

Отримана математична модель відображає зону залежності собівартості формування та відпрацювання техногенного родовища від його місткості та виробничої потужності враховуючи взаємозалежність останніх.

Висновки і напрями подальших досліджень. Таким чином, було визначено головні параметри техногенного родовища і встановлено взаємозв'язок між ними. Для розробленого в попередніх дослідження способу формування і відпрацювання техногенного родовища було встановлено вплив місткості і виробничої потужності на економічні показники гірничих робіт. Доведено, що питома собівартість формування та відпрацювання техногенного родовища знаходяться у прямій залежності від його місткості і зворотній – від виробничої потужності. В той же час виявлено, що місткість техногенного родовища має більший вплив на питому собівартість формування та відпрацювання техногенного родовища, ніж його виробнича потужність. Подальші наукові дослідження будуть направлені на детальне дослідження взаємозв'язків параметрів елементів системи розробки техногенного родовища для різних технологій його формування і відпрацювання.

Список літератури

1. Колесников Д.В., Короленко М.К., Ступник Н.И., Удод Е.Г., Протасов В.П., Олейник Т.А. Повышение извлечения железа за счёт переработки сырья техногенных месторождений Кривбасса. – Кривой Рог: Дионис, 2012. – 236 с.
2. Трубецкой К.Н., Уманец В.Н. Комплексное освоение техногенных месторождений // Горный журнал – вып. №1, - 1992, с 12-16.
3. Темченко А.Г. Ресурсозберігаючі технології гірничого виробництва. – - Кривий Ріг: «Мінерал», 2000. – 216 с.
4. Трубецкой К.Н., Шапарь А.Г. Малоотходные и ресурсосберегающие технологии при открытой разработке месторождений. – М.: «Недра», 1993. – 272 с.
5. Пшеничный В.Г. Целесообразность строительства и разработки техногенных месторождений минерального сырья // Разработка рудных месторождений – вып. №92, - 2008, с 39-43.
6. Шапарь А. Г., Краснопольский И. А., Копач П. И. Ресурсосбережение в технологических процессах открытой разработки полезных ископаемых. – Киев: Наукова думка, 1992
7. Григор'єв Ю.І. Визначення основних методичних принципів ціленаправленого формування техногенних родовищ при комплексному освоєнні надр // Гірничий вісник – вип. 97, - 2014, с. 267–271.
8. Nikolay Pyzhik, Yulian Grigoryev. Dry raw material technogenic deposits formation and development technique // Metallurgical and Mining Industry – № 3, – 2015, p. 298–302.
9. Григор'єв І.Є. Визначення основних методичних принципів ціленаправленого формування техногенних родовищ при комплексному освоєнні надр / Григор'єв І.Є., Григор'єв Ю.І., Усачов В.Е., Євтушенко М.С. // Збірник наукових праць національного гірничого університету – вип. 56, - 2019, с. 18–28.
10. Трубецкой К.Н., Воробьёв А.Е. Основы ресурсовоспроизводящих технологий складирования и хранения некондиционного минерального сырья // Горный журнал – вып. №5, - 1995, с 47-51.
11. Григорьев И.Е., Григорьев Ю.И. Системный подход к процессу проектирования горных объектов // Разработка рудных месторождений – вып. №94, - 2011, с 40-44.

Рукопис подано до редакції 02.04.2019

УДК 666.76.001.2

В.Ю.ТИЩУК, д-р техн. наук, доц., І.Б.КОВАЛЬОВА, ст. викладач, М.Д.БОБРОВ, студент
Криворізький металургійний інститут Національної металургійної академії України
Т.А. КРИВЕНКО, викладач, Криворізький гірничий коледж
Криворізького національного університету

ЗАХИСТ ПОВІТРЯ ВІД ШКІДЛИВИХ ВИКИДІВ АМОНІАКУ В КОКСОХІМІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Мета. Метою даної роботи є розробка ефективних засобів очистки коксових газів від амоніаку коксохімічних виробництв на основі використання існуючих та розроблених нових засобів уловлювання та нейтралізації амоніаку, який є сильно діючою отруйною речовиною, небезпечний при вдиханні і може приводити до ураження очей і дихальних шляхів, а при високих концентраціях до смертельного результату. Очищення косового газу від шкідливих газових компонентів відрізняється складністю процесу, яка полягає в наявності у його складі великої кількості хімічних інгредієнтів, що важко підлягають видаленню із загальної їх маси.

Методи досліджень. Аналіз раніше виконаних досліджень в галузі очищення коксових газів від амоніаку та інших шкідливих речовин. Аналітичні дослідження очищення газів на основі фундаментальних положень органічної, неорганічної хімії. Експериментальні дослідження по нейтралізації амоніаку у розробленій суспензії, що включає дисперсну систему з рідким дисперсійним середовищем та твердою диспергованою (дисперсною) фазою, на основі відходів вугільного виробництва, складовими яких є тверда фаза та органічна кислота.

Наукова новизна. Теоретично доведено механізм взаємодії складових суспензії відходів вугільного виробництва та амоніаку. Виведено формулу взаємодії амоніаку з органічною кислотою, що знаходиться в рідкому дисперсійному середовищі. Взаємодія амоніаку з органічною кислотою є особливим випадком його нейтралізації без виділення води. Згідно виведеної хімічної формули, в результаті реакції між органічною кислотою і амоніаком, утворюється сіль органічної кислоти.

Практична значимість. Отримано результати ефективності нейтралізації амоніаку в рідкому дисперсійному середовищі, що включає відходи вугільного виробництва на основі твердої фази та органічної кислоти. Встановлено, що максимальна ефективність нейтралізації амоніаку органічною кислотою при концентрації суспензії 4,0 мас.% становила 98,3 % і в подальшому при підвищенні концентрації суспензії не змінювалась. Встановлена пряма залежність ефективності очищення амоніаку від концентрації нейтралізуючої суспензії. При концентраціях суспензії нижчих 4 мас.% ефективність нейтралізації амоніаку неухильно знижується.

Результати. Доведена перспектива використання природних органічних речовин на основі відходів вугільного виробництва для нейтралізації амоніаку в коксохімічному виробництві. В подальшому на основі розробленої суспензії необхідно провести широкі дослідження по видаленню з повітряного середовища фенолів, оксидів сірки та азоту, сірководню та інших шкідливих речовин.

Ключові слова. Коксохімічне виробництво, шкідливі гази, нейтралізація амоніаку, суспензія, сатуратор.

doi: 10.31721/2306-5435-2019-1-105-34-39

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Коксохімічне виробництво – це базова галузь промисловості і є джерелом інтенсивного забруднення повітря робочих зон та оточуючого середовища коксовими газами, які містять в своєму складі ряд шкідливих газових компонентів [1-7].

При цьому у викидах в значній мірі присутній шкідливий газ амоніак, який забруднює повітря робочих зон та атмосферне повітря, що негативно впливає на людину в межах підприємств та на територіях житлових масивів. Це сильно діюча отруйна речовина (СДОР), суміш його парів з повітрям за певних концентрацій може бути вибухонебезпечною. При нормальних умовах 0°C і 1 МПа (1 кгс / см²) це газ, що не має кольору, з різким характерним запахом і їдким смаком, в 1,7 рази легший повітря (щільність 0,6017 кг/м³).

Амоніак – безбарвний газ, його можливо помітити при концентраціях в повітрі близько 0,04 г/м³. При вмісті в повітрі 1,5-1.7 г/м³ амоніак впродовж від півгодини до однієї години діє смертельно або викликає небезпечно для життя отруєння. У присутності кисню і водяної пари, особливо за наявності сірководню і синильної кислоти, амоніак надає сильну корозійну дію. Амоніак утворюється в процесі коксування з азоту і водню кам'яного вугілля. Велика частка азоту вугілля (до 60%) залишається в коксі у вигляді термічно стійких азотистих поєднань, а остання частка видалається з вугілля разом з леткими продуктами коксування - газом, смолою і надсмольною водою.

Рідкий амоніак викликає сильні опіки шкіри, тому його зазвичай перевозять в сталевих балонах, що забарвлені в жовтий колір, та мають напис "Амоніак" чорного кольору. Суміш амоніаку з повітрям вибухонебезпечна. Амоніак горить при наявності постійного джерела вогню. Ємності можуть вибухати при нагріванні.

Газоподібний амоніак є токсичною сполукою. При його концентрації в повітрі робочої зони близько 350 мг/м³ і вище робота повинна бути припинена, а люди виведені за межі небезпечної зони. Гранично допустима концентрація амоніаку в повітрі робочої зони дорівнює 20 мг/м³.

Амоніак небезпечний при вдиханні. При гострому отруєнні амоніаком уражаються очі і дихальні шляхи, при високих концентраціях можливий смертельний результат. Викликає сильний кашель, задуха, при високій концентрації парів - збудження, марення. При контакті зі шкірою - пекучий біль, набряк, опік з бульбашками. При хронічних отруєннях спостерігаються розлад травлення, катар верхніх дихальних шляхів, ослаблення слуху.

В зв'язку з цим розробка засобів очищення коксових газів від амоніаку в коксохімічній промисловості є актуальною науковою і технічною задачею, яка пов'язана з виконанням програм по покращенню стану атмосферного повітря, підвищенню якості життя населення, а також безпеки, гігієни праці і виробничого середовища.

Аналіз досліджень і публікацій. Вилучення амоніаку з коксового газу - обов'язкова технологічна операція при підготовці газу до його подальшого використання [1-3]. Норми допустимого вмісту амоніаку в газі: не більше 300 мг/м³, тобто повнота витягання амоніаку з газу повинна складати 99,7–99,8 % мас. Такі вимоги визначаються чисто технологічними причинами: необхідність видалення компонента, який призводить до корозії газопроводів та обладнання; для попередження виникнення відкладань в газопровідних комунікаціях і регулюючих пристроях коксових батарей; для нормальної експлуатації бензольно-скрубєрних відділень і цехів сіркоочистки; амоніак з ціаністим воднем, що знаходиться в газі, різко посилює корозію устаткування.

Крім того вирішується проблема захисту повітря робочих зон і атмосферного повітря від амоніаку.

На теперішній час традиційним способом очищення коксового газу від амоніаку на вітчизняних коксохімічних підприємствах є застосування сірчаної кислоти з отриманням сульфату амонію сатураторним або безсатураторним способом. Сульфат амонію виробляється на коксохімічних заводах у великих кількостях. На 1 т сухої шихти виробництво сульфату амонію (сухого) складає 11,0-11,5 кг.

Проте, даний метод не відповідає новітнім вимогам виробництва як з точки зору кон'юктури ринку сірчаної кислоти та сульфату амонію, так і технологічному рівню.

Постановка завдання. Аналітично визначити ефективний спосіб уловлювання амоніаку, що утворюється при коксуванні вугілля. Розробити засіб уловлювання амоніаку і експериментально визначити його ефективність в уловлюванні амоніаку.

Викладення матеріалу та результати. Альтернативним способом уловлювання амоніаку є перспективний круговий фосфатний метод, який використовується в коксохімії [1-3]. Даний метод заснований на уловлюванні амоніаку з коксового газу за допомогою фосфатів амонію у абсорційно-десорбційному круговому процесі. За цією технологією амоніак уловлюється з газу з утворенням відповідних фосфатів, а потім у ході термічного гідролізу фосфатів виділяється амоніак і, відповідно, регенерується абсорбуючий розчин. В процесі замість сірчаної кислоти використовується більш економічна ортофосфатна, яка знаходиться у замкнутому циклі і використовується багатократно.

Відповідно витрати на придбання ортофосфатної кислоти для поповнення циклу значно нижчі за придбання сірчаної. Використовується кислота ортофосфатна – термічна.

Процес очищення коксового газу умовно можна розділити на такі стадії:

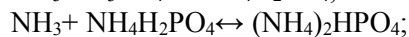
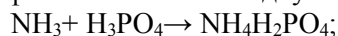
доочищення коксового газу від кам'яновугільної смоли;

абсорбція амоніаку;

очищення абсорбційного розчину ортофосфатів амонію від кам'яновугільної смоли (методом відстоювання);

десорбція амоніаку з розчинів ортофосфатів амонію водяним паром.

Уловлюванні амоніаку ортофосфатною кислотою відбувається за відомою схемою:



Отримання амонію фосфату не практикується, оскільки ця сіль в розчині повністю гідролізована та характеризується мінімальною розчинністю у порівнянні з амонію дигідрофосфатом та амонію гідрофосфатом.

Технологія що передбачає круговий процес, характеризується тим що газ транспортується до абсорбера по газопроводу і далі у двохсекційному тарільчастому абсорбері відбувається селективна абсорбція амоніаку з газу розчином амонію дигідрофосфату при температурі 40-50°C шляхом контакту з абсорбуючим розчином.

Природа селективного уловлювання амоніаку амонію дигідрофосфатом характеризується тим, що фосфорна кислота навіть по другому ступеню дисоціації виявляється кислотою більш сильною ніж вугільна і сульфідна. Утворений після абсорбції розчин амонію гідрофосфату стікає в відстійник, в якому з нього методом відстоювання видаляється уловлена з газу кам'яновугільна смола.

Таким чином циркулюючи через нижню частину абсорбера коксовий газ додатково обробляється розчином амонію гідрофосфату. У цей же відстійник додається свіжа фосфорна кис-

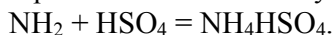
лота для поповнення циклу. Надалі розчин поступає у десорбер на регенерацію, де при температурі не менше 140 °С відбувається зворотна реакція і розчин амонію дигідрофосфату гідролізується на дигідрофосфат амонію і амоніак, утворюючи пароаміачну суміш.

Розчин з десорбера знову поступає в абсорбер амоніаку, при цьому він повинен бути охолодженим до температури 35-40°С. Розчин амонію дигідрофосфату повертається на верхню частину абсорбера. Надалі очищений від амоніаку коксовий газ прямує у цикл кінцевих газових холодильників скрубєрного відділення. При цьому після регенератора дана парогазова суміш може досягати вмісту амоніаку у 25%, і якщо позбутися кислих домішок у суміші шляхом її пропускання через барботажний абсорбер кислих газів (заповнений розчином карбонату, сульфіді, ціанату натрію), то отримуємо водний технічний амоніак з допустимими кислими домішками.

Роботи абсорбера амоніаку заснована на принципі протитоку газу, який подається в абсорбер на нижню тарілку, тоді як у верхній частині колони відбувається зрошення коксового газу розчином амонію дигідрофосфатом. Щоб забезпечити безперебійну роботу агрегату, необхідно виключити забруднення кам'яновугільною смолою розчинів ортофосфатів амонію.

Вихід цих продуктів при коксуванні залежить від вмісту азоту у вугіллі, ступені метаморфізму і вологості останніх, від температури і швидкості коксування, а також від температури підсклепінного простору коксових камер і часу перебування в ньому летких продуктів коксування. Утворення амоніаку при коксуванні вугілля починається при температурі біля 600°С, а максимальний вихід його досягається при температурах 800-900°С.

У коксохімічній промисловості найбільшого поширення набув напівпрямий спосіб отримання сульфату амонію з використанням сатураторів барботажного типу, а може використовуватися без сатураторний метод [8]. Суть процесу полягає в тому, що після нагнітача коксовий газ, що містить газоподібний аміак поступає в сатуратора по трубі, що закінчується барботажним зонтом. Зонт занурений в матковий розчин, що містить сірчану кислоту. При проходженні газу через матковий розчин амоніак вступає в реакцію взаємодії з сірчаною кислотою і утворює з нею кінцевий продукт - сульфат амонію. Процес нейтралізації амоніаку сірчаною кислотою протікає в два ступені: спочатку утворюється кисла сіль бісульфат амонію по рівнянню



У міру насичення розчину амоніаком кисла сіль переходить в середню, тобто сульфат амонію

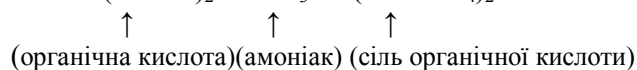


Ці реакції протікають з виділенням тепла, кількість якого залежить від умов ведення процесу.

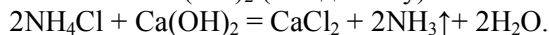
Теплота утворення сульфату амонію з газоподібного амоніаку і 100%-ою сірчаної кислоти рівна 274 кДж/моль сульфату амонію. При використанні 92%-ої кислоти кількість тепла, що виділяється, зменшується до 220 кДж/моль, тобто на величину, відповідну теплоті розбавлення кислоти від 100% до 92%-ої концентрації. На 1 кг сульфату амонію виділяється 1173,20 кДж, що є основним джерелом тепла в сатураторові і грає величезну роль для досягнення теплової рівноваги у ванні сатуратора, визначає його водний баланс, впливає на температуру ванни, ступінь уловлювання амоніаку і піридинових основ з газу і кристалізацію солі сульфату амонію. Може використовуватися також безсатураторний спосіб отримання сульфату амонію [9].

Для здешевлення процесу уловлювання амоніаку в даній роботі розроблено і досліджено новий засіб на основі вугільної суспензії, що включає відходи вугільного виробництва на основі твердої фази та органічної кислоти. Взаємодія амоніаку з органічною кислотою є особливим випадком його нейтралізації без виділення води.

Авторами виведено реакцію за якою відбувається уловлювання амоніаку органічною кислотою, що має наступний вигляд



Експериментальні дослідження проводили за наступною методикою. У лабораторних умовах амоніак добували нагріванням суміші солей амонію з лугами. Для цього використовувався хлорид амонію NH_4Cl і гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в надлишку)



Ці речовини ретельно перемішували, вміщали у колбу і нагрівали. Реакція з виділенням амоніаку проходить при звичайних умовах, а при нагріванні різко прискорюється. Добути амоніак можна також нагріваючи нашатирний спирт: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Збирали амоніак у колбу розміщену вверх дном, оскільки він легший за повітря. Дослідження здатності суспензій нейтралізувати амоніак проводились на спеціальному стенді, який включав колбу із суспензією, об'ємом 1 дм³, камеру, наповнену газом, що досліджується, пусту камеру для прийому газу після нейтралізації; електричний аспіратор з витратоміром і систему з'єднувальних трубок. За допомогою електричного аспілятора відбувалося перекачування амоніаку з камери через досліджуваний розчин в пусту камеру. Швидкість пропускання газу складала 0,2 дм³/хв., об'єм пропущеного газу – 2 дм³, час пропускання – 10 хв. [10].

Після пропускання порції газу через розчин замірялась залишкова концентрація амоніаку. За різницею концентрацій газу до і після перепускання через розчин визначалась ефективність нейтралізації. Потім через розчин пропускала нову порцію газу, об'ємом 2 дм³, і знову визначалась кількість амоніаку, що була уловлена. В ході досліджень фіксувався момент досягнення межі насичення суспензії газом, який характеризувався тим, що поглинання газу суспензією більше не відбувалося, і його концентрація в суміші до і після перепускання через розчин не змінювалась. Концентрація амоніаку визначалась за допомогою газоаналізатора. Концентрація нейтралізуючих складових у водяній суспензії становила 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мас.%. Результати досліджень показали, що найбільша ефективність очищення була при концентрації суспензії 4,0 мас.% і становила 98,3 % і в подальшому при підвищенні концентрації суспензії не змінювалась.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Теоретично доведено механізм взаємодії складових суспензії відходів вугільного виробництва, та амоніаку. Взаємодія амоніаку з органічною кислотою є особливим випадком нейтралізації без виділення води. Виведено формулу взаємодії амоніаку з органічною кислотою, що знаходиться в рідкому дисперсійному середовищі.

Отримано результати ефективності нейтралізації амоніаку в рідкому дисперсійному середовищі, що включає відходи вугільного виробництва на основі твердої фази та органічної кислоти. Встановлена пряма залежність ефективності очищення амоніаку від концентрації нейтралізуючої суспензії.

В подальшому на основі розробленої суспензії необхідно провести широкі дослідження по видаленню з повітряного середовища фенолів, оксидів сірки та азоту, сірководню та інших шкідливих речовин.

Список літератури

1. Харлампович Г.Д. Технология коксохимического производства/ Г.Д.Харлампович, А.А.Кауфман.- М.:Химия, 1995.- 384 с.
2. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства/Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А. Б. Филатов– М.: Металлургия, 1982. – 340 с.
3. Кауфман А. А. Отечественные и зарубежные коксовые печи: конструкции и оборудование:учеб. пособие/ А. А. Кауфман, Ю. Я. Филоненко. - Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. — 88 с.
4. Мищенко И.М. Черная металлургия и охрана окружающей среды: учеб. пособие/ И.М. Мищенко. – Донецк.: ГВУЗ «ДонНТУ», 2012. –150 с.
5. Тищук В.Ю. Нейтралізація шкідливих газів у коксохімічному виробництві/ В.Ю.Тищук, І.Б.Ковальова, В.В.Бондаренко.// Збірник наукових праць Національного гірничого університету. - Дніпропетровськ, 2018,-№ 53.- С.290-295.
6. Тищук В.Ю. Вплив коксохімічних процесів на забруднення повітря робочих зон і розробка засобів його очищення і покращення умов праці/ В.Ю.Тищук// Збірник наукових праць Національного гірничого університету.- Дніпропетровськ, 2017,-№ 51.- С.226-233.
7. Тищук В.Ю. Способи пилоподавлення при підготовці вугілля до коксування/ В.Ю.Тищук, І.Б.Ковальова, // Збірник наукових праць Національного гірничого університету. - Дніпропетровськ, 2018,-№ 52.- С.290-295
8. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования/А.Ф.Гребенюк, В.И.Коробчанский, Г.А.Власов, С.И.Кауфман.- Донецк: Восточный издательский дом, 2001.-228 с.
9. Лазорин Е.Я. Сульфат амония/ Е.Я.Лазорин, С.Н.Стеценко.-М.:Металлургия, 1973.-288 с.
10. Тищук В.Ю. Нейтралізація шкідливих газів при гасінні коксу розчинами/ В.Ю.Тищук// Збірник наукових праць Національного гірничого університету.- Дніпропетровськ, 2017,-№ 50.- С.338-343.

Рукопис подано до редакції 08.04.2019