

УДК 662.749.2

Алдашева Нуржамал Тунаевна

к.т.н., доцент,

ОшТУ им. академика М.М. Адышева1, Институт природных ресурсов имени А.С. Джаманбаева ЮО НАН КР

Алдашева Нуржамал Тунаевна

т.и.к., доцент,

академик М. М. Адышев ат. ОшТУ

КРнын УИАнын ТБнүн А. С. Джаманбаев атындагы Жаратылыш байлыктары институту2

Aldasheva Nurzhamal Tunaevna

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Osh Technological University named after Academician M.M. Adysheva,
Institute of Natural Resources named after A.S. Dzhamanbaeva Southern Branch of
the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

Чилдебаев Бактыбек Суюнбекович

доцент,

ОшТУ им. академика М.М. Адышева

Чилдебаев Бактыбек Сүйүнбекович

доцент,

академик М. М. Адышев ат. ОшТУ

Childebaev Baktybek Suyunbekovich

associate professor,

Osh Technological University named after Academician M. M. Adyshev

Кушбакова Гулнура Турсунбаевна

инженер,

Институт природных ресурсов им. А.С. Джаманбаева ЮО НАН КР

Кушбакова Гульнура Турсунбаевна

инженер,

КРнын УИАнын ТБнүн А.С. Джаманбаев ат. Жаратылыш байлыктары институту

Kushbakova Gulnura Tursunbaevna

engineer,

Institute of Natural Resources named after: A.S. Jamanbaev Southern Branch of NAS KR

**ПОЛУЧЕНИЕ АММИАЧНОГО УДОБРЕНИЯ ИЗ УГЛЯ
АЛАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

Аннотация. В настоящей работе исследована и разработана технологическая схема получения сульфата аммония из коксового газа. Определены массовые концентрации аммиака и ионов аммония (80 мг/дм^3). Показано, что общее содержание аммиака в надсмольной воде, полученной из углей Алайского месторождения Кыргызской Республики очень мало, причем около 80-90% NH_3 в свободном состоянии, а остальные - в виде солей аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4CNS и др. Из охлажденной, концентрированной аммиачной воды по реакции: $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ образуется удобрение - сульфат аммония, т.е.

получено минеральное удобрение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сульфат аммония из угля Алайского месторождения Кыргызской Республики.

Ключевые слова: пиролиз, смола, пирогенетическая вода, аммиачная вода, гидроксид аммония, муфельная печь, газосборник, холодильник, отстойник, водяной пар, гидроксид кальция, аммиак, реактив Несслера, дистилляционная колонка, буферный раствор, минеральные удобрения, сульфат аммония.

КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН АЛАЙ КЕНИНИН КӨМҮРҮНӨН АММИАКТУУ ЖЕР СЕМИРТКИЧТЕРИН АЛУУ

Аннотация. Бул эмгекте кокс газынан аммоний сульфатын алуу изилденип, технологиялык схемасы иштелип чыккан. Аммиактын жана аммоний иондорунун массалык концентрациясы аныкталган (80 мг/дм^3). Кыргыз Республикасынын Алай кенинин көмүрүнөн алынган чайыр үстүндөгү сууда аммиактын абдан аздыгы, анын үстүнө болжол менен 80-90% NH_3 эркин абалда, ал эми калганы аммоний туздары түрүндө: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4CNS ж. б. болоору көрсөтүлгөн.

Муздатылган, концентрациялуу аммиактуу суудан $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ реакциясы боюнча жер семирткич алынды, бул - Кыргыз Республикасынын Алай кенинин көмүрүнөн алынган минералдык жер семирткич $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аммоний сульфаты.

Негизги сөздөр: пиролиз, чайыр, пирогенетикалык суу, аммиак суусу, аммоний гидроксиди, муфель меши, газ жыйноочу, муздаткыч, тундурма, суу буусу, кальций гидроксиди, аммиак, Несслер реактиви, дистилляция колонкасы, буфердик эритме, минералдык жер семирткичтер, аммоний сульфаты.

OBTAINING AMMONIA FERTILIZER FROM COAL ALAI DEPOSIT OF THE KYRGYZ REPUBLIC

Abstract. In this paper, a technological scheme for the production of ammonium sulfate from coke oven gas has been investigated and developed. The mass concentrations of ammonia and ammonium ions (80 mg/dm^3) were determined. It is shown that the total ammonia content in the above-ground water obtained from the coals of the Alai deposit of the Kyrgyz Republic is very small, with about 80-90% NH_3 in the free state, and the rest in the form of ammonium salts: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4CNS , etc. From cooled, concentrated ammonia water by the reaction of $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, a fertilizer is formed - ammonium sulfate, i.e. the mineral fertilizer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ammonium sulfate from coal from the Alai deposit of the Kyrgyz Republic.

Keywords: Pyrolysis, resin, pyrogenetic water, ammonia water, ammonium hydroxide, muffle furnace, gas collector, refrigerator, sump, steam, calcium hydroxide, ammonia, Nessler reagent, distillation column, buffer solution, mineral fertilizers, ammonium sulfate.

Ископаемые твердые топлива являются продуктами разложения органической массы растений.

Бурые угли — землистая или черная однородная масса, которая при длительном хранении на воздухе частично окисляется (выветривается) и

рассыпается, превращается в порошок.

Комплексная переработка бурых углей является наиболее перспективным, поскольку позволяет производить продукцию, стоимость которой значительно превышает стоимость исходного угля и значительно повышает

эффективность использования ТЭР, а также снижает экологическую нагрузку угледобывающих регионов.

В проведенных исследованиях была разработана технология получения из бурых углей Алайского месторождения Кыргызстана широкого спектра продукции различного назначения [1].

В результате многочисленных исследований были разработаны схемы комплексной переработки бурых углей:

- получены дроблёные и гранулированные сорбенты (активированные угли) для очистки технологических и сточных вод от тяжёлых металлов, органических загрязнителей, подготовки воды для питьевого водоснабжения, очистки технологических газов, рекуперации паров углеводородов;

- разработаны и получены молекулярные сита для получения из воздуха технического азота, используемого для ликвидации пожаров и обеспечения пожаро-, взрывобезопасных условий работы, в т.ч. в угольных шахтах;

- получены гуминовые препараты для сельского хозяйства, используемые в качестве стимуляторов роста растений и добавок в корм животным, для связывания тяжёлых металлов в почве, для детоксикации, рекультивации земель и повышения плодородия почв;

- получен графит из угля Алайского месторождения Кыргызстана, графит используется в изготовлении электродов для химических и электрометаллургических процессов, а также в изготовлении тигелей для металлургического производства;

- получение портландцемента в качестве строительных материалов.

Подавляющее большинство бурых углей по вещественному составу относятся к гумитам. Сапропелиты и переходные гумусово-сапропелевые разности имеют подчинённое значение и встречаются в виде прослоев в пластах, сложенных гумитами. Большинство бурых углей слагается микрокомпонентами группы витринита (80-98%) и только в юрских бурых углях Средней Азии преобладают микрокомпоненты группы фюзинита (45-82%); для нижнекарбонных бурых углей характерно высокое содержание лейптинита [5].

Экспериментальная часть

В лабораторных условиях из бурых углей Алайского месторождения Кыргызской Республики методом пиролиза нами получены пирогенетическая вода, смола и аммиачная вода и газообразные вещества [4].

В муфельную печь установили реактор, изготовленный из нержавеющей стали, туда загружали 2 кг угля (рис.1.), при медленном и постепенном нагревании угля его компоненты претерпевали физических и химических превращений:

- при температуре 2500С происходит выделение окиси и двуокиси углерода, а также испарение воды;

- при температуре 300-350⁰С в газовую фазу выделяются пары смол и образуется пирогенетическая вода и аммиак, а уголь переходит в пластическое состояние;

- при температуре 500-550⁰С происходит разложение пластической массы угля с образованием первичных продуктов - газа и смолы, состоящих из парафиновых, нефтяных, непредельных и ароматических углеводородов и затвердение массы с образованием полукокса.

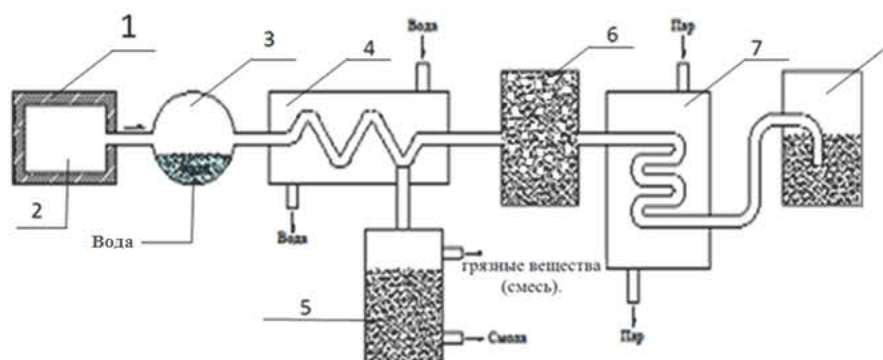


Рис.1. Схема получения сульфата аммония из коксового газа

1-муфельная печь; 2-нержавеющий реактор; 3-газосборник; 4-холодильное устройство; 5-емкость для сбора смолы; 6-емкость для раствора гидроксида кальция; 7-водяной пар; 8 - емкость с 5% раствором серной кислоты.

Пиролиз – превращение органических соединений в результате деструкции их под действием высокой температуры. Пиролиз как высокотемпературный процесс глубокого термического превращения углеводородного сырья заключающийся в деструкции молекул исходных веществ, их изомеризации и других изменениях [1].

Повышение конечной температуры приводит к нарастанию количества получаемой смолы, пирогенетической воды и газа. Выход полукокса в этих условиях снижается.

С ростом температуры характерным для смолы является снижение содержания многоатомных фенолов, нефтяных и нефтяноароматических углеводородов почти до нуля при одновременном увеличении в смоле ароматических углеводородов. Нафталин и одноатомные фенолы начинают появляться в смоле при средних температурах коксования выход аммиака при этом максимальный [2].

Для полукоксования углей сделали специальный реактор, в который загрузили уголь и нагревали до 500-550°C. В результате получается полукокс,

горючий газ, смола, пирогенетическая смола с аммиаком и летучие вещества [3,4].

Аммиачная вода - водный раствор аммиака, образующегося при коксовании каменных углей в коксовых печах. Кроме аммиака, в аммиачной воде содержится CO_2 , H_2O , фенолы, пиридиновые основания и другие.

Аммиак очень хорошо растворим в воде, что связано с тем, что молекула аммиака обладает высокой полярностью, что приводит к его хорошей растворимости в воде, т.е. высокая растворимость аммиака в воде связана с образованием водородных связей между молекулами. При комнатной температуре 1 кг воды растворяет около 700 объема аммиачного газа или около 500 г жидкого аммиака.

В химическом отношении аммиак довольно активен, он вступает во взаимодействие со многими веществами. В аммиаке азот имеет самую низкую степень окисленности (-3). Поэтому аммиак обладает только восстановительными свойствами.

Водные растворы аммиака обладают щелочным свойством. При нагревании

раствора, аммиак улетучивается [5]. Аммиачные растворы являются слабыми основаниями $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (при 20°C). В уравнениях реакции их представляют формулой NH_4OH (гидроксид аммония) [6].

В больших количествах аммиак расходуется, в производстве азотной кислоты с его помощью вырабатывают соду, синильную кислоту, мочевины, красители, аммиак применяется для получения медицинских препаратов, взрывчатых веществ, он используется как хладагент в холодильных установках.

Водные растворы аммиака применяются в химических лабораториях и производствах как слабое летучее основание, их используют так же в медицине и быту.

Важные свойства водного раствора аммиака это морозная и коррозионная стойкость, поэтому в строительстве аммиак используется в качестве добавки для обработки арматур, а также может исполнять роль анодного ингибитора в железных и бетонных конструкциях, содержащий хлористые соли. Данный раствор исключает появление высолов и пятен на поверхностях и не вызывает ухудшение и усыпление бетона с арматурой. К важнейшим из них относятся азотные удобрения, прежде всего сульфат и нитрат аммония и карбамида.

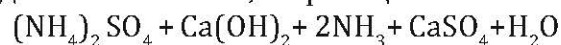
В сельском хозяйстве из-за высокого содержания азота, аммиака находит применение в качестве жидкого удобрения сэкономической точки зрения, такой вид является менее затратным. В животноводстве аммонизируют корма для скота при помощи жидкого аммиака [7].

В работе сырой коксовый газ, собираемый после муфельной печи в газопроводе имеет температуру около 500°C, причем все составляющие его компоненты (примеси) находятся в газообразном состоянии. В холодильном устройстве происходит охлаждение коксового газа до температуры 80-100°C, при этом большая часть смолы и водяного пара конденсируются.

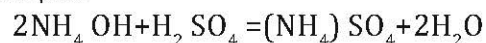
Конденсирующаяся вода поглощает часть газообразного аммиака (от 10 до 50%) и в виде аммиачной воды стекает вместе смолой в емкость для сбора смолы. Здесь жидкость расслаивается на смолу (нижний слой) и надсмольную воду (верхний слой).

Общее содержание аммиака в надсмольной воде очень мало, причем около 80-90% NH_3 в свободном состоянии, а остальные - в виде солей аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4CNS и др.

Очищенная от летучих примесей аммиачная вода поступает в дистилляционную колонну с раствором гидроксида кальция- 6, соединенную с дополнительной колонной -7. В нижнюю часть дистилляционной колонны вводят известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащее 35-36 г/л активной CaO , при температуре не ниже 90°C. В дополнительную колонну 7 подается острый пар. В дистилляционной колонне выделяется аммиак, по реакции:



Охлажденная, концентрированная аммиачная вода поступает в сборник-8 и реагирует с 5% раствором H_2SO_4 по реакции:



и образуется удобрение - сульфат аммония рис.2.

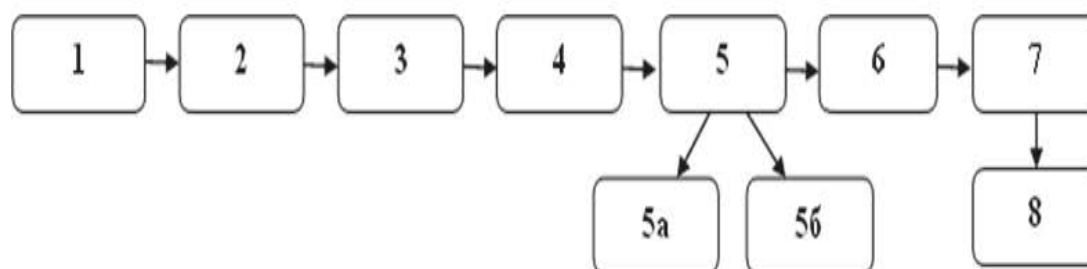
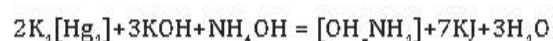


Рис.2. Технологическая схема получения сульфата аммония из коксового газа в лабораторных условиях

1-муфельная печь; 2-нержавеющий реактор; 3- газосборник; 4-холодильник; 5-емкость для сбора смолы; 6-емкость для раствора гидроксида кальция; 7-водяной пар; 8- емкость с 5% раствором серной кислоты.

Суммарная концентрация аммиака и ионов аммония определены фотоколориметрическим методом [8]. Данный метод основан на измерении оптической плотности окрашенных растворов, образующихся при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера по реакции:



В процессе пиролиза угля очищенная аммиачная вода поступает в дистилляционную колонку 6, оттуда для анализа берем 400 см³, добавляем 25 см³ буферного раствора со значением pH-9,5. Для анализа берем 25 см³ исследуемого раствора. Для проведения анализа активный хлор мешает и поэтому добавляем 0,5 мг/см³ 0,01 Н раствор сернокислого калия. Для удаления мутности и цветности добавляем гидроксида алюминия, раствор подвергается коагуляции, фильтруем раствор и наливают 1 см³ раствор виннокислого калия-натрия и добавляем

1 см³ реактива Несслера. Наблюдаем появление желтой окраски. Исследуемый раствор переносим в мерную колбу емкостью 25 мл. Замеряем оптическую плотность раствора при длине волны - 450 нм фотоколориметром КФК-03.

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония (X) в мг/дм³ определяли по формуле:

$$X = X_g \cdot 100150 = 120 \cdot 100150 = 80 \text{ мг/дм}^3 \quad 1)$$

где X_г - массовая концентрация аммонийного азота, мг/дм³; 150-объем стандартного раствора, мл.

Выводы

1. Исследована и разработана технологическая схема получения аммиачной воды из углей Алайского месторождения Кыргызской Республики.

2. Определены массовая концентрация аммиака и ионов аммония, 80 мг/дм³, полученные из углей Алайского месторождения Кыргызской Республики.

3. Получено минеральное удобрение (NH₄)₂SO₄ сульфата аммония из угля Алайского месторождения Кыргызской Республики.

Использованные источники

1. Алдашева Н.Т., Ысманов Э.М., Асанов Р.Э., Ташполотов Ы. Низкотемпературное и высокотемпературное коксование углей Алайского и Узгенского месторождения // Известия ВУЗов Кыргызстана, Бишкек, 2017, №6, с.31-32.
2. Алдашева Н.Т., Ысманов Э.М., Ташполотов Ы. Исследование кинетики низкотемпературного пиролиза бурых углей Алайского и Узгенского месторождений с целью получения коксового газа и смолы// Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. Бишкек, 2017, №7, с.66-69.
3. Каирбеков Ж. Комплексная переработка бурых углей центрального Казахстана; -Алматы КазГУ, 2014-278с.
4. Исламов С.Р. Энерготехнологическая переработка угля/ С.Р. Исламов. Красноярск: Поликор, 2010-224с.
5. Межвузовский сборник научных трудов. Комплексное использование углей Канско-Ачинского бассейна Л: Химия, 1990-137с.
6. Павлов Н.Н. Неорганическая химия М.; Высшая школа, 1986-336с.
7. ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ.
8. Глинка Н.Л. Общая химия Л.; Химия, 1985-704с.
9. Горная энциклопедия ([http:// www.mining-enc.ru/ b/ buryj-ugol/](http://www.mining-enc.ru/b/buryj-ugol/))