

УДК 661.938

Гринь Г. І., Кузнцов П. В.

ІСТОРІЯ СТВОРЕННЯ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ В УКРАЇНІ (КІНЕЦЬ XIX–ПОЧАТОК ХХ СТОЛІТТЯ)

Досліджено історію зародження й становлення виробництва нітратної кислоти в Україні. Установлено, що зародження й становлення технології нітратної кислоти як галузі технічних наук відбувалось в основному наприкінці XIX — на початку ХХ ст. Виявлено етапи, періоди та події, які зумовили бурхливий розвиток виробництва хімічних азотних сполук у значній кількості в промислових умовах.

Исследована история зарождения и становления производства нитратной кислоты на Украине. Установлено, что зарождение и становление технологии нитратной кислоты как отрасли технических наук происходило в основном у конца XIX — в начале XX века. Выяснены этапы, периоды и события, которые обусловили бурное развитие производства химических азотных соединений у значительном количестве в промышленных условиях.

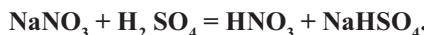
History of origin and becoming of production of nitrate acid is considered in Ukraine. Set, that an origin and becoming of technology of nitrate acid as took place industry of engineering's sciences mainly in the end nineteenth — at the beginning of the twentieth age. The stages, periods and events which stipulated stormy development of production of nitric compounds in a far pilot-scale, are found out.

Вступ.

Життєво важливою проблемою для розвитку людства на початку ХХ ст. було одержання сполук азоту. Дуже рано люди навчилися використовувати першу сполуку азоту — калійну селітру KNO_3 — для виготовлення вибухових сумішей, одержання чорного пороху. Давно було встановлено величезне значення азотних сполук для підвищення продуктивності й урожайності рослин і поліпшення життя людини. Джерело великих природних запасів натрієвої селітри $NaNO_3$ у Чилі

й калійної KNO_3 — в Індії дуже інтенсивно розроблялось й швидко вичерпувалось. Якщо частка чилійської селітри у світовому виробництві сполук азоту ще в 1900 році складала 74, то вже в 1920 р. — тільки 44% і надалі різко зменшувалась [1–8]. Англійський хімік В. Круке передвіщав близьку небезпеку всесвітнього голоду, який повинен був розпочатися після 1930 р., коли, за його розрахунками, вичерпаються запаси природної селітри в Чилі [1]. Біохімік зі США М. Камен образно так оцінив ситуацію, що склавася: «Азот — це вічне джерело танталових мук людства, вічні страждання голоду серед розкішного достатку» [1]. Академік М. М. Жаворонков навпаки висловлював думку, що при правильному використанні досягнень науки й техніки, хімічної промисловості життєві ресурси людства практично невичерпні й досить для життя більше 100 млрд чоловік [2, 9, 10].

З дослідженням хімії азоту були пов’язані праці таких видатних учених як М. В. Ломоносов та Д. І. Менделеєв. Ще в 1763 р. у книзі «Первые основания металлургии или рудных дел» М. В. Ломоносов детально описує схему одержання нітратної кислоти перегонкою селітри із сірчаною кислотою [11]. Учений займався вивченням способів отримання HNO_3 і він вважав, що метод дослідника І. Р. Глаубера є найбільш сучасним. Ця технологія була запропонована у 1650 р. і здійснювалась за реакцією:



М. В. Ломоносов описує, як можна очистити HNO_3 , послідовно додаючи до неї срібло, даючи відстоятись осаду і зливаючи чисту речовину. Запропонував він і спосіб випробування для з’ясування концентрації HNO_3 за реакціями зі сплавами срібла, золота й свинцю.

Д. І. Менделеєв у своїх «Основах хімії» (1869 р.) пропонував нові напрямки в дослідженнях сполук азоту й шляхи розробки вигідного способу зв’язування атмосферного азоту [11].

З роками спосіб Глаубера зазнав деяких технологічних змін, але основною сировиною залишилась природна селітра із Чилі. До початку ХХ ст. цей метод мав особливо важливе промислове значення в зв’язку зі збільшенням споживання нітратної кислоти для виробництва H_2SO_4 нітрозним способом, а також для виробництва нітросполук.

Промислове виробництво нітратної кислоти.

Тривалий час нітратну кислоту в Росії не дозволяли одержувати в промислових умовах, мотивуючи це небезпекою виробництва. У незначній кількості отримували HNO_3 тільки в аптеках, а для використання в промислових умовах її завозили із-за кордону. Тільки в 1801 р. у Москві було організовано завод П. Пеше, а в 1807 р. — заводи Лисовського й Котельникова. Незабаром були запущені ще 10 виробництв загальною потужністю 770 пудів (10,6 т) [11].

За офіційними даними у 1897 р. нітратна кислота в Росії випускалась на 30 підприємствах у кількості 926 т. Територіально виробництво роз-

поділялось таким чином: у Варшавській губернії — 177, Московській — 249, Володимирській — 154, Ярославській — 93 та Костромській — 84 т [11].

На більшості заводів кислоту виробляли в чавунних реакторах або котлах, куди завантажували до 3–5 т селітри й у 2 рази більше H_2SO_4 із масовою концентрацією близько 92%. Чилійську природну селітру розкладали H_2SO_4 при температурі біля 150–170 °C. Утворена пара HNO_3 конденсувалась з отриманням 95–96% HNO_3 . Побічний продукт $NaHSO_4$ діставали з реторт після їх охолодження, а потім проожарювали для одержання Na_2SO_4 .

На початку ХХ ст. на деяких заводах використовували апарати Валентинера, у яких розкладання $NaNO_3$ за допомогою H_2SO_4 здійснювали з використанням вакууму. Це дозволило проводити процес при більш низькій температурі й зменшити розкладання HNO_3 .

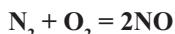
Недоліком цього способу була періодичність процесу, утворення значної кількості відходів, залежність від поставок природної селітри та її обмеженість.

Протягом століть хіміки намагалися навчитись використовувати більш доступну й дешеву сировину для одержання HNO_3 — повітря. Ще в 1781 р. англійський учений Г. Кавендіш спостерігав одержання оксидів азоту при високих температурах [1, 2, 6]. Французыка вчена Лефебр отримала патент на одержання оксидів азоту за допомогою електричного розряду, в основі якого лежало відкриття Кавендіша. Потім дослідники запропонували замість розрядів використовувати електричну дугу, через яку пропускали повітря й отримували NO. Американські вчені Е. Бредлей і Р. Ловджой у 1901–1904 рр. довели принципову можливість здійснювати цей процес у промислових умовах.

У 1902 р. біля Ніагарського водоспаду було споруджено завод із фіксації атмосферного азоту з використанням електричної дуги, що виникала при проходженні струму напругою 8000 В і силою струму 0,75 А у печі Бредлея Ловджоя. Через недосконалість конструкції печі, яка мала 185 дугових контактів, велику витрату електроенергії й малу потужність цей завод у 1904 р. було закрито [1, 3, 6, 9, 10].

На базі дугового методу одержання NO у 1904 р. було започатковано Норвегію селітрову промисловість.

Широке застосування в промислових умовах у Норвегії знайшли печі К. Біркеленде й С. Ейде, де застосовували магніти для одержання електричної дуги у вигляді диска великого діаметра, через який проходило повітря. В основі процесу лежала реакція [9, 10]:



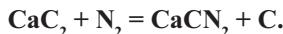
Подальші дослідження й промислове виробництво показало, що цей метод рентабельний тільки для країн, які мають дешеве джерело електроенергії. Потужність промислових установок була малою, а вартість продукції — високою. Цікаві дослідження російських учених О. І. Горбова й В. Ф. Міткевича були проведені ними в 1907 р. із прямого зв'язування атмосферного азоту в NO. Вони запропонували свою конструкцію печі, в якій була воронкоподібна форма полум'я

електричної дуги. При швидкому охолодженні продуктів реакції учені отримали до 2,5% NO [1, 3, 6, 10].

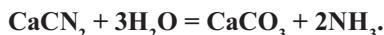
На першому Менделєєвському з'їзді вчені О. І. Горбов і В. Ф. Міткевич зробили доповідь «Азотна кислота з повітря», а після одержання NO в електричній дузі була запатентована цими вченими в Росії, Німеччині й Норвегії. Комісія з питань добування нітратної кислоти окисненням азоту повітря, яка була створена в 1906 р., констатувала, що «в імперії нема скільки-небудь значних родовищ селітри і що через це треба мати на увазі лише процес добування азотної кислоти з повітря» [1, 9, 10, с. 15; 11].

Дуговий спосіб зв'язування атмосферного азоту застосовувався в промислових умовах до 1925 р., коли його почав витісняти більш економний метод синтезу зв'язаного азоту через ціанамід кальцію.

Метод фіксації зв'язаного азоту через CaCN_2 було відкрито Г. Майером у 1878 р. На можливість поглинання азоту карбідом кальцію вперше було вказано Г. А. Муассаном у 1894 р., а у 1895 р. А. Франк і Н. Каро встановили, що CaC_2 при високій температурі поглинає N_2 з утворенням CaCN_2 за реакцією [9, с. 10; 10, с. 15–16]:



Був запропонований ціанамід кальцію як азотне добриво, а також як сировина для одержання аміаку:



З 1906 р. метод фіксації атмосферного азоту через ціанамід кальцію почав швидко розповсюджуватись у всіх країнах. Він виявився в 3–4 рази економнішим, ніж дуговий метод. Так, якщо затрати на одержання 1 т зв'язаного азоту за дуговим методом становили 70 тис. кВт•год (64 т умовного палива), то затрати енергії на 1 т зв'язаного азоту за ціанамідним методом фіксації атмосферного азоту — 15 тис. кВт•год або 13,5 т умовного палива [1, 3, 6, 9, 10].

Синтез нітратної кислоти контактним методом окиснення аміаку.

Широкі можливості одержання великої кількості синтетичного NH_3 спонукали подальшу розробку методів одержання оксидів азоту й нітратної кислоти шляхом контактного окиснення аміаку.

Про можливості окиснення NH_3 до оксидів азоту на платині повідомив французький учений К. Ф. Кюльман ще в 1838 р. Він перший правильно оцінив промислове значення одержання HNO_3 контактним окисненням NH_3 . К. Ф. Кюльман писав: «Якщо за існуючих умов перетворення аміаку за допомогою губчатої платини і повітря не дає поки що значних вигод, то можуть настати часи, коли це перетворення в економічному відношенні стане можливим» [1]. У XIX ст. такий спосіб був ще досить дорогим для того, щоб знайти йому практичне застосування.

Значно пізніше, у 1900 р., В. Оствальд знову дослідив процес отримання оксидів азоту з NH_3 на платиновій спіралі. Оствальд разом зі своїм асистентом Брауером пропускали суміш повітря й аміаку через скляну трубку, у якій була нагріта платинова спіраль. Перший же дослід показав, що в присутності платини половина NH_3 перетворилась в HNO_3 . Надалі дослідження були направлені на з'ясування оптимального терміну контактування газової суміші з каталізатором, фізико-хімічних умов окиснення NH_3 .

11 січня 1902 р. В. Оствальд писав своєму товаришу, відому му шведському фізику й хіміку С. Арреніусу, «я розробив каталітичне спалювання аміаку в азотну кислоту, і тепер справа іде кількісно і колосально швидко. Так як співвідношення ціни NH_3 і HNO_3 приблизно дорівнює 1 до 6, то питання є цікавим і з технічного боку, і особливо важливо через очікуване вичерпання запасів селітри в Чилі.» [1].

За цим методом у Німеччині в 1911–1918 рр. було побудовано ряд установок виробництва нітратної кислоти з контактними апаратами системи Оствальда. Технічне оформлення процесу трималось у великій таємниці. Аміак для одержання HNO_3 спочатку вилучають з коксового газу, а потім почали отримувати дією водяної пари на ціанамід кальцію. Разом з аміаком за цим процесом утворювались й інші гази, які є отрутою для платинового каталізатора (наприклад, фосфористий водень), що дуже ускладнювало процес виробництва HNO_3 . Тому вже під час Першої світової війни технологія була переведена на аміак, який отримували за методом Габера-Боша [12].

В Україні існували селітряні й порохові заводи, які були кустарними виробництвами. У 1913 році було одержано всього 13,8 тис. т сульфату амонію, що складало 0,8% світового виробництва зв'язаного азоту, в 23 рази менше ніж у Німеччині. Сульфат амонію отримували промиванням сірчаною кислотою газів коксохімічних заводів, які містили аміак. Усі ці заводи були розташовані в Донбасі [13, 14].

У роки Першої світової війни дуже гостро постало питання щодо власних джерел зв'язаного азоту для виготовлення вибухових речовин у Росії. Якщо в мирний час військові відомства задовольнялись приблизно 10 тис. т HNO_3 на рік, то вже на початку війни така кількість продукту була потрібна щомісячно. Усі заводи в Росії одержували HNO_3 із натрієвої селітри, яку завозили із Чилі в 1913 році в кількості 42 тис. т, з якої 90–92% було зареєстровано як німецький товар. Початок війни поставило російську армію в дуже важке становище щодо забезпечення боеприпасами [13, 14].

Спочатку було запропоновано одержувати HNO_3 з оксидів, які утворюються при фіксації атмосферного азоту в полум'ї електричної дуги за зразком відомих норвезьких заводів на основі проекту Горбова–Міткевича. У цей час російські вчені О. І. Горбов (1859–1939 рр.) і В. Ф. Міткевич (1872–1951 рр.) створили вдосконалений варіант дугових печей, де використовували потрійну дугу для окиснення азоту повітря. Після була випробувана на дослідній установці при Сестрорецькому артилерійському заводі. При витратах близько 250 кВт енергії вихід продукту складав біля 200 г/кВт[•]г [15]. З метою одержання потужних джерел енергії було

спроектоване спорудження потужної гідроелектростанції на порогах ріки Суни, що впадає в Онезьке озеро. Після закінчення будівництва станції хімічний завод повинен був давати до 600 тис. пудів HNO_3 . Спорудження станції розпочалось у 1916 р., але пуск турбін та динамо-машин очікувався не раніше 1920 р., що не задовольняло військових, оскільки споживання HNO_3 постійно зростало. Тому Комісія із заготівлі вибухових речовин при Головному артилерійському управлінні вирішила розпочати виробництво HNO_3 на основі аміаку, який отримували з коксового газу. Відсутність HNO_3 у подальшому пропонувалося поповнювати методом синтезу NH_3 або із CaCN_2 . Тому комісія направила всі свої зусилля на організацію наукової та технічної бази процесу окиснення NH_3 в нітратну кислоту. Ініціатором цих робіт виступив академік В. М. Іпат'єв [15].

У той час було відомо, що аналогічні азотно-тукові заводи вже працюють у Німеччині, але необхідну інформацію про їх діяльність і технологію Росія не мала. Союзники Росії — Великобританія, Франція та США — не мали в той час досвіду таких виробництв зв'язаного азоту. Тому російським дослідникам необхідно булойти своїм шляхом.

У грудні 1914 р., через чотири місяці після початку війни, начальнику Центральної хімічної лабораторії Військового відомства надійшла доповідна записка від інженера-хіміка І. І. Андреєва з проектом одержання HNO_3 контактним окисненням аміаку. У технічному відношенні такий метод у Росії був невідомий, але економіка, відповідно доказам ученого, вимагала саме такий шлях розвитку азотної промисловості. Після розгляду доповіді інженера, комісія доручила йому керівництво роботами з дослідження окиснення NH_3 кокsovих газів.

Андреев Іван Іванович (1880–1919 pp.) народився в Білозерську. У 1899 р. після закінчення Новгородської гімназії вступив до Петербурзького університету, але в 1902 р. за участь у революційному русі був виключений з лав студентів та продовживав свою хімічну освіту в Політехнічному інституті м. Карлсруе (Німеччина), який успішно закінчив у 1906 р. і одержав диплом інженера-хіміка.

У 1906–1908 pp. І. І. Андреев працював у Петербурзькому політехнічному інституті і Петербурзькому університеті викладачем курсу технології. При цьому домігся права здати екзамени за повний курс Петербурзького університету і в 1908 р. одержав другий диплом «із хімії». Уважаючи себе не досить підготовленим у галузі математики та фізики, молодий учений через Міністерство освіти домігся відрядження в Цюрихський політехнічний інститут, де в 1913–1914 pp. він удосконалює свої знання в сфері теоретичної фізики.

Після повернення в Петербург І. І. Андреєва запросили на роботу в новостворену Центральну науково-технічну лабораторію Військового відомства помічником начальника відділу неорганічної фізичної хімії. Тут він і почав розробку методу окиснення аміаку [16].

Свою роботу І. І. Андреев розпочав із детального аналізу патентів і літератури про діяльність існуючих заводів. Експериментально перевіривши патенти з використанням каталізаторів, він прийшов до висновку, що найбільш активними в процесі окиснення NH_3 до NO є платина і її сплави. Установив, що за короткий

час у промислових умовах можливо досягти вихід NO до 95% і вище. Але більше ніякої інформації щодо технології не було. Тоді І. І. Андреєв сам розпочав інтенсивні фізико-хімічні дослідження процесу окиснення NH₃ на платині. Детально було вивчено термодинаміку реакції, вихід NO при різних умовах і на різних каталізаторах, вивчена методика проведення аналізів тощо. Ці досліди велись спочатку в лабораторних, а потім у напізваводських умовах.

Перша дослідна установка була запущена в 1915 р. на коксовому заводі Пієтт у Макіївці (Донбас). На ній було проведено випробування роботи каталізатора на реальній газовій суміші, вивчено всі параметри, необхідні для проектування цеху окиснення аміаку й цеху абсорбції одержаних оксидів азоту. Після закінчення досліджень І. І. Андреєв одержав патент на розроблений ним метод окиснення NH₃ і негайно безкоштовно передав його державі для оборони країни [16].

За ініціативою І. І. Андреєва було налагоджено виробництво платинових каталізаторних сіток, досліджено кислотостійкі матеріали для побудови абсорбційних башт і розроблено рецепт кислотостійкого цементу для з'язування гранітного каменю.

І.І. Андреєв успішно вирішив складні питання одержання NH₃ із коксобензольної аміачної води й очищення аміаку від шкідливих домішок. На основі цих робіт Н. М. Кулепетовим та І. І. Андреєвим при участі А.К. Колосова й І.В. Герасієва було розроблено проект першого в Росії азотнокислотного заводу, який був побудований у 1917 р. в Юзівці (м. Донецьк). Завод був споруджений у необачено короткий термін: будівництво розпочалось 1 березня 1916 р., а 9 лютого 1917 р. — зданий в експлуатацію. У 1917 р. уже було одержано 2520 т 35%-ї HNO₃. Перший у Росії азотнокислотний завод був за технікою оснащення контактної дільниці кращим у світі. Тут уперше було застосовано платинові каталізаторні сітки замість складних спіралей, які застосував В. Оствальд. Діаметр контактних апаратів дорівнював 300 мм, тоді як в апаратах В. Оствальда — 100 мм. Затрати на будівництво цього заводу потужністю 10 тис. т аміачної селітри за рік були в шість разів меншими, ніж за проектом на основі схеми В. Оствальда, яку запропонували англо-норвезькі фірми [1, 9, 10, с. 21–22].

Після запуску заводу практичні випробування близькуче підтвердили можливість великомасштабного одержання HNO₃ із нашатирного спирту. Частка виробництва продукту коливалась від 93 до 94% від теоретичних розрахунків. На підприємстві було змонтовано 42 контактних апарати (за схемою В. Оствальда — 250 апаратів), 11 гранітних башт діаметром 3 м (дві висотою 10 м і дев'ять — 15 м), а також інше хімічне обладнання. Одержана кислота мала масову концентрацію 35% HNO₃ і повністю перероблювалась в NH₄NO₃ [1, 16].

Коли випробування заводу дали позитивні результати будівельна комісія Росії за проханням англійського уряду передала всі його креслення й описання британській комісії азотних продуктів для безкоштовного використання.

Виробництво HNO₃ контактним окисненням аміаку, здійснене вперше в промислових умовах В. Оствальдом та І. І. Андреєвим, було великим кроком у істо-

пії розвитку хімічної промисловості, початком створення азотної промисловості в Україні [17].

Незважаючи на затримки з постачанням аміачної води та палива Юзівський (з 1961 р. — Донецький) азотний завод у 1917 р. випустив 2520 т HNO_3 , і близько 1000 т NH_4NO_3 . За висловлюванням відомого вченого-хіміка Б. В. Бизова, він є «жемчужиной химической техники, которым по праву может гордиться Россия» [16].

Але незабаром підприємство припинило свою роботу, тому що донбаські коксові заводи, які забезпечували його аміачною водою, були зупинені в зв'язку із громадянською війною та інтервенцією України.

Тільки в 1923 р. відбувся капітальний ремонт цехів заводу й реконструкція аміачного відділення. Метою відновлення стала заміна початкового продукту звичайною аміачною водою, яку отримували на всіх рекупераційних установках Донбасу.

У цей час завод було передано в трест «Коксобензол». Одночасно з відновленням виробництва HNO_3 і NH_4NO_3 на заводі було організовано випуск нових хімічних продуктів, які були необхідні країні: нітріт натрію, вуглекислий амоній, медичний нашатирний спирт, нітрат натрію, кобальту, хрому та ін.

За перші 10 років існування радянської влади завод був єдиним у країні підприємством, котре переробляло аміак у дефіцитні азотні продукти, які раніше імпортувались у країну. На початку 30-х років було вперше впроваджено нові технології одержання калієвої селітри, тіомочевини, алюмоамонійних квасців та інше [16].

Проголошення в СРСР курсу на соціалістичну індустріалізацію в 1925 р. призвело до будівництва нових азотних заводів. На перших радянських заводах у ці роки працювало обладнання, закуплене спеціалістами Комітету зі зв'язаного азоту при Вищій Раді Народного Господарства. У 1925–1930 рр. було запущено декілька установок із виробництва HNO_3 , які були куплені у фірми «Фішер» (Німеччина). Але через деякий час вони всі були демонтовані, оскільки виявилися не надійними в роботі.

За першу п'ятирічку в Україні планувалось будівництво шести азотнотукових заводів. Але ця програма скоротилася й була розтягнута на більш тривалий термін. На Горлівському заводі випуск добрив був налагоджений наприкінці другої п'ятирічки, а на Дніпродзержинському — у третій [18–20].

У 1929 р. згідно із планами першого п'ятирічного плану було розпочато проектування Горлівського азотнотукового заводу, а 23 квітня 1933 р. завод першим у СРСР почав випускати NH_3 із коксового газу з використанням закордонного обладнання. Через два роки досяг проектної потужності, у 1940 р. виробництво NH_3 збільшилось у п'ять разів, а HNO_3 — у тридцять разів [18, 19, 21].

Таким чином, історія розвитку й становлення азотної промисловості України пройшла складний і цікавий шлях. Від невеликого заводу в м. Юзівка, азотна промисловість країни перетворилася на потужну галузь промислового виробництва. Вона здатна не тільки забезпечити державу мінеральними добривами, а й експор-

тuvati продукцію в інші країни, при цьому є конкурентоспроможна на світових ринках хімічних речовин.

Азотна промисловість України має великі резерви для свого подальшого розвитку. У країні створено широкі можливості в підготовці кадрів, у проведенні глибоких досліджень, розвитку бази хімічного машинобудування, що дозволяє поставити азотну промисловість у ряд передових і потужних галузей народного господарства України.

Висновки. Досліджено історію зародження й становлення виробництва нітратної кислоти в Україні на початку ХХ ст. Виявлено, що нітратну кислоту отримували в невеликій кількості і використовували застарілу технологію. Це не дозволяло повністю забезпечити промислове виробництво важливою хімічною сполукою. Технологія була періодична, утворювалась значна кількість відходів, сировина постачалась із-за кордону.

Досліджено нові методи отримання HNO_3 безпосередньо з повітря при використанні електричної дуги. Установлено, що цей метод був здійснений у промислових умовах, але через велику витрату електроенергії, малу потужність промислові заводи на початку ХХ ст. були закриті. З'ясовано, що більш вигідним методом зв'язування атмосферного азоту стала технологія отримання ціанаміду кальцію. Він виявився в 3–4 рази економічнішим ніж дуговий метод. Виявлено, що для одержання великої кількості нітратної кислоти в промислових умовах у Німеччині, а потім у Росії, науковцями запропоновано контактний метод окиснення аміаку. Виявлено, що до 1927 р. побудований в Юзівці завод отримання нітратної кислоти за цією технологією був єдиним у Радянському Союзі промисловим підприємством, де вперше було впроваджено нові технології.

Список використаних джерел:

1. Атрощенко В. И. Проблема зв'язаного азоту. — К.: Знання, 1969. — 47 с.
2. Жаворонков Н. М. Азот у природе и технике. Источники технического связанныного азота. — М.: Правда, 1951. — 120 с.
3. Технология связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др. — Под ред. акад. АН УССР В. И. Атрощенко. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1985. — 327 с.
4. Лукъянов П. М. К истории фиксации атмосферного азота в России // Труды института истории естествознания и техники АН СССР. — 1958.— Т. 18. — С. 385.
5. Энгельмайер П. К. Технический итог XIX века. — М., 1898.
6. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. — М.: Химия, 1970. — 496 с.
7. Технология связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др. — Х.: Изд-во ХГУ. — 1962. — 322 с.
8. Развитие химической промышленности в СССР (1917–1980). Т. 2. Развитие отдельных отраслей химической промышленности. — М.: Наука, 1984. — 400 с.

9. Наукова та науково-організаційна діяльність академіка В. І. Атрощенка в хімічній технології // Л. Л. Товажнянський, Г. І. Гринь, О. Я. Лобойко, С. О. Гринь, П. В. Кузнєцов. — Х.: НТУ «ХПІ». — 2006. — 264 с.
10. Кузнєцов П. В. Наукова й науково-організаційна діяльність академіка В.І. Атрощенка в хімічній технології. — Дис. . канд. техн. наук: 05.28.01/НТУ «ХПІ». — Х., 2005. — 222 с.
11. Зайцева Э. А. Продукты связанныго азота. История развития производства азотной кислоты // Снабженец. — 2004. — № 45 (446). — С. 196–199.
12. Казаков В. В., Кузнєцов П. В. Зародження й розвиток азотної промисловості на початку ХХ ст. в Україні // Химия и технология производств основной химической промышленности. — Труды. Т. 75. — Х.: НИОХИМ. — 2007. — С. 161–167.
13. Воронкова С. В. Российская промышленность начала ХХ века: источники и методы изучения. — М. — 1996. — 218 с.
14. Трофимова Е. В. Роль государственных учреждений России в развитии отечественной химической промышленности в 1914–1915 гг. // ИИЕТ РАН. Годичная научная конференция 2004 г. — М.: Диполь. — 2004. — С. 308–311.
15. Атрощенко В. И., Седашева Е. Г. Кинетика окисления аммиака воздухом, обогащенным кислородом // ЖПХ. — 1941. — Т. 14, вып. 4–5. — С. 500–506.
16. Зайцева Е. А. Продукты связанныго азота. История развития производства азотной кислоты // Снабженец — 2004. — № 47 (448). — С. 194–196.
17. Гринь С. О., Казаков В. В. Технологія св'язаного азоту у фундаментальних працях із загальної історії розвитку хімічної технології // Інтегровані технології та енергозбереження.– 2007.– № 4. — С. 92–100.
18. Лельчук В. С. Создание химической промышленности СССР. — М.: Наука. — 1964. — 382 с.
19. Лукьянов П. М. Краткая история химической промышленности СССР. — М.: Химия. — 1959. — 120 с.
20. Советская химическая наука и промышленность. 50 лет. — Сб. статей. — М.: Химия. — 1967. — 190 с.
21. Гринь С. О., Кузнєцов П. В., Казаков В. В. Розробки вчених про фіксацію атмосферного азоту // Інтегровані технології та енергозбереження. — 2007. — № 4. — С. 101–108.