallaşmagyna (doňmagyna) degişlidir; D nokat bolsa arassa duzuň (S nokatda duzyň konsentrasiýasy 100%) kristallaşmagyna degişlidir. Duzuň suwa we suwuň duza goşulmagy suwuk fazanyň ýa-da kristallaşma prosesiniň bolup geçmeginiň degişli temperaturalaryny aşaga düşürýär: ergin – buz (HA çyzyk) we ergin – duz (AD çyzyk) deňagramlylyk egri çyzyklary H we D nokatlardan has pes temperaturalar tarapa ugrugýarlar. Mysal üçin, *a* konsentrasiýaly duzly erginden buzun doňdurylmagy, arassa suwdan buzun doňdurylma temperaturasyndan has pes, t_a , temperaturada bolup geçer.

Buz bilen doýgunlaşan erginleriň *figuratiw* nokatlarynyň toplumy HA çyzykdyr, AD çyzyk bolsa – duz bilen doýgunlaşmadyr. HA çyzyga buzun ereme egri çyzygy, *ad* bolsa – duzuň ereýjilik egri çyzygy diýilýär. Iki sany gaty faza bilen erginiň doýgunlaşmagyna laýyk bolan, bu çyzyklaryň kesişme A nokadyna *ewtektiki nokat* diýilýär.

HAD meýdandan ýokarda duzuň doýgunlaşmadyk erginleriniň meýdany ýerleşýär. ACD meýdan – duzuň doýgunlaşan ergininiň gaty fazadaky duzuň artykmaşlygy bilen deňagramlylyk ýagdaýdaky meýdany. Bu meýdana *berlen duzuň kristallaşma meýdany* diýilýär. ABH meýdan – buzun kristallaşýan meýdany. OBCS meýdany iki sany gaty fazanyň – duzuň we buzun – garyndysyna degişlidir.

Sistemada sanalyp geçen kondensirlenen (suwuk we gaty) fazalardan başga-da, beýlekiler bilen deňagramlylykda bolýan bug (gaz) faza hem saklanýar. Ony erkinlik derejeleriň sanyny kesgitlemekde hasaba almalydyr. Eger komponentleriň sany ikä deň bolsa, onda HAD meýdandan ýokarda ýerleşýän, iki fazadan (duzyň doýgunlaşmadyk ergininden we bugdan)

düzülýän sistemanyň erkinlik derejesi 2-ä dendir – sistema diwariýantlydyr ($C = K + 2 - F = 2 + 2 - 2 = 2$). Diagrammanyň ACD we ABH meýdanlarynda üç fazadan (bug, doýgunlasan ergin we gaty fazanyň biri) düzülen sistemalar monowariantlydyr.

Sistemanyň monowariant ýagdaýynyň ählisinde diňe bir parametr (temperatura, konsentrasiýa ýa-da bugyň basyşy) erkin üýtgedilip bilner. Bellenen çäklerde bu parametrleriň biriniň üýtgedilmegi fazalaryň sanyny we olaryň hil düzümini üýtgetmez.

Ewtektiki kristallaşma laýýyk bolan temperaturada BC ewtektiki göni çyzykda ýerleşýän A we beýleki ähli nokatlar inwariýantlydyr. Bu ýerde dört faza – bug, ergin we iki gaty (buz we duz) deňagramlylykdadyrlar, şonuň üçin $C = K + 2 - F = 2 + 2 - 4 = 0$. Eger-de parametrleriň birini, meselem temperaturany, üýtgetseň, onda bir faza ýiter: temperaturanyň peselmeginde – suwuk, ýokarlanamagynda – gaty fazanyň biri ýiter.

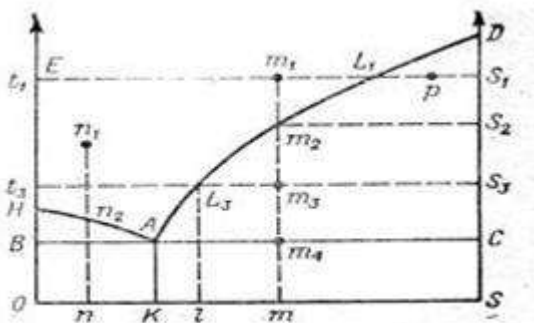
2.2.2. Izotermiki bugartma we erginiň sowadylmagy

Mysal üçin, m% duzly we t_I temperaturaly ergin – sistema berilsin (3-nji surat). m_I sistemanyň figuratiw nokady AD ereýjilik egri çyzygyndan ýokarda ýerleşýär, diýmek, ergin duz bilen doýgunlaşmadyk. Sistemadan suw izotermiki bugardylanda onuň temperaturasy t_I ýagdaýda üýtgemän durar, sistemanyň nokady bolsa izoterma boýunça has ýokary konsentrasiýalar tarapa – m_I -den S_I -e çenli süýşer. Haçanda sistema ereýjiligiň egri çyzygynda ýerleşýän L_I nokada ýetende, ergin duz bilen doýgunlaşar. Suwuň bugarmagynyň dowamynda t_I temperaturada S_I nokat bilen şekillendirilýän duz gaty faza öwrülip bölünip çykar. Temperaturanyň

üýtgemeyän ýagdaýynda doýgunlaşan erginiň düzümi hem üýtgemez – guraýança erginiň L_1 figurativ nokady öz ýerini üýtgetmez. Sistemanyň figurativ nokady (ergin we kristalliki duz) bolsa has doýgunlaşyp S_1 –e tarap süýşer. t_1 temperaturada 100%-li duz nokat bilen şekillendirilýän gaty faza geçip başlaýar. Suwuň bugardylmagynyň dowamynda (temperaturanyň üýtgemeyänliginde) doýgunlaşan erginiň düzümi hem üýtgemez – erginiň L_1 figurativ nokady (ergin we kristalliki duz) bolsa has konsentririlenip S_1 tarapa süýşer. Ergin doly guranda sistemanyň nokady gaty fazanyň nokady S_1 bilen birleşer.

Eger şol m_1 sistemany sowatsak, onda onyň figurativ nokady has pes temperaturalaryň, ýagny m koordinataly sistemanyň hemişelik düzüminiň dik çyzygynda galyp, aşaga süýşer. Sistema sowadylanda m_2 nokada ýeter, bu ýagdaýda ergin doýgunlaşar we S duzuň kristallaşmagy başlanar; gaty fazanyň emele gelip başlaýan temperaturasynda ol S_2 nokat bilen şekillendiriler.

Sowadylma dowam edende sistemanyň nokady m_2 -den aşak düşer, gaty faza duzuň has köp mukdary geçer, şonuň üçin erginiň konsentrasiýasy peselýär, ýöne ol doýgunlaşan bolmagynda galýar, sebäbi şol bir wagtyň özünde temperaturanyň peselmegi hem bolup geçýär. Doýgunlaşan erginiň figurativ nokady ereýjiligiň egri çyzygy boýunça m_2 -den A nokada tarap süýşer. Wagtyň islendik pursatynda sistemanyň düzüm bölekleriniň ähli figurativ nokatlary bir izotermada ýerleşýärler, meselem, t_3 temperaturada ähli sistemanyň nokady m_3 -de, erginiň nokady – L_3 -de we gaty fazanyň nokady – S_3 -de bolar.



duzyň konsentrasıýasy, %

3-nji surat. Suwýň bugarmagynyň izotermiki ýoly we sistemanyň sowadylmagy.

Haçan-da, ewtewktiki temperatura ýetilende, sistemanyň nokady m_4 -e, erginiň nokady – A, gaty fazanyň nokady – C-e süýşer. Sistemadan ýylylygyň mundan beýläk aýyrylymagy, üýtgemeyän B temperaturada galan erginden duz we buz ewtektiki garyndynyň şol bir wagtda bilelikleýin kristallaşmagyna getirer. Gaty faza geçýän K ewtektiki garyndy çöken öňki S duzuň kristallaryna goşular we ewtektikanyň kristallaşma prosesinde gaty fazanyň figuratiw nokady C-den m_4 tarapa süýşer. Ewtektiki garyndynyň düzümi we A nokatdaky erginiň düzümi birmeňzeş bolany üçin, ewtektikanyň doňmagy erginiň düzüminiň üýtgemegine getirmez; erginiň A nokady tä ol doly guraýança ýerini üýtgetmez. Tutuş sistemanyň figuratiw nokady hem m_4 -de üýtgemän durar. Iki gaty fazadan (bugy hasaba alman)durýan suwuk faza ýitenden soňra, sistemanyň temperaturasy ýene-de aşaga gaçyp başlar we sistemanyň nokady m_4 -den m -e garşy süýşer.

Seredip geçilen diagramma, eretme we kristallaşma prosesleriniň mukdar hasaplamalaryny geçirmäge mümkinçilik

berýän iki wajyp häsiýetlere eýedir. Birinji häsiýet *birikdiriji göniniň kadasy* bilen aňladylýar: *sistemanyň figuratiw nokady we ony emele getirýän düzüüm bölekleriň (kompleksleriň) iki figuratiw nokatlary bir göniniň üstünde ýatýar*. Mysal üçin, sistemanyň p nokady (3-nji sur.) we ony emele getirýän L_1 doýgunlaşan erginiň we S_1 gaty duzuň nokatlary L_1S_1 göniniň üstünde ýatýar. Şol bir p sistemany S_1 duzdan we E suwdan düzülen diýip seretmek bolýar; p , S we E nokatlar ES_1 gönide ýatýarlar.

Diagrammanyň ikinji häsiýeti *leňner kadasy* (kesimler kadasy ýa-da agryrlyk merkezi kadasy hem diýilýär) bilen kesgitlenýär: *sistemany emele getirýän iki düzüüm bölekleriň mukdarlary bu düzüüm bölekleriň figuratiw nokatlarynyň sistemanyň figuratiw nokadynyň arasyndaky kesimleriň uzynlygyna ters proporsionaldyr*. Mysal üçin, m_1 sistemanyň izotermiki bugartmasy netijesinde suwuň bir bölegi aýyrylsa we sistemanyň galan böleginiň figuratiw nokady p nokada barsa, sistemanyň galan p böleginiň mukdarynyň E bugardylan suwuň mukdaryna bolan gatnaşygy Em_1/m_1p deň bolar; galan p sistemada S_1 gaty fazanyň mukdarynyň L_1 erginiň mukdaryna bolan gatnaşygy L_1p/pS_1 deňdir.

Leňner kadasy sistemanyň maddy balansyndan ýeňillik bilen hasaplahyp çykarylýar. Meselem, m_3 sistema üçin: Q_g – gaty fazanyň massasy; Q_s – doýgunlaşan erginiň massasy; m – sistemada duzuň mukdary, % (m_3 nokadyň absissasy); l – doýgunlaşan erginde duzuň mukdary, % (L_3 nokadyň absissasy) diýip bellenende, onda maddy balansyň deňlemesini düzüp bileris:

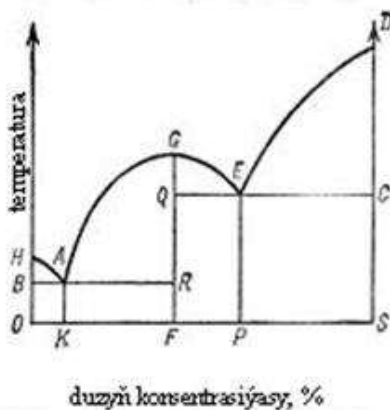
$$m(Q_s + Q_g)/100 = lQ_s/100 + Q_g$$

bu deňlemäniň iki tarapy hem sistemada saklanýan duzuň umumy mukdaryny aňladýar. Ondan gelip çykyşyna görä:

$$Q_s/Q_g = (100 - m)/(m - l)$$

Ýöne $(100 - m)$ m_3S_3 kesimiň uzynlygy, $(m - l)$ bolsa m_3L_3 kesimiň uzynlygy bolany üçin, sistemadaky suwuk we gaty fazalaryň mukdarlarynyň gatnaşygy m_3S_3/m_3L kesimleriň gatnaşygyna deňdir, ýagny bu fazalaryň mukdarlary olaryň figuratiw nokatlaryna sepleşýän kesimleriň uzynlygyna ters proporsionaldyr.

Haçanda duz suw bilen kristallogidratlary emele getirse, onda ereýjiligiň egri çyzygynda häsiýetli döwür çyzyklar emele gelýär. Kristallogidrat – bu kesgitli häsiýetli anyk himiki birleşmedir. Şonuň üçin, eger duz – suw sistemada islendik temperaturada, tä onuň ereme temperaturasyna çenli durnukly kristallogidrat bolup bilýän bolsa, onda bu sistemanyň diagrammasyny iki diagrammadan, ýagny: suw – kristallogidrat we kristallogidrat – suwsuz duz ýaly sistemalardan düzülen diýip hasap edip bileris.



4-nji surat. Görnüp duran maksimumly ereýjilik gysygy.

Eger diagrammada (4-nji surat) kristallogidratyň ereme temperaturasynda G düzümlü nokady bellense we bu nokatdan absissa okuna perpendikulýar geçirilse, onda bu GF perpendikulýar diagrammany edil 3-nji suratda görkezlsi ýaly

ikä böler. *HA* – önküsi ýaly buz bilen doýgunlaşýan çyzyk, *AGE* – *F* düzümlü kristallogidratyň ereýjilik egri çyzygy we şonuň üçin *AGR* we *GQE* meýdanlar kristallogidratyň kristallaşýan meýdanlarydyr. *A* nokatda buzuň we kristallogidratyň ewtektiki garyndysy kristallaşýar, *E* nokatda bolsa *F* kristallogidratyň we *S* suwsyz duzyň ewtektiki garyndysy kristallaşýar. *ED* çyzyk – suwsuz duzyň ereýjilik egri çyzygy. *BR* we *QC* ewtektiki çyzyklardan aşakda ýatan *BOFR* we *QFSC* meýdanlarda bug we iki sany gaty faza – buz we kristallogidrat (*BOFR*) ýa-da kristallogidrat we suwsuz duz (*QFSC*) deňagramlylykda bolýar. *K* we *F* çäklerindäki konsentraziýaly erginler sowadylanda, gaty faza görnüşinde kristallogidrat bölünip çykýar.

Temperaturalaryň ululyklaryna we suwuk fazanyň şol bir düzümlü erginiň suwuk fazasynyň ondaky himiki birleşmäniň kristallary bilen deňagramlylyk düzüme laýyk bolan, ereýjilik egri çyzygynda ýerleşýän maksimumyň *G* nokadyna *distektiki nokat* diýilýär.

Deňagramlylyk gatnaşykdaaky suwuk we gaty birmeňzeş düzümlü fazalardan durýan, ýagny *kongruýent fazalardan* ybarat bolan sistemada geçýän kristallaşma ýa-da ereme proseslere *kongruýent prosesler* diýilýär. Bu proseslere degişli bolan diagrammadaky nokatlara bolsa *kongurent nokatlar* diýilýär.

2.2.3. Üç komponentli sistemalar

Üç komponentden – suwdan we umumy ionly iki sany duzdan düzülen sistemalar üçin onuň ýagdaýyny kesgitleýän özbaşdak parametrleriň sany dörde deňdir: ýagny iki konsentraziýa, temperatura we bugyň basyşy. Fazalar kadasyna laýyklykda, üçleýin sistemada şol bir wagtyň özünde in köpi 5 faza bolup biler ($F = K + 2 - C = 3 + 2 - 0 = 5$). Suwly sistemalarda fazanyň biri hökman bug bolmalydyr, şonuň üçin,

eger sistemada suwuk faza bolanda birbada gaty fazanyň sany üçden köp bolup bilmez.

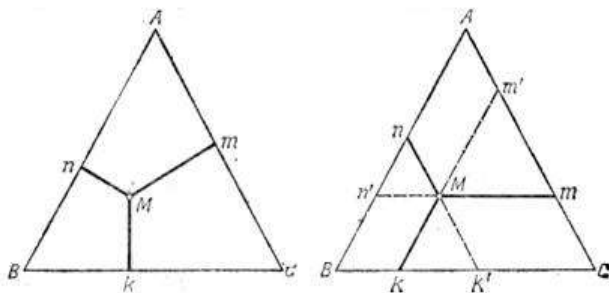
Dört parametrli üç komponentli sistemanyň ýagdaýyny şekillendirmek üçin dört ölçegli diagrammany gurmak talap edilýär. Ýöne tejribede ginişleýin we köplenç tekizleýin (temperaturany ýa-da buguň basyşyny görkezmeýän) diagrammalaryň şekillendirilmegi bilen çäklenilýär.

Deňtaraply üçburçlugyň kömegi bilen üçleýin garyndylaryň düzümleriniň şekillendirilmegi

Üç komponentli sistemalaryň düzümini şekillendirilmek üçin birnäçe usullar ulanylýar. Olaryň birinde koordinatalaryň üçburçluk sistemasy ulanylýar.

ABC deňtaraply üçburçlugyň depelerinde sistemanyň *A*, *B* we *C* arassa komponentleriniň figuratiw nokatlary (5-nji surat) ýerleşýär. Üçburçlugyň taraplaryndaky nokatlar iki komponentli garyndylaryň düzümini, üçburçlugyň içinde bolsa – üçkomponentli garyndylaryň düzümlerini kesgitleýärler.

Gibbsiň usuly boýunça üçleýin garyndylaryň düzümini hasaplamak üçin üçburçlugyň beýikligini 100%-e deň diýip kabul edilýär. Deňtaraply üçburçlugyň içindäki islendik nokadyndan taraplara göýberilen perpendikulýarlaryň uzynlyklarynyň jemi onuň beýikligine deňdir. Şonuň üçin garyndynyň her komponentiniň mukdary, şol komponentiň figuratiw nokadyndan bu komponentiň burçunyň depesinden gapma-garşy tarapa göýberilen perpendikulýaryň uzynlygy bilen aňladylýar. Meselem, sistemada *M* nokat bilen şekillendirilen *A*-nyň mukdary $M_k \%$ deňdir, *B*-nyň – $M_m \%$ deňdir, we *C*-nyň – $M_n \%$ deňdir; $M_k + M_m + M_n = 100\%$ (5.a surat).



5-nji surat. Üçleýin garyndynyň düzüminiň şekillendirilişi.

Köplenç, üçburçlugyň tarapynyň uzynlygyny 100% diýip kabul edilýän, *Rozebomyň usuly* ulanylýar. Deňtaraply üçburçlugyň içindäki islendik nokadyndan taraplaryna kesişýänçe paralel geçirilen kesimleriň uzynlyklarynyň jemi tarapynyň uzynlygyna deň bolany üçin, kesimleriň uzynlyklary sistemadaky degişli komponentleriň mukdaryny görkezär. Mysal üçin, M nokat bilen şekillendirilen sistemada (5.b surat) Mk kesim A komponentiň, Mm – B komponentiň we Mn – C komponentiň mukdaryny kesgitläär.

Üçburçly diagrammalar üçin hem birikdiriji göni we leňner kadalaryny ulanmak ýerliklidir .

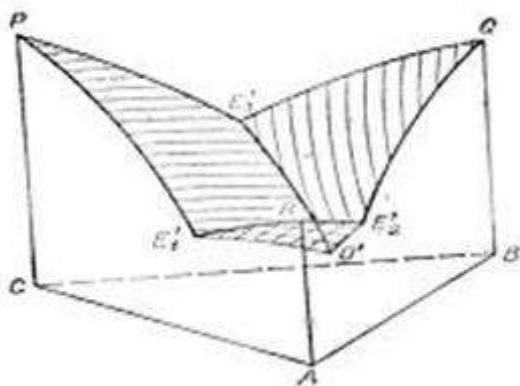
Üçleýin sistemanyň politermasy

Suwdan (A nokat) we birmeňzeş ionlardan düzülen iki B we C duzlardan durýan üçkomponentli sistemanyň düzümi ABC üçburçlukda nokatlar görnüşinde şekillendirip bolar. Şeýlelikde dört özbaşdak parametrleriň ikisi – iki duzuň konsentrasiýalary bellenýar. Üçünji parametrini – temperaturany – üçburçlugyň tekizligine perpendikulýar bolan okda belläp bolar. Üçburçlugyň her nokadyndan perpendikulýar kesimlerini dikeldeliň. Olaryň uzynlygy,

perpendikulýarlaryň esasyndaky nokatlar bilen şekillendirilýän, doýgunlaşan düzümlü erginleriň temperaturalaryna degişlidir. Perpendikulýar kesimleriň ýokarky uçlarynyň toplumy bolýan doýgunlaşma üstüň egri çyzyklary üçburçluk prizmanyň içinde ginişleýin şekili emele getirýär (6-njy surat).

Sistemanyň ýagdaýyny we doýgunlaşan erginleriň düzüminiň temperatura baglylygyny berýän, ginişleýin diagramma *politerma* diýilýär. Bu diagrammada buguň basyşy görkezilmeýär. Prizmanyň gapdal gyraňlarynda ikileýin sistemalaryň diagrammalary; AB tarapyň esasyň üstündäki gyraňda $-B$ duzuň suwda ereýjilik diagrammasy, AC tarapyň esasyň üstündäki gyraňda C duzyň suwda ereýjilik diagrammasy, CB tarapyň esasyň üstündäki gyraňda B we C duzlaryň suwsuz sistemasynyň ereme diagrammasy şekillendirilýär. E_1' , E_2' we E_3' nokatlar – ikileýin sistemalaryň deňşililikdäki ewtektiki nokatlary.

Bu ikileýin ewtektikalaryna üçünji komponentiň goşulmagy ereýjiligiň peselmegine we degişli ewtektiki temperaturanyň peselmegine getirýär. Prizmanyň içindäki O' nokat – bütin sistemanyň ewtektiki nokady. Şeýle nokatda ergin buz we B hem-de C duzlar bilen deňagramlyykda bolýar.

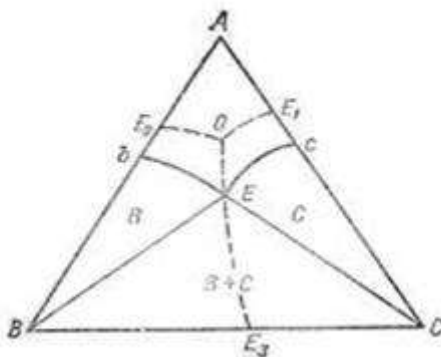


6-njy surat. Uçleýin sistemanyň politermasy.

Onuň aşagynda sistemada suwuk faza bolup bilmez.

$PE_1'O'E_3'$, $QE_2'O'E_3'$ we $RE_1'O'E_2'$ doýgunlaşma üstleri özlerinden ýokarda ýerleşýän doýgun däl erginleriň giňişligini aşakda ýerleşýän gaty fazaly giňişlikden bölüp aýyrýar. Diýeli, $PE_1'O'E_3'$ üstde ergin C duz bilen doýgunlaşan we onuň aşagynda doýgunlaşan ergin C gaty fazanyň artykmajy bilen deňagramlylykda bolýar; $QE_2'O'E_3'$ üstüň aşagynda B duz, $RE_1'O'E_2'$ üstüň aşagynda bolsa – buz kristallaşýar. Bu üstleriň $E_1'O'$, $E_2'O'$ we $E_3'O'$ kesişme çyzyklary iki gaty fazalar – buz we C duz ($E_1'O'$), buz we B duz ($E_2'O'$) we iki duzlar ($E_3'O'$) bilen doýgunlaşan erginiň egri çyzyklarydyr. O' nokatda birbada üç komponent hem kristallaşýar.

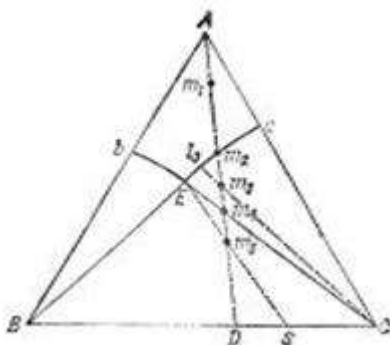
Adaty maksatlar üçin politermanyň proyeksiýasyny dälde, onuň izotermiki kesimini ulanýarlar. 7-nji suratda E_3' nokadyň aşagyndaky (6-njy surata seret) duzlaryň bilelikdäki eremeginiň temperaturasynda, emma buzuň kristallaşma nokadyndan ýokarda, ýagny O^oC -dan ýokarda politermanyň izotermiki kesimi görkezilýär. Bu ýerde, bE we Ec çyzyklar – B we C duzlaryň ereýjilik egri çyzyklary; b nokat – C duzuň ýoklygynda arassa B duzuň ereýjiligi; c nokat B duzuň ýoklygynda C duzuň ereýjiligi. BbE – B duzuň kristallaşýan meýdany; bu ýerde B duzuň kristallary bilen onuň doýgunlaşan ergininiň garyndysyndan düzülen sistemalaryň nokatlary ýerleşýär; $AbEc$ – doýgun däl erginleriň çägi. CcE – C duzuň kristallaşýan meýdany; E nokatda ergin B we C duzlar bilen doýgunlaşýar; şeýle erginden birbada iki duz kristallaşýar. Izotermiki diagrammada E nokadyny ewtoniki diýip atlandyryýarlar. BEC çägi – B we C duzlaryň garyndysynyň kristallaşma meýdany; bu ýerde B we C duzlardan düzülen gaty fazalar E ewtoniki ergin bilen deňagramlylykdadyr.



7-nji surat. Politermanyň izotermiki kesimi.

Erginiň izotermiki bugardylmagynda duzlaryň kristallaşmagy

Eger doýgun däl erginiň başlangyç düzümi m_1 nokat bilen şekillendirilse (8-nji surat), onda onuň bugarmagynda sistemada eredilen B we C komponentleriň arasyndaky gatnaşyk üýtgemez, ýagny diňe A komponent – suw – aýrylar. Şonuň üçin, bugardylmagyň dowamynda, galýan sistemanyň figuratiw nokady, A suwuň nokadyndan erginiň düzüminiň m_1 nokadynyň üsti bilen geçirilen, AD bugarma şöhlesiniň ugry boýunça hereket eder. Bu şöhle C duzuň Ec ereýjilik çyzygyny we şol duzuň kristallaşýan meýdanyny kesip geçýär. Haçanda sistemanyň nokady m_2 ýagdaýa ýetende, ergin C duz bilen doýgunlaşar we suwuň bugardylmagynyň dowamynda bu duz kristallaşyp başlar. Üçburçlugyň depesindeki C nokat bilen şekillendirilýän düzümlü (C duzyň gaty faza geçmeginde) ergin bu duz bilen mydama doýgunlaşan ýagdaýda galyp, ol bilen garyplaşar.



8-nji surat. B-C-A sistemada ereýjilik izotermasy.

Şonuň üçin, sistemanyň nokady m_2 -den m_4 çenli süýşende, erginiň nokady ereýjilik izotermasy boýunça m_2 -den E tarapa süýşer. Wagtyň islendik pursatynda erginiň nokady (meselem, l_3) sistemanyň (m_3) nokady we gaty fazanyň (C) nokady bilen bir birikdiriji göniniň üstünde galar.

Haçanda sistemanyň nokady m_4 ýagdaýa ýetende, erginiň nokady E ewtoniki nokada tarap süýşer we ergin B duz bilen hem doýgunlaşar; bugarmanyň dowamynda C duzdan başga-da, çökündä B duz hem geçip başlar. Şonda erginiň düzümi üýtgemeyän, ewtoniki bolup galar, we onuň E nokady sistema doly guraýança üýtgemän durar. Ewtoniki nokat doýgunlaşan erginiň düzüminiň üýtgemeginiň ahyrky nokadydyr, bu ýerde izotermiki bugarmada onuň gutarnykly guramagy bolup geçýär. Çökündi B duz bilen baýlaşýar we şonuň üçin onuň düzüminiň nokady C nokatdan üçburçlugyň BC tarapy boýunça süýşüp başlaýar. Haçanda sistema m_5 nokada ýetende, çökündiniň düzümi S nokat bilen şekillendiriler. Sistema doly guranda sistemanyň we çökündiniň nokadlary D nokatda birleşer, ergin ýiter.

Kristallogidratly sistemalar

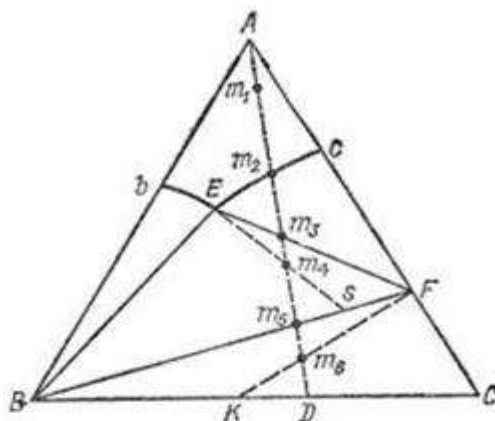
Duz köplenç suwsuz däl-de, gidratirlenen görnüşde kristallaşýar. Izotermiki diagrammada (9-njy surat) C duzuň kristallogidratynyň düzümi, üçburçlugyň AC tarapynda ýatýan F nokat bilen şekillendirilýär.

ABF üçburçlukda izotermiki bugarma prosesi, oň seredilip geçilişi ýaly bolup geçmek bilen, munda diňe bir tapawut, ýagny FcE meýdanda C duz däl-de, onuň F kristallogidraty we BFE meýdanda B suwsuz duz bilen F kristallogidratyň bilelikdäki kristallaşmagy yzygiderli bolup geçýär. BCF meýdanda suwuk faza ýok, suw komponent görnüşinde F gaty birleşmäniň düzümine girýär; bu ýerde B we C suwsuz duzlar bilen kristallogidratyň garyndylarynyň meýdany.

Suwuň izotermiki bugardylmagynda m_1 düzümlü ergin ilki bada m_2 nokatda F çökündä geçip başlaýan kristallogidrat bilen doýgunlaşýär. Ergin m_3 nokatda B duz bilen hem doýgunlaşar we bugarma dowam edende çökündä birbada C duzuň F kristallogidraty we suwsuz B duz geçer.

Haçanda sistema m_4 nokada ýetende, çökündiniň düzümi B duz bilen F kristallogidratyň garyndysynyň – BF çyzykda ýatýan – S nokady bilen şekillendiriler. Sistema m_5 ýagdaýa ýetende onda ergin galmaýar: çökündiniň we sistemanyň düzümleri m_5 nokatda birleşýär. Soňra gatan sistemanyň suwsuzlanmagy, ýagny B suwsuz duz bilen garylan gaty kristallogidratdan suwuň aýrylmagy we onuň suwsuz C duza öwürülmegi bolup geçer. Sistemanyň nokadynyň m_5 -den D çenli hereketine görä suwsuz duzlaryň gaty garyndysynyň düzümi, suwsuz duzlaryň garyndysynyň BC çyzygy boýunça, B depeden hereket eder. Haçanda sistema m_6 nokada ýetende ol F kristallogidratyň biraz mukdaryndan we K nokat

bilen şkillendirilýän, B we C suwsuz duzlaryň garyndysyndan düzüler. Kristallogidrat doly ýitende, D nokat – suwsuz duzlaryň garyndysyndan düzülen sistema galar.



9-njy surat. Kristallogidratly sistemanyň ereýjilik izotermasy.

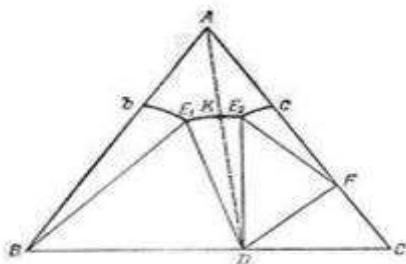
İkileyin düzly sistemalar

Üçleýin suwly sistemalarda diňe onuň düzümine girýän duzlaryň kristallogidratlary däl-de, suwsyz we gidratirlenen ikileýin duzlar hem emele gelip bilýär. Bu birleşmeler kesgitlenen temperatura çäklerinde bolmak bilen, ol çäklerden daşarda dargayarlar, ýöne başga duzlaryň emele gelmegi mümkindir. Käbir ýagdaýlarda, ikileýin duzlar temperaturanyň ähli çäklerinde – ewtektiki temperaturasyndan suwsuz duzlaryň bilelikde ereme temperaturalaryna çenli durnuklydyr.

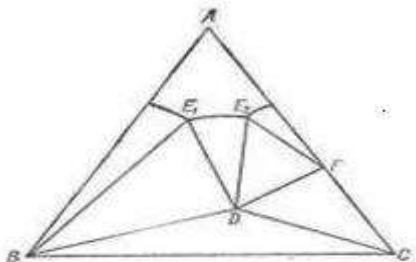
Eger suwuň uly bolmadyk mukdary bilen ikileýin duzuň bölekleyin eremeginde, ýagny emele gelýän doýgunlaşan erginde duzlaryň gatnaşygy edil ikileýin duzdaky ýaly bolsa, oňa *kongruýent ereýän* diýilýär. Bu ýagdaýda ikileýin duzdan ýa-da onuň aýratyn komponentleriniň degişli (stehiometriki) mukdaryndan taýýarlanan erginden suwuň bugardylmagynda

şol ikileýin duz kristallaşýar. Muňä mysal bolup K_2SO_4 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ – alýumokaliý zäkler hyzmat eder.

Beýleki ikileýin duzlar *inkongruýent* ereýjidir. Bu ýagdaýda emele gelýän erginiň duz düzüminiň ikileýin duzuň düzümi bilen deň gelmeýär, ikileýin duzuň düzümine laýyk gelýän doýgunlaşan erginiň izotermiki bugardylmagynda ikileýin duz däl-de, onuň düzümine girýän duzlaryň biri kristallaşýar. Şeýle duzlaryň mysaly diýip karnalliti - KCl $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ aýtmak bolar. Ol, suwuň çäklenen mukdary bilen gaýtadan işlenende, ergine esasan magniý hloridi geçip, kaliý hloridiniň esasy mukdary gaty fazada galar.



10-njy surat. Suwsyz ikileýin duzly sistemalarda ereýjilik.



11-nji surat. Gidratirlenen ikileýin sistemalarda ereýjilik.

Ikileýin duzuň durnuklylyk şertlerinde izotermiki diagrammada gaty ikileýin duz we onuň doýgunlaşan ergininiň deňagramlylyk çyzygy emele gelýär. Ikileýin duzuň

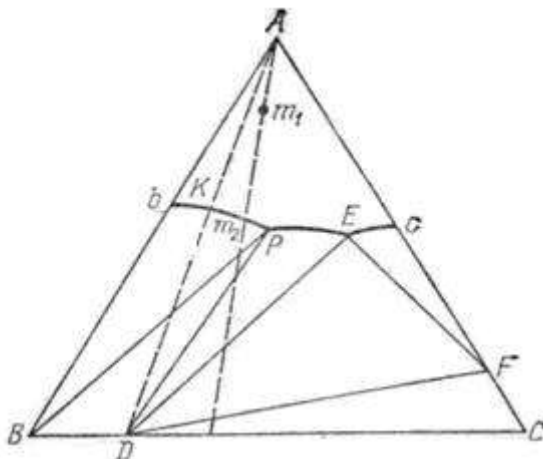
ereýjiliginiň egri çyzygy ýönekeý duzlaryň ýa-da olaryň kristallogidratlarynyň ereýjiliginiň egri çyzyklary bilen kesişýär. B we C komponentlerden emele gelen D düzümlü suwsuz ikileýin duzuň ereýjilik izotermasyna (10-njy surat) syn edeliň. Bu ýerde $bE_1 - B$ suwsuz duz bilen doýgunlaşma çyzygy, $cE_2 - C$ duzuň F kristallogidraty bilen doýgunlaşma çyzygy, $E_1E_2 - D$ ikileýin duz bilen doýgunlaşma çyzygy. Görşümüz ýaly, bu ýagdaýda iki E_1 we E_2 ewtoniki nokatlar bar. E_1E_2D çäk – ikileýin duzuň kristallaşýan meýdany, BE_1D – ikileýin duzuň we suwsuz B duzuň bilelikde kristallaşýan meýdany, FE_2D – ikileýin duzuň we F kristallogidratyň belilikde kristallşýan meýdany. DFC -niň içinde suwuk faza ýok. Bu ýerde diňe C , D we F gaty fazalar saklanýar. Eger ikileýin duz gidratirlenen bolsa, onda onuň düzüminiň D nokady (11-nji surat) üçburçlugyň içinde ýatýar.

Diagrammada (10-njy surat) iki gaty faza bilen deňagramlylykda bolan erginlerin E_1 we E_2 nokatlary kongruýentdir. Diagramada (12-nji surat) şeýle nokatlaryň diňe biri – E – ewtoniki kongruýentdir. P nokat bolsa inkongruýentdir, bu geçiş ýa-da öwrüliş nokadydyr.

Kongruýent ewtoniki nokadyň geometriki nyşany onuň A nokady we ewtoniki ergin bilen deňagramlylykda bolýan duzlarynyň nokatlary bilen emele getirýän üçburçlugyň içinde ýerleşmegidir. Hakykatdan hem (10-njy surat) AD çyzyk sistemanyň ABC üçburçlugyny ABD we ADC sistemalara degişli bolan iki üçburçlyga bölýär. ABD üçburçlugyň içinde E_1 ewtonika, ADC -iň içinde bolsa E_2 ewtonika ýerleşýär. Ewtonikalaryň ikisi hem kongruýentdir, ýagny islendik başlangyç düzümlü erginiň bugardylmagynda onuň ewtoniki düzümine ýetmeginden soň duzlarynyň gatnaşygy çökündidäki duzlaryň gatnaşygyna deňdir; sistema ewtoniki nokatda

üýtgemän galýan figuriw nokatly erginiň düzüminiň üýtgemezliginde tä soňyna çenli gurar.

Diagrammanyň (12-nji surat) P nokady inkongruýentdir – ol ABD üçburçlugyň çäkleriniň daşynda ýerleşýär.



12-nji surat. Inkongruýent öwrüliş nokatly ereýjilik izotermasy.

2.2.4. Dört komponentli sistemalar

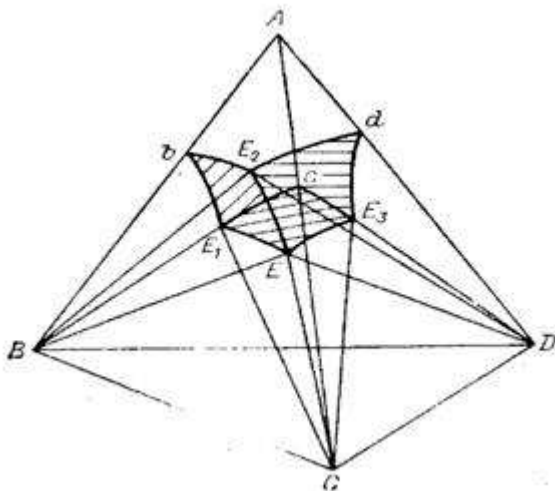
Dört komponentli sistemanyň inwariantlylyk ýagdaýynda bilelikde bolup bilýän fazalaryň iň köp sany 6-a deňdir. Suwly duz sistemalarda olar: bug, ergiň we dört sany gaty fazalar.

Dört komponentli ýönekeý sistema

Suwdan we üç umumy ionly duzlardan düzülen ýönekeý dört komponentli (komponentleriň arasynda çalyşma reaksiýanyň mümkin dälliginde, özara täsirsiz) sistemanyň izotermiki diagrammasyny, dört sany tekiz deňtaraply üçburçlyklar bilen çäklenen, giňişleýin figura bolan, dogry tetraýedriň üsti bilen şekillendirip bolar. Tetraýedriň depeleri

arassa (sap) komponentlere, gapyrgalarynda ýerleşýän nokatlar – iki komponentli sistemalara, üçburçly gyraňlardaky nokatlar – üç komponentli sistemalara, tetraýedriň içindäki nokatlar bolsa – dört komponentli sistemalara degişlidir. Tetraýedriň her gapyrgasynyň uzynlygy 100% diýlip kabul edilýär. Eger suwuň nokady diýip A depe kabul edilse, onda onuň garşysyndaky BCD gyraňyň üstünde üç duzdan düzülýän suwsuz sistemalaryň nokatlary ýatar. Beýleki gyraňlaryň üstünde birmeňzeş ionly iki duzuň ereýjilik izotermasy şekillendirilýär.

Haçan-da, dört komponentli sistemada ikileýin duzlar we kristallogidratlar ýok bolsa, onuň ýönekeý giňişleýin izotermasy 13-nji surat ýaly şekillendiriler.



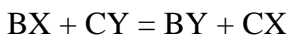
13-nji surat. Ýönekeý dört komponentli sistemanyň ereýjiliginiň giňişleýin izotermasy.

B , C we D arassa duzlaryň suwda ereýjiliklerine degişli nokatlar – b , c we d nokatlardyr. E_1 , E_2 we E_3 nokatlar – üçleýin sistemalaryň ewtoniki nokatlary. Figuranyň içindäki E nokat – üç duz bilen doýgunlaşan ergine degişli dörtleýin sistemanyň ewtonikasy. E_1E , E_2E we E_3E –erginiň iki duz

bilen doýgunlaşma çyzyklary. bE_1EE_2 , E_1EE_3 we dE_2EE_3 üstler bir duz bilen we şol duzuň gaty fazada artykmaçlygynda doýgunlaşan erginleriň çäginde doýgunlaşmadyk erginleriň çäginde bölýärler. Esasy BCD gyraň, depesi bolsa E nokat bolup hyzmat edýän piramidanyň içinde ýerleşýän nokatlar B , C we D duzlaryň garyndysyna degişlidir. Gaty fazasynda iki duz bilen we şol duzlaryň artykmaçlygynda doýgunlaşan erginlerden düzülen sistemalar CBE_1 , $CDEE_3$, $BDEE_2$ göwrümleriň içinde ýerleşýär.

Duzlaryň özara täsirli sistemasy

Suwdan we umumy iony bolmadyk iki duzdan ybarat bolan dörtleýin sistemada, mysal üçin, $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, deňagramlylyk dört duzuň arasynda ýüze çykýar. Geljekde reaksiýanyň aşakda getirilen umumy deňlemesini ulanarys:



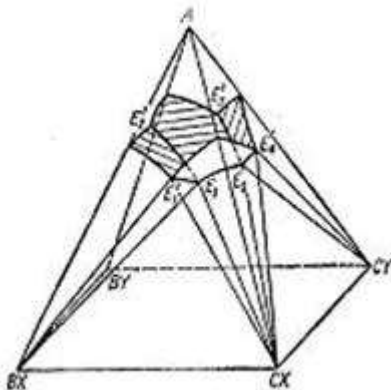
bu ýerde: B we C – katiýonlar;
 X we Y – aniýonlar.

Eger sistemanyň düzümine dürli walentli ionlar girýän bolsa, onda hasaplamalarda we grafiki gurmaklykda, çalyşma reaksiýa laýyklykda, şertli mol massalaryň galyndysyz bölünýän ululyklary kabul edilýär. Mysal üçin, duzlaryň özara täsirli sistemalarynda ($\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{Cl}_2$) kaliý hloridiniň moly diýip 2KCl (K_2Cl_2) kabul edilýär.

Duzlaryň özara täsirli suwly sistemasynyň ginişleýin izotermasy (14-nji surat) ýönekeý dört komponentli sistemanyňka meňzeşdir. Onuň tapawudy, gapdal gyraňlary deňtaraply üçburçlyklar, esasy bolsa inedördül bolan piramidanyň kömegi bilen duzlaryň özara täsirli sistemalarynyň izotermasynyň şekillendirilmegindedir. Suwuň

A figuratiw nokady piramidanyň depesinde, dört duzuň nokatlary bolsa inedördül esasyň çüňklerinde ýerleşýärler.

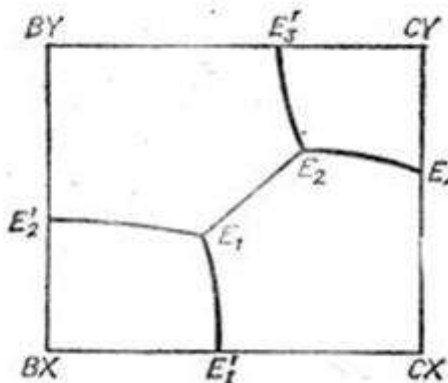
Ýönekeý dört komponentli sistemalardan tapawutlylykda, özara täsirli sistemalaryň ginişleýin izotermasynda üç däl-de, dört sany duzuň doýgunlaşan erginleriniň üstleri bardyr. Şonuň üçin iki sany üçleýin ewtoniki (E_1 , E_2) nokatlar bar (14-nji surat). E_1 ewtonikada ergin BX , CX we BY duzlar bilen, E_2 ewtonikada bolsa – CX , CY we BY duzlar bilen doýgunlaşýar. E_1E_2 çyzygyň üstünde, CX we BY duzlar bilen doýgunlaşan erginlere degişli nokatlar ýatýar.



14-nji surat. Duzlaryň özara täsirli sistemasynyň ereýjiligiň giňeşleýän izotermasy.

Özara täsirli duzlaryň sistemalaryň ereýjilik izotermasyň merkezi proeksiýasynyň gurulmagy netijesinde emele gelýän *Iýenekenin* inedördül diagrammasynyň görnüşi 15-nji suratda görkezilýär. Bu daigrammada arassa duzlaryň ereýjileriniň nokatlary inedördüliň burçlarynyň depelerinde, ikileýin E_1' , E_2' , E_3' we E_4' ewtonikalaryň nokatlary inedördüliň taraplarynda, üçleýin E_1 we E_2 ewtonikalaryň

nokatlary inedördüliň içinde ýatýarlar. Inedördüliň içindäki çyzyklar – meýdanlary seplesýän, duzlaryň bilelikde kristalaşma çyzyklary. Inedördüliň diagrammasy sistemanyň duzly massanyň diňe düzümini berýär; suwuň mukdaryny şeýle diagramma boýunça kesgitläp bolmaýar. Onuň üçin diagrammada izogidra çyzyklaryny ýerleşdirmelidir ýa-da suwly diagrammany gurmalydyr.



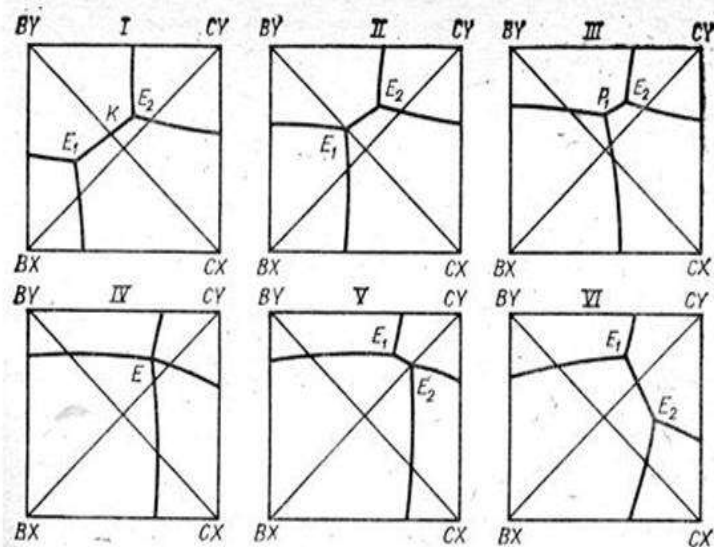
15-nji surat. Duzlaryň özara täsirli sistemasynyň erejýiliginiň inedördül diagrammasy.

Duzlaryň suwly özara täsirli sistemasynyň inedördül diagrammasynda ýatýan islendik nokat sistemanyň duzly massasynyň ion düzümini şekillendirýär. Ionlary, edil molekulalar ýaly ekwiwalent mukdarlarda alýarlar, mysal üçin, eger Mg we K kationlar bolsa, onda kaliý ionynyň moly diýip şertleýin $2K$ (ýa-da K_2) kabul edilýär. Kationlaryň ýa-da anionlaryň garyndysynda her ionyň bölegini göterimde aňladýarlar – 100% diýip anionlaryň jemine deň bolan kationlaryň jemini kabul edýärler. $BX - CX$ çyzykda ýatýan sistemalaryň nokatlarynda X ionyň mukdary 100%, Y ionyňky bolsa 0% deňdir. Tersine, $BY - CY$ çyzykdaky nokatlar bilen

şekillendirilýän sistemalarda Y ionyň mukdary 100%, X ionyň mukdary bolsa 0% deňdir.

Sistemada gidratlaryň, ikileýin duzlaryň we gaty erginleriň ýoklugynda, inedördül diagrammada, dört duzlaryň diňe birisi bilen doýgunlaşan erginden ybarat bolan dört sany kristallaşma meýdanlary bar. Bu meýdanlar, sistemanyň häsiýetine we saklanýan şertlerine baglylykda, özara dürli görnüşli sepleşip bilerler.

Mysal hökmünde, şol bir duzlaryň özara täsirli sistemalaryň dürli temperatura şertlerinde inedördül diagrammalary 16-njy suratda görkezilýär. I ýagdaýda E_1E_2 ewtoniki çyzyk BY we CX duzlaryň kristallaşma meýdanlarynyň çäkleri bolup, $BY-CX$ diagonal bilen kesişýär. Bu berlen temperaturada, diňe şol duzlaryň durnuklylygyny häsiýetlendirýär; E_1E_2 ewtoniki çyzygy kesip geçýän diagonal bolsa *durnukly diagonal* diýip atlandyrylýar.



16-njy surat. Dürli temperatura şertleri üçin duzlaryň özara täsirli sistemalareneň inedördül diagrammalarynyň görnüşi.

BY we *CX* duzlaryň durnuklylygynyň fiziki manysy şeýledir: eger bu iki duz suwda eredilse, onda sistemanyň duzly massasynyň nokady diňe *BY* we *CX* duzlaryň kristallaşma meýdanlaryny kesip geçýän *BY-CX* diagonalda ýatar. Şonuň üçin, suwyň izotermiki bugardylmagynda, erginden diňe şol iki duz – ilki biri, soňra erginiň iki duz bilen doýgunlaşmagyna laýyk gelýän duzly massa sistemasynyň *K* nokadyna ýetende, birbada *BY* we *CX* duzlar kristallaşar. E_1 we E_2 üçleýin ewtonikalary kongruýentdir, ýagny olar özlerine degişli birleşmeler bilen emele getirilen üçburçluklaryň içinde ýerleşýär. Temperaturanyň üýtgemeginiň netijesinde *II* ýagdaýda E_1 ewtonika durnukly diagonalda ýeter, temperaturanyň üýtgemeginiň dowamynda bolsa özüne degişli bolmadyk *BY-CY-CX* üçburçlugyň içinde bolar, ýagny P_1 inkongruýent nokada (*III* ýagdaý) öwrüler. Bu nokatda, özara täsirli sistemanyň ähli dört duzuň kristallaşma meýdanlary sepleşerler, ýagny ergin dört sany gaty fazalar bilen deňagramlylykda bolar. Temperaturanyň ýene-de üýtgemeginiň dowamynda diagrammada iki üçleýin nokatlar (*V* we *VI* ýagdaýlar) emele gelýär, ýöne *VI* ýagdaýda duzlaryň durnukly jübüti – eýýäm başga *BX* we *CY* duzlar bolar.

Seredilip geçilen inedördül diagramma – bu ginişleýin izotermanyň proeksiýasydyr we şonuň üçin izotermiki diagrammadyr.

Гоşмача edebiýat çeşmeleri

Викторов В.В. Графические расчеты в технологии неорганических веществ – 3-е изд., Л., Химия, 1972 г., с. 276.

Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей – М., Химия, 1982 г., с. 264.

Ксензенко В.И., Кононова Г.Н. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья – М., Химия, 1982 г., с. 328.

Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика – 3-е изд., М., Химия, 1975 г., с. 584.

Barlag soraglary

1. Fiziki-himiki sistemalar we olaryň görnüşleri.
2. Fiziki-himiki derňewiň esasynda ýatýan iki garaýyş.
3. Ereýjilik diagrammalarda düş gelýän esasy tassyknamalar (metastabil ýagday, faza, özbaşdak komponentler, Gibbsyň fazalar kadasy).
4. Iki komponentli sistemalar we olaryň gurluş häsiýetleri.
5. Üç lomponentli sistemalar we olaryň güruluş görnüşleri.
6. Dört lomponentli sistemalar we olaryň görnüşleri.

III bap. Mineral dökünleriň önümçiligi

3.1 Fosforly dökünler

3.1.1. Fosfor we onuň birleşmeleriniň häsiýetleri

Fosfor birnäçe allotropiki modifikasiýalarda bolup, olar molekulýar gurluşy, himiki we fiziki häsiýetleri, şol sanda reňki bilen biri-birinden tapawutlanýarlar. Fosforyň esasy modifikasiýalary: *ak*, *gyzyl* we *gara*. Buglarynyň kondensirlenmeginde alynýan ak fosforyň α -görnüşü uly ähmiýete eýedir. Bu reňksiz mum görnüşli maddadyr, onuň dykzlygy 20^oS-da 1,828g/sm³-e deňdir, atmosfera basyşynda ereýjilik we gaýanama temperaturalary deňişlilikde 44,1 we 208,5^oS-a deň. α -görnüşli fosfor 76,9^oC-dan aşakda onuň pes temperaturaly β -görnüşine öwrülýär.

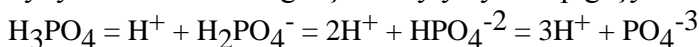
Ak fosfor örän zäherli, özboluşly ysly bolmak bilen garaňkyda ýylpyldaýan maddadyr. Ol suwda eremeýär, emme kükürtli uglerodda, suwuk ammiýakda, kükürdiň dioksidinde, benzolda we ş.m. ereýär. Howada ýeňil okislenýär, onuň hat-da ot almagy hem mümkin. Sol sebäpli ol suw gatlagynyň aşagynda saklanýar. Onuň düzüminde demriň birleşmeleriniň, gyzyl fosforyň ujypsyz garyndylaryň bolan ýagdaýynda ol sary-goňur reňk geçýär, şonuň üçin oňa *sary fosfor* diýip hemberýärler.

Suwuk fosfor howasyz 250-300^oC-da gyzdyrylanda *gyzyl fosfor* emele gelyär. Ol biri - birinden tapawutlanýan birnäçe modifikasiýalarda bolmak bilen, ak fosfordan molekulýar gurluşy, reňki (garamtyl-gyzyl dan goňur we melewsä çenli), dykzlygy boýunça tapawutlanýar. Gyzyl fosfor zäherli däl, howada ot almaýar, kükürtli uglerodda we beýleki suwuklyklarda eremeýär. Onuň bugy ak fosforyň bugy bilen meňzeşdir.

Ýokary temperaturalarda we örän uly basyşlarda (2000S, 1200-1700 MPa) ak fosfor kristalliki *gara fosfora* öwrülýär.

Fosfor ýakylanda fosforyň pentaoksidi (fosfor anidridi) P_2O_5 emele gelýär. Onyň gidratirlenmegi netijesinde ortofosfor kislotasy H_3PO_4 (72,4% P_2O_5) alynýar.

Bu reňksiz gigroskopiki kristallar bolup, 42,35°S-da ereýär, aýna emele getirmek bilen ýeňil sowayan, şerbet görnüşli suwuklyga öwrülýär. Fosfor kislotasyny (adatça ortofosfor kislotasynyň atlandyrylmagy) dürli konsentrasiýaly suwly erginler görnüşinde öndüýärler. Suwly erginlerde ortofosfor kislotasynyň dissosiirlenmegi aşakdaky ýaly bolup geçýär:



Döwlet standartyna laýyklykda tehniki sary fosfor esasy maddanyň 99,9% -ini saklamalydyr. Köplenç ony fosfor kislotasyny öndürmek üçin ulanýarlar. Esasy mukdaryny tebigy fosfatlaryň kislota bilen gaýtadan işläp alynmagynda öndürilýän fosfor kislotasy fosforyň turşy duzlaryň taýýarlanmagyna harçlanýar. Ol fosfatly kalsiý, ammoniý, kaliý dökünlerini, şeýle hem iýmit, keramiki, aýna, mata we beýleki senagat pudaklarynyň önümleri hökmünde ulanylýar. Natriýniň fosfatly duzlary – di we üçnatriý fosfaty, meta we polifosfatlary – ýuwujy serişdeleri öndürmekde, suwuň ýumşadylmagynda, iýmit senagatynda giňden ulanylýar.

Gazylyp alynýan fosfat magdanlarynyň 90%-den gowuragy mineral dökünlerini öndürmek üçin gaýtadan işlenilýär. Esasy birkomponentli fosfor dökünleri – ýönekeý we ikili superfosfatlar bolmak bilen olaryň esasy düzüm bölegi birsuwly monokalsiýfosfatydyr. Mysal üçin, ýönekeý superfosfatda monokalsiýfosfat görnüşinde baglanan fosforyň bölegi 60-75% (fosforyň umumy mukdaryna görä), ikili superfosfatda – 75-85%-e çenli ýetýär. Superfosfatyň hili onuň düzüminde toprakdaky erginlere geçip biljek fosfatly

birleşmeleriň (P_2O_5 görä hasaplanan), ýagny suwda we sitraterýji P_2O_5 mukdarynyň jemi bilen kesgitleňýär.

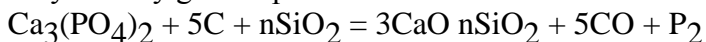
3.2. Termiki fosfor kislotasynyň alnyşy

Ýönekeý fosfory elektrotermiki usul bilen alýarlar, ýagny ony tebigy fosfatlardan elektrik peçlerinde ýokary temperaturalarda uglerod bilen dikeldýärler. Elektrik peçlerinden çykýan fosforyň bugy kondensirlenende suwuk fosfor emele gelýär. Soňra ony daşky sredanyň temperaturasyna çenli sowadyp, gaty önüme öwürüp bolýar. Suwuk fosfory ýa-da onuň buglaryny okislendirme (ýakma) ýoly bilen fosforyň pentaoksidi, onuň gidratirlenmeginde bolsa fosfor kislotasy alynýar. Şeýle usul bilen alnan kislota *termiki fosfor kislotasy* diýilýär.

Fosfatlaryň elektrotermiki usul bilen gaýtadan işlenilmeginiň artykmaçlygy – ýokary derejeli arassa, konsentrirlenen (100% çenli) fosfor kislotasyny almak mümkinçiligidir.

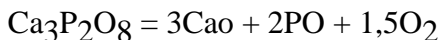
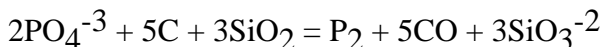
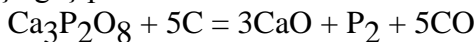
Fosforyň önümçiliginde fosforitden, flýusdan (kremnezýomdan) we dikeldijiden (koksdan) düzülen üç komponentli şihata ulanylýar. Bu şihatany elektrik magdan-termiki peçlerinde gaýtadan işleýärler. Fosfor peji ýokary temperaturalarda ereme we himiki özara täsirleşme prosesleri geçýän himiki reaktordyr. Beýikligi boýunça pejiň reaksiýon döwrümini takmyn dört zolaga bölmek bolar: birinji – şihatanyň gyzdyrylýan we gaty fazaly reaksiýalar zolagy; ikinji – minerallary, garyndynyň düzümindäki gaty we ýokary ereýji komponentleri eredýän we fosfat – kremniý suwuk fazanyň emele gelme zolagy; üçünji – SiO_2 -niň gatnaşmagynda, kalsiý fosfatynyň dikeldilmeginiň esasy himiki reaksiýasynyň geçýän uglerodly zolagy; dördünji – ferrofosforyň we şlagynyň zolagy.

Kremnezýomyň gatnaşmagynda kalsiý fosfatynyň uglerod bilen fosfora çenli dikeldilmeginiň umumy görnüşi şeýle reaksiýa arkaly görkezip bolar:



Bu ýylylygyň uly mukdarynyň (1600 kJ-a golaýyny) siňdirilmegi bilen bolup geýýän endotermiki reaksiýa 1400-1600°S-da amala aşyrylýar.

Kalsiý fosfatynyň dikeldilmeginiň hakyky mehanizmi örän çylşyrymly, prosesiniň özi bolsa köp tapgyrlydyr. Häzirki zaman garaýyşlara laýyklykda, bu mehanizm şeýle düşündirilýär. Kalsiý fosfaty başlangyç fosfor – kremnili erginde eremegi netijesinde gaty ergine geýýär. Gaty erginde $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bölekleyin Ca^{+2} , PO_4^{-3} , P^{+5} , O^{-2} ionlara dissosiirlenýär. Onuň uglerod bilen özara täsirleşmesi şeýle reaksiýalar boýnça geçip biler:



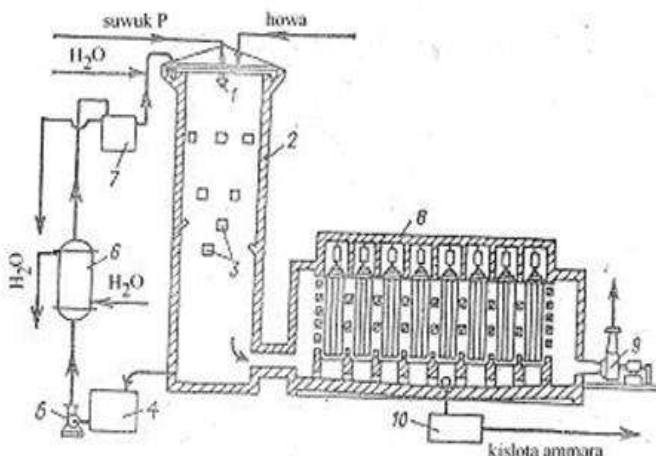
Birinji reaksiýa dissosiirlenmedik kalsiý fosfatynyň molekulalarynyň uglerodyň üstüne tarap diffuziýasy bilen baglanyşyklydyr. Onuň tizlenmegi üçin kontakt zolagyndan CaO aýrylmalydyr, ýagny ulgamda kalsiý oksidiniň toplanmagy reaksiýanyň geçmegine päsgelçilik döretýär. Ikinji reaksiýa boýunça dikeltmäniň tizligi SiO_2 -niň uglerod bilen galtaşýan zolagyna baryp ýetme tizligine baglydyr. Soňky üç reaksiýa fosforyň pes oksidleriniň emele gelmegi bilen $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ termiki dissosiasıýasy arkaly geýýän prosesini şekillendirýärler.

Diýmek, dikeltme çyzgydy şeýle proseslerden düzülýär:

- başlangyç materiçallaryň (şihtanyň) gyzdyrylmagy we olardan çygyň aýrylmagy;
- gaty ergine kalsiý fosfatynyň we kremniý oksidiniň girizilmegi;
- $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ –niň has ownuk bölejiklere we ionlara dargamagy;
- olaryň uglerodyň üstüne diffuziýasy;
- silikat bölejikleriniň uglerodyň üstüne diffuziýasy;
- P_2 , CO we CaO emele gelmegi bilen uglerod bilen özara täsirleşmegi;
- kalsiý silikatlary (SiO_3^{-2}) görnüşinde CaO-niň reaksiýa zolagyndan çykarylmalygyny.

Kalsiý fosfatyndan fosforyň dikeldilmegi şihtada garyndylaryň barlygy bilen şertlendirilýän: kükürtli wodorodyň sulfidlerden we sulfatlardan emele gelmegi, karbonatlaryň we sulfatlaryň dargamagy ýaly prosesleriň urugdaş geçmeginde amala aşyrylýar. Çig malda çyglylygyň bolmagy pejiň ýokarky zolagynda fosfiniň (PH_3) emele gelmegine, ýagny fosforyň käbir mukdarynyň ýitmegine getirýär.

Termiki fosfor kislotasyny iki ýol bilen, ýagny *birbasgançakly* we *ikibasgançakly* usullar bilen öndürýärler. Birinji usul, peçden çykarylýan fosfor düzümlü gazyň ýakylmagynda emele gelýän P_2O_5 -ň gitratasiýasyna esaslanýar. Ol ýönekeýligine seretmezden, giň ulanylmaýar.



17-nji surat. Termiki fosfor kislotanyň önümçilik çyzygy.

1 – fosfor üçin pürküdişi; 2 – ýakma sütüni; 3 – kislotany pürkdürýän tekjeler; 4 – kislota toplaýjysy; 5 – soryjy; 6 – ýylylyk çalyşdyryjysy; 7 – çäkölçeýji toplaýjy; 8 – elektrik süzüji; 9 – üfleýji.

Giňden ulanylýan ikibasgançakly usulda, peçden çykýan gazdaky fosfory kondensirleýärler, soňra bolsa gaýtadan işläp kislota öwürýärler. Alynýan kislota arassa bolup, fosforyň kondensasiýasyndan soňra galan ýokarykaloriýaly gazyň peýdalanylmagyna mümkinçilik döredýär.

17-nji suratda termiki fosfor kislotasynyň alnyşynyň çyzygy getirilýär. Suwuk fosfor buginžektorly pürküdişiniň (1) kömegi bilen pürküdilýär we sütünde (2) howanyň akymynda ýakylýar. Sütüniň içki diwaryndan toplaýjyda (4) toplanýan kislota syrykdyrylýar. Syrygyň kislotanyň perdesi bilen sütüniň diwaryny deňölçeqli ýuwmak üçin sütüni kesilen konus (aşagy biraz inçe) görnüşli ýasaýarlar. Bu, gyzygyn fosfor ýalynynyň täsirinden, diwaryň bozulmagynyň önüni alýar. Fosforyň teoretiki ýakylmagynyň temperaturasy 3500°S-a deň.

Emma adatça fosforyň ýakylmagy howanyň iki esseli artykmaçlygynda bolup geçýänligi sebäpli, ýakylma temperaturasy 1800°C - 2100°C -a çenli peselýär. Gazyň sowamagynyň dowamy kislotadan suwuň bugarmagynyň netijesinde geçýär. Önümi hapalaýan fosforyň pes oksidleriniň emele gelmeginiň önüni almak üçin hem howanyň artykmaçlygy zerurdyr. Ýokary (800°C - 1000°C) temperaturada, P_2O_5 -iň gidratasyýasynda ilki bilen bug görnüşli metafosfor kislotasy emele gelýär, soňra sowadylmagyň we gidratasiýanyň dowamynda ol ümür görnüşli orto fosfor kislotasyna öwrülýär. Sütüniň içki diwarynda kislotany pürkýän tekjeler (3) bar. Polat sütün poliizobutilen, diabaz plitka we grafitlenen bloklar bilen örtülýär. Ýakylýan fosfor boýunça sistemanyň 1t/sag öndüriliginde, sütüniň orta böleginiň diametri 3 m-e, beýikligi 13 m-e deňdir.

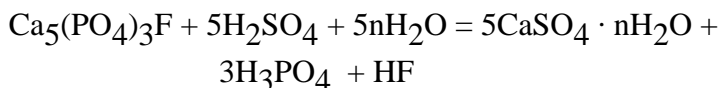
Sowatmak üçin toplaýjydan (4) soryjy (5) arkaly kislota ýylylyk-çalyşdyryja (6) we soňra toplaýja (7) iberilýär. Ol ýerden kislotanyň bir bölegi ammara, galany bolsa ýene-de sütünü suwarmak üçin barýar. Gazlar 160°C -a çenli sowadylyp sütünden aýrylýar; fosfor kislotasynyň ümürinden arassalamak üçin olar elektrik süzujiden (8) soruja (9) sorulyp atmosfera zynylýarlar. Kislota elektrik süzujiden toplaýjynyň (10) üstü bilen ammara iberilýär.

3.3. Tebigy fosfatlaryň kükürt kislotasy bilen dargadylmagy

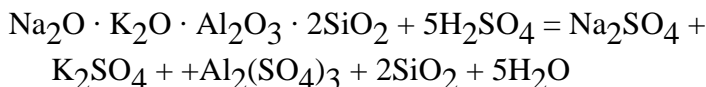
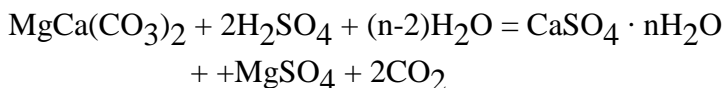
Tebigy kalsiý fosfatlarynyň mineral kislotalar bilen dargadylmagynda fosfor kislotasy we degişli kalsiý duzlary emele gelýär. Kalsiý duzlaryny gowy eredýän (meselem, duz ýa-da azot) kislotalary ulanylanda emele gelýän erginleriniň soňra dökünlere gaýtadan işlenilmegi üçin kalsiýnyň bir bölegi çykarylmalı ýa-da baglanmalydyr. Sebäbi himiki öwrülişikler

ösümlükleriň özleşdirmeyän ýa-da kyn özleşdirýän fosfat birleşmelerini emele getirýär. Şundan tapawutlykda fosfatlaryň kükürt kislotasy bilen dargadylmagynda emele gelyän az ereýji kalsiý sulfaty gaty faza geçýär; ol dökünlerde ballast (peýdasyz zat) hökmünde galýar ýa-da erginden aýrylýar. Birinji ýagdaýda *ýönekeý superfosfat* diýlip atlandyrylýan döküni, ikinjide – *ekstraksion fosfor kislotasyny* alýarlar.

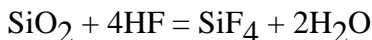
Tebigy fosfaty kükürt kislotasy bilen işlenende ftorapatit şeýle reaksiýa boýunça dargaýar:



Şol bir bada fosfat çig mallarynyň düzümindäki beýleki minerallar (kalsit, dolomit, alýumo- we demirsilikatlar) hem dargaýarlar, meselem:



Kremniý dioksidi HF bilen täsirleşip SiF_4 emele getirýär:

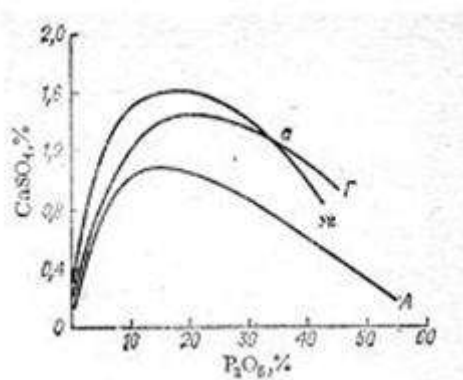


SiF_4 -ň bir bölegi gaz faza geçýär, beýlekisi bolsa erginde galyp, geksaftorkremniý kislotasyna öwrülýär:



Magniýniň, alýuminiň, demriň kislotada ereýji birleşmeleriniň köp mukdaryny saklaýan tebigy fosfatlar kükürt kislotaly gaýtadan işlenişe ýaramly däldir. Ylaýta-da, demir düzümlü minerallaryň garyndysy örän zyýanly. Fosfor kislotasynyň ergininde demir fosfatlaryň ereýjiligi pesdir we P_2O_5 -iň konsentrasiýasynyň peselmeginde, temperaturanyň we fosfor kislotasynyň neýtrallaşma derejesiniň ýokarlanmagynda

has hem azalýar. Şol sebäpli bu usulda demirli fosfatlar ulanylmaýar. Ýöne şeýle fosfatlar 850^o-1050^oS-a çenli gyzdrylsa, onda demriň we alýumininiň birleşmeleriniň garyndylary fosfor we kükürt kislotalarda pes ereýjilik tizligine eýe bolýar; fosfatlaryň dargama tizligi bolsa ýeterlik ululykda saklanýar. Köp wagtlaýyn gyzdyrma garyndylaryň taýýar önümiň hiline we önümçiligiň tilsimat görkezijilerine etýän zyýanly täsirini doly aýyrmaýar. Şonuň üçin, adatça, massa gatnaşygy $R_2O_3 : P_2O_5 = 0,8$ -den uly bolmadyk ýokary hilli magdanlar ulanylýar. Tebigy fosfatlaryň kükürt kislotada arkaly dargadyлма prosesleriniň tilsimat parametrlerini saýlamagyň esasy hökmünde $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ sistemanyň häsiýetleri alynýar (18-nji surat). Oňa laýyklykda, kalsiý sulfaty üç görnüşde: angidrit ($CaSO_4$), digidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) we ýarymgidrat ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) bolup biler.



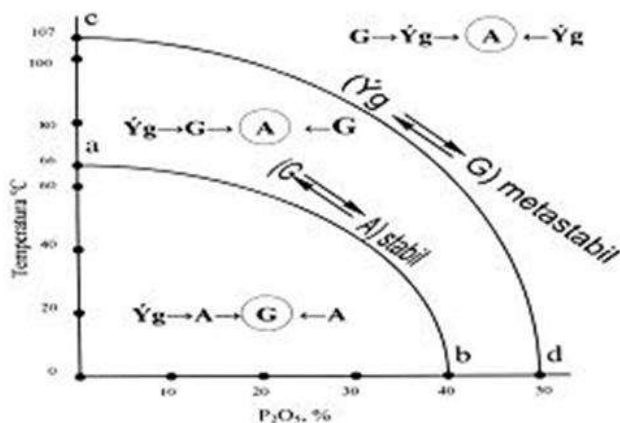
18-nji surat. Fosfor kislotasynda 80^oC-de kalsiýsulfatynyň ereýjilik izotermalary.

Görkezilen görnüşleriň kristallaşmagynyň temperatura we konsentrasion çäkleri olaryň fosfor kislotasynda ereýjilikleriniň gatnaşyklary ýa-da erginiň üstündäki suw

buguňyň basyşlarynyň we gipsden ýarymgidrata ýa-da anhidrite we ýarymgidratyň anhidrite öwrülýän reaksiýalarynyň dissosiýasiýa basyşlarynyň gatnaşyklary bilen kesgitlenýär.

18-nji suratdan görnüş i ýaly, fosfor kislotasynyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagynda üç modifikasiýanyň hem ereýjilikleri ilki bada artýar, 16-22% P_2O_5 -de iň ýokary derejä ýetip, soňra peselýärler. 80°S-da ereýjiligiň iň pes derejesine anhidrit eýedir, şonuň üçin diňe ol, deňagramlylyk ýagdaýda, gaty fazada bolar. Metastabil gips, P_2O_5 -ň konsentrasiýasy 33,3%-den pes erginlerde (metastabil kristallogidratlaryň izotermalarynyň a kesişme nokady) gös-göni anhidrite öwürüler; has konsentrirlenen erginlerde ilki bada gipsiň az ereýji ýarymgidrata öwürüliş konweriýasy geçýär, ondan soň ýarymgidrat anhidrite öwürülýär.

Bu öwürülişmeler az durnukly fazanyň ýuwaş-ýuwaşdan ereme we has durnukly erginlerden birbada kristallaşma ýoly bilen geçýär.

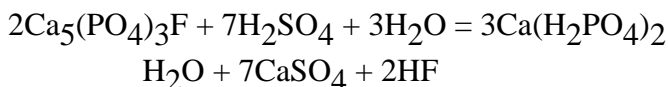


19-njy surat. Fosfor kislotalaryň ergininde kalsiý sulfatynyň kristallogidratlarynyň öwürüliş çyzgydy.

CaSO₄ – H₃PO₄ – H₂O sistemada kalsiý sulfatynyň faza öwrülişiginiň ugryny we izygiderliligini häsiýetlendirýän politermiki diagramma 19-njy suratda görkezilýär. Sistemada durnukly gaty fazalar (*ab* egri çyzykdan aşakda) gips we (bu egri çyzykdan ýokarda) angidrit bolup durýar. *cd* egri çyzykdan ýokarda ýerleşýän meýdanda, köp halatda, sistemada ilkinji kristallaşýan ýarymgidrat angidride öwrülýär, bu öwrülişik P₂O₅-iň konsentrasiýasynyň 33,3%-den ýokary erginlerinde 80^oS temperaturada örän haýal (gije-gündizleriň, aýlaryň dowamynda) geçýär. *cd* we *ab* egri çyzyklaryň arasyndaky çäkke, 80^oS-da, durnukly gaty faza – angidrit bolýar, emma bu ýagdaýda ýarymgidrat angidrite gös-döni öwürilmän ilki bada gipse, diňe soňra angidride öwrülýär. ***cd*** çyzyk dürli temperaturalarda bu metastabil fazalaryň emele gelme nokatlarynyň toplumydyr. Şoňa meňzeşlikde, *ab* egri çyzyk durnukly gipsiň we angidritiň bilelikde emele gelme nokatlarynyň toplumydyr. Şeýlelikde, tebigy fosfatlaryň kükürt kislotasy bilen dargadylmagynda, temperaturany we konsentrasion şertleriň saýlanyp alynmagy üçin kalsiý sulfatynyň modifikasiýa öwrülişmelerini we emele gelme aýratynlyklary hökman göz önünde tutulmalydyr. Ylaýta-da, ekstraksion fosfor kislotasynyň önümçiliginde bu şertler örän möhümdir.

3.4. Superfosfat önümçiligi

Tebigy fosfatlar kükürt kislotasy bilen dargadylanda, *ýönekey superfosfat* diýlip atlandyrylýan (ikili superfosfatdan tapawutlylykda) superfosfat alynýar. Bu önümçiligiň umumy himiki reaksiýasy:



Superfosfatyň önümçiliginde fosfat çig maly kükürt kislotasy bilen garylyp, ilki bada suspenziýa emele getirýär. Himiki reaksiýanyň dowamynda we erginden birleşmeleriň kristallaşmagynda ol ýuwaş-ýuwaşdan goýalýar. Bu massanyň maýdalanmagynda, emele gelýän superfosfat un ýaly ýa-da gonur reňkli däneler görnüşdedir. Ol birnäçe gaty fazalardan we olara siňen suwuk fazadan düzülýär. Gaty fazalarda kalsiýniň (esasan monokalsiýfosfat), magniýniň, demriň, alýumininiň fosfatlary, CaSO_4 , dargamadyk minerallaryň galyndylary bar. Gaty fazalaryň mukdary 65-72%, şol sanda 50-55% CaSO_4 deňdir. Suwuk faza monokalsiýfosfat bilen doýgunlaşan we Mg^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , F^- , SiF_6^{-2} we beýlekileri saklaýan fosfor kislotasynyň suwly ergininden ybaratdyr.

Dünýä tejribeçiliginde superfosfatyň şeýle görnüşleri öndürilýär:

- un görnüşli, neýtrallaşdyrylmadyk (düzümünde 5%-e çenli erkin P_2O_5);
- hek ýa-da hek daşy bilen neýtrallaşdyrylan un görnüşli;
- granulirlenen (adatça neýtrallaşdyrylan);
- ammonizirlenen (ammiýak bilen).

Un görnüşli, neýtrallaşdyrylmadyk superfosfat, suwuk fazadan monokalsiýfosfatyň kristallaşmagynyň netijesinde çyg çekiji we baslygýan bolýar. Kristallaşmasy gutaran, sowadylan we doly bişişen superfosfat az baslygýar. Neýtrallaşdyrylan we granulirlenen superfosfat baslygmaýar diýseň hem bolar.

Ýönekeý superfosfatyň önümçiliginiň tapgyrlary aşakdakylardan durýar:

- çig malyň (apatitiň ýa-da fosforityň) kükürt kislotasy bilen garylmagy;
- emele gelen suspenziýanyň kamerada gatamagy;
- superfosfatyň ammarlarda gutarnykly bişişmegi.

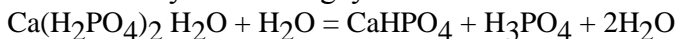
Garyjylarynyň we superfosfat kameralarynyň gurluşy boýunça tapawutlanýan superfosfat önümçiliginiň köp usullary

bar. Bu usullary üznüksiz, üznükli, ýarymüznüksiz görnüşlere bölüp bolar. Üznükli usulda reagentleriň garylmany we superfosfat massasynyň bişmegi üznükli işleýän kameralarda amala aşyrylýar; ýarym üznüksiz usulda fosfatyň kükürt kislotasy bilen garylmany üznüksiz işleýän garyjylarda gurnalyp, superfosfat kameralar bolsa çig mal bilen tapgyrlyýyn doldurylmagynda we boşadylmagynda geçirilýär; üçünji usulda bu esasy iki tapgyrlar üznüksiz işleýän apparatlarda amala aşyrylýar.

3.4.1. Superfosfatyň alnyşynyň fiziki-himiki esaslary

CaO – P₂O₅ – H₂O sistemalarda ereýjilik.

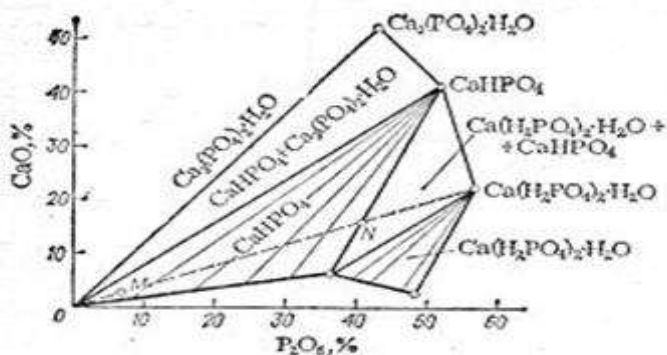
Monokalsiýfosfat suw bilen özara täsirleşende erkin fosfor kislotasyna we dikalsiýfosfata dargaýar:



Dargama derejesi duzuň otnositel mukdaryna we suwa baglydyr. Şonuň üçin monokalsiýfosfatyň ereýjiligi hakynda diňe şertleýin aýdyp bolar. Berlen temperaturada, duzuň takyklanan mukdaryny ergine geçirmek üçin zerur bolan diňe suwuň mukdary hemişelikdir.

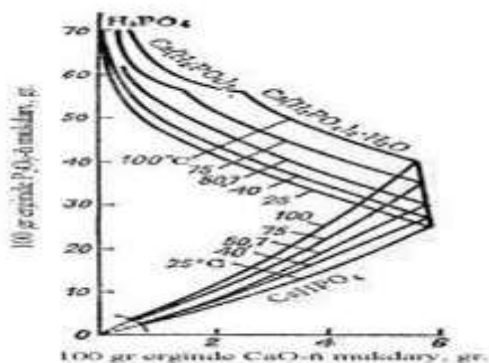
Mysal hökmünde, 80°C-da, CaO – P₂O₅ – H₂O sistemanyň ereýjilik diagrammasyna (20-nji surat seredeliň geçeliň).

Erginiň monokalsiýfosfata görä, inkongruýentliligi suwuň nokadyndan (oklaryň başlangyjy) şol duzuň düzüminiň nokadyna çenli geçirilen ereýjilik şöhläniň (punktir) ýagdaýy bilen şekillendirilýär.

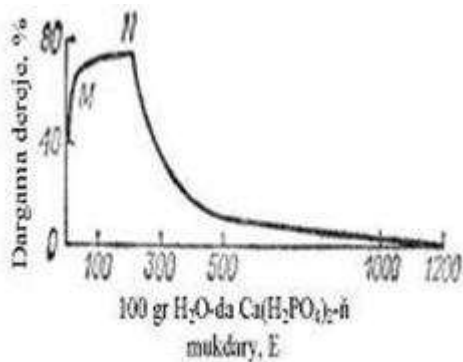


20-nji surat. 80°C-da CaO-P₂O₅-H₂O sistemanyň ereýjilik izotermasy.

Şöhle sap monokalsiýfosfatyň kristallaşma meýdanynyň daşynda ýatýar. Diagrammanyň çep tarapynda ol CaHPO₄-iň kristallaşma meýdanynyň üstünden geçýär, sag tarapynda bolsa – Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O + CaHPO₄ garyndylaryň meýdanyny kesýär. Has pes temperaturalarda bu sistemanyň izotermalary 80°S-daky häsiýetlerini saklaýar.



21-nji surat. CaO-P₂O₅-H₂O sistemada ereýjilik izotermalary.



22-nji surat. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ H_2O -ň suwda 80°C -da dargamagy.

Dürli temperaturalarda $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ sistemanyň ereýjilik izotermalary 21-nji suratda görkezilýär.

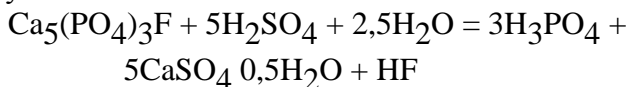
Monokalsiýfosfatyň ereýjiliginiň egri çyzyklarynda CaO -niň mukdary azalýar, dikalsiýfosfatyň ereýjiliginiň egri çyzyklarynda bolsa, erginde P_2O_5 -iň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy bilen artýar. Mono- we dikalsiýfosfat bilen bilelikde doýgunlaşan erginde, temperaturanyň peselmegi bilen, P_2O_5 -nyň mukdary birneme azalýar, CaO -niň mukdary bolsa ujypsyz artýar.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ H_2O -nyň dargama derejesiniň onuň suw bilen işlenilşinde duzuň we suwuň mukdarlarynyň gatnaşygyna bolan baglanyşygy 22-nji suratda görkezilýär. Egri cyzyk, 80°S temperatura üçin, ereýjilik izotermalarynyň maglumatlary boýunça gurulýar (20-nji surata seret). Suwuň ýeterlik uly mukdary bilen duz işlenende onuň dargama derejesi duz:suw gatnaşygynyň ýokarlanmagynda çalt ulalýar. Eger bu gatnaşyk 0,1-e deň bolsa (20-nji we 22-nji suratlarda M nokat) dargama derejesi 62,5%-e ýeter we soňra ol örän haýal artar.

CaHPO_4 -nyň kristallaşma meýdanynyň çäGINE degişli bolan N nokatda (20-nji surata seret) duz:suw gatnaşygy 2,06-a deň we dargama derejesi iň ýokara ýetýär (75,1%). Bu gatnaşygyň ulalmagy netijesinde sistema mono we dikalsiýfosfatyň bilelikde kristallaşýan meýdanyna süýşýär we monokalsiýfosfatyň dargama derejesi ýuwaş-ýuwaşdan nola çenli kiçelýär. Temperaturanyň peselmegi bilen beýleki şertleriň deňliginde dargama derejesi peselýär.

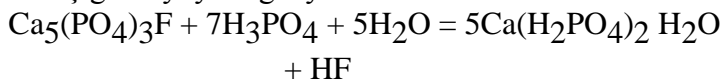
3.4.2. Fosfatyň dargadylmagy

Superfosfatyň önümçiliginde fosfatly çig malyň esasy komponentiniň dargamagy iki tapgyrda bolup geçýär. Ilki bada fosfat kükürt kislotasy bilen täsirleşip, erkin fosfor kislotasyny emele getirýär:



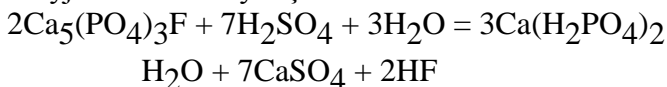
Bu reaksiýa reagentleri garandan soň, dessine başlanýar we 20-40 minudyň dowamynda, superfosfat massasynyň bişismeginde (gatamagynda) kamerada tamamlanýar. Bu ýerde ilki kalsiý sulfaty ýarymgidrat görnüşinde çökündä geçýär, emma örän çalt, birnäçe minutyň dowamynda suwsuz anidride öwrülýär we esasan hem şol görnüşde taýýar superfosfatda saklanýar. Bu superfosfat kamerasydaky reaksiyon massanyň ýokary temperaturasy ($110^\circ\text{--}120^\circ\text{S}$) we suwuk fazada P_2O_5 -nyň uly konsentrasiýasy (prosesiň birinji tapgyrynyň soňunda 42-46%) bilen düşündirilýär. Bu şertlerde kalsiý sulfatynyň durnukly görnüşi anidrit bolýar.

Kükürt kislotasy doly harçlanandan soň, prosesiniň ikinji tapgyry başlanýar, ýagny toplanan fosfor kislotasy dargaman galan fosfat çig malyny dargadýar:



Emele gelyän monokalsiýfosfat ilki erginde saklanýar, ergin doýgunlaşandan soňra kristallaşyp başlaýar. $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ sistemanyň deňagramlylyk diagrammasyndan (21-nji surat) görnüşi ýaly, erginde P_2O_5 -nyň konsentrasiýasy 42-46%-den we temperatura 100°S -dan ýokary bolanda (prosesiň ikinji tapgyrynyň başlangyjyna degişli şertlerde) erginden bir suwly monokalsiýfosfat kristallaşýar.

Jemleýji deňleme boýunça:



komponentleriň stehiometriki gatnaşygynda, prosesiniň birinji tapgyrynda, apatitiň 70%-i, ikinji tapgyrda bolsa – galan 30%-i täsirleşýär. Birinji tapgyrda, kalsiý sulfatyň kristallaşmagynda, reaksiýon massa ýuwaş-ýuwaşdan gataýar – suwuklygyň uly mukdary bilen doluşýan, kalsiý sulfatynyň mikrokristallardan düzülen düzümi tory emele gelyär. Reaksiýon massanyň tutuşmagy kükürt kislotasynyň doly harçlanmagyna çenli geçip başlaýar. Belli bolşy ýaly, kükürt kislotasynyň bolmagy monokalsiýfosfatyň emele gelmegine mümkinçilik bermeýär, şonuň üçin massanyň gatamagynyň sebäbi diňe kalsiý sulfatynyň kristallaşmagyndadyr. Prosesiň ikinji tapgyry superfosfat massasynyň kamerada bişişmegi döwründe başlanýar we uzak wagtyň dowamynda (çig malyň hiline, önümçiligiň düzgünine we bişişmek şertlerine baglylykda) ammanda önümiň bişmegi bilen gutarýar.

Fosfatyň düzümine girýän beýleki minerallaryň dargamagy kükürt kislotasynyň harçlanýan mukdaryny köpeltýär we önümde P_2O_5 -nyň mukdaryny peseldýär. Emma kalsiýniň we magniýniň karbonatlarynyň uly bolmadyk mukdarynyň saklanylşy karbonatlaryň we kükürt kislotasynyň arasynda geçýän depginli ekzotermiki reaksiýanyň netijesinde massanyň temperaturasyny ýokarlandyryp, dargama

reaksýanyň geçmegine gowy täsir edýänligini görkezýär, uglerodyň ikili oksidiniň we suwuň bugynyň bölünip çykmagy bolsa, reagentleriň garylmagyny we kamerada gataýan superfosfat massanyň öýjükli gurluşyny gowşadyp, onuň kameradan çyralylmagyny ýeňilleşdirýär.

Fosfatyň düzüminde saklanýan demiriň (limonit, goňur demirgen we beýlekiler) we alýumininiň (nefelin, kaolinler) birleşmeleri kükürt we fosfor kislotalary bilen täsirleşýärler; fosfor kislotasynyň konsentrasıyasynyň kemelmegi bilen degişli fosfatlar, esasan hem $\text{RPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ görnüşde gaty faza geçýärler. Çig malyň düzüminde kislotada ereýän demir we alýuminiý birleşmeleriniň artmagy superfosfatyň hilini ýaramazlaşdyrrýar. Demriň we alýumininiň fosfatlary sitratda diňe az-kem ereýjidirler, çünki olar fosfor kislotasynyň bir bölegini baglaýanlygy sebäpli bolsa, superfosfatdaky suwda ereýji P_2O_5 -nyň mukdaryny peseldýärler. Demriň we alýumininiň fosfatlary durnukly aş doýgunlaşan erginlerini emele getirýänlikleri we olardan örän kyn kristallaşandyklary üçin, R_2O_3 -nyň ýokary mukdarlaryny saklaýan çig maldan alynýan superfosfat uzak wagtlaýyn saklananda, onuň düzümindäki suwda ereýji P_2O_5 -nyň bölegi ýuwaş-ýuwaşdan azalýar we P_2O_5 -nyň sitratda ereýji bölegi artýar. Bu hadysa P_2O_5 -nyň (ýa-da superfosfatyň) *retrogradasiýasy* diýip atlandyrylýar. Demriň fosfatlarynyň pes ereýjiligi sebäpli demiriň oksidi alýuminiýa görä köp möçberde retrogradasiýa getirýär. Eger superfosfatda demriň oksidynyň mukdary P_2O_5 -nyň mukdaryndan 8% -den ýokary bolmasa, onda retrogradasiýa ýüze çykmaýar.

3.4.3. Kükürt kislotasynyň bellenen mukdary

Fosfatly çig malyň dargadylmagyna harçlanýan kükürt kislotasynyň bellenen mukdary onuň düzümine baglydyr. Apatit konsentratynyň gaýtadan işlenmeginde kükürt kislotasynyň stehiometriki bellenen mukdary, öň görkezilen jemleýji deňlemä laýyklykda, P_2O_5 -iň 1,6 bölegine H_2SO_4 – niň 1,61 böleginiň $7H_2SO_4 : 3P_2O_5$ gatnaşygy bilen kesgitlenýär. Apatit konsentratynda 39,4% P_2O_5 saklananda çig malyň 100 bölegi H_2SO_4 -nyň stehiometriki bellenen mukdary $39,4 \cdot 1,61 = 63,4$ bölegine deňdir. Dargatmany tizlendirmek we bar bolan garyndylary göz önünde tutmak maksady bilen kislotanyň praktiki (önümçilikde) bellenen mukdaryny biraz ýokary: 68-72 bölege çenli kabul edýärler.

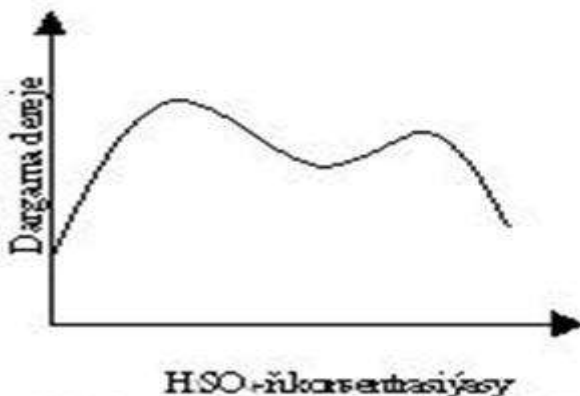
Fosforitleriň gaýtadan işlenmeginde kükürt kislotasynyň bellenen mukdaryny çig malyň düzümi boýunça hasaplaýarlar.

3.4.4. Prosesiň tizligi we geçişi

Prosesse girizilýän kükürt kislotasynyň temperaturasy we konsentrasiýasy önümiň gurluşyna we fiziki häsiýetlerine güýçli täsir edýärler. Fosfatyň dargama tizligi kükürt kislotasynyň konsentrasiýasyna, superfosfatyň suwuk fazasynyň düzümine we reaksiýanyň önümleri bilen aşa doýgunlaşma derejesine baglydyr.

Gowşak erginleriň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy we goýy erginleriň konsentrasiýasynyň peselmegi bilen fosfatyň dargamak derejesi we dargama tizligi artýar. Ýöne kislotanyň käbir konsentrasiýalaryndan başlap (uly we kiçi) emele gelýän kalsiý sulfatynyň düzümi üýtgeýär we onuň kristallarynyň ölçegleri kiçelýärler, şeýlelikde soňkular fosfatyň dänejikleriniň üstünde örtülip, dargama derejesiniň peselmegine getirýär (23-nji surat). Şonuň üçin dargama derejesiniň kislotanyň konsentrasiýasyna bolan umumy

baglanşygy iki maksimumly egri çyzyk bilen suratlandyrylýar. Maksimumlaryň ýagdaýy çig-malyň görnüşine, temperatura, wagta we beýlekilere baglydyr. Fosfatyň pes konsentrasiýaly kislota bilen dargadylmagynyň tizligi we ýetip bolýan derejesi (çep maksimum) ýokarydyr, emma şeýle kislotalaryň ulanylmagy mümkin däl, sebäbi onuň bilen bilelikde suwuň has uly mukdary girizilýär we gaty önüme derek tutluşmaýan pulpa emele gelýär.



23-nji surat. Fosfatyň dargama derejesiniň başda alynan kükürt kislotasynyň konsentrasiýasyna bolan baglanşygynyň umuny görnüşi.

Superfosfatyň apatitden alynmagynda kükürt kislotasynyň konsentrasiýasyny, garylma usulyna baglylykda, 60-69% çäklerinde saklaýarlar. Mysal üçin, üzňükli şertlerde, apatit 63%-den ýokary konsentrasiýaly kükürt kislota bilen dargadylanda fosfatlaryň dänejikleriniň üstüne çokýän, uzynlygy 5-7, ini 1-2 mkm ölçegli ownuk iňnejikler görnüşindäki dykyz şlam-örtülme – ýarymgidratly kalsiý sulfaty we angidrit emele gelýär. Bu reaksiýanyň tizligini haýalladýar, netijede superfosfat massasy erbet tutluşýar, onuň düzümindäki suwuk faza gaty dänejikleriň üstünde galýar we ýaramsyz fiziki häsiýetli, pyramaýan, “çalynýan” önüm emele gelýär. Kükürt kislotasynyň konsentrasiýasy 63%-den az bolsa

kalsiý sulfatynyň has uly (10-15mkm) kristallary emele gelýärler. Olar fosfatyň dänejikleriniň üstünde öýjükli, dykylanmaýan örtülme emele getirip, kislotanyň dänejiklere tarap diffuziýasyna uly päsgelçilik döretmeýärler; şonuň üçin reaksiýa çalt geçýär we gury, pytraýan önüm emele gelýär.

Ilkibaşda alynýan kükürt kislotasynyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy maksada laýykdyr, ýagny şonda önümiň çyglylygy peselýär (105⁰S-da guradylmak bilen kesgitlenýän, şertleýin, superfosfatyň çyglylygy göz önünde tutulýar; hakykatda bolsa suwuk fazada fosfor kislotasynyň suwly ergini we monokalsiýfosfat saklanýar) we onuň düzümindäki P₂O₅-nyň mukdary ýokarlanýar. Superfosfatyň çyglylygynyň 1% peselmegi P₂O₅-nyň mukdarynyň ~0,2%-e çenli ýokarlanmagyna laýykdyr. Ýöne kükürt kislotasynyň konsentrasiýasynyň çäkten aşa ýokarlandyrylmagy, ýokarda aýdylýp geçilşi ýaly, fosfatyň dänejikleriniň üstünde dyklyz, geçirijisiz kalsiý sulfatynyň örtügin emele getirýär we çig malyň dargama tizligini peseldýär. Şeýlelikde, temperatura we garylma şertlerine bagly bolan, kislotanyň optimal konsentrasiýalarynyň meýdany döreýär. Fosfat çig malynyň her bir görnüşi üçin kükürt kislotasynyň çäkli optimal konsentrasiýasy, temperaturasy we bellenen mukdary tejribe ýoly bilen kesgitlenýär. 67-69%-li kükürt kislotasynyň ulanylmagy reagentleriň üznüksiz garylmagynda mümkindir, sebäbi olar bölekleyin täsirlenen reaksiýa garyndynyň – suspenziýanyň (pulpanyň) içine berilýär. Bu ýagdaýda suwuk fazada kükürt we fosfor kislotalarynyň bellenen gatnaşygy takykklanýar, kalsiý sulfatynyň kristallaşma şertleri gowulaşýar we tutluşan (gatan) massa boşaşan görnüşinde alynýar.

Superfosfat massanyň suwuk fazasynyň düzümi prosesiniň aýratyn tapgyrlarynyň geçiş tizligine güýçli täsir edýär we garyjyda suspenziýanyň saklanmagynyň rugsat edilen dowamlylygyny kesgitleýär. Goýylaşmagynyň önüni almak we

akyjylygyny ýitirmezlik üçin onuň dowamlylygy gaty uzak bolmaly däl, ýöne çig malyň takykklan dargama derejesine ýetmek üçin ýeterlik bolmalydyr. Kükürt kislotasynyň başlangyç konsentrasiýasy näçe uly boldugyça, şonça hem garyjydan çykýan suspenziýada apatitiň dargama derejesiniň ululygy we kalsiý sulfatynyň geçirijisiz örtülmäniň fosfatyň dänejikleriniň üstünde emele gelmezligi üçin suwuk fazadaky $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$ gatnaşyk pes bolmalydyr. Kükürt kislotasynyň başlangyç konsentrasiýasy 68%-e deň bolanda, garyjyda suspenziýanyň saklanýan optimal wagty 5-7 minutdyr. Reagentleriň özara täsirleşmesiniň kadaly geçmeginiň gökezijileriniň biri bolup, garyjydan çykýan suspenziýanyň temperaturasy hyzmat edýär, ol 110°-115°S aralygynda bolmalydyr.

Fosfatyň dargadylmagynyň birinji tapgyry – onuň kükürt kislotasy bilen özara täsirleşmesi çalt bolup geçýär, ilki bada fosfatyň ownuk bölejikleri harçlanýar, erginiň aktiwligi (wodorod ionlarynyň konsentrasiýasy) bolsa örän ýokary bolýar. Ikinji tapgyrda fosfat fosfor kislotasy bilen dargadylýar we onuň neýtrallaşma derejesiniň ýokarlanmagy bilen erginiň aktiwligi we prosesiniň tizligi peselýär. Superfosfat massasynyň kamerada bişmeginiň gutarmagyna laýyk gelýän, suwuk faza monokalsiýfosfat bilen doýgunlaşanda, dargama tizligi has peselýär. Bu suwuk fazanyň aktiwliginiň kemelmeginden başga-da, prosesiniň ikinji tapgyrynda fosfatyň has uly bölejikleriniň dargamagyny hem şertlendirýär.

Fazalaryň üst täsirleşmesiniň peselmegi we fosfatlaryň kislotaly dargamagynyň esasynda ýatýan wodorodyň we kalsiýniň ionlarynyň arasyndaky çalyşma diffuziýasynyň haýallaşmagy prosesiniň peselmeginiň esasy sebäpleridir. Superfosfat masasynyň suwuk fazasy iki sany duz – mono we dikalsiýfosfat bilen doýgunlaşanda çalyşma diffuziýa doly kesilýär. Esasy komponenti dikalsiýfosfat bolan, geliň emele gelmegi, fosfatyň dänejiklerinde perdeleriň döremegine getirip,

olaryň fosfor kislotasy bilen özara täsirleşmäni basyp ýatyryar. Görkezilen sebäplere görä, superfosfatyň soňky bişişmegi ammarlarda saklanýan wagtynda örän haýýallaşýar.

3.4.5. Önümçiligiň görkezijileri

Superfosfat önümçiliginde fosfatly çig malyň dargamagynyň dolulygyna *dargama koeffisiýenty* boýunça baha berýärler. Bu ölçeg ululygy özleşdirilýän P_2O_5 -nyň mukdarynyň superfosfatdaky P_2O_5 -nyň umumy mukdaryna bolan gatnaşygyna deňdir. Kükürt kislotasynyň bellenen mukdary näçe uly bolsa, şonça dargama koeffisiýenty ulydyr. Bellenen mukdar 68-72 bölege deň bolanda apatit konsentratyndan alynýan kameraly superfosfatda dargama koeffisient 83-88%-e deň bolýar we superfosfat erkin fosfor kislotasynyň ýeterlik mukdaryny (11-12%-ni) özünde saklaýar. Ammarda bişişeninden soňra superfosfatyň dargama koeffisiýenti 93-95%-e ýetýär, üstesine-de, onuň düzümindäki erkin fosfor kislotasynyň mukdary ~5% -e çenli azalýar.

Emele gelen superfosfatyň mukdarynyň onuň önümçiligine harçlanan fosfatyň mukdaryna bolan gatnaşygyna *superfosfatyň çykymy* diýilýär. Apatit konsentratyndan ýaňy taýýarlanan superfosfatyň çykymy – 1,94-2,01, fosforitden çykymy bolsa – 1,5-1,9-a deňdir. Ammarlarda saklananda taýýar önümden suwuň bir böleginiň bugarmagynyň hasabyna çykym az-kem azalýar.

3.4.6. Önümiň çyg çekijiligi we onuň neýtrallaşdyrylmagy

Howanyň otnositel çyglylygy 70-100%-deň ýokary bolanda erkin kislotaly (5% -den ýokary P_2O_5) superfosfat atmosferadaky çyglylygy özüne siňdirýär. Bu fosfor

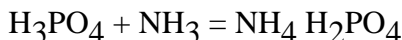
kislotasynda monokalsiýfosfatyň doýgunlaşan erginleriniň (superfosfatyň suwuk fazasy) üstündäki suwly buguň uly bolmadyk basyşy bilen düşündirilýär. Ol şol temperaturada we atmosfera howasynyň çyglylygynyň degişli ululyklarynda (1,63-2,33 kPa) suwuň bugunyň parsial basyşyndan pesdir. Siňdirilen çyglylyk monokalsiýfosfatyň birnäçe mukdaryny dikalsiýfosfata we fosfor kislotasyna dargatmak arkaly eredýär. Erkin fosfor kislotasynyň goşmaça mukdarynyň emele gelmegi superfosfatyň çygçekijiligini artdyrýar.

Şeýle superfosfat ýaramaz fiziki häsiýetlere – baslygma, oba hojalyk enjamlarynyň zaýalanmagyna, mehanizmleriň we gaplaryň poslap dargamagyna we goşulyp berlende tohumlaryň gögermeginiň peselmegine getirýär. Şonuň üçin bişişen superfosfatyň erkin kislotalylygyny neýtrallaşdyrýarlar, ýagny ony fosfor kislotasynda ýeňil dargaýan goşundylar bilen gaýtadan işleýärler. Adatça neýtrallaşmany granulirleme bilen utgaşdyrýarlar. Goşundylar hökmünde ýeňil dargaýan fosforitlerden taýýarlanan fosforit ununy, heki, hek daşyny we beýlekileri ulanýarlar. Superfosfatyň kislotalylygynyň has peseldilmegi suwda az ereýän dikalsiýfosfatyň emele gelmegine, hekiň artykmaçlygy bolsa kyn özleşdirilýän üçkalsiýfosfatyny emele getirmek bilen retrogradasiýa getirýär. Şonuň üçin superfosfaty goşundylar bilen gowy garyşdyrmak zerurdyr.

Ammonizirleme

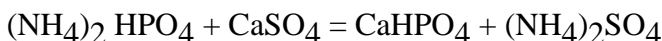
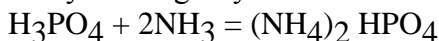
Superfosfatyň hilini gowylandyrýan usullaryň biri onuň ammonizirlenmegidir, ýagny onuň erkin kislotalylygyny ammiýak bilen neýtrallaşdyrylmagydyr. Ammonizirlenen superfosfat gury, çyg çekiji däl, baslygmaýan un görnüşde bolýar. Onuň düzümindäki azot – peýdaly iýmitlendiriji elementdir. Erkin fosfor kislotasynyň gaz görnüşli ammiak

bilen neýtrallaşmagynda ilki monoammoniýfosfat emele gelyär:

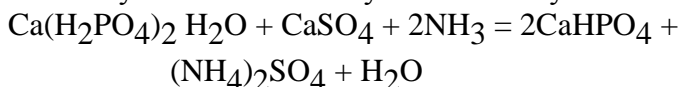


Neýtrallaşmada ýylylygyň bölünip çykmagynda, massanyň temperaturasy 80⁰-90⁰S çenli ýokarlaýar we superfosfat biraz guraýar. Suwda ereýji P₂O₅-iň mukdary bolsa azalmaýar.

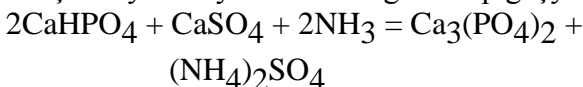
Has ýokary derejede ammonizirlenende diammoniýfosfat emele gelyär we ol kalsiý sulfaty bilen özara täsirleşip dikalsiýfosfaty emele getirýär:



Monokalsiýfosfat hem dikalsiýfosfata öwrülýär:



Şeýle çün ammonizirlenmäniň netijesinde superfosfatdaky suwda ereýji P₂O₅-nyň mukdary has peselýär, ýöne özleşdirilýän P₂O₅-iň mukdary az üýtgeýär. Mundan beýläk-de ammonizirlenmäniň netijesinde P₂O₅-nyň retrogradasiýasy–dikalsiýfosfatyň ösümlükler tarapyndan kyn özleşdirilýän – üçkalsiýfosfatyna öwürlmegi bolup geçýär:



Şonuň üçin superfosfat ammiak bilen neýtrallaşdyrylanda diňe düzüminde ~2% azot bolan önüm alynýar.

Superfosfatyň ammonizirlenmegini aýlanýan barabanda – ammonizirleýjide, oňa superfosfatyň we gaz görnüşli ammiagyň göniakymly girizilmegi bilen amala aşyrylýar. Ammiagyň bellenen mukdary superfosfatyň massasynyň 2%-

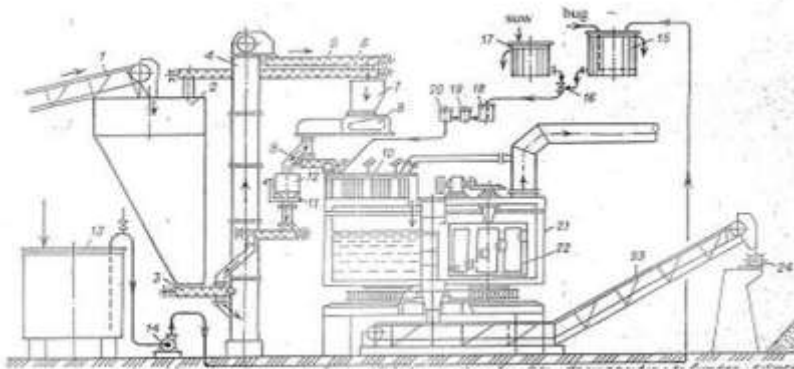
ne deň bolmak bilen onuň siňdirilme derejesi bolsa 97-99%-e deňdir.

3.4.7. Superfosfat önümçiliginiň tehnologiýa çyzygy

Superfosfat sehi: fosfat çig-malyň ammaryny we kükürt kislotasynyň saklaýan toplumy, fosfatyň kükürt kislotasy bilen dargadylýan iş bölümini (bu ýerde bölünip çykýan fitor gazlarynyň siňdirilmegi hem amala aşyrylýar), superfosfatyň ammaryny (önümiň doly bişmeginiň geçirilmegi) öz üçine alýar. Superfosfatyň üznüksiz usul bilen öndürilişi 24-nji suratda şekillendirilýär.

Kärhana gelýan apatit konsentraty (ýa-da fosfotit uny) demirýol wagonlaryndan düşürilýär we dürli ulag mehanizmleriň – elektromehaniki pilleriň, lentaly transportýorlaryň, şnekleriň, elewatorlaryň ýa-da pneumo usullaryň kömegi bilen çig malyň ammarlaryna, ondan soňra harçlanma bunkerine we ölçeýji-takyklaýjy bunkere iberilýär.

Kükürt kislotasy suw bilen üznüksiz gowşadylýar: gowşatma derejesi kislotanyň dykzlygy boýunça konsentراسىany ölçeýji abzal bilen barlanýar. Soňra ol ölçeýji-takyklaýjydan geçip, apatit konsentraty bilen garylmaga iberilýär.



24-nji surat. Superfosfat önümçiliginiň çyzgdy.

1 – apatit konsentraty üçin transportýor; 2 – bunker; 3 – şnekli ýimitlendiriji; 4 – susguçly elewator; 5,9 – şnek; 6 – artykmaç apatit üçin şnek; 7 – dozator üçin bunker; 8 – ölçegçäklendiriji; 10 – guryjy; 11 – ölçegçäklendirijini barlamak üçin terezi; 12 – barlag terezi üçin bunker; 13 – kükürt kislotasy üçin rezewuar; 14 – kislota üçin merkezi gaçyş sorujy; 15 – kislota üçin bak; 16 – kislota garaşdyryjy; 17 – suw üçin bak; 18 – kükürt kislotasyny garlanda bölünip çykýan azot oksidleri üçin gaz bölüji; 19 – kislotaň konsentrasiýasyny ölçeýji; 20 – kislotaň harçlanşyny ölçeýji; 21 – superfosfat kamerasy; 22 – freýzer; 23 – superfosfat kamerasynyň transportýory; 24 – superfosfatyň ammanda ýaýradyjysy.

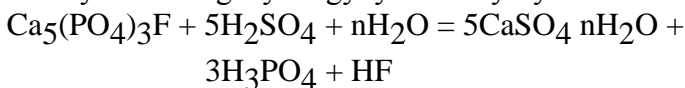
Köp kärhanalarda apatit konsentratynyň kislota bilen garylmagy üçin dik üç ýa-da dört kameraly üznüksiz işleýän garyjylar ulanylýar. Suspenziýanyň (pulpanyň) göwrümini, onuň garylma wagtyň dowamlylygynyň 5-7 min. (Karatau fosforitleriniň işlenmeginde – 2-3 min.) çäklerinde üpjün edilmegini, şiber bilen takyklaýarlar. Garyjydan suspenziýa superfosfat kamerasyna guýulýar. Ol dik demir-beton silindr şekilli korpus bolup, diabaz kerpiçler bilen örtülýär. Kamera rolikli direglere agram salyp, kameranyň düýbine barýan hereketsiz çoýun turbanyň daşyndan aýlanýar; 1-2 sagadyň dowamynda kamera bir aýlaw edýär. Kameranyň aýlanmagy bilen superfosfat massasy tutluşýar we çykarylmağa taýýar

bolup, kesijiniň pyçagyna tarap süýşýär. Kesiji bir aýlawda superfosfatyň 5-25 mm galyňlykdaky gatlagyny kesýär.

Superfosfat ammara iberilende, sepeläp, biraz sowadýarlar. Ammar adadça, greýfer kranlar ýa-da beýleki ulag mehanizmleri bilen enjamlaşdyrylýar. Olaryň kömegi bilen önümi saklanma çäginde wagtal-wagtal bir ýerden beýleki ýere geçirip durýarlar. Bu onuň çalt sowamagyna we has tiz bişşmegine getirýär. Ýöne oňa seretmezden, superfosfatyň ammarda bişşmek möçberi adadta 2-3 hepde ýetýär.

3.5. Ekstraksion fosfor kislotasynyň önümçiligi

Termiki usuldan tapawutlylykda, tebigy fosfatlaryň kükürt kislotasy bilen dargadylmagynyň reaksiýasyna esaslan:



we emele gelýän sulfat galyndysy suwuk fazadan aýyrmaga esaslan fosfor kislotasynyň alnyş usulyna *ekstraksion* ýa-da *öl* usuly diýilýär.

Kükürt kislotaly ekstraksiýa prosesini amala aşyrmagyň esasy şerti – emele gelýän kalsiý sulfatynyň uly, we fosfor kislotasy bilan gowy ýuwulýan kristallaryny bölüp çykarmakdyr. Bu bolsa prosesiniň aýratyn tapgyrlaryndaky desgalaryň rejeli şekillendirilmeginiň saýlanyşyny we ekstraksiýanyň takyk tilsimat düzgüniniň, ýagny çökdürilýän kalsiý sulfatynyň talap edilýän görnüşlerini üpjün edýän konsentراسیýalarynyň, temperaturalarynyň we beýleki parametrleriniň toplumynyň kadada saklanmagy we emele gelýän berlen konsentراسیýaly önümçilik fosfor kislotasynyň erginleriniň alynmagy bilen ýerine ýetirilýär.

Ekstraksiýa prosesinde fosfor kislotaly erginde kalsiý sulfatynyň süşşegen, gowy garylýan we sorulýan suspenziýasynyň alynmagy zerurdyr. Emma tebigy fosfatlar

kükürt kislotasy bilen garylanda, goýy, adatça, bölüp bolmaýan suspenziýasyny emele getirýär. Onuň süýşegenligini üpjün etmek üçin suwuk we gaty fazalaryň arasyndaky massa gatnaşygy 2 : 1-den 3,5 : 1-e çenli çäklerde “yzyna gaýtarylýan” diýlip atlandyrylýan kislotanyň (öndürilýän kislotanyň bir bölegi bilen sulfat galyndysynyň ýuwgy erginleriniň garyndysynyň) yzyna gaýtarylmagy bilen üpjün edilýär.

Kislotada ereýji garyndylaryň uly mukdarlaryny saklaýan tebigy fosfatlar kükürt kislotaly ekstraksiýa üçin ýaramly däldir.

Diýeli, demirli düwünleýin fosforitleriň ekstraksiýa prosesinde ulanylmagy demriň fosfatlar bilen doýgunlaşan erginleri emele getirýär; olaryň bölüp aýyrylmagy ekstragirlenen P_2O_5 -nyň fosfogips bilen uly ýitgilerine elter. Düzümünde 2-3 % SO_4 saklanýan fosforkislotaly egrinleriň emele gelmeginde $Fe_2O_3 : P_2O_5$ massa gatnaşygy 0,2-ä çenli bolan çig malyň ulanylmagy mümkindir, ýöne adatça bu massa gatnaşygy 0,08-den uly bolmadyk fosfatlar ulanylýar.

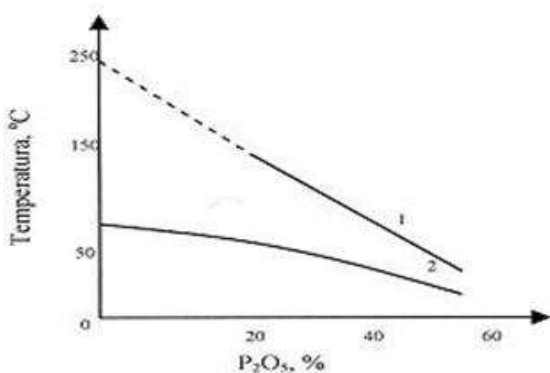
Fosfatly çig maldan geçýän galyndylaryň erginlerde toplanmagy ekstraksiýa prosesine mahsusdyr. Garyndylaryň konsentrasiýalary çig malyň düzümi hem-de suwuk gaz we gaty fazalaryň arasynda deňişli komponentleriň paýlanylşy bilen kesgitlenilýär. Önümçilik erginlerinde garyndylaryň aşgar metallarynyň, magniýniň, alýuminiň, demriň kationlarynyň we SO_4^{-2} , F^- , SiF_6^{-2} anionlarynyň bolmagy, sulfat çökündisiniň we öndürilýän kislotanyň häsiýetlerini düýpli üýtgedip biler.

Ekstraksiýa prosesiniň temperaturalarynyň we konsentrasiýalarynyň parametrleriniň saýlanylşynyň esasy bolup, kalsiý sulfatynyň dürli modifikasiýalarynyň emele gelýän çäkleri we fosforkislotaly erginlerde olaryň özara täsirleşme tizligi hakyndaky maglumatlar hyzmat edýärler;

arassa erginler üçin olar öň seredilip geçildi. Ýöne hakyky ekstraksion fosfor kislotasynyň erginlerinde gipsiň, kalsiý sulfatynyň ýarymgidratynyň we anhidridiň kristallaşma meýdanlarynyň çäkleri we ylaýta-da fazalaryň öwrülişikleriniň geçiş tizlikleri düýpli tapawutlydyr. Meselem, 10-25 %-li P_2O_5 konsentrasiýaly arassa fosfor kislotasynyň erginlerinde

80°C-da sistemada köp mukdarda birinji kristallşýan faza bolan ýarymgidrat 1-5 sagatda gipse öwrülýär. Onuň düzüminde gipsiň gönezliginiň, demir fosfatynyň, kremnezýomyň bolmagy bu prosesi has tizleşdirýär.

Ekstraksiýada bölünip aýrylýan kalsiý sulfatynyň gidratasiýa derejesi durnukly görnüşlere laýyk gelmeýär we prosesiň amala aşyrylýan hakyky şertlerine baglydyr. 25-nji suratda şekillendirilýän diagrammada kalsiý sulfatynyň tejribedäki gidratasiýa derejesiniň ekstraksiýanyň kadasyna – fosfor kislotasynyň temperaturasyna we konsentrasiýasyna baglylygyny görkezýär. Kalsiý sulfaty 2-nji egri cyzykdan aşakdaky meýdanda gips görnüşinde, 1-nji egri çyzygyň ýokarsynda – anhidrit, iki çyzygyň arasynda bolsa – ýarymgidrat görnüşinde bölünip çykýar.



25-nji surat. Aýrylýan kalsiý sulfatynyň çökündisiniň praktiki gidratirlenmegine erginiň temperaturasynyň we P_2O_5 -ň konsentrasiýasynyň täsiri.

Şuňa laýyklykda, fosfor kislotasynyň ekstraksiýasy üç kada bilen tapawutlandyrylýar: digidratly, ýarymgidratly we angidritli. Konsentrasiýasy 30-32 % P_2O_5 -li kislotanyň emele gelmeginde 65° - $80^{\circ}C$ -da amala aşyrylýan digidratly kadasy has ýaýrandyr. Ýarymgidratly kada ($T=90^{\circ}$ - $105^{\circ}C$, 50% P_2O_5) hem ulanylýar. Ýokary temperaturalarda we fosfor kislotasynyň ýaramaz süzüliliginde enjamlaryň poslap dargamagyny artdyryýan we suwsuz kalsiý sulfatynyň ownuk kristallarynyň gatlagyndan ýuwujy erginleriň geçmeginiň pesliginde bolup geçýän, angidritli kada häzirki döwürde ulanylmaýar.

Ekstraksiýada emele gelýän kalsiý sulfatynyň kristallarynyň görnüşi we ölçegleri temperatura we kislotanyň konsentrasiýasyna, aş doýgunlaşmagyň aýrylmak derejesine we şertlerine baglydyr. Şeýle hem olar erginde Ca^{2+} -niň we SO_4^{-2} ionlarynyň gatnaşygyna we magniý, alýuminiý, flor garyndylarynyň konsentrasiýalaryna baglydyr. Ca^{2+} -niň artykmaçlygynda gipsiň kristallary 20-80 mkm uzynlykly, iňne görnüşli, SO_4^{-2} artykmaçlygynda bolsa tersine, ini 100 mkm, uzynlygy birnäçe ýüz mikrometr ölçegde bolýarlar. Uly kristalliki bir-meňzeş gips çökündisini almak üçin suwuk fazada $SO_3 : CaO$ mol gatnaşygy, mümkin boldygyça hemişelikde, 1,5-4,0 çäklerinde bolmalydyr.

Ekstraksiýanyň optimal şertlerinde fosfat minerallarynyň dargama tizligi ýeterlik uly, prosesiniň dowamlylygy bolsa kalsiý sulfatynyň kristallarynyň kristallaşma tizligi we öşüşi bilen kesgitlenilýär. Tejribede ekstraksiýanyň dowamlylygy dürli görnüşli çig mallar we kadalar üçin 4-8 sagat çäklerinde üýtgeýär. Bu bolsa kristallaryň ýeterlik uly ölçegli, süzgüçde ýeňil aýrylýan şertini

üpjün edýär. Prosesiň zerur bolan dowamlylygy degişli reaksiýa göwrümiň (ekstraktoryň) saýlanmagy bilen kesgitlenýär. Reaksiýa göwrümiň hökmünde bir, iki ýa-da köp sanly reaktorlar ulanylýar.

Fosfat çig malyňy, kükürt we öwürilen fosfor kislotalarynyň çäkleýji gurallaryň we sorujylaryň kömegi bilen ekstraktoryň birinji bölümüne berýärler. Bu ýere şeýle hem şonky ýa-da ondan öňki bölümlerden suspenziýanyň ýeterlik bölegi iberilýär – şonda kalsiý sulfatynyň kristallaşma şertleri gowulanýar we aş doýgunlaşma peselýär. Çig malyň dargamagy netijesinde bölünip çykýan ftorly gazlary absorbsiýa sistemasyna sorýlar we H_2SiF_6 -niň suwly erginleri bilen siňdirilip tutulýar.

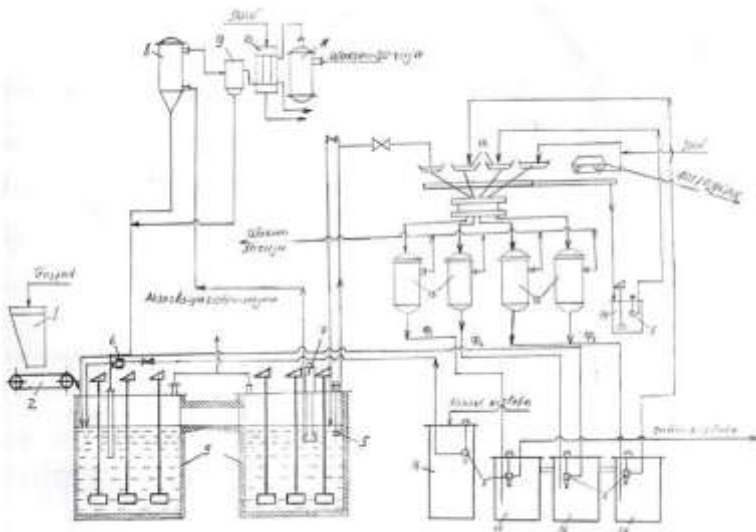
Ekstraktoryň şonky bölüminden fosfor kislotasynyň ergininde kalsiý sulfatynyň kristallarynyň suspensiýasynyň komponentleri bölmek üçin ýollaýarlar. Fosforgips reaksiýa massanyň suwuk fazasyndan aýyranlarynda esasy ergin (filtrat), fosforgips, soňra suw bilen ýuwulanda bolsa – ýuwgy ergini emele gelýär. Esasy erginiň bir bölegini taýýar önüm hökmünde bölüp aýyrýarlar, beýlikini bolsa ýuwgy erginler bilen garyşdyryp yzyna ekstraksiýa prosesine gaýtarylyp berilýän ergin görnüşinde iberýärler. Ýuwmanyň sany boýunça dürli konsentrasiýaly ýuwgy erginler emele gelýär. Olaryň sany boýunça süzme çyzygynyň – meselem, dört- baş süzgüç erginli we ş.m. diýip atlandyryýarlar.

Uly kuwwatly ekstraksiýa sistemalarda köplenç aýlanýan nowa wakuum – süzüji ulanylýar. Ol 24 sany aýratyn nowajyklardan ybaratdyr.

Häzirki wagtda dünýä önümçilik tejribesinde kükürt kislotaly ekstraksiýa prosesiniň onlarça görnüşleri ulanylýar. Olar kalsiý sulfatynyň çökdürilme kadasyňy we tilsimat çyzygynyň aýratyn düwünleriniň enjamlarynyň şekillendirilmegi bilen tapawutlanýar.

3.5.1. Ekstraksion fosfor kislotasynyň digidrat usuly boýunça alnyşy

Dünýä tejribelisinde ekstraksion fosfor kislotasynyň önümçiligi esasan hem ýeterlik derejede ýönekeý bolan we ulanmaga ygtybarlykly digidrat usulyna esaslanýar. Ol bir bakly, göniburçly, on bölümlü, demirbeton bilen örtülen gabaraly (işçi göwrümi 740 m³-e deň) ýa-da iki bakly ekstraktory, aýlanýan nowa wakuum-süzüjini (süzüji üst meýdany 80 m²-e deň) we kömekçi gurallarynyň toplumyny öz içine alýar.



26-njy surat. Digidrat düzgüninde ekstraksion fosfor kislotasynyň tilsimat çyzgydy.

1 – fosfat çig-malyň gaby; 2 – lentaly ölçeyji terezi; 3 – iki bakly ekstraktor; 4 – kükürt kislotasyny saklaýjy; 5 – çümdürme soryjy; 6 – kükürt kislotasynyň çägin ölçeyji; 7 – sirkulirleýji çümdürme soryjy; 8 – bugardyjy; 9 – damjatutujy; 10 – kondemsator; 11 – barbotaž neýtrallaşdyryjy; 12 – aýlanýan howa wakuum-süzüji; 13 – separatorlar; 14 – süzüji matany regenerirlände emele gelýän suspenziýanyň aralyk toplaýjysy; 15, 16, 17 – barometrik toplaýjylyar.

26-njy suratda apatit konsentratyndan ondürilýän fosfor kislotasynyň (28-32% P_2O_5) mysaly çyzgydy şekillendirilýär.

Fosfatyň dargadylmagy takmyn 900 m^3 –a deň bolan işçi göwrümlü (doldyrylma hemişeligi 0,8) ekstraktorda geçirilýär. Ekstraktor iki sany silindr şekilli hromnikelmolibdenli polatdan ýasalan, kislotada durnukly materiallar bilen goralan, reaktory (diametri 13 m, beýikligi 5,3 m) öz içine alýar. Her reaktor bir merkezi ganatly we sekiz sany merkezden daşda ýerleşýän turbina garyjylar bilen abzallaşdyrylýar. Birinji reaktora fosfat çig malyň gabyndan (1) ölçeýji tereziniň (2) üsti bilen üznüksiz apatit konsentraty iberilýär. Bu ýere çümdürme soryjylaryň kömegi bilen barometrik kondensatordan (16) öwürlen fosfor kislotasyny, wakuum-bugardyjy desgasyndan soň alynýan sirkulirleýji suspenziýany ($8 \div 12 : 1$ gatnaşykly sirkulýasiýa) we kükürt kislotasyny iberýärler. Ekstraktorda saklanýan suspenziýada S : G gatnaşygy, ýagny suwuk we gaty fazalaryň massalarynyň arasyndaky gatnaşygyny $1,7 \div 2,5 : 1$ -e deň ululykda saklaýarlar. Birinji reaktordan suspenziýa ikinjä akdyrylýar, ol ýerden onuň esasy bölegini güýçli sorujylar (7) arkaly wakuum-bugardyjylara (8)-e iberilýär. Bu ýerde emele gelýän gazlar damja tutyjydan (9) kondensatora (10)-a aýrylýar; suwuň buglary kondensirlenýär we ftor birleşmeleriniň bir bölegi tutulýar. Gazlaryň ftordan gutarnykly arassalanmagy barbotaz neýtrallaşdyryjyda (11) amala aşyrylýar.

Suspenziýa aýlanýan nowa wakuum-süzüjä (12) iberilýär, bu ýerde gips aýrylýar we üç erginli çyzgyt boýunça ýuwulýar. Birinji ergin Φ_1 , taýýar önümi toplaýja (15) iberilýär, onuň bir bölegi bolsa öwürülýän fosfor kislotasyny toplaýjysyna (16) barýar. Bu ýere ikinji Φ_2 ýuwgy ergini (çökündiniň üçünji ýuwgy ergini Φ_3 bilen ýuwulandan soňkusy) iberilýär.

Çökündiniň süzüji matanyň regenerirlenmeginde (toplaýjy 14) alynýan suspenziýa we arassa gyrgyzyn (60° - 70° S) suw bilen ýuwulmagynda ýuwgy ergini Φ_3 alynýar. Ýuwulan gips zyňyndy toplaýja aýrylýar. Erginlerde P_2O_5 -nyň konsentrasiýalary: Φ_1 – 28-32% (Karatau fosforitlerini ulananda – 20-22%), Φ_2 – 22-25%, Φ_3 – 5-10%-e deň.

Ekstraksiýada 93%-li kükürt kislotasynyň ulanmagy amatlydyr. Bu ýagdaýda tilsimat prosesinde suwuň balansy gowylanýar – gipsiň ýuwulmagynda suwuň uly mukdarynyň ulanmagyna mümkinçilik döreýär. Netijed, fosfogips bilen ýitýän fosfor kislotasynyň ýitgisi azalýar.

Kükürt kislotasynyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy emele gelýän fosfor kislotasynda P_2O_5 -nyň mukdaryny üýtgetmeýär. Ýöne, has konsentirlenen kükürt kislotasynyň ulanylmagynda aýrylmaly ýylylygyň mukdary artýar.

Fosfor kislotasynyň digidrat usuly bilen alynmagynda emele gelýän ftoryň (esasan hem SiF_4 görnüşinde) gaz fazasyna aýrylmagy uly däl – fosfat çig malyň düzüminde saklanýan mukdarynyň 3-5% -e deň bolýar, öndürilýän kislotanyň düzümine takmyn 80%-I, fosfogipse bolsa 15-17%-i geçýär.

Kislotanyň ftordan arassalanmagyny natriý, kaliý, bariý duzlary bilen H_2SiF_6 -iň çökdürilmeginde geçirip bolar. Ýöne has amatly usulynyň biri – fosfor kislotasynyň konsentirlenmeginde ftoryň çykarylmagy, soňra bu kislotanyň dökünleriň önümçiliginde ulanylmagydyr.

Tebigy fosfatlaryň 1 tonnasy gaýtadan işlenilşinde 1,6 tonna çenli fosfogips emele gelýär. Ony suwly suspenziýa görnüşinde kärhananyň çäklerinden çykarýarlar we ýörite bellenen ýerlerde toplaýarlar.

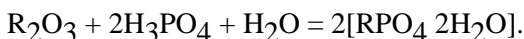
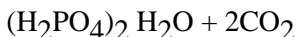
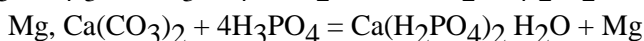
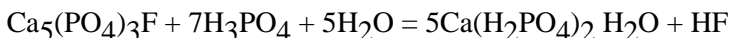
3.6. İkili superfosfat

Tebigy fosfatlary fosfor kislotasy bilen dargadylanda ikili superfosfat alynýar. İkili superfosfatyň önümçiliginde adatça ekstraksion fosfor kislotasy (EFK) ulanylýar. Şonuň üçin önümiň düzüminde birnäçe mukdarda kalsiý sulfaty bolup biler. İkili superfosfatyň düzüminde P_2O_{5um} -48,5-56%, P_2O_{5suw} -38-42% we P_2O_{5erk} -1,5-5%-i saklanýar.

İkili superfosfat kameraly (ýönekeý superfosfatyň önümçiligi ýaly) we kamerasyz (akymly) usullar boýunça alynýar. Kameraly ikili superfosfat ammarlarda bişişýär we gutarnykly derejä çenli ýetirilýär. Kamerasyz usullar boýunça (ammarda bişişmesiz) granulirlenen önüm alynýar. Kameraly-üzüksiz usul hem bellidir. Bu usul boýunça ýeňil dargayan fosforit unundan alnan kameraly ikili superfosfat, ammara iberilmän granulirlenmäge we guradylmaga iberilýär.

3.6.1. İkili superfosfat önümçiliginiň fiziki-himiki esaslary

Tebigy fosfatlaryň düzümindäki minerallaryň fosfor kislotasy bilen dargamagy şeýle esasy reaksiýalar boýunça geçýär:



Kesgitlenen fosfat çig maly üçin fosfor kislotasynyň stehiometriki mukdary görkezilen reaksiýalary hasaba almak bilen kesgitlenýär. İkili superfosfatyň alynmagynda iki esasy tapgyry görkezmek bolar. Birinji tapgyrda fosfat we fosfor kislotasynyň üznüksiz garylmagynda reaksiýa süýşegen suspenziýada bolup geçýär. Suspenziýanyň suwuk fazasy

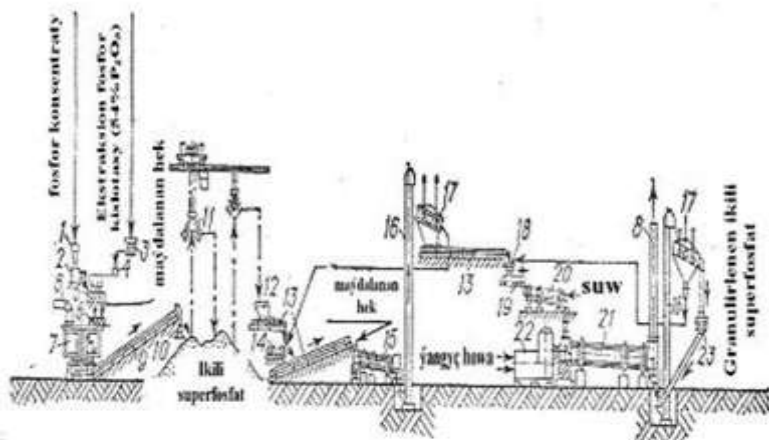
fosfor kislotasyny we reaksiýanyň ereýji önümlerini saklaýar. Bu dargama tapgyry ilki çalt geçip, ýuwaş-ýuwaşdan fosfor kislotasynyň neýtrallaşmagynyň netijesinde tamamlanýar. Önümçilik şertlerinde onuň dowanlylygy birnäçe sekuntdan (kameraly-üznüksiz usul) 3-10 min. (kameraly usul) we 1-3 sagada (üznüksiz usullar) çenli üýtgäp biler.

Fosfatyň dargamagynyň ikinji tapgyrynda reaksiýanyň önümleriniň kristallaşmagynda reaksiýa garyndynyň suwuk we gaty fazalarynyň düzümleri kem-kemden üýtgeýär. Emele gelýän kalsiý fosfatlary fosfat däneleriniň üstüni örtýär we şeýlelikde olara garşy H^+ ionlarynyň hereketini kynlaşdyrýar. Gaty fazalarynyň kristallaşma izygiderliligi ýönekeý superfosfatdaky ýalydyr. Ol başlangyç kislotanyň konsentrasiýasyna suspenziýanyň $S : G$ fazalarynyň gatnaşygyna we temperatura baglydyr. Mysal üçin, apatit 55% P_2O_5 konsentrasiýaly fosfor kislotasy bilen 75^oS-da dargadylsa, suwuk fazasyndan ilki bada $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, soňra onuň $CaHPO_4$ bilen garyndysy kristallaşar.

3.6.2. Ikili superfosfatyň kameraly usul boýunça öndürilişi

Ikili superfosfatyň kameraly usul bilen öndürilişi ýönekeý superfosfatyň kameraly önümçiliginde işleriň geçirilişiniň yzygiderliligi we ulanylýan enjamlary boýunça meňzeşdir. 27-nji suratda ikili superfosfatyň kameraly usul bilen öndürilişiniň tilsimat çyzgydy şekillendirilýär. Apatit konsentraty we konsentrirenen fosfor kislotasy üznüksiz garyja iberilýär. Emele gelen suspenziýa owradylan hekiň uly bolmadyk mukdaryny (apatit massasyndan 3%-e çenli) goşýarlar. Onuň netijesinde, kamerada tutluşýan superfosfat massasy ýumşak we öýjükli (hek daşyndan uglerodyň ikili oksidiniň bölünip aýrylmagynyň netijesinde) bolýar we

kameradan kesgijiň kömegi bilen ýenillikde çykarylýar. Massanyň garyjyda saklanýan wagtynyň dowamlylygy 3-6 min., kamerada – 1-1,5 sag.; garyjyda temperatura 70^o-80^oS, kamerada - 90^o-100^oC.



27-nji surat. Granukirnenen ikili superfosfatnyň kameraly usul boýunça önümçiliginiň tilsimat çyzgydy.

1 – fosfat çig-malyň gaby; 2 – ölçeýji terezi; 3 – güýjendiriji gap; 4 – paýlaýjy; 5 – garyjy; 6 – suspenziýanyň maýdalan hek daşy bilen şnek garyjysy; 7 – superfosfat kamerasy; 8 – absorberlerde ftor birleşmeleriniň tutulmagyna iberilýän aýrylýan zyňyndy gazlaryň gazgeçirijisi; 9 – kameraly superfosfatnyň lentaly komweýýeri; 10 – kameraly superfosfaty dargadyjysy; 11 – greýfer krany; 12 – ikili superfosfatnyň gaby; 13 – lentaly konweýýer; 14 – dezintegrator; 15 – neýtrallaşdyryjy baraban; 16 – elewator; 17 – galbir (grohot); 18 – neýtrallaşdyrylan superufosfatnyň gaby; 19 – lentaly iýmitlendiriji; 20 – granulirleýji; 21 – guradyjy baraban; 22 – peç; 23 – maýdalaýjy.

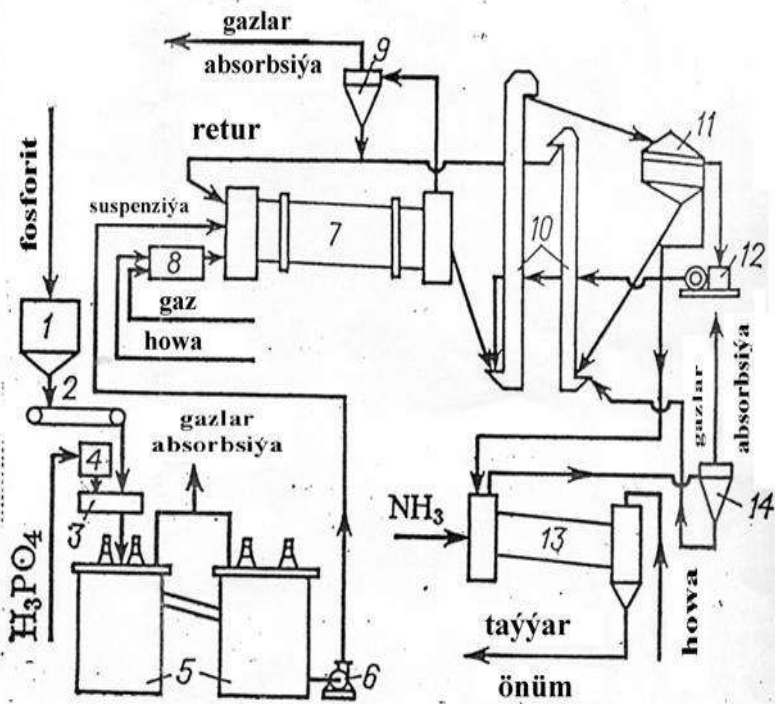
Kameraly ikili superfosfatnyň işlenmegi ýönekeý superfosfatnyň önümçiligi ýalydyr –onuň ammarda doly bişişmegi sowadylmak we garylmal bilen geçirilýär, dargama derejesi 77-80% ýetýär. Soňra ol owradylan hek daşy ýa-da

beýleki goşundylar bilen, erkin kislotalylygynyň 1-2% çenli azaldylmagy üçin neýtrallaşdyrylýar.

Kameraly usulda bugardylan ekstraksion fosfor kislotasyny ulanmak zerurdyr. Onuň ýetmezçiligi: önümiň uzak wagtlaýyn bişmegi we florly gazlaryň atmosferany hapalamagy bolup durýar.

Dünýä boýunça ikili superfosfatyň üznüksiz usullary has köp ýaýrandyr. Ikili superfosfatyň üznüksiz çyzgytlarynyň birine seredeliň. Bu tehnologiýada ýeňil dargaýan kingisep fosforiti ekstraksion fosfor kislotasy bilen dargadylýar (28-nji surat). Fosforit çig malyň gabyndan (1) ölçeýji tereziniň (2) üsti bilen garyja (3) iberilýär. Bu ýerde kislotanyň ölçeýji terezisinden (4) 28-36%-li EFK berilýär. Garyjydan suspenziýa 60-0 min. dowamynda üznüksiz reaksiýa garyndyny garmaga şert döredýän göwrümlü, reaktora (5) barýar. Şol wagtyň dowamynda 70⁰-90⁰C-da, fosforit ~50%-e çenli dargaýar. Ondan ýokary dargama derejä ýetmegine fosfatyň dänejikleriniň dikalsiýfosfatyň pes geçirijilikli perde bilen örtülmeşi päsgelçilik döredýär. Soňra suspenziýa sorujynyň (6) kömegi bilen guradyjy – granulirleýji barabana (7) geçirilýär. GGB-na peçden (8), temperaturasy 550⁰-650⁰C bolan tüsse gazlary girýär. Granulirleýjiden gaz 115⁰-130⁰S temperaturada ilki bada siklonda (9), soňra absorpsion desgada gumdan arassalanýar.

Guradyjy-granulirleýji baraban (GGB) – bu sähelçe gysardylan, aýlanan (diametri – 4-5 m, uzynlygy 12-30 m) baraban. Onda ýylylyk göterijiler we granularlar parallel akymda hereket edýär. Barabanyň içinde gaty bölejikleriniň erkin gaçmagyny üpjün edýän gurallar bar. Suspenziýa gysylan howa (0,4-0,8 MPa) bilen gaçýan bölejikleriň perdesiniň üstüne üflenýär. Bölejikleriň üstünde erginden kristallaşma bolup geçýär, netijede bölejikleriň ölçegi ulalýar. Soňra olar tüsse gazlarynyň akymynda guradylýar.



28-nji surat. Granulirlenen ikili superfosfatyň üznüksiz usuly boýunça öndürilmeginiň tilsimat çyzgydy.

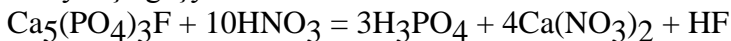
1 – fosforityň gaby; 2 – lentaly ölçeyji; 3 – garyjy; 4 – fosfor kislotasynyň ölçeyji terezisi; 5 – reaktorlar; 6 – sorujy; 7 – GGB enjamy; 8 – peç; 9 we 14 – siklonlar; 10 – elewatorlar; 11 – galbir; 12 – owradyjy; 13 – ammonizirleýji.

Gury bölejikler GGB-dan 100^o-105^oC temperaturada çykarylýar. Olar elewatoryň (10) kömegi bilen galbire (11) (öňümi deň ölçegli toparlara bölmek üçin) iberilýär. Has uly bölejikler owradyjyda (12) owradylyp ýene-de galbire (11) barýarlar, ownuk bölejikler bolsa daşky retur hökmünde GGB-a iberilýär.

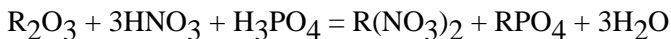
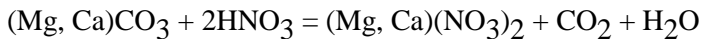
Guradylan ikili superfosfatda fosforityň dargama koeffisienti 80-85% -e çenli ýetýär. Turşylygyny peseltmek üçin ony hek bilen neýtrallaşdyrýarlar ýa-da ammonizirleýärler. Ammonizirleýji barabana (13) ammiýak dänejikleriň gatlagynyň aşagyndan berilýär. Ammonizirlemede emele gelýän ýylylygy barabana garşylyklaýyn iberilýän howa arkaly aýyrýarlar. Ammonizatoran çykarylýan önümiň temperaturasy 40⁰-45⁰C. Howa bilen äkidilýän gum siklonda (14), soňra bolsa ftordan we ammiakdan ýuwulyp absorbsion desgasynda tutulýar.

3.7. Fosfatlaryň azot kislotasy bilen dargadylmagynyň fiziki-himiki esaslary

Fosfatlaryň azot kislotasy bilen dargadylmagy aşakdaky deňleme boýunça geçýär:



Fosfatlarda saklanýan garyndylar – kalsiý we magniý karbonatlary, demriň, alýuminiň we seýrek ýer elementleriniň oksidleri – azot we fosfor kislotalar bilen nitratlaryň we fosfatlaryň emele gelmegi bilen özara täsirleşýärler.



Gaty fazasyna az ereýän fosfatlaryň, gaz fazasyna bolsa azot oksidleriniň geçmegi peýdaly komponentleriň ýitmegine getirýär.

Wodorodyň ftoridy kremniý kislotasy bilen täsirleşip erginde H_2SiF_6 emele getirýär.

Apatitlerde CaO -nyň ýa-da fosforitlerde CaO -nyň we MgO -nyň barlygyna laýyklykda alynýan, HNO_3 -nyň stehiometriki mukdary bilen tebigy fosfatlarynyň garyşdyrylmagynda dargama ýuwaş-ýuwaşdan erginde

duzlaryň toplanmagynyň we erginiň turşulylygynyň peselmeginiň netijesinde diňe 1,5-2 sagatdan soň 98-99%-e ýetýär. Prosesiň geçiş wagtyny azaltmak üçin ony azot kislotasynyň 2-5% artykmaçlygynda geçirýärler. Kä ýagdaýlarda azot kislotasynyň artykmaçlygyny 20% we ondan ýokary alýarlar. Bu ýagdaýda öndürilýän dökünleriň düzüminde azodyň mukdary ýokarydyr.

Adatça tebigy fosfatlar $45^{\circ}\text{--}50^{\circ}\text{C}$ temperaturada dargadylýar (optimal temperatura). Temperatura 45°C -dan pes saklansa dargama derejesi peselýär. 45°C -dan ýokary temperaturada erginiň şepbeşikligi peselýär, diffuziýa şertleri gowulaşýar we dargamanyň tizligi ýokarlanýar. Emma bu şertlerde enjamlaryň poslap dargamasy güýçlenýär. Zerur bolan temperatura reaksiýanyň ýylylyk effekti bilen saklanylýar; zerur bolan halatlarda azot kislotasyny ýylylyk çalyşdyryjylarda gyzdyrýarlar ýa-da sowadyrýarlar.

P_2O_5 -nyň çykym derejesine kislotanyň konsentrasýasy az täsir edýär. Adatça ergine P_2O_5 -nyň, CaO -nyň, MgO -nyň we seýrek ýer elementleriniň geçiş derejesi 99%, ftoryň 95%, demriň 70%-i geçýär.

Fosfatlaryň dargamagy üznüksiz ýol bilen 2-5 sany izygiderli, garyjylar bilen üpjünleşdirilen reaktorlarda amala aşyrylýar. Reaktorlardan gazlary wentilýator bilen soryp aýyryrýarlar we soňra skrubberlerde ftor birleşmelerden arassalap atmosfera zyňýarlar.

Dargatma gutarandan soň erginden we şlamdan (eremedik galyndy) düzülen suspenziýa emele gelýär; soňkynyň mukdary çig-malyň hiline baglydyr.

Fosfatyň düzümindäki F-ň esesy bölegi H_2SiF_6 görnüşinde ergine geçýänligi sebäpli fosfatlaryň azot kislotasy bilen gaýtadan işlenmeginde ftoryň birleşmeleriniň utilizasiýasy belli kynçylyk döredýär. Erginden ftory çykarmak

üçin oňa natriýnyň duzuny (NaNO_3 ýa-da NaCO_3) goşýarlar. Natriý ionlarynyň stehiometriýadan 300% mukdary girizilende, erginde saklanýan ftoryň 80-85%-i natriýnyň kremneftoridy görnüşinde çökdürilýär. Bu proseslerde natriý hloridini ulanmak amatly däl, ýagny hlor ionlary hromnikelli polatdan ýasalan enjamlarynyň poslap dargamagyny güýçlendirýär. Na_2SiF_6 kristalliki çökündini erginden durlap, soňra süzüp aýyrýarlar. Azot kislotasy bilen gaýtadan işlenende 1 tonna apatitden 63 kg 30% çyglylykly Na_2SiF_6 emele gelýär; gury maddada onuň 87% -i saklanýar.

3.7.1. Azot kislotaly çykymy gaýtadan işlemek usullary

Azot kislotaly çykymyň gaýtadan işlenmegini fosfatlaryň (dikalsiýfosfatyň, monokalsiýfosfatyň) we nitratlaryň (kalsiý ýa-da ammiýak selitralaryň) aýratynlykda alynmagy ýa-da çylşyrymly dökünleriniň emele gelmegi bilen amala aşyryp bolar.

Mysal üçin, azot kislotaly çykym bilen H_3PO_4 -nyň hek ýa-da hek süýdi bilen neýtrallaşdyрма ýoly bilen bir komponentli dökünleri alyp bolar. Şonda dikalsiýfosfatyň çökündisi emele gelýär, ony erginden süzýärler we guradýarlar. Galan kalsiý nitratynyň erginini bugardýarlar we kristallaşdyrýarlar. Monokalsiýfosfatyň we kalsiý nitratynyň aýratynlykda emele gelmegi hem mümkindir: kalsiý nitratyny ammoniý nitratyna we kalsiý karbonatyna ammoniý karbonatynyň kömegi bilen öwürüp bolýar.

Çykymdan birkomponentli dökünleri almaklyk uly maliýe we dolandyryş harajatlaryny talap edýär. Bu hek daşyny öndürýän hojalygy, hek daşynyň owradylmagy üçin enjamlaryň desgasyny gurnamaklygyny, azotly we fosforly duzlaryň bölünip aýyrylmagy üçin süzmekligi we erginleri

bugardyp kristallaşdyrmaklygy ýaly işleri gurnamagy talap edýär. Şonuň üçin azot kislotaly çykymyndan fosforly we azotly dökünlerini aýyrylykda almak usullary giň ulanma tapmadylar.

Azot kislotaly çykymynda çylşyrymly dökünleriniň önümçiliginde, adaty, ony neýtrallaşdyrýarlar we emele gelen suspenziýanyň komponentlerini bölmän suwsuzlandyryrlar. Süzülme prosesiniň ýoklygy tilsimat prosesini has-da ýönekeýleşdirýär.

Häzirki wagtda ulanylýan usullarda çykymy ammiýak bilen neýtrallaşdyrýarlar. Şu ýol bilen alynýan çylşyrymly dökünler iki peýdaly elementleri (azoty we fosfory) özünde saklaýarlar, olary *nitrofos* diýip atlandyryrlar. Köplenç, granulirlemeden öň neýtrallaşdyrylan suspenziý kaliý duzy (KCl , K_2SO_4) goşulýar we üçleýin (azot, fosfor, kaliý düzümlü) *nitrofoska* diýip atlandyrylýan dökün öndürilýär.

Tebigy fosfatlarda $CaO : P_2O_5$ massa gatnaşygy 1,3-1,8 çäklerde bolýar, ýagny ol dikalsiýfosfatdakydan (0,79) has uludyr. Şonuň üçin çykym ammiýak bilen neýtrallaşdyranda fosfor kislotasy bütünleýin dikalsiýfosfatyny emele getirer we erginde artykmaç kalsiý $Ca(NO_3)_2$ görnüşinde galar. Suspenziýa gurandan soň emele gelen önüm çyg çekiji kalsiý nitratyny saklaýar. Bu bolsa önümiň hiliniýaramazlaşdyrýar. Ergindäki kalsiýnyň bölegi $CaO : P_2O_5 = 0,79$ gatnaşykda bolsa ol has amatlydyr. Bu ýagdaýda ol önümiň düzümindäki fosfor dikalsiýfosfatyny emele getirer we sitrat ereýjilik görnüşinde bolar. Fosforyň birnäçe mukdaryny suwda ereýji görnüşinde almak üçin reaksiýon massadaky $CaO : P_2O_5$ gatnaşygyny has peseltmelidir. Erkin fosfor kislotasy ammiýak bilen neýtrallaşyp ammoniý fosfatyna öwürüler – bu bolsa suwda doly ereýän dökündir.

Gaýtadan işlenilýän sistemada $CaO : P_2O_5$ gatnaşygyny kiçeltmek üçin şeýle usullar ulanylýar:

- kalsiý nitratynyň doňdyrylmagy (kristallaşdyrylmagy);
- fosfor kislotasynyň (ekstraksion, termiki) goşmaça mukdarynyň girizilmegi;
- artykmaç kalsini kükürt kislotasy ýa-da ammoniý, natriý we kaliý sulfatlary bilen çökündä geçirilmegi;
- artykmaç kalsini CaCO_3 görnüşde uglerodyň ikili oksidy we ammiýak bilen çökündä geçirilmegi.

Azot kislotasynyň çykymyndan kalsiýny aýyrmak usullaryna we $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ gatnaşygyna baglylykda dürli düzümlü dökünler öndürilýär. Nitrofoskaldaky peýdaly komponentler adaty dikalsiýfosfat, ammoniý fosfatlary we nitratlary, kaliý duzlaryndan durýar.

Kalsiý nitratynyň doňdyrylyp aýrylmagy çykymyň “-10°C-a” çenli sowatmak ýoly bilen amala aşyrylýar. Şeýlelikde kalsiý tetragidraty kristallaşýar we ony aýyryp guradandan soňra dökün hökmünde ýa-da ammiýak selitrasyna öwürmek üçin ulanmak bolýar. Kalsiniň çykarylyş derejesi azot kislotasynyň başlangyç konsentrasiýasy we çykymyň ahyrky temperaturasy bilen kesgitlenýär.

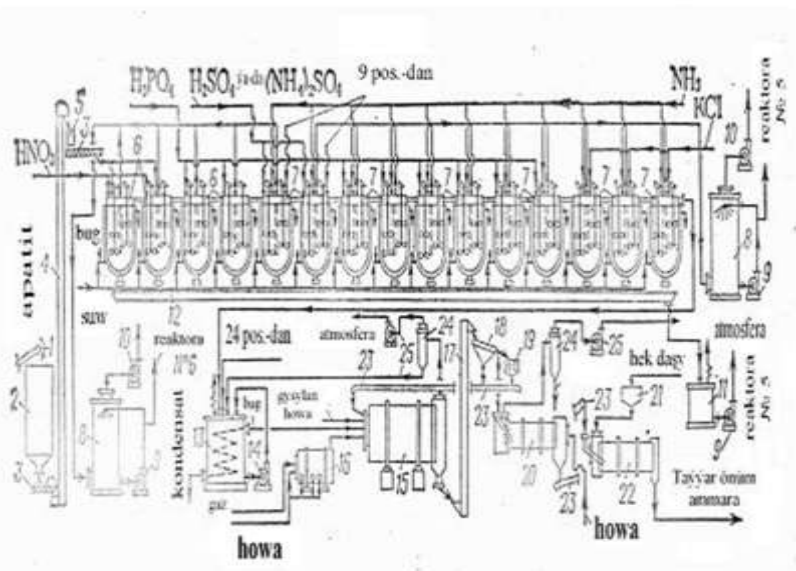
Çykym kükürt kislotasy bilen işlenende ýa-da fosfatlary azot we kükürt kislotalarynyň garyndysy bilen dargadylanda dürli $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ gatnaşykly erginlerini emele getirip bolar. Şeýle ýagdaýda kalsiýnyň bir bölegi sulfat görnüşinde baglanyp, dökünleriň düzüminde ballast bolýar. Azot kislotasynyň 42-55%-li, kükürt kislotasynyň bolsa 93%-li konsentrasiýaly erginleri ulanylýar.

Dargadyлма önümleri gaz görnüşli ammiýak bilen işlenilýär. Netijede, emele gelen suspenziýanyň suwuk fazasynda ammiýak selitrası, gaty fazasynda bolsa dikalsiýfosfat we gips saklanýar.

Karbonatly usul boýunça azot kislotaly çykymy ilki gaz görnüşli ammiýak bilen (ammonizasiýa), soňra ammiýak we

uglerodyň dioksidi bilen (ammonizasiýa we karbonizasiýa) we soňynda diňe uglerodyň dioksidi bilen işlenilýär. Beýlekilere seredende has arzan bolan bu usulynyň ýetmezçiligi – taýar önümde $[N : P_2O_5 = 1 : (0,7-0,8)]$ fosfat komponentleriniň bölegi kiçi hem-de suwda eremeýän (sitraterýji) esasan hem dikalsiýfosfat birleşmeleri görnüşindedir.

Sulfat ýa-da karbonat kalsiý ballastyny saklaýan nitrofoskalarda peýdaly maddalarynyň konsentrasiýasy ($N + P_2O_5 + K_2O$) 33-36%, kalsiýnyň bir bölegini doňdyryp ýa-da prosese fosfor kislotasyny girizip alynýan nitroammofoskalarda bolsa 45-50%-e çenli ýetýär.



29-njy surat. Nitrofoskalaryň önümçiliginiň çyzgydy.

1, 23 – lentaly konweýýer; 2 – bunker; 3 – şnek; 4 – elewator; 5 – ölçeýji çäklendiriji; 6 – dargatma reaktorlar; 7 – ammonizirleme reaktorlar; 8 – skruber; 9 – merkezden gaçyrys sorujylar; 10, 25 – üfleýjiler; 11 – toplaýjy; 12 – ternaw (желоб); 13 – suspenziýanyň toplaýjysy; 14 – suspenziýanyň sorujysy; 15 – GGB; 16 – peç; 17 – elewator; 18 – galbir (ротор); 19 – maýdalaýjy; 20 – sowadyjy baraban; 21 – unlaýjy goşandyň toplaýjysy; 22 – kondensirleme barabany; 24 – siklonlar.

Nitrofoska önümçiligiň mysaly çyzgydy 29-njy suratda görkezilýär. Fosfat çig maly 50⁰-80⁰S-da birinji 4 sany reaktorlarda (1) dargadylýar. Birinji reaktora fosfat we 47-53%-li azot kislotasy berilýär. Üçünji we dördünji reaktorlara çäklendirip, 92-93%-li kükürt ýa-da fosfor kislotalarynyň umumy mukdarynyň 60%-e golaýy iberilýär. Fosfatyň dargamagy 1 sagadyň dowamynda çalt garylmakda bolup geçýär. Suspenziýa dördünji reaktordan öz akymy boýunça ammonizirleýji reaktorlara (2) guýulýar.

Ammonizirleýji – V görnüşli reaktor, içinde apparaty iki turba bölýän bölüjiden ybaratdyr. Her turbanyň diametri 800-900 mm, beýikligi 2,5m golaý. Olaryň içinde ~200 öw/min aýlanýan, suspenziýany çalt garyan garyjy ýerleşdirilýär. Reaktoryň daşyna temperaturany kadalamak üçin suwly örtük gurnalýar. Gaz görnüşli ammiýak reaktoryň aşakky bölüminden iki sany turba boýunça berilýär. Fosfatlary dargatmak üçin ulanylýan reaktorlar meňzeş konstruksiýaly bolup, diňe garyjylary bir ganatly we pes kuwatly elektrodwigateller bilen tapawutlanýar; reaktorlaryň daşky örtüginе bug berilýär. Reaktorlar poslamaýan hromnikelli ýa-da hromnikelmolibdenli polatdan ýasalýar.

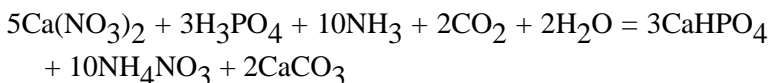
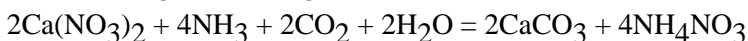
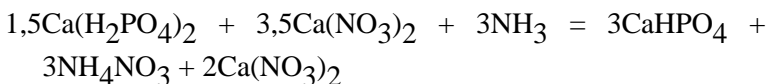
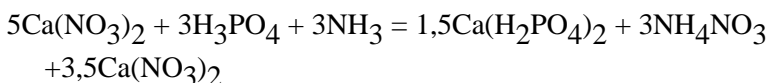
Suspenziýanyň ammonizirlenmegi üçin 10-15 sany (massanyň saklanýan wagty 2-2,5 sec.) izygider işleýän reaktorlar gurnalýar. Olara kükürt ýa-da fosfor kislotalarynyň we ammiýagyň galan mukdarlary (40%) berilýär.

Berilýän reagentleriň ammonizatorlara paýlanşy pH-ň ululyklary boýunça talap edilýän kada laýyk geçirilýär. Temperatura 60⁰-105⁰C çäklerinde saklanýar. Ammonizatorlarda reaksiýalaryň ýylylyk effektiniň hasabyna suspenziýadan 15-20% suw bugarýar. 1-nji reaktorlardan we ammonizirleýji reaktorlarynyň birinjisinden çykýan gazlary atmosfera zyňylmagyndan öňinçä ony suw bilen ftordan, azotyň oksidlerinden we azot kislotasynyň bugundan ýuwyýarlar. Soňky üç sany ammonizirleýji reaktorlara üçünji

peýdaly komponent – kaliý – adatça KCl görnüşinde girizilýär. Ondan soň garyndy granulirlenmäge we guradylmaga iberilýär.

Karbonat usuly

Proses azot kislotaly çykymyň ammiýak bilen neýtrallaşdyrylmagynda geçirilýär. Onda kalsiýiniň 60%-i dikalsiýfosfata öwrülýär. Soňra emele gelen massa galan kalsiýny eremeýän karbonata öwürmek üçin ammiýak we uglerodyň ikili oksidi bilen işlenilýär:



Apatit konsentratynyň dargadylmagy diňe azot kislotasy bilen geçirilýär. Tehnologik çyzgydyň 4-nji reaktoryna, $2\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ reaksiýa boýunça, P_2O_5 -nyň retrogradasiýasynyň önüni almak üçin durnuklandyryjy goşundy berilýär. Bu reaksiýa $\text{pH} = 8,5 \div 9$ çenli neýtrallaşdyrylanda tamamlanýar. Durnuklandyryjysyz P_2O_5 -nyň özleşdirilýän bölegi $\text{pH} = 4 \div 5$ çäklerde çalt aşaga gaçýar we $\text{pH} = 8$ bolanda 90-dan 32-35%-e çenli peselýär. Durnuklandyryjy goşundy hökmünde magniý birleşmelerini (100 kg P_2O_5 üçin 9 kg Mg hasabyndan), ýagny dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, kaustiki magnezit MgO , kainit $\text{KCl} \cdot$

$\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ýa-da magniý sulfaty ulanylýar. Emele gelen ergini neýtrallaşdyrýarlar we karbonlaşdyrýarlar. Birinji neýtrallaşdyryja diňe ammiýak, ahyrkysyna bolsa uglerodyň dioksidi, galanlaryna gaz görnüşli reagentleriniň ikisi berilýär.

Neýtrallaşdyryjy – reaktorlarynyň kadaly işlemeginiň esasy şerti ammiýagyň we uglerodyň dioksidiniň deňölçegli, talaba laýyk gatnaşykda berilmegidir. Ammonizasiýanyň birinji tapgyrynda $\text{pH}=2-2,7$ ululykda gaty fazasa kalsiýniň, demriň, alýumininiň fosfatlary bölünip çykyp başlaýar. Bu suspenziýanyň biraz goýalmagyna getirýär. Onuň süýşegenligini reagentleriň deňölçegli berilmegi we intensiw garylmagy bilen üpjün edilýär. Ahyrky reaktorda CaCO_3 -ň kristallaşmagy gutarýar, pH -yň ululygy 7,5-8-e ýetýär, suspenziýada diňe dikalsiýfosfat bolýar. Ammonizasiýa prosesinde ýylylygyň bölünip çykýandygy bilen geçýändigini üçin neýtrallaşdyryjylarda temperaturany $60^\circ\text{--}80^\circ\text{S}$ çäklerinde saklaýarlar.

Sulfat usullary

Sulfat usullarynda, karbonatlydan tapawutlylykda, sulfat ionynyň kömegi bilen kalsiýniň has köp bölegini baglap bolýar. Şonuň üçin kalsiýniň galan mukdary dikalsiýfosfatynyň emele gelmegine ýetmeýär we P_2O_5 -nyň bölegi suwda ereýji ammoniý fosfaty görnüşde bolýar.

Şeýle ýagdaýda fosfaty birinji reaktorlaryň ikisinde azot kislotasy bilen dargadýarlar. Üçünji we dördünji reaktorlara kükürt kislotasynyň umumy mukdaryndan 60%-i berilýär, galanyny bolsa ammonizirleýji reaktorlarynyň birinji ikisine paýlaýarlar. Suspenziýanyň durky örän wajypdyr. Bugarmanyň we kalsiý sulfatynyň çökmeginiň netijesinde suwuk fazadan suwuň birnäçe mukdary aýrylýar we şeýlelikde az hereketli massa emele gelýär. Şeýle ýagdaý prosesi kynlaşdyranlygy

üçin başdaky kislotalara ýa-da ammonizasiýa tapgyrynda suw goşmak gerekdir.

Soňky üç reaktora kaliý hloridi girizilýär. Reaktorlardan çykýan suspenziýa gaýmak görnüşli bolup, diňe 15-20% baglanyşmadyk suwy saklaýar. Şeýle suspenziýany retur bilen garyp GGB-da granulirleýärler we guradýarlar.

Azot-kükürt kislotaly usul dürli $N : P_2O_5$ gatnaşykly önümleriniň alynmagyna mümkinçilik döredýär.

Kalsini çökdürmek üçin kükürt kislotasyna derek ammoniýnyň sulfaty ýa-da gidrosulfaty ulanylýar. Prosesiň amatly geçirilmeginiň kadalarynyň biri hem azot kislotasynyň harajatynyň 15-40%-e çenli azaldylmagydyr. Şeýle şertlerde önümde $N : P_2O_5$ 1 : 0,8 den 1 : 1,1-e çenli gowy gatnaşygy düzülýär.

Fosfor kislotaly usul

Bu usul boýunça fosfatlary azot kislotasyny bilen dargadylmagyndan soňra alnan ergine fosfor kislotasyny beryärler ýa-da fosfatly kislotalaryň garyndysy bilen dargadýarlar. Soňky ýagdaýda proses tizleşýär – onuň dowamlylygy 1 sagada çenli gysgalýar (35° - 45° S). Girizilýän fosfor kislotasynyň mukdaryny üýtgetmek bilen reaksiýa massada $CaO : P_2O_5$ dürli gatnaşygyny gazanmak bolýar. Soňra erginiň ammiýak bilen neýtrallaşdyrylmagynda dikalsiýfosfaty, ammoniý fosfaty we nitraty emele gelýär.

3.8. Garylan dökünler

Kompleks dökünleri diňe başlangyç materiallaryň himiki taýdan gaýtadan işlenilmegi ýoly bilen däl-de, taýýar dökünleriniň garylmagynda hem alynýar. Şeýle dökünlere

garylan diýilýär, olary taýýarlama prosesine bolsa – *tuk garylmasy* diýip atlandyryýarlar.

Garylan dökünler öz agrohimiki hillerine görä, çylşyrymlylardan tapawutlanmaýarlar. Olaryň amatlylygy bolsa oba hojalygynyň talaplaryny kanagatlandyran, peýdaly elementleriniň dürli gatnaşykly dökünleriniň örän giň assortimentiniň öndürmeginiň mümkinçiligidir. Ýnha Günbatar Ýewropanyň ýurtlarynda garylan dökünleriniň assortimenti 100-e golaý, ABŞ-da bolsa 2500 görnüşlerini öz içine alýar, emma has ýaýranlary – onlarça görnüşleredir. Tuk garyndylaryny peýdaly komponentleriniň dürli gatnaşyklarynda taýýarlaýarlar, üstesine-de her peýdaly component garyndynyň düzümine dürli birleşmeler (mysal üçin, azot-ammoniy nitraty, karbamid, ammoniy fosfatlary we ş.m. fosfor-superfosfatlaryň, ammofosyň we beýlekileriň) görnüşinde girip biler. Garylýan dökünleriniň görnüşine baglylykda tuk daryndysynda peýdaly komponentleriniň umumy mukdary giň çäklerde 25-den – 30%-e çenli (ýönekeý superfosfatyň, ammoniy sulfatynyň ýa-da ammiyakly selitranyň ulanylmagynda 40%-e çenli we has köp ikili superfosfatyň, ammofosyň, karbamidyň we ş.m. esasyndaky garyndylarda) üýtgäp biler.

Esasy peýdaly elementlerden (N + P + K) başga, garylan dökünler mikroelementleri, insektofungisidleri, gerbesidleri, stimulyrleyji ösüş maddalaryny we beýlekileri öz düzüminde saklap bilýärler. Artykmaç kislotalylygynyň neýtrallaşdyrylmagy we tukgaryndylarynyň fiziki häsiýetlerini gowulandyrylmagy üçin köplenç olaryň düzümine suňk ýa-da fosforit unlary, hek, hek daşy, dolomit we beýlekiler ýaly goşundylar girizilýär.

Garylan dökünleri poroşok we granulirlenen görnüşlerde çykarýarlar. Gaty dökünleriň garylmagynda başlangyç komponentler gury we dagynyk bolmalydyr; ondan başga olaryň däneleriniň ululygy, dykzylygy az tapawutlanmalydyr. Dürli ölçegli we dykzylykly dänejiklerden

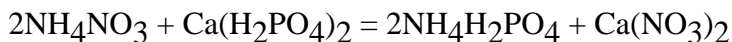
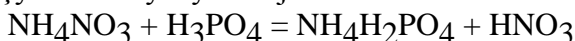
düzülen garyndylar *segregasiýa* sezewar bolýarlar, ýagny olar gatlaklara bölünýärler, köp saklananda birmeňzeşligini ýitirýärler. Segregasiýanyň önüni almak örän kyn. Şonuň üçin garyndylary poroşok ýa-da granulirlenen önümlerden taýýarlaman, eýsem komponentleriň garylma prosesinde ýa-da ondan soň granulirlmelidir.

Taýýar dökünleriň garylmagy adatça olaryň zerurlygy bar etraplarynyň ýakynynda, tuk garyjy desgalarda geçirýärler.

Garylan kompleks dökünleriniň emele getirilmeginde işlenilmedik himiki prosesleriniň geçmegi netijesinde dökünleriň fiziki häsiýetleriniň erbetleşmegi we peýdaly maddalaryň ýitmegi mümkindir. Bu hadysalara dökükleriň *antagonizmi* (biri-birine ters gelmegi) diýilýär.

Dökünleriň *sinergizmi* diýip olaryň garyndylarynyň agrohimiği täsiriniň, dökünleriň aýratynlykdaky täsirleriniň jemi bilen deňeşdirilende, ýokary netijeliliklerine aýdylýar; şertleýin, dökünleriň sinergizmi diýip olaryň goşmaça zyýanly prosesleriň geçmezligine, gowy agrohimiği we fiziki häsiýetli garyndylaryny emele getirmek ukybyna aýdylýar.

Mysal üçin, superfosfat ammiýakly selitra bilen garylada geçýän reaksiýanyň netijesinde:



azodyň bir bölegi (HNO_3 -nyň bugy ýa-da azot oksidleri görnüşinde) ýitýär we garyndynyň fiziki häsiýeti (gigroskopiki birleşme bolan kalsiý nitratynyň emele gelmeginde) başlangyç komponentlere seredende erbetleşýär.

Goşmaça edebiýat çeşmeleri

Позин М.Е. Технология минеральных солей, 4-е изд., Л – Химия, 1983 г., с. 335.

Ван-Везер. Фосфор и его соединения, перевод с английского, М, 1962 г., с. 688.

Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения. Справочник, М – Химия, 1982 г., с.400.

Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям, М – Химия, 1977 г., с. 376.

Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. М – Химия, 1983 г., с. 304.

Barlag soraglary

1. Fosfar kislotasynyň alnyşjusullary.
2. Nahili maksat bilen fosfat çig mallryny kükürt, fosfor we azot kislotalar bilen gaýtadan işleýärler? Ýönekeý we ikili superfosfat diýip nämä aýdylýär?
3. Termiki fosfor kislotasynyň tilsimat çyzgydynyň esasy tapgyrlary we önümçilik görkezijileri.
4. Ýönekeý we kikli superfosfatyň tilsimat çyzgytlaryň esasy tapgyrlary.
5. Konsentrirlenen we kompleks dökünleriň esasy artykmaçlygy.

IV bap. Kalsinirlenen sodanyň önümçiligi

Kömürturşy soda gadymy zamanda hem belli bolupdyr. Ol hakyndaky ýatlamalar gadymy Müsüriň ýazgylarynda hem duş gelýär. Gadymy döwürde sodany deňizde we şorluk ýerlerde ösýän ösümlikleriň külünden we tebigy sodaly kölleriň şor duzly suwlaryndan (rapadan) öndüripdirler. Sodany aýna önümçiliginde we ýuwujy serişdeleri hökmünde ulanypdyrlar.

XVIII asyryň ahyrynda bu serişdeler soda bolan zerurlygy üpjün edip bilmändirler. 1775 - nji ýylda Fransiýanyň ylymlar Akademiýasy mineral çig maldan öndürilýän sodanyň in gowy önümçiligini oýlap tapmaklyk bäsleşigini yglan edipdir. Ýeňiji fransuz farmasewti Leblan boldy. Onuň teklipe eden usulynda natriý sulfatyna owradylan heki ýa-da hek daşyny garyp, ýokary temperaturada ýakylmagy bilen sodany alyp bolýardy. Bu usulyň esasy reaksiýasy:



Reaksiýanyň netijesinde, emele gelen erginden sodany suw bilen aşgarlap, soňra bugardyp Na_2CO_3 gaty görnüşde alynýar. Şlamda CaS galýar, ol önümçiligiň gerek bolmadyk galyndysy diýlip hasaplanýar.

Tebigatda natriý köplenç NaCl görnüşinde duş gelýänligi üçin sodanyň önümçiligine zerur bolan Na_2SO_4 hlörly natriniň kükürt kislotasy bilen özara işlenmeginde alynmalydy.

Leblanyň usulynyň himiki senagatynyň ösüşinde we çig mal serişdeleriniň işlenişinde uly ähmiýeti bardyr. Soda kärhanalarynyň töwereginde başga önümleri öndürýän kärhanalar gurlup başlandy. Natriý sulfatynyň alnyş usulynyň işlenip düzülmegi bilen kükürt kislotasynyň, onuň yzyndan bolsa azot kislotasynyň önümçiliginiň ösmegine getirdi, ýagny kükürt kislotasy diňe nitroz usuly, ýagny azot kislotasynyň kömegi bilen alynýardy. Soda önümçiliginiň galyndysy bolan

HCl-y hlora we hlorly önümlerine, ýagny agardyjy heke we bertolet duzuna öwürýärdiler. CaS galyndysyndan elementar kükürt alynýardy. Sodanyň özi bolsa dürli natrili duzlaryny, meselem NaHSO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , we başgalary öndürmek üçin çig mal hökmünde ulanylýardy.

Soda kärhanalary döreýän himiýa senagatynyň merkezleri bolup başlady. Uly bolmadyk derejede soda kärhanalary kükürtli kolçedany, heki, hek daşyny, nahar duzuny, natriý sulfatyny, azot kislotasyny almak üçin ulanylýan çili selitrasy ýaly çig mal gorlarynyň ösmegine hemaýat etdiler.

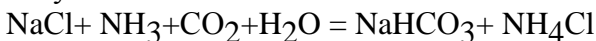
1865 –nji ýylda Belgiýa inženeri Solwe tarapyndan sodanyň ammiakly usuly işlenip düzüldi we senagat şertlerinde ýerine ýetirildi. Alynýan önüm ýokary hilli, prosesiniň yzygiderliligi, zähmetiň gowy şertleri we iş güýjiniň az sarp edilmegi, ýylylygyň, şol sebäpli hem ýangyjyň harajatynyň peselmegi, nahar duzuna görä has arzan bolan NaCl erginlerini ulanmak mümkinçilikleri ýaly bu usulyň gowy taraplary bardyr. Umuman „ammiakly soda“ arzan we gowy hillidir.

Şol bir wagtda ammiakly usulyň ösüşi bilen sodanyň önümçiliginde Leblanyň usuly hem kämilleşdirilýärdi. Hlorly wodorodyň daşky tebigata bolan zyýanly täsirinden we desgalary hem-de gurluşyklary poslap dargamagyndan goramap saklamak üçin zerur bolan hloryň we hlorly önümleriniň alnyş usullary oýlanyp tapyldy. Şol ýyllarda Leblanyň usuly boýunça işleýän soda kärhanalary ýeke-täk hlorly önümleri üpjün edijileridi. Şonuň üçin bu önümleriň gymmatynyň ýokarlanmagy sodanyň nyrhynyň aşak gaçmagyna getirýärdi we ammiak usuly boýunça alnan soda bilen bäsleşip bilýärdi. Haçanda, 1890-njy ýyldan başlap hlor elektrohimiýa usuly bilen öndürilip başlananda, Leblanyň usulyň kem-kemden ýitmegine getirdi. Ammiakly usul şu wagta çenli öňde baryjdyr.

4.1. Soda önümçiliginiň ammiakly usulynyň mysaly çyzgydy

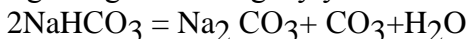
Çig mal serişdeleri we kömekçi materiallar

Soda kärhanalarynda ammoniý bikarbonaty NH_3 we CO_2 -den göni NaCl -yň suwly ergininde alynýar we himiki nukdaý nazaynrndan bu prosesi şeýle umumy reaksiýada görkezip bolýar:



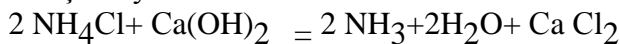
Ammiaksyz suwda uglerodyň ikili oksidiniň gowy eremeyändigini üçin ilki bada NaCl -ň erginine ammiagy siňdirip, soňra emele gelen ammonizirlenen düzly ergine uglerodyň ikili oksidi siňdirilýär, ýagny proses iki tapgyrda geçirilýär. Birinji tapgyrda ammiagyň siňdirilmegi – absorbsiýa bölümünde, ikinjisi bolsa - CO_2 -nyň siňdirilmegi – karbonizasiýa bölümünde bolup geçýär.

Karbonlaşdyrmak prosesinde emele gelen NaHCO_3 -nyň çökündisi süzülýär we soňra kalsinasiýa bölümünde sodanyň emele gelmegi bilen dargadylýar:



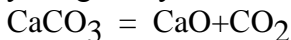
Reaksiýanyň netijesinde emele gelen uglerodyň ikili oksidi karbonizasiýa bölümünde ulanylýar.

Adatça, soda kärhanalarynda hlorly ammoniýden ammiagy täzeden işläp önümçilige yzyna iberýärler. Şol maksat bilen düzüminde NH_4Cl bolan ergin (маточник) hek süýdi bilen işlenilýär:

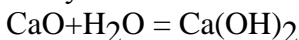


Emele gelyän ammiagy erginden işläp çykarýarlar we absorbsiýa bölümüne iberýärler. Hlorly kalsiýniň ergini önümçiligiň galyndysydyr. Ammiagyň işläp çykarma işi distillýasiýa bölümünde geçirilýär.

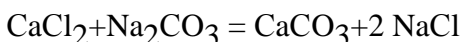
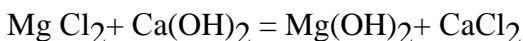
Hek süýdüni almak üçin hek (CaO) zerurdyr. Ony soda kärhanalarynda heki ýa-da hek daşyny hek ýakyjy peçlerde, 1100-1200⁰S temperaturada ýakylmagy bilen öndürýärler. Şeýlelikde emele gelyän uglerodyň ikili oksidi



karbonizasiýa prosesinde ulanylýar, hek (CaO) bolsa, suwuň artykmaçlygynda, hek süýdüni almak bilen söndürilýär.

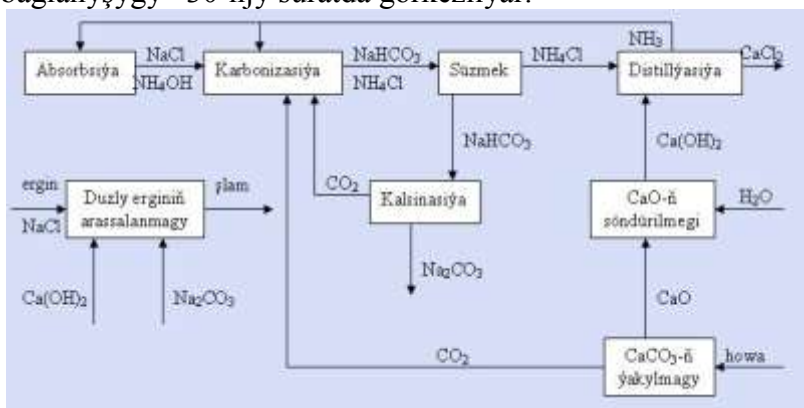


Ähli soda kärhanalarynda çig duzly erginini garyndylardan, kalsiý we magniý duzlaryndan Na_2CO_3 we Ca(OH)_2 -nyň kömegi bilen arassalaýarlar. Arassalama işinde az ereýän duzlary Mg(OH)_2 -y, CaCO_3 -y emele getirýän reaksiýalar bolup geçýär.



Mg(OH)_2 -nyň we CaCO_3 -nyň çökündilerini bölüp aýyrýarlar, arassalanan duzly ergini (rassoly) bolsa önümçilige iberýärler.

Soda kärhanasynyň esasy tapgyrlarynyň özara baglanyşygy 30-njy suratda görkezilýär.



30-njy surat. Kalsinirlenen soda önümçiliginiň ammiakly usulynyň mysaly çyzgydy

Önümçilligiň tapgyrlaryny amala aşyrmak üçin aşakdaky enjamlar ulanylýar:

Birinji absorber	AB-1	АБ-1
Ikinji absorber	AB-2	АБ-2
Distiller	DS	ДС
Boş erginiň distilleri	BED	ДСЖ
Bugardyjy	B	ИС
Karbonlaşdyryjy sütün	KL	КЛ
Başlangyç karbonlaşdyryjy sütün	BKL	КЛПК
Distillýasiýanyň kondensatory	DK	КДС
Hek peçleriniň gazlaryny ýuwujysy	HPGÝU	ПГИП
Birinji karbonlaşdyryjy sütüniň gazlaryny ýuwujysy	KLGYU – 1	ПГКЛ - 1
Ikinji karbonlaşdyryjy sütüniň gazlaryny ýuwujysy	KLGYU – 2	ПГКЛ- 2
Soda peçleriniň gazlaryny ýuwujysy	SPGYU	ПГСП
Absorbsiýanyň gazlaryny ýuwujysy	AGÝU	ПГАБ
Süzüjileriniň howasyny ýuwujysy	SHÝU	ПВФЛ
Soda peji	SP	СП
Garyjy	G	СМ
Distillýasyýanyň ýylylyk çalyşdyryjysy	DÝÇ	TDC
Distillýasiýanyň gazyny sowadyjysy	DGÇ	ХГДС
Soda peçleriniň gazlaryny sowadyjysy	SPGS	ХГСП
Hek peji	HP	ИП
Süzüji	S	ФЛ

4.2. Kalsinirlenen sodanyň önümçiliginde ulanylýan çig mal.

Na_2CO_3 öndürmek üçin çig mal hökmünde düzüminde Na^+ we CO_3^{-2} bolan tebigy maddalar ulanylyp bilner. Ondan başgada, sodany öndürmek üçin ammiak, ýangyç, suw we bug ýaly kömekçi materiallar hem ulanylýar.

Nahar duzy. Nahar duzy tebigatda gaty (daş duz gatlaklary, duzly kölleriniň arassa duzlary) we erginleri (deňiz suwy, duzly köller) görnüşlerde giňden ýaýrandyr.

Daşary ýurtlarda bar bolan we häzirki wagtda ulanylýan nahar duzunyň Artemowo-Slawýanskoýe, Werhekamskoýe we Ýar-Başkadagskoýe (Başkirstan) ýataklarydyr. Tut-Bulakskoýe (Täjigistan), Inderskoýe (Kazagystan), Şedokskoýe (Kawkaz) we Negramskoýe (Azerbeýjan) ýataklary peýdalanylmaga taýýarlanylýar.

Soda önümçiliginiň ammiakly usulynda, gaty duzy däl-de, duz erginini ulanýarlar. Ýagny bu usulyň gowy tarapy bolan duzy suw bilen ýerasty aşgarlamak ýoly (duzy, şahta usuly boýunça gaty görnüşinde öndürmeklikden) has arzan düşýär. Gaty duzdan erginiň taýýarlanmagy haçanda nahar duzy önümçilikde galyndy bolanda mümkindir (meselem, silwinitden KCl alynýan önümçiliginde). Islendik usul bilen alynan duzly erginler, mümkin boldugyça NaCl -yň ýokary konsentrasiýasyny özünde saklamalydyr. NaCl -yň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy, onuň ulanyş derejesine gowy täsir edýär, ýagny ol öz gezeginde rassolyň (duzly erginiň) udel harajatyny azaldýar we 1 tonna soda almak üçin zerur bolan ammiagyň, hekiň, buguň, suwuň, elektroenergiýanyň harajatyny peseldýär. Ýerasty aýyryp çykarmak bilen alnan duz ergini $10-15^{\circ}\text{C}$ temperaturalydyr. Bu temperaturada doýgun ergininiň düzüminde 317g/l golaý NaCl saklanýar. Emma doýgun erginini taýýarlamak üçin uzak wag

talap edilýär, ýagny doýgunlyk ýagdaýyna golaýlanda NaCl-yň eremek tizligi çalt peselýär. Adatça, alnan duzly ergin düzüminde 306-310 g/l NaCl-y saklaýar. Duzly erginleriň hakyky we emeli görnüşlerini tapawutlandyrylýar. Hakyky duzly erginler duzly daş gatlaklarynyň ýerasty suwlar arkaly eredilmegi bilen alynýar, bu ýerde duzly erginleriniň ýerasty toplumlary ýa-da ýeriň üstüne çykýan duzly çeşmeleri emele gelýär.

Emeli taýýarlanan duzly erginler duzlaryň suw bilen ýerasty aýryp çykarmak ýoly arkaly alynýar. Emeli duzly erginleriniň düzümi NaCl-yň pes mukdary bilen häsiýetlendirilýär, şonuň üçin olarda goşmaça gaty nahar duzunyň eredilmegi bilen doýgunlaşdyrýarlar.

Zawodlarda duzly erginler 4500 m^3 göwrümlü polat rezerwuarlarda saklanýar. Bu rezerwuarlary poslap dargamakdan goramak üçin iç ýüzünden armatura goşulan beton bilen örtülýär.

Önümçilikde 1 tonna kalsinirlenen sodany almak üçin 1,5 tonna nahar duzy harçlanýar. Şol sebäpli soda zawodlary duz ýataklarynyň golaýynda gurulýar.

Nefelin. Häzirki zamanda $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \ddagger\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ düzümlü nefelini saklaýan magdanlarynyň soda önümçiligi üçin uly ähmiýeti bardyr. Nefeliniň kompleksleýin işlenmeginde, glinozýomy we sementi öndürmekde, düzüminde Na_2CO_3 we K_2CO_3 bolan ergin galýar. Bu ergini sodany we potaşy öndürmek üçin ulanýarlar.

Nefelin konsentraty hemişelik düzümi bilen tapawutlanýar we ownatmak ýaly başlangyç işlenilmegini talap edýär.

Nefelin magdanlarynyň ýataklary Rossiýada, Ukraýnada, Merkezi Aziýada, Gazagystanda, Ermenistanda bardyr.

Tebigy soda. Günbatar Sibirda we Kulundin sährasynda ýerleşýän soda kölleri we sodanyň çökündileri ýaly soda çeşmelerini ýatlamak zerurdyr. Düzümünde 8-12% Na_2CO_3 , ~ 1,0% Na_2SO_4 , 0,5% NaCl , 65%-çenli eremeýän maddalar we 20-30% çyglylygy bolan gatlaklaýyn çökündiler esasy hem sodanyň önümçiliginde ulanylýar.

Kömürturşyly çig-mal. Uglerodyň ikili okisidini we heki almak üçin soda zawodlarynda kömürturşyly çig-mal diýilýän hek daşyny we heki ulanýarlar. Bularyň has amatly görnüşi hek daşydyr. Hek öýjükli jyns bolany üçin, çyglylygy gowy çekijiligi sebäpli, peçlerde ýakylanda (çyglylygyny aýyrmak üçin) ýangyjyň harajatynyň goşmaça ýokarlanmagyna getirmek bilen peçdäki CO_2 gazynyň konsentrasiýasynyň kemelmegine getirýär.

Hek daşynyň we hekiň gazylyp alynmagy, düzgün bolşy ýaly, açyk usul bilen amala aşyrylýar .

Gatlaklarynyň ugry boýunça birnäçe gatlaklar kesilýär. Bu gatlaklaryň içinden kiçijik silindr şekilli deşikler – şpurlar burawlanýar we içine partlaýjy maddalar salynýar. Partlanan ownyk jynslar ekskowatorlar bilen wagonlara ýüklenip, owradyjy-sortlaýjy desga iberilýär.

Kömekçi materiallar

Ammiak sodanyň önümçiliginde ýapyk siklde saklanýar: ol distillýasiýa bölümünde regenerirlenenden soňra önümçilik sikline gaýtaryp iberilýär. Şu taýda öwezi dolunmaýan ýitgiler sintetiki ammiak kärhanalarynda ýa-da koks –himiki desgalaryndan gelyän ammiakly suwuň girizilmegi bilen doldurylýar. Koks-himiki kärhanalarynda alynýan ammiak suwy amatlydyr, ýagny onuň düzüminde ammoniý sulfaty bar bolany üçin, ol polat desgalaryny we turba geçirijilerini poslap dargamaklykdan saklaýar. Ondan

başga-da, ammiakly suwdaky ammiagyň bir bölegi, uglerodyň ikili oksidi bilen baglanyşykly bolany üçin, onuň uçujygyny peseldýär. Şol sebäpli hem bu garyndy daşalanda, köp wagtlaýyn saklananda emele gelýän ýitgileri azalýar.

Ýangyç. Kalsinirlenen sodanyň önümçiliginde ýangyç hek peçlerinde we natriý biokarbonatyny kalsinirleýän soda peçlerinde ulanylýar.

Kömürturşyly çig maly ýakmak üçin şahtaly hek peçlerinde uçujy garyndylary az bolan ýangyç zerurdyr. Bu şertler üçin has gowy diýlip koks hasaplanýar.

Ýangyjyň hili kesgitlenende onuň küllüliginiň ähmiýeti uludyr. SiO_2 -i we birýarym oksidleri saklaýan kül peçde şlaklaryň emele gelmegine getirýär. 10%-den ýokary küllülikli ýangyjy soda önümçiliginde kömürturşyly çig mallaryň ýakylmagy üçin ulanylmaga hödürläp bolmaz. Kömürturşyly çig mallary ýakmak üçin tebigy gaz hem ulanylýar. Ol arzan, ykdysady taýdan amatly ýangyjyň biridir.

Suw. Soda kärhanalarynda suw esasan hem suwuklyklary we gazlary sowatmak üçin ulanylýar. Diňe tilsimat zerurlyklaryna, meselem, erginleri, hek süýdünü taýarlamak üçin az mukdarda ulanylýar. Soda kärhanalarynyň galyndysy bolan CaCl_2 ýakynlarda ýerleşýän suw howdanlarynyň suwunyň talhlygyny ýokarlandyrýar we käwagt olary ulanmak üçin ýaramsyzlyga getirýär.

Suw buggy. Soda kärhanalarynda 1 tonna sodany öndürmek üçin 1,2-1,4 – Gkal bug harçlanýar. Şonuň üçin ÝES-leriň soda kärhanalarynyň gapdalynda ýerleşmegi oňalydyr. Turbinalardan çykýan, işlenilen bug ilki bada soda önümçiliginiň turbokompressorlarynda, soňra ammiagy işläp çykarýan distillýasiýa bölümünde ulanylýar.

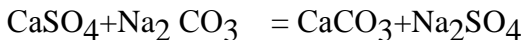
4. 3. Çig duzly erginin başlangyç arassalanylmagy

4.3.1. Duzly erginiň garyndylardan arassalama prosesiniň fiziki - himiki esaslary

Çig duzly erginler kalsiý we magniý duzlary ýaly garyndylary özünde saklaýarlar. Eger olar öňünden bölünip aýrylmasa, onda soda önümçiliginiň prosesinde ammiagy we uglerodyň ikili oksidini siňdirilende duzly erginden ýaramaz ereýän

birleşmeler— $\text{CaCO}_3, \text{Mg(OH)}_2, \text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ýaly çökündiler emele gelip, desgalaryň, turbageçirijileriň dykylmagyna we taýýar önümiň hapalanmagyna getirýär. Şol sebäpli çig duz erginini ulanmakdan öňinçä, ony ýöriteleşdirilen desgalarda garyndylardan arassalaýarlar. Kalsiý duzlaryny aýyrmak üçin sodany (Na_2CO_3), magniý duzlaryny çökdürmek üçin bolsa hek süýdünü ulanýarlar. Şeýlelikde Ca^{2+} ionlary CaCO_3 we Mg^{2+} ionlary Mg(OH)_2 görnüşinde çökdürilýär.

Duzly erginleriniň ýokary derejeli arassalanmagy reagentleriň biraz mukdar artykmaçlygynda amala asýrylýar, şonuň üçin olaryň berlişi has takyklygy talap edýär. Duzly ergini arassalamak üçin sodanyň mukdary hasaplananda, çig duzly erginiň düzüminde bar bolan kalsiý duzlary bilen bilelikde, arassalanma prosesinde onuň emele gelýän täze mukdaryny hem göz öňünde tutmak zerurdyr. SO_4^{-2} ionlar duzly erginde gowý ereýän Na_2SO_4 duzy görnüşinde galýar. Na_2SO_4 şeýle reaksiýa boýunça emele gelýär:



Na_2SO_4 -nyň bolmagy distillýasiýa bölümünde geçýän ammiagyň regenerasiýasyna kynçylyk döredýär, ýagny distilleriň diwarlaryna gips görnüşde çökmek bilen örtük emele getirýär.

Duzly erginlerdäki SO_4^{-2} aýyrmak üçin BaCl_2 -ni ulanyp bolanok, sebäbi sodanyň düzüminde bariniň duzlary bolmaly däldir. SO_4^{-2} -ionlaryň mukdaryny çig duzly erginlerde kemeltmek üçin üst – aktiw maddalary ulanmak bolar.

Suspenziýadaky gaty bölejikler erkin çökdürilende, her bir aýratyn bölejik öz ölçeglerine we dyklylygyna görä belli tizlik bilen çökýär. Şonuň üçin erkin çökdürilende, durlanan suwuklyk bilen suspenziýanyň araçägi aýdyň belenilmeýär, sebäbi suspenziýanyň düzüminde has ownuk bölejikleriniň bolany üçin durlanan suwuklyk köp wagtyň dowamynda bulanyp durýar.

Ownuk bölejikleriň çalt çökmegi diňe bilelikde (konsolidirlenen) çökdürilende, aýratyn bölekler- ownuk we ulylar-agregat-petdä birleşip, birmeňzeş tizlik bilen çökýärler we durlanan suwuklyklygyň aýdyň araçäginde emele getirýärler. Petdeleriň çökme tizligi onuň şertlerine bagly bolup, 1-den 4m/s çenli üýtgäp bilýär.

Çökdürijileriň düýbünde suspenziýanyň dyklylygy ýokarlanýar, çökme tizligi has peselýär we proses konsolidirlenen çökmekden şlamyň dyklylanma prosesine öwrülýär. Şlamyň dyklylanmagy petdeleriň agramynyň güýjüniň täsiri astyndan ýa-da garyjynyň ýuwaş hereketinden maýdalanýar we çöken bölejikleriniň has dyklylanmagyna getirýär.

Petdeleriň emele gelme prosesi olaryň suspenziýasynyň agregativ durnuklylygyna baglydyr. Oňa bolsa, öz gezeginde, bir topar faktorlar, ýagny suspenziýanyň bölejikleriniň zaryadynyň belliligi we ululygy täsir edýär.

Şeýle hem suspenziýanyň agregativ durnuklylygy onuň solwatasiýa derejesine ýa-da gidratasiýasyna bagly bolup biler. Suspenziýanyň gidratirlenen gaty bölejikleri eredijiniň perdesi bilen dolanyp has durnukly bolýar.

Edebiýatda bellenişi ýaly, ýokary çökdürme tizligine ýetmek üçin duzly erginde Ca^{2+} ionlaryň mukdary Mg^{2+} ionlarynyň mukdaryndan 3-9 esse köp bolmaly. Bu ýerde çökündiniň ýokary dykyzlanma derejesine ýetmegi we şol sebäpli arassalanan duzly erginden aýrylýan şlam bilen ýitgisi azalýar. Duzly erginlerde magniý duzlarynyň möçberiniň ýokarlanmagy emele gelýän petdeleriň has berk we dargamagynyň kyn bolmagyna getirýär, petdeleri emele getirýän şlamyň göwrümi ulalýar. Şu sebäpli düzüminde magniniň köp mukdaryny saklaýan duzly erginiň arassalanmagy üçin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -nyň ulanylmagy ähmiýetlidir, ýagny Mg^{+2} ionlaryndan arassalananda, hekdäki Ca^{+2} ionlary CaCO_3 -e öwrülip, suspenziýada Ca^{+2} , Mg^{+2} gatnaşygyny ulaldýar.

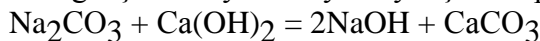
Arassalanýan duzly erginiň temperaturasynyň ýokarlanmagy ionlaryň çalyşma we degidratasiýa proseslerini tizleşdirýär we induksiýa çäginde peseldýär. Temperaturanyň ýokarlanmagy duzly erginiň şepbeşikligini peseldýär, çökme tizligini we suspenziýanyň dykyzlygyny ýokarlandyrýar. Emma duzly erginiň temperaturasynyň has ýokarlanmagy ýa-da üýtgemegi konsolidirlenen çökdürme prosesini bozup biler. Ondan başgada, temperaturanyň ýokarlanmagy önümçiligiň soňdaky tapgyrlarynda – ammiagyň absorbsiýasynda talaba laýyk däl. Şonuň üçin arassalama prosesinde duzly erginiň temperaturasy $12-22^{\circ}\text{C}$ aralygynda saklanylmalydyr. Duzly erginde magniý duzlary näçe köp bolsa, şonça-da çökdürilme prosesi haýal geçýär. Şol sebäpli hem Mg^{+2} ionlarynyň mukdary uly bolanda, duzly erginiň arassalanmagy 22°C -ň töwereginde, kiçi mukdarynda bolsa -12°C -de amala aşyrylmalydyr.

Garylmanyň intensiwligi emele gelýän başlangyç suspenziýanyň çökmeginiň kinetikasyna täsir edýär. Garylma

tizligi ulaldygyça, gaty jisimiň üstünde suwuklygyň adgezion gatlagynyň galyňlygy kiçelýär, bu suwuk we gaty fazalarynyň arasyndaky ion çalyşmasyny çaltlandyrýar hem-de induksiýa çäginu kemeltmek bilen degidratirleme tizligini ýokarlandyrýar. Çökdürilýän reagentleriň duzly ergin bilen garylmalgynyň dowamlylygy olaryň arassalanýan duzly erginiň bütin göwrümi boýunça deň ölçegli ýerleşmegini üpjün etmelidir. Petdeleriniň emele gelmegi başlanmanka garylyp gutarmany üpjün etmelidir. Ýogsam petdeleriň emele gelme prosesi we konsolidirlenen çökdürmekliginiň bozulmagy mümkindir. Soda kärhanalarynyň duzly erginleri arassalamak tejribesiniň görkezisine görä, reaktora barýan çig duzly erginiň we reaktiwleriň garyndysynyň kinetiki energiýalary garyşdyrmany amala aşyrmak üçin ýeterlikdir.

Çökdüriji reagentleriniň çig duz ergininiň içine yzygider berilmegi çökdürilmegiň kinetikasyna we dykylanmagyna, has hem hek-sodaly arassalanmagynda uly täsir edýär. Petdeleriň konsolidirlenen görnüşde çökmeginde bir wagtyň özünde CaCO_3 –nyň çökdürilmegi we sementleýji kaogulýantyň, Mg(OH)_2 –nyň ýeterlik mukdary zerurdyr, ýagny Mg(OH)_2 –nyň emele gelme tizligi CaCO_3 –nyň emele gelme tizliginden pes bolmaly dälidir.

Duzly erginleriniň Mg^{2+} -den arassalanmagy üçin ereýjiligi az bolan hekiň ulanylmagynda Mg(OH)_2 –nyň çökdürme tizligi, hek suspenziýsynda bar bolan Ca(OH)_2 –nyň ereýjilik tizligine baglydyr. Ca(OH)_2 –nyň haýal ereýändigini sebäpli, Mg(OH)_2 –ň emele gelmegine päsgel bermezlik üçin, düzüminde magnini az mukdarda saklaýan duzly erginleri arassalamaklykda, çökdüriji reagentleri ilki bada garyşdyrmak we gyzdyrmak peýdalydyr. Bu ýerde sodanyň kaustifisirlenmegi aşakadaky reaksiýa boýunça bolup geçýär:



Erginde OH^- ionlarynyň konsentrasiýasy hem-de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -nyň çökme derejesi we tizligi ýokarlanýar. Reagentleriň yzygider girizilmegi, aýratyn hem magniý ionlary bilen garyp bolan duzly erginlerde, konsolidirlenen çökmekligi bozup biler. Duzly erginlerde magniniň mukdary köp bolsa, ergine reagentleri yzygiderli, ýagny ilki bada heki, soňra sodany goşmak bolar.

Induksiýa döwrüniň gysgaldylmagy çökmegiň tizliginiň ýokarlanmagy we çökündiniň dykyzlanmagy üçin çökdüriji erginleriň ýokary konsentrasiýaly bolmagy hökmandyr, ýagny ol başdaky suspenziýanyň gidratasiýa derejesini we şeýlelikde onuň agregativ durnuklylygyny peseldýär. Emma konsentrirlenen hek süýdünüň we soda ergininiň ulanylmagy olaryň berilmeli mukdar takyklygyny kynlaşdyrýar. Şu kynçylyklaryň we şol sanda çökdüriji erginler bilen artykmaç suwuň berilmezligi üçin olary arassalanan duzly erginler bilen garyp gowşadýarlar. Konsentrirlenen soda ergininde Na_2CO_3 -nyň mukdaryny 22-25 n.b., hek süýdünde bolsa aktiw CaO -ny 60-75n.b. çenli gowşadýarlar.

Suspenziýanyň içine başyny başlama üçin täze çökdürilen kristallarynyň goşulmagy şlamyň çökmesini tizleşdirýär we induksiýanyň çäginı gysgaldýar.

Başyny başlamanyň täsiri girizilýän kristallarynyň otnositel mukdary bilen kesgitlenýär. Başyny başlama kristallaryň mukdarynyň belli bir möçbere çenli ýokarlanmagy çökdürme tizligini hem artdyrýar. Şol möçberden artyk berilse konsolidirlenen çökdürme bozulýar. Önümçilikde başyny başlama kristallarynyň ornuny çökdürijilerde çökyän şlamyň ýerine ýetirmeigi mümkindir. Onuň üçin çökdürijiniň içine suspenziýanyň durlanan böleginiň çäginıň aşagyndan duzly erginini girizilmelidir. Umuman, üznüksiz prosesde şlam çökdürijiniň düýbünden çykarylýar, durlanan duzly ergin bolsa çökdürijiniň ýokarsyndan akdyrylýar. Şeýlelikde, girizilýän

suspenziýa çökündiniň gatlagyndan süzülip geçýär. Gatlakdan geçýän wagt aralygynda çöküdi kristallaşýar we petdä öwrülýär.

Zerur bolan başyny başlama kristallarynyň (zatrawkanyň) mukdary ýa-da süzüji gatlagynyň galyňlygy temperatura baglydyr we tejribe ýoly bilen takyklandyrylýar, ýagny temperatura näçe aşak bolsa, şonça-da zatrawkanyň mukdary az bolmalydyr. Temperaturanyň peselmegi erginiň doýgunlyk derejesini ýokarlandyryýar we bar bolan gaty fazanyň üstünde CaCO_3 -nyň we $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -nyň emele gelmegine ýardam berýär.

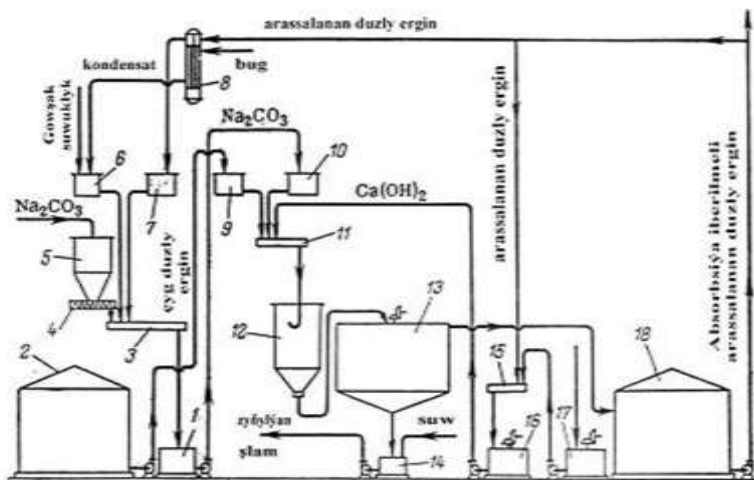
4.3.2. Duzly ergini arassalama bölüminiň tehnologi çyzgydy

Duzly ergini (rassoly) arassalama prosesi aşakdaky işlerden ybaratdyr:

- sodaly erginiň taýýarlanmagy;
- goýy hek süýdüniň gowşadylmagy;
- reagentleriň we çig duzly erginiň garylmagy;
- arassalanan duzly erginiň durlanmagy.

31-nji suratda garyja reagentleriň we çig duzly erginiň bir bada berilmegi bilen duzly erginiň hek-sodaly usul boýunça arassalanmagynyň tilsimat çyzgydy görkezilýär.

Kalsinirlenen soda gapdan (5) şnek iýmitlendirijiniň (4) üsti bilen şnekli eredijä (3) iberilýär. Bu ýerde ol çelekden (7) gelýän we ýylylyk çalyşdyryjyda (8) arassalanan gyzgyn duzly ergininde ereýär. Hlorly natriniň ereýjiligi birmeňzeş Na^+ ionyny saklaýan sodanyň gatnaşmagynda peselýändigini sebäpli, gaty fazada NaCl -ň çökmeginiň önümi almak üçin arassalanan duzly ergine çelekden (6) iberilýän kondensat goşulýar.



31-nji surat. Duzly erginiň hek-soda usuly bilen arassalanmagynyň tehnologiýa çyzgysy.

1 – soda erginiň toplaýjysy; 2 – çig duzly erginiň toplaýjysy; 3 – şekli ereýdiji; 4 – şekli iýmitlendiriji; 5 – kalsinirlenen sodanyň gaby; 6 – gowşak suwuklygyň gaby; 10 – soda erginiň güýçlendiriji gaby; 11, 15 – garyjylar; 12 – reaktor; 13 – durulaýjy; 14 – şlamyň toplaýjysy; 16 – gowşak hek süýdürüň toplaýjysy; 17 – berk hek süýdüniň toplaýjysy; 18 – arassalanan duzly erginiň toplaýjysy.

Eredijiden (3) soda ergini öz akymy bilen soda erginini toplaýjysyna (1) barýar we ondan soryjy bilen toplaýjy (10) barýar. Garyndylardan arassalanan hek süýdi konsentrlenen hek süýdini toplaýja (15) barmak bilen bu ýerde oňa gowşatmak üçin arassalanan duzly ergin berilýär. Gowşadylan hek süýdi öz akymy bilen soňra gowşak hek süýdüni toplaýjysyna (16) akyp, merkezden daşlaşýan soryjy arkaly garyja (11) iberilýär, bu ýere şeýle hem güýçlendiriji çelekden (10) soda ergini we bakdan (9) çig duz ergini iberilýär.

Garylan reagentler we çig duz ergini garyjydan (11) reaktora (12) gelip, ondan soň suspenziýa durulaýja (13) üznüksiz akdyrylýar. Arassalanan duzly ergin durulaýjynyň ýokary bölüminden arassalanan duzly ergini toplaýjya (18)

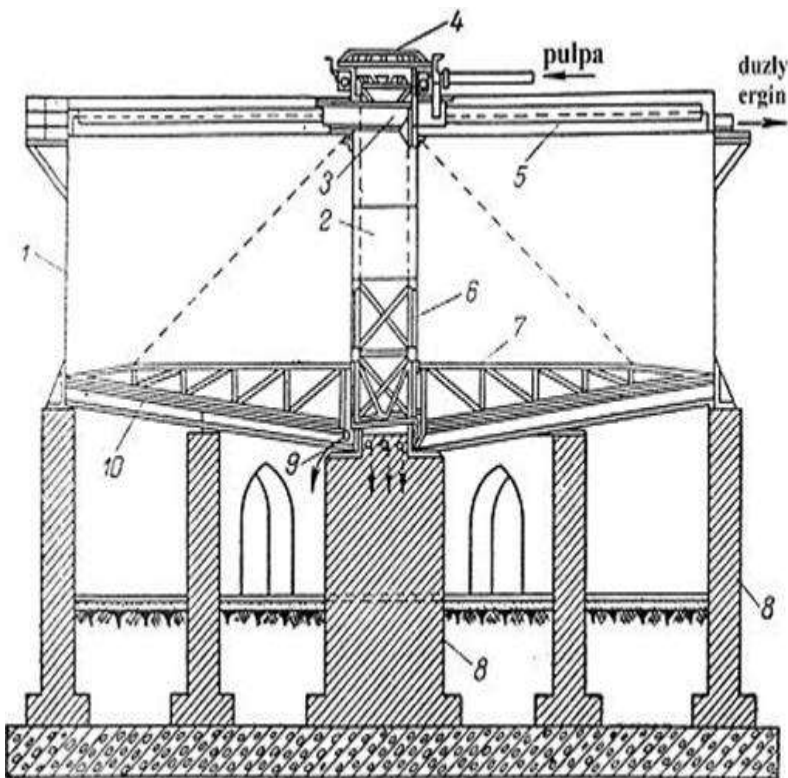
çykarylýar we soňra soryjy arkaly absorbsiýa bölümine iberilýär. Şlam durlaýjydan (13) şlamy toplaýja (14) barýap we ol ýerde suw bilen goşadylandan soňra zyňylýar.

Eger duzly ergini arassalamak ilki bada soda erginini kaustifisirlemek bilen amala aşyrylsa, onda tilsimat çyzgydynyň düzümine goşmaça hek süýdünü we soda erginini garyşdyryjy apparat –kaustifikator goşulýar. Kaustifisirlenen soda ergini kaustifikatordan garyja (11) gelýär, ol ýere şeýle hem çig duzly ergini iberýärler. Duzly erginiň soňraky ýoly üýtgemän galýar.

4.3 3. Arassalama bölüminiň esasy enjamlary

Durlaýjy - bu arassalanan duzly erginini durlamak üçin niýetlenen enjamdyr. Ol polat silindrik, düýbi konus şekilli rezerwardyr (1) (32-nji surat). Enjamyň diametri 18 m (soda önümçiliginde diametri 10 m bolan durlaýjylar hem ulanylýar), umumy beýikligi 7,9 m we silindrik böleginiň beýikligi 6,7 m-e deňdir. Durlaýjy halka görnüşli beton fundamentiň (8) iki sany T-harp görnüşli pürsüň üstünde gurulýar. Fundamentiň merkezi bölegi demirbeton sütüne (6) öwrülip, ol durlaýjynyň ýokarysyna çenli ýetýär. Sütünde (6) iki sany çatyny бүтінleşýin saklaýan (7) polat çaty (2) berkidilendir. Daraklar (5) öw/s. tizligi bilen goýalan şlamy turba garşy süýşürüp durlaýjydan (9) çykarýarlar.

Üsti polat listler bilen ýapylan merkezi çaty (2) inedördül gaby emele getirýär. Gabyň ýokarsynda reaktordan gelýän suspenziýany guýmak üçin polat silindrik jam (3) ýerleşýär. Jamdan suspenziýa diametri 20 mm bolan tordan geçip gaba akdyrylýar we soňra durlaýjynyň suwuklygynyň durlanma çaginiň aşagyndan goýberilýär. Durlanan duzly ergin halka görnüşli ternawa 5 (желоб) bosagadan geçip guýulýar. Guýguç bosaga gyşarnyksyz kese bolmalydyr, ýagny bu şlamyň deňölçegli çökmegini üpjün edýär.



32-nji surat. Durlaýjy.

1 – rezerwuar; 2,7 – çatylar; 3 – suspenziýa üçin jam; 4 – garyjynyň dykysy; 5 – halka görnüşli ternaw; 6 – sütün; 8 – fundament; 9 – şlamy çykarýan turba; 10 – balkalar.

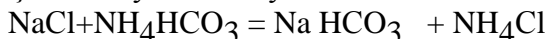
Galan aparatrlar standart tarapyndan kabul edilen çäklerden çykmayar.

Reaktor - bu polatdan ýasalan, düýbi konus görnüşli silindrik sygymdyr. Arassalanan duzly ergini gyzdymak üçin altyhereketli gaplanan turbaly ýyladyjy ulanylýar. Hek süýdi üçin ulanylýan gaplar garyjylar bilen üpjün edilendir.

4.4. Arasslanan duzly erginiň ammonizirlenmegi

4.4.1. Prosesiň fiziki-himiki esaslary

Hlorly natriden öndürilýän sodanyň önümçiliginde duzly erginde HCO_3^- ionlaryny toplamak we reaksiýanyň netijesinde emele gelýän hlor ionlaryny NH_4Cl görnüşinde baglamak üçin ammiýak zerurdyr.

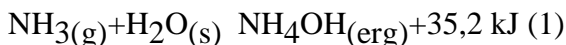


Emele gelýän önümiň – sodanyň düzümine ammiak girmeyär we hlorly ammoniýniň regenerirlenmeginden soň ol duzly erginiň ammonizirlenmegi üçin yzyna iberilýär.

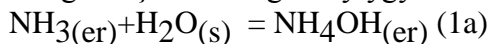
Ammiagyň esasy akymy (ortaça 460 kg 1tonna sodany almak üçin) ammonizasiýa bölümine distillýasiýa bölüminden gelýär. Ammiagyň az mukdary (75 kg/t) gazlar bilen karbonizasiýa bölüminden we 4 kg/t golaýy barabanly wakuum-süzüjilerden gelýän howa bilen ammonizasiýa bölümine iberilýär.

Ähli sanalan gaz akymlyary düzüminde ammiakdan başga-da uglerodyň ikili oksidini we suw buglaryny saklaýarlar.

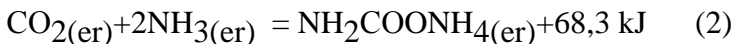
Ýylylygyň bölünip çykmagy bilen ammiak suwda ereýär:



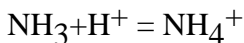
Suwly ergininde ammiagyň gidratirlenen we gidratirlenmedik görnüşiniň deňagramlylygy emele gelýär:



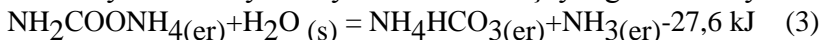
Uglerodyň ikili oksidi suwda gowy eremeýär we erän CO_2 -nyň gidratirlenmek prosesi haýal geçýär. Başga tarapdan, erän gidratirlenmedik uglerodyň ikili oksidi gidratirlenmedik erän ammiak bilen ýeňil özara baglanyşyp karbaminturşy ammoniýniň (ammoniý karbamatynyň) emele gelmegine getirýär.



Bu reaksiýada mümkin bolan aralyk tapgyrlary bolup biler:

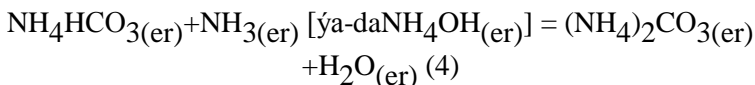


Emele gelen ammoniý karbamaty, bu gowşak kislotanyň we esasyň duzy bolmak bilen şeýle gidrolizlenýär:



Netijede, erän uglerodyň ikili oksidi HCO_3^- -nyň gidratirlenen görnüşine öwrülýär. Emma karbamatyň gidrolizi hem CO_2 -nyň gidrolizi ýaly haýal geçýär.

Emele gelen NH_4HCO_3 we erkin ammiagyň arasynda (NH_3 ýa-da NH_4OH) erginde deňagramlylyk emele gelýär:



Uglerodyň ikili oksidiniň siňmegine görä, erginde erkin ammiagyň konsentrasiýasy peselýär we (3) hem-de (4) reaksiýalarynyň deňagramlylygy NH_4HCO_3 turşy duzunyň emele gelmek we HCO_3^- ionlarynyň toplanmak tarapyna süýşýär.

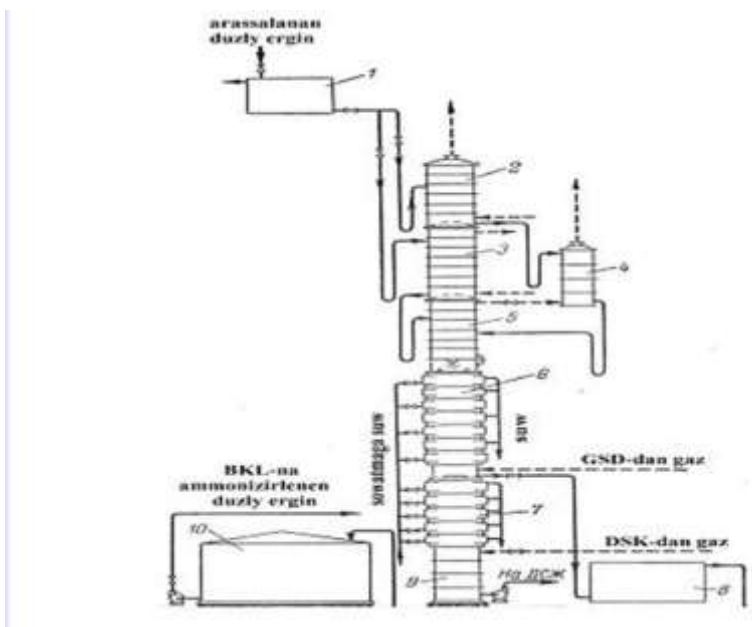
Karbamatyň gidrolizi onuň emele gelmek reaksiýasyndan haýal geçýäni sebäpli ammonizirlenen duzly ergininiň CO_2 -ni siňdirmeginde, karbamata görä, deňagramly däl doýgun bolmadyk erginler emele gelýär. Wagtyň geçmegi bilen suwuk fazada aýdylan reaksiýalaryň geçmeginiň netijesinde karbonat, bikarbonat we karbamat-ionlarynyň hem-de erkin ammiagyň (NH_3 we NH_4OH) arasynda, şeýle hem gaz fazasynda CO_2 -nyň we NH_3 -nyň deňagramlylyklary emele gelýär. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen karbamatyň gidroliziniň tizligi ýokarlanýar we karbamat doýgunlygynyň aýrylmagy tizlenýär.

Ammonizasiýa prosesinde suw bugunyň köp mukdary ýygnaýyp, duzly erginiň göwrümini 3-4% artdyryýar we şol sebäpli, NaCl-nyň konsentrasiýasy peselýär. Ammonizirlenen duzly ergininiň gowşamagyny peseltmek we absorbere täsir edýän ýylylyk güýjüni azaltmak üçin gazy absorbere ibermezden öň distillýasiýa gazyny sowadyjyda sowadýarlar. Emma gazyň temperaturasy 55⁰S-dan aşak bolanda, gaz göwrümde NH₃-iň, CO₂-niň we H₂O-nyň özara baglanyşyp, gaty duzlarynyň emele gelmegi mümkindir. Bu duzlar sowadyjylaryň, turbageçirijileriň diwarlaryna örtülip, olaryň dykylmagyna getirýär.

4.4.2. Absorbsiýa bölüminiň tehnologiýa çyzygy

Absorbsiýa bölüminde bölünip aýrylýan gazlaryň ýokary derejede ammiakdan arassalanmagy hökmandyr. Onuň üçin gazlary ulanylmadyk duzly ergin ýa-da ammiagy minimal mukdarda saklaýan duzly ergin bilen ýuwýarlar. Ondan başga-da, absorbsiýa bölüminde düzüminde 100-106 n.b. ammiagy saklanýan duzly ergin alynmalydyr, şonuň üçin NH₃-iň we CO₂-niň duzly erginde eremegi, şeýle hem, suw bugunyň toplanmagy netijesinde emele gelýän ýylylygy aýyrmak hökmandyr.

Ýylylygy aýyrmak usulyna görä absorbsiýa bölüminiň tehnologiýa çyzygynyň birnäçe görnüşlerini tapawutlandyryýarlar. Has köp ulanylýan çyzygytlar – bu ýeke suwuk fazanyň ýa-da suwuk we gaz fazalarynyň birbada sowadylýan çyzygytlarydyr. Absorbsiýanyň iki fazasynyň birbada sowadylmak çyzygy 33 –nji suratda görkezilýär.



33-nji surat. Absorbsiýa bölüminiň tehnologiكي çyzgydy.

1 – güýjendiriji gap; 2 – süzujileriň howasynyň ýuwujysy; 3 – sütünleriň gazlaryny ýuwujysy – 2; 4 – absorbsiýa gazlaryny ýuwujysy; 5, 6 – absorberler; 7 – distillýasiýanyň gazlarynyň sowadyhysy; 8 – ammonizirlenen duzly erginiň sowadyjysy; 9 – kondensatyň toplaýjysy; 10 – ammonizirlenen duzly ergininiň toplaýjysy.

Arassаланан duzly ergin güýçlendiriji çelekden (1), öz akymy bilen ýuwuja barýar. Sütüniň gazlaryny ýuwuja (3), adatyça duzly erginiň umumy mukdaryndan 75%-i, iberilýär; galan 25%-i süzgüjiň howasyny ýuwuja(2) we absorbsiýanyň gazyny ýuwuja (4) iberilýär. Suratda şu ýuwujylar duzly ergin bilen bir akymly yzygider iýmitlenýärler. Her ýuwujynyň özbaşdak iýmitlendirilýän çyzgytlary hem badyrr.

Duzly ergin ýuwujylarda aýrylýan gazlardan arassаланandan soňra birinji absorberden (AB-1) (5) ikinji absorbere (AB-2) 6 barýar. Duzly erginiň akymyna garşy AB-2-den we AB-1-den geçýän distillýasiýa bölümünde emele

gelen ammiakly gaz iberilýär. Bu gaz absorbsiýa bölümine 70⁰C-da berilýär. AB-2-njä barmazdan ön bolsa, distillýasiýa gazlaryny sowadyjyda (7) 58⁰C-a çenli sowadylýar. AB-1-de distillýasiýa bölümünde iberilýän ammiagyň mukdarynyň ýarysy siňýär. Şol ýerde birbada gazdaky bar bolan uglerodyň ikili oksidi hem siňdirilýär. Ammiagyň siňmegi we onuň CO₂ bilen baglanmagy netijesinde AB-1-däki duzly erginiň temperaturasy 60-63⁰C-a çenli ýokarlanýar. Ikinji absorberde ammiagyň indiki siňmegi duzly erginiň we gazyň AB-2-de ýerleşýän turba görnüşli sowadyjynyň içinde birbada sowamagy bilen geçýär. NH₃-iň we CO₂-niň siňmeginde emele gelýän artykmaç ýylylyk turbajyklaryň içinden geçýän suw bilen aýrylýar.

AB-2-den 65⁰C-da çykýan ammonizirlenen duzly ergin soňra sowadyjyda (8) sowadylp 28-32⁰C-da ammonizirlenen duzly erginiň toplaýjysyna (10) barýar. Sowatmak üçin köplenç suwaryş, spiral we plastinka şekilli sowadyjylar ulanylýar. 48,5 m beýiklikde ýerleşýän güýjendiriji çelekden gelýän duzly ergin ähli apparatlardan öz akymyna geçýär geçýär. Bu bolsa akymalaryň kadalaşdyrylmagyny ýeňilleşdirýär, sorujylaryň salniginden duzly erginiň akmazlygyny üpjün edýär we elektroenergiýanyň harajatyny azaltýar. AB-2-den sowadyjynyň üsti bilen ammonizirlenen duzly erginiň toplaýjysyna duzly erginiň öz akymly hereketini üpjün etmek üçin ikinji absorber (AB-2) 12,5 m beýikligi bolan postamentiň (9) üstünde ýerleşdirilýär. Postament (9) kondensaty ýygnaýjysydyr. Düzümünde ammiak we CO₂ bolan kondensat NH₃-i we CO₂-ni aýyrmak üçin distillýasiýa bölümine iberilýär. Bölünip aýrylan NH₃ we CO₂ prosese yzyna gaýtarylýar.

4.4.3. Absorbsiýa bölüminiň esasy enjamlary

Ammiagy we uglerodyň ikili oksidini (CO_2) siňdirmek üçin absorbsiýa bölümünde barbotaž we skrubber görnüşli enjamlar ulanylýar. Ammiagy siňdirmek üçin skrubber, CO_2 üçin barbotaž sygymly enjamlar amatlydyr. CO_2 -niň doly siňmegi üçin ammiagyň – aktiw komponentiň bar bolmagynyň ähmiýeti uludyr, ýagny ol CO_2 bilen özara baglanyşyp, onuň siňmegine ýardam berýär. Skrubber görnüşli enjamlar az garşylyklydyr. Emma bellemeli zat, bu enjamlar kiçi udel öndürjilikli, pes ygtybarlylykly bolmak bilen olary arassalamak kyndyr. Şonuň üçin häzirki wagtda soda kärhanalarynda köplenç barbotaž görnüşli enjamlar ulanylýar. Enjamlary poslamakdan goramak üçin AB-1-e 1 tonna soda 1 kg golaý 62%-li Na_2S goşulýar. Na_2S bilen SO_2 -nyň özara baglanyşygynda polat we çöýün enjamlaryň üsti bilen reagirleşip kükürtli demiriň goraýjy perdesini döredýän kükürtli wodorod emele gelýär.

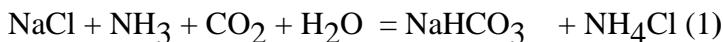
Distilýasiýa gazyny sowadyjysy (DGS) 7 sany sargadan ybarat bolup, onuň 5-i AB-2 meňzeş, sowadyjy turbalar bilen enjamlaşdyrylandyr. Sowadylýan gaz turba aralygyna ýokardan aşak göýberilýär. Gazyň gowy garylmagy we sowadylmagy üçin sargalaryň arasynda gazyň egrem-bugram hereketini döredýän germewler gurnalýar. Sowadyjy suw edil AB-2-däki ýaly gazyň garşysyna hereketlendirilýär. Gazyň sowadylmagynda emele gelýän düzüminde CO_2 -ni we NH_3 -I saklaýan kondensat soňra appatdan çykarylýar.

Ýokarda aýdylan absorbsiýa bölüminiň esasy enjamlaryndan başga-da, kömekçi apparatlar –sygymlar, separatorlar, damjatutujylar we başgalar bardyr.

4.5. Ammonizirlenen duzly erginiň karbonlaşdyrylmagy

4.5.1. Prosesiň fiziki-himiki esaslary

Karbonlaşdyrma prosesinde ammonizirlenen duzly ergine uglerodyň ikili oksidiniň absorbsiýasy we emele gelýän natriý bikarbonatynyň gaty faza çökdürilmegi bolup geçýär. Umumy görnüşde bu prosesi şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:



Işiň esasy tilsimat görkezijisi – ammonizirlenen duzly erginiň uglerodyň ikili oksidi bilen maksimal doýgunlaşmagydyr. Doýgunlaşma derejesine karbonlaşdyrma derejesi diýilýär we ony şeýle deňleme boýunça hasaplaýarlar (%):

$$R_c = \{(\text{CO}_2 \text{ um. erg} + 2 \text{ bagl. NH}_3) / \text{NH}_3 \text{ um.}\} \cdot 100 \quad (2)$$

Bu ýerde:

CO_2 um.erg. - duzly erginiň düzüminde saklanýan ähli kömürturşy duzlaryndaky CO_2 -nyň umumy mukdary n.b.;

NH_3 um. – erginde saklanýan NH_4Cl -dan beýleki ammiýakly birleşmeleriň jemi bilen görkezilýän, NH_3 -nyň umumy mukdary, n.b..

NH_3 bagl. – $[\text{NH}_3 \text{ um.}] - [\text{göni titr, titrlenýän } \text{NH}_3]$ tapawudy bilen kesgitlenýän ergindäki diňe NH_4Cl -a ekwiwalent bolýan, titrlenmeýän, badlanan ammiagyň mukdary, n.b.;

NH_3 um. – titrlenýän ýa-da göni titr we ergindäki NH_4Cl -daky = NH_3 bagl. ammiýagyň jemi bilen kesgitlenýän sistemadaky NH_3 umumy mukdary, n.b..

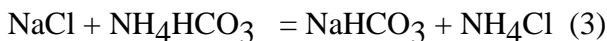
Deňlemä girýän maddalaryň konsentrasiýalary n.b. bilen aňladylýar, sonuň üçin NH_4Cl -y (NH_3 bagl.) NaHCO_3

görnüşde baglanan uglerodyň ikili oksidi boýunça hasaplananda, baglanan NH_3 -nyň mukdary iki esse ýokarlanar.

$R_c = 200\%$ bolsa (ýagny ammiýagyň 1 n.b. CO_2 -ň 2 n.b. degişli) sistemadaky ähli kömürturşy duzlar bikarbonat görnüşde bolýar.

Önümçilik şertlerinde, adatda, ýetirilýän ululyk, $R_c = 187\text{-}193\%$ deňdir.

Ýokarda aýdylanlara görä (1) deňlemäni şeýle görnüşde ýazyp bolar:



Bu reaksiýa laýyklykda sistemadaky deňagramlylyk karbonlaşdyrmaga iberilýän gazda CO_2 -niň basyşy 1 kgs/sm^2 deňliginde, P.P. Fedotýew tarapyndan derňelipdir. CO_2 -niň şeýle basyşda karbonlaşdyrma derejesi 200% -e ýetip bilmez, şonuň üçin P.P Fedotýewiň berýän maglumatlary ýeterlik takyk däl. Reaksiýada gatnaşýan duzlaryň ereýjiligini $0^\circ\text{-}30^\circ\text{S}$ çäklerinde derňelende duzlaryň durnukly jübüti NH_4Cl we NaHCO_3 . Diýmek, derňelýän temperaturalaryň çäklerinde NaCl we NH_4HCO_3 (gaty fazalar) bilelikde bolup bilmezler we has durnukly jübüte – NaHCO_3 we NH_4Cl öwürülerler. Şonuň üçin reaksiýa gatnaşýan 4 duzdan gaty fazada birbada iki sany duznuukly duz NaHCO_3 we NH_4Cl , hem-de durnuksyz NH_4HCO_3 bolar. Şeýle ergine dördünji duzuň NaCl -yň goşulmagy, onuň NH_4HCO_3 bilen özara täsirleşmegine getirip, gaty fazada NH_4Cl -yň we NaHCO_3 -iň goşmaça mukdary emele geler.

V_{Na} ululyga temperaturanyň täsiri 1-nji jedwel

Erginiň temperaturasy, °C	Erginiň düzümi, n.b.				
	Cl⁻_{um.}	NH₄⁻ um.	NH₄⁺ bagl.	CO_{2um.}	V_{Na}
0	96,8	80,0	71,2	19,2	73,6
15	105,0	97,2	82,8	28,8	78,8
30	113,8	112,6	95,0	35,5	83,5
32	115,0	114,0	96,5	35,8	84,0

Fedotýewiň derňewleri çig malyň iň ýokary peýdalanmak derejesine (V_{Na}) karbonlaşýan gazdaky CO₂-nyň basyşynyň täsirini düşündirmeyär. Önümçilik şertlerinde bu basyş ~2,5 kgs/sm² deňdir.

H. F. Ýüşkewiçiň kârdäslary bilen geçiren derňewleri CO₂-ny basyşynyň 0,5-3 kgs/sm² çäklerinde Fedotýewiň netijelerini makullaýardylar we CO₂-nyň 3 kgs/sm² çenli basyşynda V_{Na}-niň diýseň ujypsyz artmagyny (~1%) kesgitleýärler. Bu netije karbonlaşdyrmanyň ahyrky ýokary derejelerinde erginiň üstünde CO₂-niň deňagramlylyk basyşynyň has güýçli artmagy bilen düşündirilýär. Şonuň üçin karbonlaşdyrylýan gazda CO₂-niň basyşynyň ýokarlanmagy, sistemada CO₂-niň mukdarynyň upypsysz artmagyna getirýärdi. Hakykatdabolsa CO₂-niň absorbsiýasy geçmeýärdi, baglanan NH₃-iň mukdarynyň artmagy pesdi, diýmek V_{Na}-niň hem ulalmagy ýeterlik däl. Şeýlelikde, sodanyň ammiýakly usuly bilen emele gelmeginde natrinyň teoretiki peýdalanma derejesini takmyny 84%-e ýetirip bolar. Emma önümçilik şertlerinde V_{Na} ululyk 75%-den ýokary bolmaýar.

Galyberse-de, V_{Na}-niň maksimal ululygyna ýetmek we optimal erginleri emele getirmek üçin düzly ergine ammiýak

we gaty nahar duzy goşulmalydyr. Nahar duzy karbonlaşma prosesinde we NaHCO_3 -nyň çökmeginde ereýär, bu ýagdaýda ahyrky erginde Cl^- -nyň konsentrasiýasy zerur bolan optimal ululygyna çenli ýokarlanýar. Tebigy nahar duzy adatça Ca^{+2} we Mg^{+2} duzlarynyň garyndylaryny saklaýar. Şeýle duzy diňe arassalap goşmalydyr, bu bolsa ykdysady tarapdan amatly dälidir. Şonuň üçin önümçilik erginleriniň düzümi Fedotyýewyň işlän erginlerinden örän güýçli tapawutlanýarlar.

Erginde ammiýagyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy karbonlaşdyrylan erginden NH_4HCO_3 -nyň çökündä geçmegi bilen çäklenýär. 1-nji jedwelden görnüşi ýaly, 30°S temperaturada (önümçilik şertlerine ýakyn bolan) $[\text{NH}_3 \text{ um.}] :$ $[\text{Cl}^- \text{ um.}]$ gatnaşygy takmyn 1-e deň. Karbonlaşma prosesinde ammiýagyň 15%-e golaýy karbonlaşýan gaz bilen erginden üflenilýäni üçin, karbonlaşdyrylmaga iberilýän ammonizirlenen duzly erginde bu gatnaşyk $1,1 \div 1,15$ çäklerinde saklanylýar.

Şol birmeňzeş şertlerde iň ýokary mümkin boljak karbonlaşma derejesine ýetmeklik karbonlaşýan gazyň düzümindäki CO_2 -niň konsentrasiýasyna baglydyr. Uglerodyň ikili oksidi karbonlaşma prosesine soda we hek peçlerinden berilýär. Soda peçleriniň gazy (85-90% CO_2 -li) karbonlaşma doly iberilýär. Oňa hek peçleriniň 33-40% CO_2 düzümlü gazynyň hem zerur bolan mukdary goşulýar.

Önümçilikde CO_2 -li ähli ýitgileriniň öwezini hek peçleriniň gazlary bilen doldyrylýar, şonuň üçin CO_2 -ni ýitgileriniň ýokarlanmagy karbonlaşma baryan gazlarynyň ortaça konsentrasiýasynyň peselmegine getirýär.

Ammonizirlenen duzly erginiň karbonlaşdyrilmagynda NaHCO_3 -iň kristallaşma prosesi uly orun tutýar. Ol

karbonlaşdyryjy sütüniň temperatura kadasyny we öndürijiligini kesgitleýär. NaHCO_3 -iň kristallarynyň hiline ýokary talaplar edilýär, ýagny kristallar ýeterlik uly (100-200 mkm.) we birmeňzeş ölçegli bolmalydyr. Ownuk, laýjymak ýa-da bitişen iňňe görnüşli kristallar kyn süzülýär we ýuwulýar, süzgüç matanyň torlaryny bitirýär we köp çyglylygy özünde saklaýar. Uly we birmeňzeş kristallarynyň emele gelmeginde kristalliki başlangyçlarynyň döremeginiň we bu başlangyçlarynyň ösmeginiň çäkleri uly ähmiýetlidir. Wagtyň başlangyç pursatynda kristalliki başlangyçlar näçe uly boldugyça, şonça hem kristallaryň sany köpeler we olaryň ölçegleri kiçi bolar, ýagny kristalliki massasynyň bellenen mukdary kristallaryň köp sanyna paýlanar. Gowy ýagdaýda aýratyn, ownuk, atanak görnüşli kristallar “bede” ýa-da “druz” görnüşinde bitişer. Şeýle bitişmeler erginden gowy ýuwulmaýarlar we özünde köp çyglylygy saklaýarlar. Kristallaşmanyň başlangyç ýagdaýynda uly kristallarynyň emele gelmegi üçin, kristallik başlangyçlaryň sany çäkten köp bolmaýan şertleri döretmek hökmandyr, ýagny kristallaşma tizligi uly bolmaly dälidir.

Kristalliki başlangyçlar diňe aşa doýgunlaşan erginlerde emele gelýär. Olaryň emele gelme tizligini peseltmek üçin aşa doýgunlaşma ululygyny kiçeltmelidir. Bu temperaturanyň ýokarlanmagynda amala aşyrylýar. Şonuň üçin karbonlaşdyрма prosesinde, ýagny kristallik başlangyçlarynyň emele gelip başlanýan wagtynda, karbonlaşdyrylýan erginiň temperaturasy $60-68^{\circ}\text{S}$ -a çenli ýokarlandyrylýar. Kristalliki başlangyçlarynyň ulalmagy üçin erginiň aşa doýgunlaşmagyny sowatmak we karbonlaşdyrmak ýoly bilen saklaýarlar. Emma natriý bikarbonatynyň çökündä geçmeginde, ýagny erginde Na^+ ionlarynyň konsentrasiýasynyň peselmeginde, aşa doýgunlaşma azalýar we karbonlaşdyryjy sütünden suspensiýa çykanda al nola ýakynlaşýar.

Şoňa meňzeşlikde, CO_2 -niň absorbsiýasynyň tizligi hem aşa doýgunlaşma täsir edýär. Tizlik näçe ýokary bolsa, şol derejede aşa doýgunlaşma hem artýar. Kristallaşma prosesinde täze kristallik başlangyçlaryň emele gelmegine getirýän aşa doýgunlaşmanyň has batly ýokarlanmagyndan saklanmak üçin erginiň çalt sowadylmagyna we karbonlaşýan gazda CO_2 -nyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagyna ýol berilmeli däl. Bu talap esasy hem NaHCO_3 -iň birinji 30 n.b. kristallaşmagynda, ýagny kristallik başlangyçlaryň ýeterlik mukdarynyň emele gelmedik ýagdaýynda örän wajypdyr.

Natriý bikarbonatynyň kristallaşmagynda erginiň ýuwaş-ýuwaşdan deňöžçegli sowadylmagy, emele gelýän kristallarynyň dogry we talapa laýyk ösmegi üçin zerurdyr. Önümçilikde takyklanylşy ýaly, karbonlaşdyryjy sütünden çykýan suspenziýanyň temperaturasyny $25-30^\circ\text{S}$ -a çenli sowadýarlar.

Şeýlelikde, gowy hilli kristallaşdyrma prosesiniň temperatura kadasyny berjaý etmelidir.

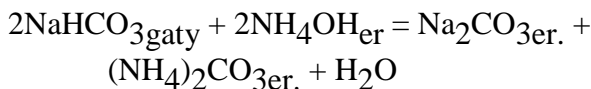
4.5.2. Karbonlaşdyrma bölüminiň tehnologiiki çyzygy

Natriý bikarbonatynyň kristallaşmagy bilen geçýän karbonlaşdyrylma prosesinde, karbonlaşdyryjy sütüniniň içki üsti erginden kem-kemden kristallaşýan NaHCO_3 -iň kesmegi bilen örtülýär. Kristallaryň örtülmegine gaty, бүдүр-бүдүр üstde golaýlaşýan suwuk perdäniň hereketiniň haýallaşmagy we suwuklygyň umumy massasynyň temperaturasyndan pes bolan, sütüniň daş gapdallarynyň sowadyjy üstleriniň temperaturalary sebäp bolýar.

Sowadylýan üste kristallaryň örtülmegi onuň ýylylyk geçirijiligini peseldýär. Sütüniň kadaly işi bozulýar.

Sütüniň diwarlarynda örtülýän çökündi ýuwaş-ýuwaşdan artýar, suwuklyk we karbonlaşdyryjy gaz geçýän boş göwrüm bolsa kiçelýär. Sütün çökündi bilen has köp örtülende suwuklygyň hereketiniň kesilmegi mümkindir. Bu halatda suwuklyk “asylma” ýagdaýynda diýilýär. Şonuň üçin sütüni wagtal-wagtal ýuwup durmaly. Ýöne sütüniň ýuwulmagyny çöken örtülmäniň doly eremegine çenli geçirmek maslahat berilmeýär, ýagny demir üstün poslap dargamagynyň netijesinde soda önümi demriň oksidi bilen hapalanar. Bir sütüniň diwarlarynda we turbajyklarynyň üstlerinde örtülýän kristalliki massanyň agramy 10-11 tonna çenli ýetýär.

Karbonlaşdyryjy sütün ammonizirlenen duzly ergin bilen ýuwulýar. Duzly erginiň düzümindäki baglanmadyk ammiýak sütüniň diwarlarynda örtülen natriý bikarbonaty bilen özara baglanyşýar we ergine Na_2CO_3 görnüşde geçýär:



Sütün ýuwulmasyz 3-4 gije-gündiz işleýär. Ýuwulma işi 16-20 sag. dowamynda deçirilýär. Karbonlaşdyrma prosesiniň üznüksizligini üpjün etmek üçin birnäçe karbonlaşdyryjy sütünler gurnalýar. Mysal üçin, sütün ýuwulmazdan öň 72 sagat işlese, ýuwulma wagtynyň dowamlylygy bolsa 18 sagatda geçirilse, onda karbonlaşdyrma prosesiniň üznüksizligini üpjün etmek üçin bir ýuwujy sütüne $78:18=4$ sany NaHCO_3 -nyň çökdürilmegini geçirýän çökdiriji sütünler zerur bolýar.

Çökündini çalt eretmek üçin ýuwujy sütüniň aşagyndan hek peçlerinden çykýan 35-40%-li CO_2 -li gaz goýberilýär. Şeýlelikde sütüniň ýuwulmagy ammonizirlenen duzly erginiň başlangyç karbonlaşdyrylmagy bilen utgaşdyrylýar. Ýuwulma üçin goýulan karbonlaşdyryjy sütün ýuwulýan döwründe başlangyç karbonlaşdyryjy sütün diýlip atlandyrylýar. Esasy

natriý bikarbonatyny çökdürme işini geçirýän beýleki sütünlerine bolsa çökdüriji sütünler diýilýär.

Ammonizirlenen duzly erginiň başlangyç karbonlaşdyrylmagy çökdüriji sütünlere iberilýän gazyny CO_2 boýunça ortaça konsentrasiýasyny ýokarlandyrmak bilen hek peçleriniň gazynyň bölegini azaltmaga mümkinçilik berýär. Bu bolsa öz gezeginde karbonlaşdyrma prosesinde natriýniň peýdalanmak derejesini ýokarlandyrýar we çökdüriji sütünleriň öndürililigini artdyrýar. Başlangyç karbonlaşdyrmakda sütünlerde, CO_2 -niň siňşmegi netijesinde ammonizirlenen duzly erginiň erkin ammiýagynyň konsentrasiýasy peselýär we NaHCO_3 -nyň ereme tizligi hem azalýar.

Tejribede takyklanylşy ýaly, ýuwmanyň optimal tizligini saklamak üçin, başlangyç karbonlaşdyrmakdan soňra suwuklygyň düzümindäki CO_2 -nyň konsentrasiýasy 60 n.b.-den ýokary bolmaly däl.

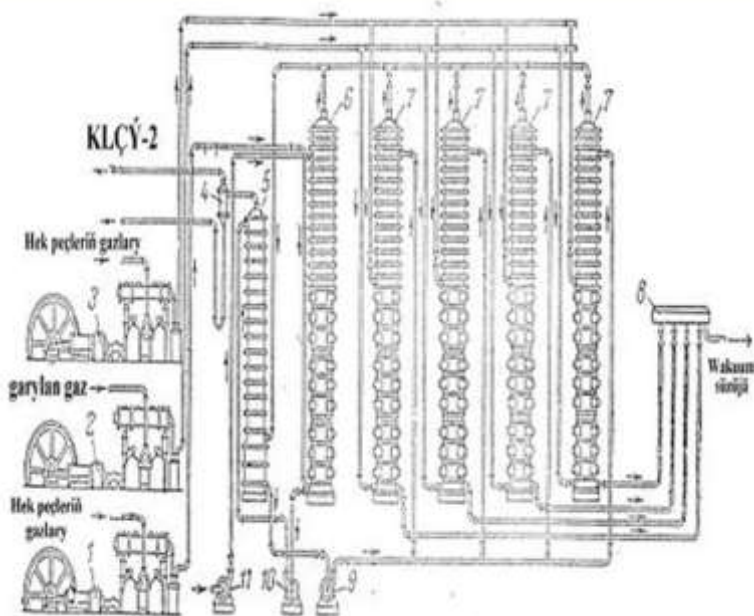
Başlangyç karbonlaşdyrmakda ergine girizilýän CO_2 -nyň çäkli mukdary NaHCO_3 -nyň kristallaşma mümkinçiligi bilen çäklenýär. Karbonlaşdyrmanyň howply derejesi 82% bolup, suwuklykda CO_2 -niň 80 n.b. saklanmagyna laýykdyr. Başlangyç karbonlaşdyrmada ammonizirlenen duzly ergine, natriý bikarbonatynyň gaty faza geçmeginden ätiýaç edýän, CO_2 -nyň 60 n.b.-den artyk mukdaryny girizip bolar.

Häzirki zaman tilsimat çyzgytlarda şeýle goşmaça has çün karbonlaşdyrma birinji çökdüriji sütünleriniň gazyny ýuwujylarda geçirilýär. Şeýlelikde, ammonizirlenen duzly erginiň başlangyç taýýarlygy, onuň başlangyç karbonlaşdyrylmagy, iki tapgyrda, ýagny başlangyç karbonlaşdyryjy sütüninde we karbonlaşdyryjy sütünleriniň gazlaryny ýuwujy sütünlerde amala aşyrylýar.

Başlangyç karbonlaşdyrma prosesinde CO_2 -nyň siňmegi ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär,

suwuklygyň temperaturasy ýokarlanýar. Bu bolsa erginiň üstünde ammiýagyň basyşyny artdyrýar we karbonlaşdyryjy gaz arkaly onuň düzümindäki ammiýagyň çykarylmagyny artdyrýar. Şonuň üçin başlangyç karbonlaşma prosesinde suwuklygy az-kem sowatmak peýdalydyr, ýagny karbonlaşdyryjy sütünleriniň gazlaryny ýuwujynyň öňünden ýa-da soňundan suwuklygy sowadyjyny gurnamalydyr.

Ýokarda aýdylan bellikleri hasaba alyp, karbonlaşdyrma bölüminiň çyzgydyny şeýle görkezmek bolar (34-nji surat).



34-nji surat. Karbonlaşdyrma bölüminiň tilsimat çyzgydy.

1-3 – kompressorlar; 4 – damja tutujy; 5 – birinji sütünleriň gazlaryny ýuwujysy; 6 – karbonlaşdyryjy ýuwujy sütüni; 7 – çökdüriji sütünler; 8 – suspenziýany ýygnaýjy; 9-11 – soryjylar.

Ammonizirlenen duzly ergini, toplaýjy gapdan merkezden daşlaşýan sorujy (11) bilen ýuwujy sütüniniň (6)

ýokary bölegine iberilýär. Çyzgytda, şu pursatda ýuwujy sütün hökmünde karbonlaşdyryjy sütün (6) hyzmat edýär. Onuň aşaky bölegine kompressor (1) arkaly hek peçleriniň dazlaryny ýollaýarlar. Başlangyç karbonlaşdyryjy sütünde ammonizirlenen duzly ergin sütüniň içki üstünde örtülen natriý bikarbonatyny eredýär we gazdan CO_2 -ni siňdirýär. Suwuklygy sowatmak üçin ýuwujy sütünleriniň sowadyjylaryna sowuk suw berilýär.

Başlangyç karbonlaşdyryjy sütünden çykýan we düzüminde CO_2 -ny 60 n.b. saklaýan ergin, adatça özakymly, käwagt merkezden daşlaşýan sorujy (10) ýa-da gazlift arkaly birinji sütünleriň gazlaryny ýuwuja (5) iberilýär, onuň aşaky bölümüne bolsa çökdüriji we başlangyç karbonlaşdyryjy sütünleriniň gazlary barýar. Sütünler 4-5 sanydan toparlanýar. Toparyň her sütüni 3-4 gije-gündizden çalşyp, ýuwujy sütün hökmünde işleýär.

KLGYU-1-de ergin çökdürüji sütünlerinden çykýan CO_2 -ni goşmaça siňdirýär we ortaça 70 n.b. CO_2 düzümlü toplaýyjyda ýygnaýyp, soňra bolsa merkezden daşlaşýan sorujy (9) arkaly 4 sany çökdüriji sütünlere (7) paýlanýar.

Çökdüriji sütünlerde esasy proses, ýagny, NaHCO_3 -nyň kristallaşmagynda, erginiň CO_2 bilen doýgunlaşmagy bolup geçýär. Bu ýerde CO_2 iki akym boýunça soda we hek peçlerinden iberilýär.

Uglerodýň ikili oksidiniň siňmegi üçin karbonlaşdyryjy gazdaky CO_2 -niň basyşy erginiň üstündäki CO_2 -nyň basyşyndan ýokary bolmalydyr. Basyşlaryň tapawudy näçe uly boldugyça, CO_2 -niň siňmegi hem şonça çaltlaşýar. CO_2 -niň siňmegi bilen erginiň üstündäki CO_2 -nyň basyşy peselýär. Şonuň üçin absorbsiýanyň hereketlendiriji güýjiniň ýeterlik derejede saklanmagyny sütüniň aşaky bölümüne üfleýjiniň (2) kömeginde 70-80%-li CO_2 -li gazyň berilmegi bilen üpjün

edilýär. Bu gaz soda peçlerniň (87-91%) we hek peçlerniň (35-40% CO_2) gazlarynyň garylmagynda emele gelýär. Çökdürüji sütünleriň aşaky bölümine konsentirlenen gazyň (1-nji gaz girelgesi) berilmegi ýokary derejeli karbonlaşdyrylan erginiň emele gelmegini we şol sebäpli natriýniň doly peýdalanylmagyny üpjün edýär. Hek peçleriniň gazlarynyň galan bölegini, üfleýji (3) arkaly, sütünleriň (7) ýokarsyna (2-nji gaz girelgesi), suwuklygyň pes karbonlaşýan ýerine iberilýär. Gazyň 2-nji girelgä iberilmegi üfleýjiniň işini ýeňilleşdirýär we energiýanyň harajatyny azaltýar, ýagny sütüniň ýokarsynda suwuklygyň sütüniniň garşylygy pesdir. Ondan başga-da, sütüniň aşagyndan goýy suspenziýanyň geçmeginde gazyň mukdarynyň pes bolmagy, sütüniň “asylmak” ýagdaýynyň mümkinçiligini peseldýär. Karbonlaşdyrylýan ergini sowatmak üçin sütüniň aşagy sowadyjy gaty çeleklerden düzülýär. Sowadylan suspenziýa çökdürüji sütünleriň aşaky çeleklerinden çykarylýar we suwuklygyň sütüniniň basyşy arkaly özakymly, paýlaýjy ternawa (8), soňra, çöken natriý bikarbonatyny suwuklykdan aýyrmak üçin wakuum-süzüjä iberilýär.

4.5.3. Karbonlaşdyrma bölüminiň enjamlary

Karbonlaşdyryjy sütün – karbonlaşdyryjy bölüminiň esasy enjamydyr. Ol silindrik görnüşli, içi boş, 3 m golaý diametrli we 27 m çenli beýikligi bolan sütün. Sütün çöýün çelekleriň hataryndan ýa-da sargalardan düzülýär. Onuň ýokarsyndan ştuseriň kömegi bilen KLGÝU-1-den karbonlaşýan ergin girizilýär, aşagyndan we ortasyndan bolsa ştuserler arkaly kömürturşy gaz goýberilýär. Sütün işlände takyklanan hemişelik bellige çenli ergin bilen doldurylýar. Şonuň üçin sütüne iberilýän erginiň göwrümi sütünden çykýan suspenziýanyň göwrümüne gabat gelmelidir. Iberilýän gaz sütündäki suwuklygyň sütüniniň garşylygyny ýeňip geçmelidir.

Gazyň basyşy suwuklygyň sütüniniň bu garşylygyna, ýagny onuň beýikligine we dykzlygyna baglydyr. Dykzlyk bolsa suwuklygyň gaz bilen doluşma derejesine ýa-da suwuklygyň gazlanmagyna baglydyr. Suwuklykda gaz näçe köp bolsa, şonça hem onuň dykzlygy peseler. Gaz köpürjik görnüşinde suwuklykda bolup, sütüniň 30-35% işçi göwrümini tutýar. Gaz suwuklygyň içinden geçip, ony garyşdyrýar. Gazdan CO₂-ni doly çykarmak we ahyrky erginiň karbonlaşdyrmagynyň ýokary derejesine ýetmek üçin sütünde gaz we suwuklyk gapma-garşylykly hereket edýärler, ýagny sütüniň aşagynda “berk”, konsentrirlenen gaz has karbonlaşan ergin bilen duşuşmalydyr. Sütüniň ýokarsynda bolsa “gowşak” gaz pes karbonlaşan ergin bilen duşuşmalydyr.

Gapma-garşylykly düzgüniniň amala aşyrylmagyna suwuklygyň gaz bilen sütüniň beýikligi boýunça keseligine garyşmagy päsgel berip biler. Bu garyşmany has pese düşürmek üçin sütüniň çelekleriniň arasynda passetler ýa-da barbotaz tabaklar gurnalýar. Tabak düýpden we onuň üstüni ýapýan gapakdan ybarat. Düýbünde suwuklygyň aşaga hereket etmegi üçin merkezi deşik edilýär. Gapak konus ýa-da sferiki görnüşlidir: onuň gýralarynda ýokara galýan suwuklykdaky gaz akymalaryny aýratyn maýda akymlara bölýän dişler bar. Bu bolsa gazyň üst aragatnaşygyny ýokarlandyryp, uglerodyň ikili oksidiniň siňmegini gowylandyrýar. Şol maksatlar üçin gapakda daş tarapy 12 we içki tarapy 25 mm diametrli köpsanly konus gönüşli deşikler hem bar. Emma deşikleriň we dişleriň täsiri pesdir, ýagny gazyň uly mukdarynda ol tutuş perde görnüşinde gapagyň aşagyndan çykýar, deşikler bolsa natriý bikarbonatynyň çökündisi bilen dykylýar. Düýbin üsti we gapak suwuklygyň hereketine tarap gyşardylandyr. Bu çökýän bikarbonatynyň barbotaz tabaklarynyň üstünde çökmegine we toplanmagyna päsgelçilik döredýär.

Şeýlelikde, barbotaz tabaklar sütünde diňe suwuklygyň keseligine garyşmagyna päsgel bermän, ol sütüniň keseligi

boýunça deň ölçegli bölünmegini hem üpjün edýär we gaz bilen suwuklygyň arasynda üst gatnaşygynyň ýokarlanmagyna ýardam berýär.

Sütüniň ýokarky böleginde gaz bilen ugrukdyrylan suwuklygyň damjalaryny saklamak üçin iki sany boş separasion çelekler gurnalýar. Sütüniň ýokarsy gazyň çykmagy üçin ulanylýan ştuserli gapak bilen ýapylýar. Karbonlaşdyryjy sütüniniň aşagynda natriý bikarbonatynyň suspenziýasyny çykarmak üçin sferiki düýpli we ştuserli çelek goýýarlar. Aýdylan ştuserlerden kompressorlar arkaly garylýan gaz (1-nji girelgeden) berilýär. Çelekler we barbotaž tabaklar çöýundan ýasalýar. Sowadyjy çeleklerde ýerleşýän galyňlygy 6mm ýuka diwarly turbajyklar uglerodly we poslamaýan polatdan ýa-da düzüminde 0,5% Ni, 0,4% Mn, 3,3; C we ,4% Cr bolan, ýörite çöýunlardan ýasalýar.

Sütünleriniň gazyny ýuwujy KLGÝU-1 - bu gural çökdüriji sütünlerden çykýan gazlary ýuwmak üçin ulanylýar. Gazyň ýuwulmagy, onuň düzüminden uglerodyň ikili oksidini aýyrmak maksady üçin amala aşyrylýar. Enjam 2800 mm diametrli, çöýun çelekleriniň hataryndan düzülýän silindrik görnüşli, boş göwrümlü sütün görnüşlidir. Sütün ortasynda iki bölüm kolosnik gözenekleriniň üstünde ýerleşdirilýän, dürli görnüşli keramiki nasadkalar bilen doldurylýar. Nasadkanyň umumy beýikligi 17 metre deň. Nasadka paýlaýjy tabagyň kömegi arkaly suwuklyk bilen suwarylýar. Paýlaýjy tabagyň üstünde gaz bilen äkidilýän suwuklygyň damjalaryny aýyrmak üçin üç sany boş separasion çelekler gurnaýar.

4.6. Natriý bikarbonatynyň suspenziýasynyň süzilmegi

Süzme bölümünde karbonlaşdyryjy sütünden çykýan bikarbonatly suspenziýanyň gaty we suwuk fazalara bölmek

prosesi amala aşyrylýar. Gaty fazanyň – natriý bikarbonatynyň – suwuk fazadan bölünip aýrylmagynda ol gowy ýuwulmalydyr. Bikarbonatyň kristallarynyň arasynda saklanýan suwuk faza ýuwgy suwlar bilen aýrylýar we şol sebäpli ýuwulan çökündide hloridleriň we kömürturşy ammoniý duzlarynyň mukdary peselýar. Süzülen bikarbonatyň çyglylygyny azaltmak üçin ony goşmaça süzgüçde sykýarlar. Suspenziýanyň gaty we suwuk fazalara bölünmegi ýüň, nah we aýna matalar, gum gatlagy, çagyl ýa-da koks, öýjükli keramika we başgalar ýaly germewleriň kömegi arkaly geçirilýär. Süzüji hökmünde germewiň özünden başga-da, çökündiniň gatlagy hem hyzmat edýär. Şonuň üçin çökündiniň gatlagynyň ulalmagynda suwuklygyň süzülmeginiň garşylygy gatlagyň galyňlygyna ýa-da başgaça aýdylanda, süzülýän suspenziýanyň göwrümüne görä proporsional ýokarlanýar.

Süzüjiň esasy häsiýetnamasy – onuň öndürijiligidir. Ol suwuklygyň süzgüçden geçýän göwrümi ýa-da süzülen çökündiniň wagt birligindäki ölçeg mukdary arkaly görkezilýär. Süzüjiň öndürijiligi süzme üste, süzüji germewiň iki tarapyndaky basyşynyň tapawudyna göni proporsional bolup, onuň garşylygyna ters proporsionaldyr. Süzüjiň öndürijiligine suwuklygyň şepbeşikligi täsir edýär: onuň peselmegi öndürijiligi ýokarlandyrýar.

2-nji jedwel

Çökündiniň süzülişi	Bölejikleriň ölçegi, μ -da			
	100-den köp	100-60	60-40	40-den kiçi
Gowy	27,7	20,3	25,6	26,4
Kanagatlandyryjy	25,5	17,0	27,8	29,7
Erbet	13,1	15,2	33,6	38,1

Şepbeşikligi peseltmek üçin erginiň temperaturasyny ýokarlandyrmaly. Emma bu ýagdaýda süzülýän duzlarynyň suwuklykda ereýjiligi ýokarlanýar we olaryň suwuklyk bilen

äkidilýän ýitgileriartýar. Şonuň üçin suspenziýanyň optimal temperaturasy, adatça, ykdysady talaplara görä saýlanyp alynýar.

Soda önümçiliginde dykzlygy pes süzme usuly has ýaýrandyr. Bu usulda süzgüç germewiniň üstündäki basyş atmosfera basyşyna deňdir.

Süzmede emele gelyän çökündiler öz häsiýetleri boýunça sykylýan (başyşyň täsiri astynda bölejikleriň gurluşynyň, öýjükleriň ölçeginiň we çökündiniň göwrüminiň kiçelmegine getirýän) we sykylmaýan (öýjükleriň ölçeginiň, çökündiniň göwrüminiň üýtgemeyän) görnüşlere bölünýär. Çökündileriniň birinji topary amorf we colloid; ikinji topary bolsa kristalliki gurluşlydyr. Natriý bikarbonatynyň çökündisi ikinji topara degişlidir.

Soda kärhanalarynda natriý bikarbonatynyň suspenziýasyny bölmek üçin dykzlygy pes, basyş astynda işleýän, aýlanýan baraban wakuum-süzüjiler ulanylýar. Olaryň işine süzülmäge iberilýän natriý bikarbonatynyň kristallarynyň ölçegleri täsir edýär.

Ammonizirlenen duzly erginleriniň karbonlaşdyrylma prosesinde emele gelyän natriý bikarbonatynyň süzülmegi hakyndaky maglumatlary granulometriki düzümine laýyklykda 2-nji jedwelde getirilýär. Bu maglumatlara görä, NaHCO_3 -nyň kristallary näçe maýda bolsa, olaryň süzülmegi şonça hem ýaramazlaşýar. Bikarbonatyň maýda, gyrmançaly kristallary süzüji matanyň öýjüklerini çyrşap, ýokary päsgelçilik döredip, süzgüjiň öndürililigini peseldýär. Olar esasy suwuklykdan gowy ýuwulanok, şonuň üçin kalsinirlenen sodanyň talabalaýyk hilini saklamak üçin ýuwujy suwlarynyň mukdary uly bolmalydyr, emma bu NaHCO_3 -nyň ýitgisini ýokarlandyrýar.

Natriý bikarbonaty näçe maýda bolsa, şonça hem onuň çyglylygy artýar we şol sebäpli soda peçleriniň işini ýaramazlaşdyrýar, ýangyjyň harajaty ýokarlanýar, peçleriň

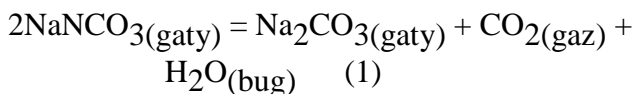
öndürijiligi peselýär. Aýdylanlary göz önünde tutup, goşmaça wakuum-süzüjiler goýulmalydyr.

Süzmede NaHCO_3 -nyň ýitgisi, bikarbonatnyň umumy mukdaryndan 3-4%-e çenli ýetýär we şeýlelikde natriynyň peýdalanma derejesi 2-3% peselýär.

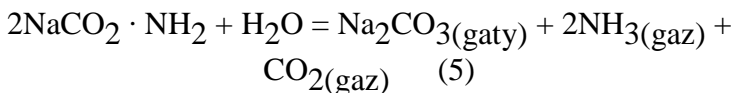
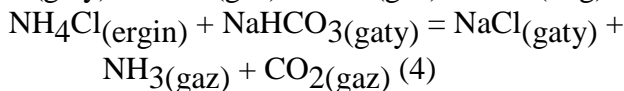
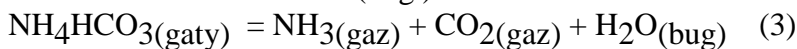
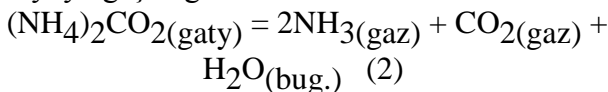
4.7. Natriý bikarbonatynyň kalsinirlenmegi

4.7.1. Natriý bikarbonatynyň kalsinirlenmeginiň fiziki-himiki esaslary

Soda önümçiliginde natriý bikarbonatynyň termiki dargalyma prosesine *kalsinirlenme* diýilýär. Bu proses soda peçleriniň bölümünde amala aşyrylýar. Kalsinirlenmä iberilýän çig tehniki bikarbonat takmyn şeýle düzümlidir (%-de): NaHCO_3 – 78-84, NH_3 – 0,6-0,8, Na_2CO_3 – 2-3, NaCl – 0,2-0,4, H_2O – 13-19. Tehniki natriý bikarbonat ak görnüşli. Kalsinirleme prosesiniň geçmegini şeýle himiki reaksiýa boýunça görkezmek bolar:



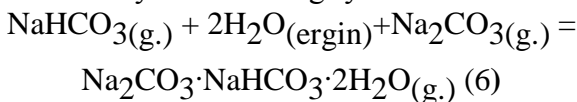
Tehniki bikarbonat gyzdyrylanda beýleki goşmaça reaksiýalarynyň geçmegi hem mümkin:



Şeýlelikde, kalsinirlenmegiň netijesinde, gaty fazada Na_2CO_3 we NaCl galýar, gaz fazasyna bolsa CO_2 , NH_3 we H_2O geçýär.

100 kg tehniki bikarbonatyndan alynýan sodanyň mukdaryna sodanyň çykymy diýilýär. Sodanyň çykymy esasan hem bikarbonatyň çyglylygyna baglydyr. Tehniki bikarbonatyň ýokary çyglylygy sodanyň çykymyny azaldýar we çyglylygy aýyrmak üçin sapr edilýän ýylylygyň goşmaça mukdaryna getirýär. Çygly bikarbonat ýeňil tokgalanýar we soda peçleriniň diwar üstlerine ýelmeşip, kesmek emele getirýär. Bu kesmekleriň ýylylyk geçirijiligi pes bolandyggy üçin, olar pejin diwarlary bilen kalsinirlenýan massanyň arasyndaky ýylylyk çalyşmasynyň effektini azaldýarlar. Kesmegiň aşagynda metal has hem gyzyp, peçleriň diwarlarynyň gysga wagtyň içinde ýanmagyna getirýär. Bu hadysalaryň azalmagy üçin, çyg natriý bikarbonatyny gyzgyn kalsinirlenen soda bilen garýarlar. Çyg bikarbonaty bilen garyşdyrmaga iberilýän taýýar önümiň bölegine *retur* diýilýär.

Natriý bikarbonaty soda bilen garyşdyrylanda, tokgalanmagyň sebäbi bolýan erkin çyglylyk kristalizasiýon suw görnüşinde baglanýar we reaksiýa boýunça emele gelýän, ikili duzuň – tronanyň düzümine girýär:



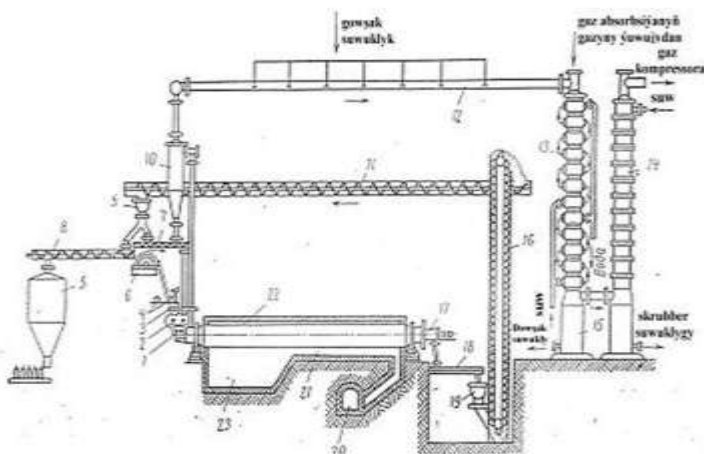
Önüm ürgün bolýar we tokgalanmaýar. Retur sodanyň teoretiki mukdaryny reaksiýa (A) boýunça tronanyň düzümine girýän erkin çyglylyga görä hasaplap bolar. Bu reaksiýa boýunça 1 kg çyglylygy baglamak üçin 100%-li sodanyň 2,94 kg gerek bolýar. Emma sodanyň düzüminde Na_2CO_3 100% däl-de ortaça 98% bolany üçin 1 kg çyglylygy onuň harajaty $2,94 \cdot 100/98 = 3,04$ kg deňdir.

Çyg bikarbonatyn ortaça çyglylygy 17%-e deň bolanda, onuň 1 kg-nda 0,17 kg suw saklanýar. Ony baglamak üçin 98%-li sodanyň harajaty $3,04 \cdot 0,17 = 0,517$ kg deňdir. Bu ululyk bikarbonatyn retur sodasy bilen ideal garyşmak şertine laýyk diýip hasaplanýar. Ýöne senagatda ideal garyşmaklyk üpjün edilmeyändigini üçin returyň mukdaryny ulaldýarlar, ýagny 1 kg çyg bikarbonata 0,75 – 1,0 kg retur alynýar.

Natriý bikarbonatynyň we tronanyň kalsinirlenmeginde gaz fazasyna NH_3 , CO_2 we suwuň bugy aýrylýar. Ammiak we kömürturşy gaz önümçilige, yzyna iberilýär. Kömürturşy gaz ammonizirlenen duzly ergininiň karbonlaşdyrma prosesinde ulanylýar, şonuň üçin CO_2 -li gazyň ýokary mukdarynyň bolmagy peýdalydyr. Şeýle gazy almak üçin soda peçi ýangyç gazlary bilen daşyndan gyzdyrylmalydyr.

4.7.2. Kalsinasiýa prosesiniň tehnologiýa çyzgysy

Returly iýmitlendirilýän soda peçli kalsinirleme bölüminiň tilsimat çyzgysy 35-nji suratda görkezilýär.



35-nji surat. Kalsinasiýa bölüminiň tehnologiýa çyzgysy.

1 – garyjy; 2 – iýmitlendiriji; 3 – kabulediji; 4 – dyrmakly transportýor; 5 – bunker; 6 – wakuum süzüji; 7, 11, 18, 19 – şnekli transportýor; 8, 9 – ulagturbasy; 10 – soda peçleriniň gazyny ýuwujysy; 15 – gowşak suwuklygy toplaýjysy; 16 – elewator; 17 – çykaryjy şnek; 20 – borrow; 21 – gaz geçirijisi; 22 – soda peçi; 23 – ojak.

Çyg natriý bikarbonaty wakuum-süzüjiden (6) dyrmakly transporter (4) arkaly garyjy gurally kabul edijä (3) iberilýär. Kabul edijiden (3) çyg bikarbonaty soda peçiniň iýmitlendirijisine (2), soňra bolsa garyja (1) barýar. Garyja (1), ondan başga-da, şnekli transportýor (7) arkaly berlen gatnaşyk boýunça gyzgyn retur sodasyny iberýärler. Emele gelýän garyndyny aýlanýan soda peçine (22) salýarlar. Bu ýerde NaHCO_3 dargaýar. Taýýar soda peçden (22) ýörite susaklaryň kömegi bilen çykaryjy şnege (17), soňra şnek transportýorlara baryp, elewatora (16) iberilýär. Elewator sodany guradyjynyň ýükleýji bölümüne iberýän şnek transportýoryna (11) ýollaýar. Önüm şnek transportýordan (11) soda peçiniň boýy boýunça ýerleşýän daşajy turba (ýa-da şnega) (9) barýar. Daşajy turba (8) sodanyň bir bölegini taýýar önümiň bunkerine (5) ýollaýar, beýlekisini bolsa, retur hökmünde şnek transportýory (7) bilen soda peçine yzyna gaýtarýar.

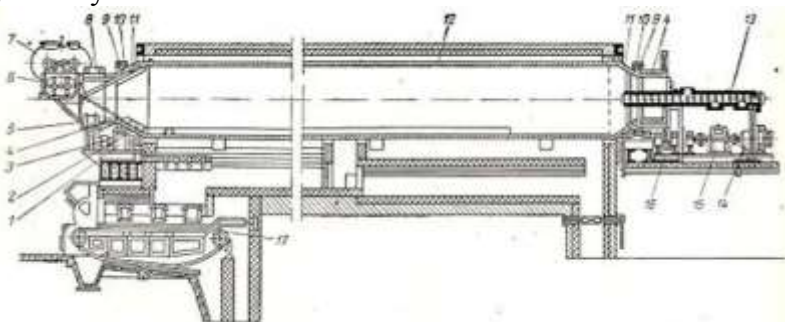
Natriý bikarbonatynyň kalsinirlenmeginde emele gelýän gazlarda CO_2 , suwuň bugy, NH_3 we sodanyň gummy bardyr. Sodanyň gummyndan gazy arassalamak üçin siklon (10) ulanylýar, onuň aşaky bölümünde gum toplanýar. Arassalan gaz gazlaryň kollektoryndan (12) geçip soda peçleriniň gazlaryny sowadyjynyň (13) ýokarsyna barýar. Bu ýerde gaz biraz sowaýar we netijede suwuň buglary gazdan kondensirlenýär.

Suwuk erginde we emele gelen kondensatda gazdaky NH_3 , CO_2 -niň birnäçe mukdary we soda ereýär. Soda peçleriniň gazyny sowadyja gaz bilen kollektordan (12) suwuk ergin we kondensat hem barýar (şol sebäpli peçleriň gazlarynyň kollektory az kem SPGS tarapyndan ýapgyt edilýär). Suwuklyk aşaga guýlup, sowadyjynyň turbajyklaryny

ýuwýar we olaryň hapalanmagynyň önüni alýar. Soda peçleriniň gazlary bilen SPGS-a absorbsiýanyň gazlaryny ýuwujynyň gazlary hem iberilýär. SPGS-den sowadylan gaz soda peçleriniň gazlaryny ýuwujynyň (SPGÝU) (14) aşaky bölümüne girýär. Suwuk ergin SPGS-den toplaýja (15) akýar we soňra pes distillýasiýa hem-de soda peçleriniň gazlarynyň kollektoryny suwarmaga iberilýär.

4.7.3. Kalsinasiýa bölümüniň enjamlary

Soda peji kalsinasiýa bölümüniň esasy enjamydyr. Ol elektromotoryň reduktory arkaly aýlanýan kese baraban görnüşli. Uly returly soda pejiniň gurluşy 36-njy suratda görkezilýär.



36-njy surat. Returly soda peçi.

1 – direk tügirçek; 2 – zynjyr; 3 – podşipnik; 4 – peçiň bokurdaklary; 5 – ýükleýji kamera; 6 – garuju; 7 – ýmetlendiriji; 8 – gazlary aýyrýan şrusery; 9 – gurşar; 10 – bandažlar; 11 – koniki çelekler; 12 – soda peçi; 13 – çykaryjy şnegi; 14 – elektrodwigatel; 15 – reduktor; 16 – disli tiger; 17 – kolosnik gözenegi.

Pejiň barabany (12) uglerodly polatdan ýasalýar. Ol 4 sany uzynlygyna kebşirlenen çelek – sargadan düzülýär. Her çelek 4 sany polat listlerden uzynlygyna kebşirlenýär. Barabanyň önünde (ýükleýji) we yzynda (çykaryjy), beýikligi 1270 mm bolan konus görnüşli çelekler (11) kebşirlenýär. Çelekleriň inçe boýnyna çóýun gurşawlar (9) berkidilýär. Bu

gurşawlara pejiň direg bandažlary (10) sepleşdirilýär. Bandažlar diametri 2,8 m we ini 400 mm polat listlerden taýýarlanylýar. Çoýun gurşawlara (9) silindrik bokurdaklar berkidilýär. Peç bölüminde ýerleşýän bokurdagy ýükleýji kameranyň (5) içine edýärler. Sowadyja suw iki girelgeden parallel akymly berilýär. Aýlanýan bokurdak salnik arkaly dykyzlanýar. Pejiň ýük çykarýan tarapyndaky bokurdak merkezi deşikli gapak bilen ýapylýar. Soda peçleriniň gazlaryny sowadyjysy (SPGS) iki bölekden, sowadyjydan we rezerwuar-düýpden, ybarat. Sowadyjy bir hatar sowadyjy çekeklerden düzülýär. Gaz we suwuk ergin turbalaryň aralyk üsti boýunça ýokardan aşak, sowadyjy suw bolsa turbalaryň içinde aşakdan ýokary hereket edýär. Sowadyja suw iki girelgeden parallel akym bilen berilýär.

1 tonna soda öndürülende 350 kg suw kondensirlenýär we 8 kg NH_3 , 10 kg CO_2 , 10 kg NaCO_3 tutulýar. 1 tonna soda öndürülende, gazy sowatmak üçin ortaça bir gije-gündizde 2m^2 sowadyjy üst zerurdyr.

Goşmaça edebiýat çeşmeleri

Мухленов И.П., Тамбовцева В.Д., Горштейн А.Е. Основы химической технологии – 2-е изд., М., Высшая школа, 1975 г., с. 344.

Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды – М., Химия, 1975 г., с. 287.

Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности – изд. АН СССР, 1949 г., с 731.

Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ –М., Химия, 1968 г., с. 471.

Barlag soraglary

1. Sodanyň nähili görnüşlerini we esasy ulanylýan ýerlerini aýdyň.
2. Kalsinirlenen sodanyň ammiakly usulynyň esasy tapgyrlary.
3. Näme üçin duzly ergini önümçilige girizmezden öň arassalamaly?
4. Duzly ergini karbonlaşdyrmak üçin zerur bolan kömürtutşy gazyň çeşmelerini aýdyň.
5. Kalsinirlenen soda önümçiliginde gyzgyn sodanyň retury haýsy tapgyrda we näme maksat bilen ulanylýar.

Edebiýatlar

1. Türkmenistanyň Konstitusíasy. Aşgabat, 2008.
2. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşiň täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. I tom. Aşgabat, 2008.
3. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşiň 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-ýaşayş 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. Nyýazberdiýewa M. Fosforly birleşmeleriň we kalsinirlenen sodanyň tilsimaty. Okuw gollanma TPI 2006.

11. Hallyýewa Ş.D. Umumy okuwuý beýany TPI-ň kitapphanasy 2009.
12. Позин М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ, изд. Химия, Москва.
13. Позин М.Е., Копылев Б.А., Белоченко Г.В., Терещенко Л.Я. Расчеты по технологии неорганических веществ. Изд. Химия.
14. Атрощенко В.И. Технология связанного азота. Изд. Химия.
15. Минеральные удобрения и соли. Москва, Химия, 1987.
16. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Учебник для ВУЗов.
17. Позин М.Е. Технология минеральных солей. 4-е изд. Л. Химия 1974 . ч. 1
18. Расчеты по технологии неорганических веществ. Учебное пособие для вузов. Под редакцией проф. М.Е. Позина, М. Химия, 1977.
19. Шапкин М.А. и др. Двойной суперфосфат, Технология и применение, Л., Химия, 1987.
20. Кочетков В.Н. Производство жидких комплексных удобрений. Москва, Химия, 1987.
21. Минеральные удобрения. Методы анализа. ГОСТ 20851, 1-82-ГОСТ 20851-4-82, Госком. стандартов СМ. СССР, Москва 1977.
22. Минеральные удобрения. Методы испытаний. ГОСТ 21560. 0-82, ГОСТ 22.560. 3-83, 21560-582. Госком. стандартов СМ. СССР, Москва 1982.

Mazmuny

Giriş.....	8
I bap. Mineral dökünler we halk hojalygyň ösüşi	10
1.1 <i>Mineral dökünleriň halk hojalygynda ulanylyşy</i>	10
1.2 <i>Mineral dökünleriň agrotehniki ähmiýeti.....</i>	10
1.3 <i>Mineral dökünleriň klassifikasiýasy.....</i>	12
1.4 <i>Muneral dökünleriň önümçiliginde ulanylýan çig mallar.....</i>	15
1.4.1 <i>Türkmenistanyň himiýa çig mallary we himiýa kärhanalary.....</i>	16
1.4.2 <i>Himiki çig mallaryň görnüşleri we ýerleşýän ýerleri.....</i>	17
1.4.3 <i>Türkmenistanyň himiýa kärhanalary.....</i>	21
II bap. Mineral dökünleriň tehnologiýasynyň fiziki-himiki esaslary.....	24
2.1 <i>Dökünleriň önümçiligindäki umumy prosesler...</i>	24
2.2 <i>Ereýjelik diagrammalary.....</i>	38
2.2.1 <i>Iki komponentli sistemalar.....</i>	42
2.2.2 <i>Izotermiki bugartma we erginiň sowadylmagy...</i>	44
2.2.3 <i>Üç komponentli sistemalar.....</i>	49
2.2.4 <i>Dört komponentli sistemalar</i>	60
III bap. Mineral dökünleriň önümçiligi.....	68
3.1 <i>Fosforly dökünler.....</i>	68
3.1.1 <i>Fosfor we onuň birleşmeleriniň häsiýetleri.....</i>	68
3.2 <i>Termiki fosfor kislotasynyň alnyşy.....</i>	70
3.3 <i>Tebigy fosfatlaryň kükürt kislotasyny bilen dargadylmagy.....</i>	74
3.4 <i>Superfosfat önümçiligi.....</i>	78
3.4.1 <i>Superfosfatyň alnyşynyň fiziki-himiki esaslary...</i>	80
3.4.2 <i>Fosfatyň dargadylmagy.....</i>	83
3.4.3 <i>Kükürt kislotasynyň bellenen mukdary.....</i>	85
3.4.4 <i>Prosesiň tizligi we geçişi.....</i>	86
3.4.5 <i>Önümçiligiň görkezijileri.....</i>	90

3.4.6	<i>Önümiň çyg çekijiligi we onuň neýtrallaşdyrylmagy.....</i>	90
3.4.7	<i>Superfosfat önümçiliginiň tilsimat çyzgydy</i>	93
3.5	<i>Ekstraksion fosfor kislotasynyň önümçiligi.....</i>	94
3.5.1	<i>Digidrat usuly boýunça ekstraksion fosfor kislotasynyň tilsimat çyzgydy.....</i>	99
3.6	<i>Ikili superfosfat.....</i>	102
3.6.1	<i>Ikili superfosfat önümçiliginiň fiziki-himiki esaslary.....</i>	103
3.6.2	<i>Ikili superfosfatyň kameraly usul boýunça öndürilişi.....</i>	104
3.7	<i>Fosfatlaryň azot kislotasy bilen dargadylmagynyň fiziki-himiki esaslary.....</i>	108
3.7.1	<i>Azotkislotada çykymynyň gaýtadan işleme usullary.....</i>	110
3.8	<i>Garylan dökünler.....</i>	117
IV	bap. Kalsinirlenen sodanyň önümçiligi.....	121
4.1	<i>Soda önümçiliginiň ammiakly usulyň mysaly çyzgydy.....</i>	123
4.2	<i>Kalsinirlenen sodanyň önümçiliginde ulanylýan çig mal.....</i>	126
4.3	<i>Çig duzly erginiň başlangyç arassalanmagy...</i>	130
4.3.1	<i>Duzly erginiň garyndydan arassalama prosesiniň fiziki-himiki esaslary.....</i>	130
4.3.2	<i>Duzly ergini arassalama bölüminiň tilsimat çyzgydy.....</i>	135
4.3.3	<i>Arassalama bölüminiň esasy enjamlary.....</i>	137
4.4	<i>Arassalanan duzly erginiň ammonizirlenmegi.</i>	139
4.4.1	<i>Prosesiň fiziki-himiki esaslary.....</i>	139
4.4.2	<i>Absorbsiýa bölüminiň tilsimat çyzgydy.....</i>	141
4.4.3	<i>Absorbsiýa bölüminiň esasy enjamlary.....</i>	144
4.5	<i>Amonizirlenen duzly erginiň karbonlaşdyrylmagy</i>	145
4.5.1	<i>Prosesiň fiziki-himiki esaslary.....</i>	145

4.5.2	<i>Karbonlaşdırma bölümünün tilsimat çizgydy...</i>	150
4.5.3	<i>Karbonlaşdırma bölümünün enjamlary.....</i>	155
4.6	<i>Natriý bikarbonatynyň suspenziýasynyň üzülmegi.....</i>	157
4.7	<i>Natriý bikarbonatynyň kalsinirlenmegi.....</i>	160
4.7.1	<i>Natriý bikarbonatynyň kalsinirlenmeginiň fiziki-himiki esaslary.....</i>	160
4.7.2	<i>Kalsinasiýa prosesiniň tilsimat çizgydy.....</i>	162
4.7.3	<i>Kalsinasiýa bölümünün enjamlary.....</i>	164
	<i>Edebiýatlar.....</i>	167