

Г. І. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ»; **В. В. КАЗАКОВ**, канд. техн. наук, ЗАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот»;
П. В. КУЗНЕЦОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

ІСТОРІЯ ПРОМИСЛОВОГО СИНТЕЗУ АМІАКУ В НАУКОВИХ ПРАЦЯХ ФАХІВЦІВ З ТЕХНОЛОГІЇ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ

Проведено дослідження з вивчення джерел промислового синтезу аміаку в Росії та Радянському Союзі. Показано періоди зародження, створення і виробництва синтетичного аміаку, зусилля учених та інженерів по розробці сучасних економічних методів його виробництва.

The Organized studies on study of the sources of the industrial syntheses of ammonia in Russia and on territory USSR. They Are Shown periods of the initial generation, creation and production of syntetic ammonia, effort scientist and engineer for development technical-modern and economic methods ammonia production.

В усі періоди історії людства азот та його сполуки відігравали важливу роль в його житті. Люди навчались використовувати азотні сполуки з дуже давніх часів, але проблемою зв'язаного азоту є те, що природних запасів його сполук майже немає, оскільки усі солі азоту добре розчиняються у воді. Важливою частиною живого організму є білок, в якому азот складає основну частину. Але організм людини не може використовувати для синтезу білків азот мінерального походження. Тільки рослини можуть синтезувати білкову речовину і забезпечують тварин і людей білками. Отже, одержання азотних сполук є життєво важливою проблемою розвитку людства. Від ступеню розвитку азотної промисловості залежить забезпечення сільського господарства азотними добривами, необхідними для рослин, а промисловість – різними азотними сполуками.

Одним із самих складних і важливих досліджень в історії розвитку хімії азоту були дослідження одержання аміаку з елементів і його окиснення до оксидів азоту та виробництво нітратної кислоти. З початку XIX ст. аміак одержували з різних його сполук в дуже обмеженій кількості. Розвиток його виробництва співпав з тим періодом, коли стали використовувати газове освітлення. Обробка коксового газу водою після переробки вугілля надавала можливість одержувати аміачну воду і аміак. Наприкінці XIX ст. вчені розпочали пошуки шляхів вирішення проблеми одержання NH_3 безпосередньо із азоту та водню, що підтверджено численними дослідженнями синтезу аміаку [1].

Виробництво синтетичного аміаку пройшло складний шлях і спочатку панувала думка про неможливість одержання синтетичного NH_3 , який необхідний для розвитку азотної промисловості. Саме тому для кращого й глибокого знання історії розвитку азотної промисловості, вивчення промисло-

вого синтезу аміаку є вельми актуальною проблемою. Вивчення літературних джерел свідчить про наявність висвітлення в них окремих методів одержання сполук азоту і, зокрема, аміаку, їх технологічних рішень. Разом з тим, поки що залишаються невисвітленими в історичному контексті методи одержання сировини, каталізаторів, визначення оптимальних умов синтезу NH_3 та інше.

Метою даної роботи є розробка та реалізація науково обґрунтованого підходу до історії виробництва синтетичного аміаку, об'єднання усіх теоретичних викладок, практичних рішень промислового синтезу аміаку в науково обґрунтованих працях фахівців із технології зв'язаного азоту.

Наукові дослідження в галузі хімічної промисловості синтезу аміаку. Протягом п'яти років після закінчення Першої світової війни в ряді країн Європи та США в результаті напружених пошуків були створені нові схеми синтезу NH_3 і побудовані заводи. За 1929–1937 рр. виробництво NH_3 зросло з 1,1 до 3,6 млн. Т, тобто більш ніж у 3,3 рази. Цей аміак одержували на установках за методом Габера-Боша (43,5 % від загального світового виробництва), новими методами Казале (15,0 %), Клода (11,5 %), Фраузера (10,5 %) і фірми “Найтроджен” (9,0 %), які відрізнялись поміж собою в основному тиском у системі, каталізатором, сировиною для одержання N_2 - H_2 суміші тощо [2].

На початку 30-х років серед науковців розгорнулась широка дискусія щодо застосування тиску у виробництві NH_3 . З урахуванням досвіду експлуатації промислових установок питання було вирішено на користь середнього тиску (29–32 МПа). Тому в наступні роки зменшилось будівництво установок високого тиску типу Казале і Клода, а збільшилась кількість систем Фраузера й Найтроджена.

Початком створення промислового синтезу NH_3 в Радянській Росії необхідно вважати 1918 р., коли при Вищій Раді народного господарства (ВРНГ) була створена Комісія з проблем зв'язаного азоту, до складу якої було залучено відомих учених того часу. Серед них В. М. Іпатьєв, А. А. Яковкін, В. Ф. Міткевич, А. В. Сапожников, І. І. Андреев, А. Є. Маковецький та ін. Комісія організувала на підприємствах хімічної промисловості лабораторні дослідження, заслуховувала доповіді щодо стану виробництва азотних добрив за кордоном, розробляла проекти майбутніх підприємства [2].

У 1918–1919 рр. у хімічній лабораторії Артилерійської академії В. М. Іпатьєв в апараті особистої конструкції виконав ряд експериментів з дослідження дії різних каталізаторів на суміш N_2 і H_2 . На початку 1918 р. на урановому каталізаторі ним були одержані сліди NH_3 , а в лютому 1919 р. на змішаному каталізаторі W-Мо- Al_2O_3 під тиском 7,5 МПа й температурі 878–743 К була досягнута концентрація NH_3 у газовій суміші біля 6,55 %. Ці досліди проводились в період, коли відомості про виробництво NH_3 в Німеччині ще не були відомі. Продовження досліджень було зупинено із-за економічних труднощів, відсутності електричної енергії тощо [3].

Початковий період зародження, створення виробництва синтетичного аміаку, дослідження та розробок вчених у 20–30-ті роки ХХ ст. відображено у фундаментальних працях В. І. Маляревського, В. М. Голованого, Л. Ф. Фокіна, П. А. Чекіна, Д. А. Епштейна, В. А. Каржавіна, Н. Ф. Юркевича, В. П. Камзолкіна, М. М. Кульчицького, В. І. Атрощенко, Г. Картиса, А. М. Алексєва, В. П. Семенова, М. С. Торочешнікова та ін. [2-5].

У роботах згаданих дослідників показано, наскільки були великі зусилля вчених та інженерів щодо розробки сучасних та економічних методів виробництва NH_3 , чистих азоту й водню, методи одержання початкової сировини, ефективних катализаторів, визначення оптимальних умов синтезу NH_3 . В роботі [4] детально проаналізовано різні думки щодо шляхів одержання NH_3 : із ціанаміду кальцію, ціанаміду натрію, кальцієвої селітри, синтезу з елементів. На останньому способі наполягали В. М. Іпатьєв, Н. Ф. Юшкович та ін. І тільки в 1925 р. на Другому з'їзді технічних працівників основної хімічної промисловості було звернено увагу уряду Радянської держави на необхідність організації виробництва NH_3 з елементів. У цьому ж році було прийнято рішення про будівництво першої промислової установи синтетичного NH_3 на Чернореченському хімічному заводі (Росія). Знову була відновлена робота Комісії з проблем зв'язаного азоту під керівництвом В. М. Іпатьєва, якій було доручено ознайомитись з організацією аналогічного виробництва за кордоном і придбання обладнання для синтезу NH_3 .

У короткі терміни був побудований та введений в дію цех виробництва NH_3 і 9 лютого 1928 р. вперше одержано синтетичний NH_3 . Синтез аміаку здійснювався під тиском 76 МПа, при температурі 723 К на залізному катализаторі. Три колони синтезу NH_3 з діаметром 400 мм могли виробляти 7,5 тис. т NH_3 на рік (потужність однієї колони 8 т/добу рідкого NH_3). Азот для синтезу NH_3 отримували ректифікацією рідкого повітря (схема Лінде), а водень – за допомогою залізопарового способу, який був неекономічний (у теперішній час не використовують). Вже у 1931 р. потужність колон була доведена до 10 т/добу, а в 1932 р. за рахунок модернізації та вдосконалення схеми на заводі було одержано 15,6 тис. т NH_3 [2, 3].

З метою розробки техніко-економічного обґрунтування, у 1926 р. була створена проектна організація “Хімбуд”, яка з допомогою іноземних фірм виконала проекти будівництва Березняківського, Горлівського азотно-тукових заводів, а також Бобриковського хімічного комбінату. У 1932 р. азотна секція “Хімбуду” була реорганізована в самостійний Державний інститут з проектування підприємств азотної промисловості (Діпроазот).

У відповідності з Постановою Ради Народних Комісарів СРСР “Про заходи по хімізації народного господарства Союзу РСР” від 28 квітня 1928 р. [7], в країні були збільшені темпи будівництва підприємств хімічної промисловості для задоволення потреб у важливих хімічних продуктах. Підкреслюючи важливе значення створення промисловості мінеральних

добрив, XV з'їзд ВКП (б) затвердив курс на прискорене здійснення плану електрифікації, розвиток чорної та кольорової металургії, в особливо в частині якісних металів, розвиток хімічних виробництв, особливо стосовно виробництва штучних добрив [6].

У працях В. І. Маляревського, Л. Ф. Фокіна, П. А. Чекіна, Д. А. Епштейна, В. П. Камзолкіна [4, 6] показано, що в 30-і роки ХХ ст. перед ученими, проектними організаціями було висунуто завдання розробити технології й побудувати заводи, розширити існуючі комбінати, використовуючи виключно досвід експлуатації вітчизняних азотних заводів. Велика увага в ці роки була приділена створенню промисловості хімічного машинобудування та виробництва спеціальних матеріалів для апаратів, які працюють під високим тиском, підвищеній температурі й в умовах агресивного середовища. У короткі терміни в країні було розроблено компресори високого тиску, колони синтезу. Машинобудівні підприємства налагодили їх серійне виробництво. Усе це дозволило швидко будувати та вводити в експлуатацію нові заводи й потужності NH_3 у Березняках (1932 р.), Горлівці (1933 р.), Дніпродзержинську (1938 р.), Кемерово (1938 р.), Чирчику (1940 р.). Останні три підприємства були повністю обладнані апаратами вітчизняного виробництва [2, 7].

Вченими-дослідниками В. С. Лельчуком, Л. А. Констандовим, М. М. Жаворонковим [8] аналізуються досягнення та результатами створення азотної промисловості напередодні Другої світової війни. Показано, що в 1932 р. на СРСР приходилось всього 2,25 % світової потужності виробництва синтетичного NH_3 . Радянський Союз по цьому показнику займав 12-е місце [2, 8]. У 1941 р. в СРСР працювало сім азотних заводів загальною потужністю понад 500 тис. т/рік з відповідними цехами HNO_3 , NH_4NO_3 та інших азотних солей. Країна займала третє місце після Німеччини і Японії [8]. Автори підкреслюють, що зі збільшенням виробництва коксу для одержання металу ресурси коксохімічного аміаку складали 50 тис. т і в радянському Союзі працювало всього два заводи по виробництву ціанаміду кальцію (Дзержинськ, Кіровокап) [2, 8].

В. С. Лельчук, Л. А. Констандов, М. М. Жаворонков детально проаналізували стан і проблеми азотної промисловості в умовах Великої Вітчизняної війни. З початку війни і до кінця 1941 р. азотна промисловість СРСР тільки потужностей NH_3 втратила понад 50 %. У 1941–1942 рр. на Урал, у Сибір та в Середню Азію було евакуйовані Дніпродзержинський, Горлівський азотно-тукові заводи, Лисичанський та Сталіногірський хімічні комбінати – у Березняки, Губаху, Кемерово й Чирчик. Потребу оборонної промисловості в HNO_3 , NH_3 , NH_4NO_3 та інших речовин тільки частково задовольняли Березняківський, Кемеровський азотно-тукові, Чернореченський хімічний заводи та Чирчикський електрохімічний комбінат [2, 9]. Необхідно було в короткий час збільшити виробництво продуктів зв'язаного

азоту на існуючих підприємствах, запуснути нові цехи, побудували нові виробництва. На Березняківському, Кемеровському й Чирчикському підприємствах було збільшено потужності з виробництва NH_3 , HNO_3 , NH_4NO_3 , іншої хімічної продукції. Так, кількість одержаного NH_3 уже в квітні 1942 р. збільшилась на 50 %, а виробництво HNO_3 зросло вдвічі порівняно з березнем того ж року [8].

Після звільнення окупованих територій країни почалось відродження хімічних підприємств і одержання азотної продукції у Сталіногорську (1943 р.), у Горлівці (1944 р.), у Дніпродзержинську (1945 р.) у Лисичанську (1951 р.) Тільки в 1948 р. виробництво продуктів азотної промисловості досягло довоєнного рівня. У 1950 р. виробництво NH_3 в СРСР перевищило довоєнний рівень і становило 566 тис. т [9].

Після закінчення війни розвиток азотної промисловості Радянського Союзу був тісно пов'язаний з Державним науково-дослідним і проектним інститутом азотної промисловості (ДІАП), який було створено у 1933 р. Ця державна установа зайняла основне положення в науково-технічному забезпеченні прогресу азотної промисловості. За проектами ДІАП здійснювалось відродження зруйнованих війною і будівництво нових підприємств. У 50-ті роки побудовано Лисичанський, Руставський, Новокемеровський, Кіровокапський хімічні заводи й комбінати, а також підприємства в Болгарії, Румунії, Угорщині, Югославії, Польщі, КНДР, Афганістані та ін. При збільшенні обсягів роботи ДІАП були створені з 1949 по 1975 роки 8 філій, в тому числі в Україні – Лисичанська (1949 р.), Дніпродзержинська (1953 р.).

Розвиток виробництва NH_3 в період 1969–1970 рр. базувався на подальшому вдосконаленні технологічних процесів, збільшенні потужностей агрегатів синтезу NH_3 . У цей час потужність окремих технологічних ліній була збільшена з 25–30 до 70–100 тис. т/рік. У промислове виробництво впроваджено колони синтезу NH_3 потужністю до 200 т/добу [2].

Використовуючи результати кінетичних досліджень синтезу аміаку вчених М. І. Темкіна, В. М. Піжова, І. П. Сидорова та ін. в ДІАП розроблено техніко-економічне обґрунтування і технічний проект великотоннажного агрегату синтезу аміаку. Перший в Радянському Союзі агрегат великої потужності на 1360 т/добу за енерготехнологічною схемою під тиском 32 МПа у 1973 р. було запущено у Невинномиську [2, 9].

У 1959–1965 рр. в СРСР були побудовані промислові агрегати синтезу NH_3 на Щекінському, Невинномиському, Черкаському, Гродненському, Салаватському й Навойському хімічних комбінатах, Ферганському та Іонавському заводах азотних добрив, де сировиною для виробництва H_2 використовували природний газ. За 1966–1970 рр. було побудовано ще чотири нових хімічних підприємства – Вахшський, Череповецький, Рівенський азотно-тукові заводи і Новгородський хімічний комбінат. Це

дозволило азотній промисловості Радянського Союзу за обсягом виробництва NH_3 у 1979 р. вийти на друге місце у світі після США [2, 3, 8, 9].

У 1974 р. на Новомосковському хімічному комбінаті було успішно впроваджено в експлуатацію перший вітчизняний агрегат виробництва NH_3 потужністю 1360 т/добу, який спроектовано в ДІАП. Агрегат працював на вітчизняному обладнанні. Це стало вагомим досягненням науковців та виробників і основою для технічного переозброєння всієї азотної промисловості Радянського Союзу. Протягом 1971–1975 рр. було побудовано 8 таких агрегатів, у 1979 р. – 15 великотоннажних агрегатів синтезу NH_3 загальною потужністю 6,91 млн. т/рік. У 1975–1980 рр. здійснювалась реконструкція й розширення 27 діючих підприємств, будівництво нових унікальних об'єктів, серед яких ВО “Куйбишеватоз”, Одеський і Вент-Спілський припортові заводи, Придонський хімічний завод і магістральний, найбільший у Європі, аміакопровод Тольятті-Горлівка-Одеса довжиною 2427 км, який розрахований на транспортування 2,5 млн. т NH_3 щороку. У 1980 р. об'єм виробництва NH_3 в СРСР досяг 16,73 млн. т/рік. У 1981–1985 рр. продовжувалось будівництво й введення в експлуатацію ще 20 агрегатів синтезу NH_3 потужністю 450 і 200 тис. т/рік [8, 9].

Таким чином, можемо зробити таке порівняння. На перших установках у 1928 р. продуктивність колон синтезу NH_3 з діаметром 400 мм складала 8 т/добу. В сучасних установках у колонах з діаметром 2400 мм продуктивність сягає 1360 т/добу. Збільшення потужності майже в 170 разів відбулося за рахунок впровадження наукових досліджень багатьох поколінь учених, інженерів, виробників; застосування сучасних технологічних процесів, обладнання та апаратів; використання новітніх досягнень суміжних з хімічною промисловістю галузей науки і техніки.

В історії розвитку синтезу NH_3 нами не знайдено окремих публікацій становлення технології виробництва аміаку в Україні, не проведено дослідження періодів та особливостей розвитку азотної промисловості Радянського Союзу та окремих хімічних підприємств. У подальших наших дослідженнях зроблено спробу розглянути детально ці питання. Необхідно тільки відзначити, що першим азотно-туковим заводом в Україні, де одержали синтетичний NH_3 , є Горлівський у Донбасі, який побудовано в 1933 р. Він мав потужність 52 тис. т/рік рідкого аміаку. Проект заводу був розроблений фахівцями ДПРОКОКСа (Харків) за участю італійських спеціалістів. В основу проекту покладено процес синтезу NH_3 за методом Фаузера. Джерелом водню був коксовий газ, який отримували з поруч розташованого коксохімічного заводу. Водень коксового газу вилучали методом глибокого охолодження з використанням циклів Лінде. Азот отримували за допомогою ректифікації рідкого повітря. Технологічна схема виробництва NH_3 мала чотири колони синтезу конструкції Фраузера з внут-

рішнім діаметром 800 мм проектною продуктивністю 40 т/добу кожна. Синтез NH_3 здійснювали при температурі 873–723 К під тиском 30–33 МПа [2].

У 1938 р. було побудовано й уведено в експлуатацію Дніпродзержинський завод потужністю 75 т/рік NH_3 , який був обладнаний повністю апаратами вітчизняного виробництва.

У кінці 30-х років ХХ ст. розпочато будівництво Лисичанського комбінату (зараз ЗАТ “Севєродонецьке об’єднання Азот”) і до 1941 р. були закінчені монтажні роботи цехів азотної кислоти й аміачної селітри. Тільки в 1951 р. на комбінаті було одержано NH_4NO_3 на привезеному NH_3 , а в 1953 р. розпочато виробництво аміаку з використанням процесу газифікації коксу.

У квітні 1944 р. відновив роботу Горлівський азотно-туковий завод випуском кисню, а в листопаді 1944 р. запущено цех синтезу NH_3 потужністю 65 т/добу, у березні 1945 р. була одержана аміачна селітра.

У 1945 р. після відновлення зруйнованих корпусів виробництва NH_3 , NH_4NO_3 і HNO_3 та інших виробництв почав працювати Дніпродзержинський азотно-туковий завод [2]. На протязі 60–70-х років ХХ ст. були збудовані Черкаський, Рівненський азотно-тукові заводи та Одеський припортовий завод, які використовували в якості сировини природний газ.

У 1990 р. на території України працювало 6 потужних хімічних підприємств азотної промисловості, які мали загальну потужність виробництва NH_3 у кількості більше 6,0 млн. т/рік [10].

Висновки. Великі можливості одержання NH_3 із коксового газу, використання CaCN_2 та швидкий розвиток виробництва синтетичного аміаку викликали подальший розвиток методу одержання оксидів азоту й нітратної кислоти за допомогою контактного окислення NH_3 . Автори дослідження історії промислового способу одержання синтетичного аміаку показали різноманітні методи виробництва NH_3 в апаратах особливих конструкцій, за різних технологічних умов та сировинної бази.

Список літератури: 1. Гринь С. О., Кузнецов П. В. Наукові дослідження В. І. Атрошенка в 30–40-і роки ХХ століття в галузі технології неорганічних речовин // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2004. – № 6. – С. 53–57. 2. Развитие химической промышленности в СССР (1917–1980). – Т. 2. Развитие отдельных отраслей химической промышленности. – М.: Наука, 1984. – 400 с. 3. *Ипатьев В. Н.* Материалы к производству аммиака из элементов: Тр. Комиссии по связанному азоту. ВСНХ. – М.: Научн. хим-техн. изд-во. – 1920. – Ч. II. – Вып. 5. – С. 12–17. 4. *Маляревский В. И., Голованів В. Н.* Синтез аммиака. – Харьков, 1929. – 246 с. 5. *Торочешников Н. С.* Высшая школа и развитие азотной промышленности в СССР // Хим. Промышленность. – 1978. – № 1. – С. 32–36. 6. КПСС в резолюциях и решениях съездов, конференций и пленумов ЦК. – М.: Политиздат, 1970. – Т. 4. – С. 38. 7. Собрание законов и распоряжений Рабоче-Крестьянского правительства СССР. – 1928. – № 25. – Ст. 222. 8. *Костандов Л. А.* Научно-химический прогресс в азотной промышленности // Журн. Всесоюз. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1978. – Т. 23. – № 1. – С. 3. 9. *Товажянський Л. Л., Гринь Г. І.* та ін. Наукова та науково-організаційна діяльність академіка В. І. Атрошенка в хімічній технології: – Харків: НТУ «ХП», 2006. – 264 с.

Надійшла до редколегії 05.12.07