

УДК 54+628+66.017+502/504](06)

ISBN 978-966-695-618-0

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО

ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

ALGOL CHEMICALS SIA, RIGA, LATVIA

ЕМО FRITE COMPANY, CELJE, SLOVENIA

CM.PROJECT.ING GmbH, GERMANY

GOLDEN TILE CERAMIC GROUP

ПрАТ «ТРЕСТ ЖИТЛОБУД-1»

МАТЕРІАЛИ

МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ ЗДОБУВАЧІВ ВИЩОЇ ОСВІТИ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ

«Бекетівські хімічні читання. Теорія та практика кризових ситуацій»

12–14 лютого 2025 р.

Харків – 2025

Редакційна колегія:

Пилипенко О. І. – канд. техн. наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова;

Фесенко О. І. – канд. техн. наук, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова.

Бекетівські хімічні читання. Теорія та практика кризових ситуацій : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. здобувачів вищ. освіти і молодих учених, Харків, 12–14 лют. 2025 р. / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова, Algol Chemicals SIA (Riga, Latvia), EMO Frite Company (Celje, Slovenia) [та ін.] ; [редкол.: О. І. Пилипенко, О. І. Фесенко]. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025. – 200 с.

ISBN 978-966-695-618-0

У збірнику надані матеріали міжнародної науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених «Бекетівські хімічні читання. Теорія та практика кризових ситуацій», що відбулася 12–14 лютого 2025 року в Харківському національному університеті міського господарства імені О. М. Бекетова. Збірник буде цікавим здобувачам освіти, науково та інженерним співробітникам, викладачам, які займаються дослідженнями у області хімічної технології та інженерії, хімічного матеріалознавства, виробництва будівельних матеріалів, електрохімії та корозії, питаннями екологічного моніторингу, нафтогазової і вугільної промисловості, сучасними тенденціями розвитку освіти за спеціальністю G1 «Хімічні технології та інженерія».

УДК 54+628+66.017+502/504](06)

© Колектив авторів, 2025

© Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, 2025

ISBN 978-966-695-618-0

Трегубов Дмитро Георгійович,

кандидат технічних наук, доцент, професор,

Мазуров Володимир Сергійович,

курсант,

Національний університет цивільного захисту України

trehubov_dmytro@nuczu.edu.ua

У металургії чавуну для його виробництва використовують доменний кокс, а для переплавки – ливарний. Після коксування кокс має $t \approx 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і на повітрі починає горіти у гетерогенному режимі. Щоб запобігти цьому кокс охолоджують мокрим або сухим способом до температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Першим був застосований мокрий – зрошування водою; у разі подавання стічних вод це зменшує їх обсяг на 30 % і навантаження на водоочисні споруди. Для цього стічні води очищують від смол, масел, нафталіну, які покривають кокс плівкою. Частина забруднень води потрапляє у повітря. Проблемами також є корозійна дія парової хмари на гасильні вагон і вежу, зниження міцності коксу внаслідок різких температурних перепадів, зволоження, потреба у чистій технічній воді, втрати води шляхом випаровування. Недоліком є й відсутність рекуперації тепла гарячого коксу.

Після коксування гарячий готовий кокс виштовхують у гасильний вагон, який переводять у гасильну вежу, де подають воду за час до 65 с. Витрата води досягає 5 м^3 на 1 т сухого коксу, а втрата води на випаровування, крапельний винос і зволоження коксу складає – $0,5\text{ м}^3$ (до 12 %). Температура стоку після гасіння – $40\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після відстоювання від коксового пилу воду знов подають на гасіння з додаванням технічної води і очищених фенольних вод. Для завершення охолодження кокс з гасильного вагону після 30 с відстоювання видають на рампу, де ще раз зрошують та дають час на підсушування до 20 хв. до вологості менше 1 %. У коксі залишається, головним чином, адсорбована волога.

Для мокрого гасіння змішують стічну і технічну воду з добавками проти корозії [1], на гасіння поступає вода, г/л: сульфати – до 8,8; летучий амоніак – до 0,34, зв'язаний – до 2,6; хлориди (за Cl) – до 4,4; роданіди – до 1,2; ціаніди – до 0,2, феноли – до 0,8. Після гасіння вміст летучого амоніаку падає у 5 разів, сірководню – у 10, фенолів – у 6. З перших порцій води на гарячому коксі окислюється до 60 % фенолів, 5 % залишається у воді, інша частина – переходить у повітря, для останніх порцій води розподіл – 10/40/50 %. З парової хмари виникають опади. Вміст масел у парі створює задушливу атмосферу, що

може спричинити угоряння людей. Води гасіння коксу потребують доочищення.

Недоліки мокрого гасіння призвели до розробки нових технологій: етапного гасіння водою та сухого гасіння негорючими газами. У разі сухого гасіння гарячий кокс подають у цегляні камери, де охолоджують негорючими газами. Нагріті газу направляють у котли-утилізатори, після чого повертають у цикл гасіння коксу. Такий вплив на кокс підвищує його якість, ефективність коксового і доменного виробництв, знижує забруднення повітря. Оборотної газ для гасіння (CO_2 , CO , N_2) створюють шляхом реакції гарячого коксу і повітря камери при запуску установки: газ нагрівається з 200 до 800 °C, а кокс остигає до 250 °C. У котлі-утилізаторі утворюється до 40 т/год перегрітої пари з $t = 450$ °C.

Перевагами сухого гасіння є відсутність викидів забрудненої пари, менша вологість коксу, рекуперація тепла коксу і вироблення електроенергії, отримання більш міцного коксу, збільшення у шихті частки менш спікливої вугілля. Недоліками є окупність до 8 років, потреба системи резервного мокрого гасіння та ревізії котлів-утилізаторів протягом 1 місяця на рік, потреба очищення більшого об'єму стічних вод з більшим забрудненням, втрата до 3 % маси коксу внаслідок вигорання, потреба очищення газів від коксового пилу, утворення парникових газів, потреба у рампі для сушки коксу від пірогенетичної вологи.

Є альтернативний шлях позбутися мокрого гасіння через технологію утворення середньотемпературного коксу за умови переобладнання під нього й металургійної промисловості, що на даний час нереально.

Можливість знешкодження та утилізації стічних вод залишає технологію мокрого гасіння цікавою, особливо за умов рекуперації тепла на першому етапі охолодження коксу, повернення пари в оборотний цикл води, спалювання перших порцій нагрітої пари, яка аналогічна генераторному газу. Покращення мокрого гасіння потребує вирішення задач: зменшити зону опадів біля гасильної башти та корозії конструкцій, рекуперація тепла коксу, зменшити вологість і зберегти міцність коксу, зменшити витрати і втрати технічної води, забруднення атмосфери шкідливими речовинами, час відстоювання гасильного вагону, конденсувати усю пару для повернення води в оборотний цикл.

Головними забруднювачами води мокрого гасіння є HCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, H_2S , зв'язаний амоніак. Ці ж речовини та SO_2 є головними забруднювачами пари яка викидається. Тобто, їх розкладання та окиснення при гасінні протікають слабо. Температура гарячого коксу до 1 100 °C передбачає такі процеси. Про їх наявність говорить утворення SO_2 , досліді гасіння коксу в 2 етапи (аміачною та технічною водою): 60 % фенолів аміачної води потрапляє у пару, до 45 %

розкладаються й окислюються на розпеченому коксі, до 5 % стікає з водою у відстійники.

Хімічні процеси під час охолодження коксового газу та мокрого гасіння схожі. Після градирні викиди фенолів в атмосферу є меншими, ніж їх вміст у стічній воді, що свідчить про парогоазове окиснення. Малий вміст продуктів розкладання говорить про контакт води гасіння переважно з охолодженою поверхнею коксу. Вміст роданидів у воді після гасіння зростає, хоча KSCN розкладається за 250 °C, тобто більший час поверхня коксу має $t < 250$ °C.

На гарячому коксі $t > 700$ °C вода утворює синтез-газ: CO – 44 %, N₂ – 6 %, CO₂ – 5 %, H₂ – 45 %, CS₂, H₂S, метан; за перегрітої пари – починаючи з 500 °C, а з 650 °C – активно. Газ застосовують як паливо, для реакцій синтезу. При реакції 1 молу пари з коксом утворюється 2 молі газів, що дозволяє отримувати енергію. H₂S може утворюватися за взаємодії водню з сіркою коксу (шкідлива домішка металургійного процесу [4]) за $t \approx 350\text{--}600$ °C, за більших температур має місце зворотна реакція; можлива реакція водорозчинних сульфідів з водою. Парафінові вуглеводні за нагріву реагують з сіркою з виділенням H₂S та карбону, який може додаватися до шламу або потоку пари води (як і за мокрого гасіння). За температур близько 1 000 °C сірка реагує з карбоном з утворенням сірковуглецю.

Діоксид сірки утворюється за горіння сірки та при окисненні сульфідів заліза (продукт корозії під дією H₂S) на повітрі за температури 800 °C.

HCN при мокрому гасінні може утворюватися як рідкофазне окиснення роданидів. Але HCN утворюється й при подачі звичайної води, а вміст роданидів у стоку після гасіння зростає; тобто йде реакція на гарячому коксі з водяним газом: можлива реакція аміаку і метану на повітрі на платиновому каталізаторі, або без кисню за $t \approx 1\,050$ °C. За $t > 250$ °C KSCN (NH₄SCN – 170 °C, NaSCN – 307 °C) розкладається на сульфід і ціан, який трохи менш токсичний ніж HCN та ціаніди. За допалювання ціан утворює не токсичні продукти. Але оскільки після мокрого гасіння вміст роданидів у стоці збільшується – ці реакції відбуваються повільно.

Парогоазове окиснення фенолів потребує $t > 800$ °C, але на каталізаторах (платина, паладій) достатньо 350 °C; за умов низькотемпературної взаємодії з киснем вони гідроксильються, утворюють хінони, карбонові оксіхінони, гумінові кислоти, пероксидні сполуки, аж до CO₂ та H₂O.

Тобто, здійснення багатьох з цих реакцій потребує високих температур.

У разі стадійної подачі води на гасіння внутрішні шари коксу встигають передати тепло до поверхні шматка і наступна порція води знов потрапить на кокс з максимально можливою температурою; не тривалий контакт розжареної поверхні з водою зменшить напруження у шматку. Керуванням «імпульс-

пауза» можна здійснити гасіння без води, що стікає; час гасіння збільшиться незначно, витрата води зменшиться. У паузах кокс контактує з водяною парою або водяним газом, що флегматизує систему [2, 3] або ізолює гарячий кокс від кисню повітря.

Швидкість охолодження поверхні коксу за безперервної подачі води набагато більша, ніж за стадійної, хоча зміна температури всередині шматка близька. Стадійність зменшує час контакту води з коксом і на відстоювання вагону після гасіння, що компенсує довше гасіння, зменшує кількість і глибину тріщин у коксі, кокс менше адсорбує вологу, бо вода не встигає просочувати шматок, посилює руйнування фенолів, зменшує опади з парового шлейфу.

На розжареній поверхні коксу протікає розкладання органічних та деяких неорганічних сполук, парогазове та неінтенсивне рідкофазне окиснення (для більшої розчинності кисню у воді потрібен тиск до 20 атм.).

Мокре гасіння коксу покращують етапним подаванням води (1 етап – 17 % аміачної, 2 етап – 83 % технічної, з них 33 % випаровує), що збільшує міцність коксу, знижує вміст сірки та утворення шламу. У злив після гасіння потрапляє 3 % фенолів та 6 % аміаку. Досліджено імпульсну подачу води: 2 с впливу надає охолодження поверхні і більша частина води випаровує. Рекомендовано сумарну тривалість подачі води 27 с протягом 1 хв. з першим імпульсом 15 с. Існує схема гасіння «подача-пауза», с: 20–15, 16–15, 16–17, 16–25, 10–30, загальний час гасіння – 2,5 хв., час подачі води 78 с. Температура поверхні під час пауз майже не зростає, тобто немає загоряння коксу. Але дана система розрахована не на руйнування домішок, а на вирівнювання температур у шматку коксу.

Пропонуємо змінити інтервали імпульсної подачі води для наближення графіку остигання поверхні шматка коксу до графіку остигання середини, рис. 1, крива 1. Для відомої схеми імпульсного гасіння в температурну область горіння коксу потрапляють перші три імпульси охолодження коксу ($t > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), на цей момент температура всередині шматка становить близько $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вода реалізує охолоджуючу здатність за 3 стадії поглинання тепла: нагрів рідини, випаровування, нагрів пари [3, 5]. Вода, що стікає реалізує цю здатність на 2–10 %. Якщо за мокрого гасіння температура стоку $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, а пара нагрівається до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, то 1 кг води поглине за стандартного мокрого гасіння з врахуванням втрат (10 %): $q_{\text{погл}} = 0,9 \cdot 4,2 \cdot (45 - 20) + 0,1 \cdot (4,2 \cdot (100 - 20) + 2\,260 + 1,96 \cdot (300 - 100)) = 393,3\text{ кДж/кг}$, з яких $94,5\text{ кДж/кг}$ поглинуто водою, що стекла, $265,2\text{ кДж/кг}$ – водою, що випарувалась; це 67,4 % охолоджуючого ефекту. Максимальне поглинання тепла становить: $q_{\text{погл}} = 4,2 \cdot (100 - 20) + 2\,260 + 1,96 \cdot (300 - 100) = 2\,988,0\text{ кДж/кг}$. Тобто, за стандартного гасіння ефективність

охолодження становить 13,2 %, бо головним фактором охолодження коксу (75,6 %) є випаровування води.

Мокре гасіння необхідно організувати так, щоб максимальна кількість води випарувалася, тоді у 7,5 рази буде менше витрачено води та сумарний час її імпульсної подачі. За стандартною методикою час гасіння з рампою 120 с, загальний час імпульсної подачі – 16 с, з врахуванням втрат – 30 с. Для охолодження поверхні коксу достатньо 1 с впливу; 5 с буде відновлюватись температура поверхні, усереднюватись у шматку, а також зберігатись неокисне середовище у вагоні. Для досягнення такої умови у всьому насипі коксу у гасильному вагоні необхідний час, за який вода досягне поверхні похилого дна. Прийmemo час першого імпульсу подачі стічної води 2 с – для омивання усіх поверхонь, що можуть контактувати з O_2 повітря. Це знизить $t = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ шматка на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Паузи 10 с має бути достатньою для відсутності загоряння, у шматку вирівнюються температури з встановленням на поверхні температури незначно меншої від початкової. За більших температур більшою є інтенсивність дифузії, тоді перші паузи можна робити коротшими, с: 2–5, 2–6, 2–7, 1–8, 1–9, 1–10, 1–11, 1–12, 1–13, 1–14, 1–15. Тоді за першу хв. час подачі води – 9 с, за другу – 4 с, що забезпечить охолодження коксу без термічних напружень до $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, що достатньо для відсутності загоряння. Надалі можна ще збільшити паузи між імпульсами подачі води для повноти випаровування.

Менша кількість води обумовлює меншу масу забруднень, а імпульсний режим гасіння збільшує глибину знешкодження, тоді можливо подавати на 1-му етапі стічну воду без біохімічного розбавлення. Тоді зниження температури поверхні коксу до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (окиснення фенолу) досягається за 1хв, а відповідні води ліквідуються з утворенням водяного газу для енергетичних цілей.

На 2-й хв 1-го етапу гасіння подають стічні води після біохімустановки для охолодження коксу нижче за температуру самонагрівання (визначають на калориметрі [6]), коли кокс вже не здатний до самозаймання. За 2 етапи подано $1,7\text{ м}^3$ води. Якщо 50 % фенолів переходить у пару (вміст у воді $0,15\text{ г/дм}^3$), то у повітря перейде 128 г, проти 3750 г за звичайного гасіння (зменшено у 30 разів).

На 2-му етапі гасіння температури коксу замало для більшості реакцій, тому подачу технічної води проводять за 6 циклів «подача-пауза» 1–15 с, тобто 96 с. Загальний час гасіння – 219 с, з них подача води – 19 с; усувається потреба відстоювання гасильного вагону. Стандартне гасіння з відстоюванням вагону – до 180 с. Для скорочення часу знаходження вагону у гасильній вежі завершення охолодження коксу з температурою $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ можна проводити на рампі.

На звичайне мокре гасіння 13 т коксу подають до 50 м³ води; в імпульсному режимі – 8 м³ води, з них 4 м³ – ліквідовано стічної; 2 м³ – після біохімустановки; 2 м³ – технічної. За стандартного гасіння сумішшю «стічна вода+технічна» як 50/50 випаровує 6 м³ води, з яких 3 м³ – технічна. Тобто, за імпульсного режиму подачі досягається зменшення витрати води у 6,25 рази, достатнє знешкодження стічної води та втрати технічної води аналогічні стандартній методиці гасіння.

Список використаних джерел

1. Gusak V., Drozdник I., Shmalko V. [et al.]. Influence of coke quenching method on its reactivity. *Chemistry, Chemical Technology*. 2012. Vol. 6. No. 1. P. 77–82.
2. Трегубов Д. Г., Тарахно О. В., Шаршанов А. Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. № 37. С. 228–234.
3. Трегубов Д. Г. [та ін.]. Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин. Х. : НУЦЗ України. 2024, 216 с.
4. Tregubov D. G., Miroshnichenko D. V. Methods of decrease in sulfur content in coke. *Coke and Chemistry*. 2005. № 6. P. 21–28.
5. Тарахно О. В., Шаршанов А. Я. Фізико-хімічні основи використання води в пожежній справі. Харків : АЦЗУ. 2004, 252 с.
6. Трегубов Д. Г. Застосування методу термічного випробування матеріалів у обертовій камері. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 34. С. 161–166.

**Секція 2. Нафтогазова та коксохімічна інженерія,
корозія конструкційних матеріалів та захист від корозії**

1. Трегубов Д. Г., Мазуров В. С. НАПРЯМКИ ВДОСКОНАЛЕННЯ МОКРОГО ГАСІННЯ КОКСУ.....	71
2. Наливайко О. І., Ромашико О. В., Бобловський О. В., Валері Емілов Мітков ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФІНОВІ ТА СОЛЕВІДКЛАДЕННЯ В НАФТОВИХ СВЕРДЛОВИНАХ	77
3. Нестеренко С. В., Бічев М. С. ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЗВАРНИХ ШВІВ ЦЕХУ ВЛОВЛЮВАННЯ ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС»	81
4. Нестеренко С. В., Бічев М. С. КАВІТАЦІЙНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛІ S355JR КОЖУХА НАСОСНИХ АГРЕГАТИВ АЕС	84
5. Гуріна Г. І., Кот А. Г., Довгопол А. В., Карасава С. О. ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД КОРОЗІЇ.....	88
6. Тертичний В. В., Банніков Л. П. КОКСОУТВОРЕННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ МАСЕЛ І СМОЛ.....	91
7. Савченко В. В., Банніков Л. П. РОЗПОДІЛ МЕТАЛІВ ПІД ЧАС ЕКСТРАКЦІЇ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ТА ВИДІЛЕННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ.....	94
8. Kruglyak I. V., Skrebkov K. O., Kryvko R. G., Zuzin E. P. CORROSION RESISTANCE OF MULTI-COMPONENT COATINGS BASED ON CHROME COMPONENT	96
9. Нестеренко С. В., Скрипинець А. В., Бафталовський Д. С. БАКТЕРИЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ.....	97
10. Нестеренко С. В., Гайдамака Ю. В. ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ПРИРОДНОГО ГАЗА І СИНТЕЗ НА ЙОГО ОСНОВІ МЕТАНОЛУ	100
11. Kruglyak I. V., Stasevych O. O., Chuhno S. S., Orel V. G. CORROSION RESISTANCE OF COATINGS IN RESIN ENVIRONMENTS OF COKE CHEMICAL PRODUCTION.....	105
12. Sereda B. P., Udod A. M., Soroca D. V., Suslov I. V. CORROSION RESISTANCE OF CHROME PLATED COATINGS TESTED IN ACIDIC ENVIRONMENTS.....	107