

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

ННІ/факультет Навчально-науковий технологічний інститут
Кафедра Хімічних технологій та інженерії
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Форма навчання Денна

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

Стецюк Гліб Олександрович

на тему «Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолок ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту»

науковий керівник к.х.н., доцент _____

Кормер М.В.

Робота допущена до захисту в ЕК

Протокол засідання кафедри

від 14.01. 2026 р. № 9

Завідувач кафедри _____

к.т.н., доцент Шмельцер К.О.

Кривий Ріг – 2026

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Рівень вищої освіти магістр
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри **Хімічних технологій та інженерії**

(підпис) **Шмельцер К.О.**
доцент, к.т.н.
(посада, вчене звання,
прізвище ініціали)

« 15 » листопада 2025 року

ЗАВДАННЯ

**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ
ВИЩОЇ ОСВІТИ**

Стецюку Глібу Олександровичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної роботи магістра «Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолок ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту»
керівник кваліфікаційної роботи магістра Кормер Марина Віталіївна, к.х.н.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навчального закладу №718-ст від «20» жовтня 2025 р.
2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи до кафедри 15.01.2026р.
3. Вихідні дані кваліфікаційної роботи магістра Техніко-економічні показники цеху переробки сирого бензолу коксохімічного виробництва
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
 - 4.1 Аналітична частина: Джерела утворення кислій смолок бензольного відділення. Сірчано-кислотне очищення сирого бензолу. Причини утворення кислій смолок сульфатного відділення цеху уловлювання.
 - 4.2 Основна частина: Основні складові частини кислій смолок бензольного відділення. Технологія нейтралізації кислій смолок ректифікації сирого бензолу. Особливості складу суміші кислих смолок сульфатного та бензольного відділення. Технологія нейтралізації суміші кислих смолок. Технологічна схема установки переробки кислих смолок та їх передачі у шихту. Використання суміші кислій смолок та фусів у якості пластифікуючої добавки для часткового брикетування вугільних шихт.
 - 4.3 Охорона праці та захист навколишнього середовища: Загальна характеристика безпечних умов праці, техніки безпеки, пожежної профілактики у цеху уловлювання. Заходи із захисту довкілля
 - 4.4 Економічна частина: Укрупнені розрахунки економічної ефективності розробки
5. Перелік графічного матеріалу (графічна частина не передбачається)

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1 Аналітична частина	Кормер М.В., доцент		
2 Основна частина	Кормер М.В., доцент		

7. Дата видачі завдання «15» листопада 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Аналітична частина	1.12.2025	
2.	Основна частина	19.12.2025	
3.	Оформлення пояснювальної записки	26.12.2025	
4.	Подання роботи до кафедри	15.01.2026	
5.	Захист роботи в ЕК	20.01.2026	

Здобувач

_____ (підпис)

Стецюк Г.О.
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

_____ (підпис)

Кормер М.В.
(прізвище та ініціали)

*Примітка. Бланк друкується з обох сторін на одному аркуші.

АНОТАЦІЯ

Стецюк Г. О. Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолок ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту. – Рукопис.

Кваліфікаційна магістерська робота за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Державний університет економіки і технологій. Навчально-науковий технологічний інститут. Кривий Ріг, 2026.

Магістерська робота присвячена дослідженню утилізації кислих смолок коксохімічного виробництва шляхом їх використання як добавки до вугільних шихт. Її безпосередня подача у шихту ускладнена через випаровування вуглеводнів, що негативно впливає на умови праці та перебіг технологічного процесу.

Обґрунтовано необхідність попередньої підготовки кислих смолок, яка включає нейтралізацію розчином їдкою натру та вилучення бензольних вуглеводнів. Встановлено, що властивості кислих смолок ректифікаційного та сульфатного відділень відрізняються, що потребує врахування при формуванні сумішей. Основними стадіями підготовки є підлужування та емульгування, які забезпечують однорідність добавки та можливість її рівномірного введення у шихту.

Досліджено вплив кількості добавки на вихід та якість продуктів коксування. Показано, що при введенні 1 % кислої смолки вихід коксу не змінюється, тоді як зростає вихід смоли та бензольних вуглеводнів. Збільшення вмісту добавки до 2 % призводить до зниження виходу коксу. Встановлено, що використання суміші кислої смолки та фусів як пластифікуючої добавки при частковому брикетуванні є малоефективним. Найбільш міцний кокс отримано при введенні до шихти 1 % суміші кислої смолки та фусів, що дозволяє рекомендувати даний режим як оптимальний.

Ключові слова: кисла смолка, коксохімічне виробництво, вугільна шихта, нейтралізація, емульгування, якість коксу

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	10
1.1 Джерело утворення кислотої смолки	10
1.2 Сірчаноокислотне очищення сирого бензолу	10
1.3 Склад кислотої смолки сірчаноокислотного очищення	18
1.4 Причини утворення кислотої смолки сульфатного відділення цеху уловлювання	22
1.5 Характеристика кислотої смолки сульфатного відділення	24
1.6 Основні методи утилізації кислих смолкок бензольного та сульфатного відділень	27
1.7 Висновки до основний частини	30
2 ОСНОВНА ЧАСТИНИ	32
2.1 Основні складові частини кислотої смолки	32
2.2 Нейтралізація кислотої смолки цеху ректифікації сирого бензолу	34
2.3 Передача кислотої смолки у шихту у вигляді водомасляної емульсії	37
2.4 Передача відходів у шихту з використанням кам'яновугільних розчинників	41
2.5 Технологія нейтралізації суміші кислих смолкок з наступною подачею нейтралізованого продукту у шихту	44
2.6 Використання суміші кислотої смолки та фусів у якості пластифікуючої добавки для часткового брикетування вугільних шихт	54
2.7 Розрахунок матеріального балансу коксування вугільної шихти з добавкою суміші кислотої смолки бензольного відділення та фусів	57
2.8 Розрахунок теплового балансу коксових печей при коксуванні вугільної шихти з добавкою кислотої смолки та фусів	60
2.9 Охорона праці	62
2.9.1 Підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони	62

2.9.2 Підвищена температура повітря робочої зони	64
2.9.3 Підвищена температура поверхонь обладнання, матеріалів	64
2.9.4 Підвищений рівень шуму, вібрації	64
2.9.5 Токсичні речовини	65
2.9.6 Електробезпека	66
2.9.7 Рухомі машини та механізми	67
2.9.8 Основні ризики при роботі установки утилізації хімічних відходів	68
2.9.9 Заходи, спрямовані на поліпшення умов праці	71
2.9.10 Пожежна та вибухова безпека	72
2.9.11 Охорона навколишнього середовища	75
2.9.12 Організаційні заходи, що дозволяють зменшити викиди шкідливих речовин в атмосферу	76
2.9.13. Охорона поверхневих і підземних вод	76
2.10 Економічне обґрунтування технології утилізації кислої смолки у шихту	77
2.11 Висновки до основної частини	84
ВИСНОВКИ	87
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	89
Додаток 1. Розрахунок матеріального балансу вихідної шихти у програмі EXEL	92
Додаток 2. Розрахунок матеріального балансу шихти з добавкою кислої смолки бензольного відділення та фусів у програмі EXEL	93
Додаток 3. Попередній та остаточний тепловий баланс коксування шихти з добавкою кислої смолки бензольного відділення та фусів у програмі EXEL	94
Додаток 5. Розрахунок теплового балансу коксових печей при коксуванні вугільної шихти з добавкою кислої смолки та фусів	95

ВСТУП

У наступний час значна кількість смолистих відходів коксохімічного виробництва не знаходить кваліфікованого використання, хоча є відомості про використання цих відходів у якості добавок к шихті для коксування [1, 2]. Крім того, деякі смолисті продукти, зокрема кисла смолка та фуси використовують у дорожньому будівництві [3, 4]. Висока токсичність такої продукції призводить до скорочення використання цих матеріалів, а у подальшому до повного її припинення. У зв'язку з цим коксохімічні виробництва у майбутньому зіткнуться з гострою проблемою утилізації смолистих відходів.

До теперішнього часу усі запропоновані способи утилізації відходів коксохімічних цехів не знайшли широкого застосування та не можуть вважатися задовільними.

Відсутність ефективного способу утилізації смолистих відходів призводить до того, що на більшості коксохімічних заводів вони відвозяться у відвал. Це найбільш простий да відносно дешевий спосіб знищення відходів, однак, у зв'язку з підвищенням умов по зберіганню навколишнього середовища його не можна використовувати у майбутньому.

Інші методи – захоронення, спалювання, біологічне розкладання – у даному випадку також є цілковито неефективними.

Із існуючих технологічних прийомів утилізації смолистих відходів перспективним представляється виробництво на їх основі органічної присадки для вугільної шихти.

Відомо, що включення у склад шихти для коксування смолистих добавок, крім екологічного ефекту (утилізація відходів, зниження викидів в атмосферу), сприяє поліпшенню технологічних параметрів процесу коксування – збільшення виходу та поліпшення якості кам'яновугільної смоли, поліпшення якості коксу, збільшення продуктивності коксових батарей.

Високотемпературний піроліз вугільної шихти з органічною добавкою,

якій здійснюється у коксових печах, дозволяє використовувати енергохімічний потенціал відходів. При цьому у повному обсязі вирішуються задачі ресурсо- та енергозбереження. Коксохімічна технологія забезпечує відсутність газопилових викидів у атмосферу, уловлювання та конденсацію рідких продуктів піролізу: токсичні речовини, які містяться у відходах, зв'язуються у твердому залишку піролізу – коксі.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Джерело утворення кислої смолки

Кисла смолка утворюється у сульфатному відділенні цеху уловлювання та у цеху ректифікації сирого бензолу. Вона є відходом виробництва та не знаходить широкого застосування.

Утилізація кислих смолок можлива за декількома напрямками:

1. У якості добавок (після нейтралізації) до шихти для коксування;
2. Для виробництва в'язучих матеріалів (бітумів) різних марок;
3. Отримання сірковуглецю з наступною переробкою його у сульфатну кислоту.

Спалювання кислої смолки цеху ректифікації не практикують із-за утворення великої кількості викидів Сульфур (IV) оксиду (SO_2) в атмосферу.

Характерною особливістю кислої смолки сульфатного відділення є великий вміст у ней речовин не розчинних у толуолі та сульфату амонію. Слід також зазначити, що кислі смолки сатураторів адсорбують на себе значну кількість забруднень різної природи. Соли заліза, які містяться у сатураторі, покриваються кислою смолкою та розподіляються по всій масі маточного розчину. Кисла смолка також забруднює кристали сульфату амонію та утруднює їх зростання. Сульфат амонію, у цьому випадку, утворюється дрібнокристалічний та має темний колір.

1.2 Сірчаноокислотне очищення сирого бензолу

Переробка сирого бензолу обов'язково включає його очищення і подальше розділення на бажані комерційні продукти методом ректифікації.

Таким чином, переробка сирого бензолу ґрунтується на двох процесах:

1. Ректифікація – розділення багатокomпонентної суміші внаслідок різниці температур кипіння її компонентів;

2. Очищення від ненасичених, насичених і сірчистих сполук.

Деякі технологічні схеми включають ректифікацію сірковуглецевої фракції, редистиляцію важкого бензолу (БС-II) і отримання бензолу для синтезу.

Для очищення сірчаноокислотним методом сирий бензол промивають концентрованою сульфатною кислотою (93,0-93,5 %), яка вступає у реакції сульфонування, а також виконує роль каталізатора для реакцій полімеризації ненасичених сполук та алкілування гомологів тіофену, що полегшує подальше виділення бензолу, толуолу і ксилолу. Промивання сульфатною кислотою видаляє ненасичені сполуки, олефіни, дієни тощо та сполуки сірки.

Олефіни, дієни та інші ненасичені сполуки видаляються за допомогою сульфатної кислоти, частково шляхом полімеризації та смолоутворення, а частково шляхом розчинення в кислоті. Такий метод очищення сирого бензолу сульфатною кислотою зазвичай застосовується на заводах де є цех по переробці побічних продуктів коксових печей.

Проблеми, пов'язані з виробництвом бензолу вищої якості та утилізацією відходів, що утворюються в процесі, були в значній мірі вирішені завдяки впровадженню безперервного очищення за допомогою статичних змішувачів і застосуванню двоступеневої обробки сульфатною кислотою з додаванням ненасичених сполук (присадкою), а також завдяки розробці технологій переробки кислих смол та залишків перегону у вигляді повітряно-масляних емульсій. У даний час рафінування сульфатною кислотою застосовується в двох варіантах для обробки фракції БТК і при підготовці бензолу для синтезу.

Обробка здійснюється в безперервному процесі в системі статичних змішувачів (один з варіантів – парові змішувачі). Сульфатна кислота в цьому процесі діє як каталізатор. Витрата концентрованої сульфатної кислоти досягає 70 кг/т сировини. Внаслідок обробки кислотою утворюється в'язкий темно-коричневий залишок, відомий як «кисла смола», яку нагрівають різними способами за допомогою пари. При цьому відбувається відновлення

розведеної сульфатної кислоти, яка може бути подалі використана у виробництві сульфату амонію. Решта матеріалу – це твердий вуглецевий залишок, який набагато легше утилізувати, ніж кисла смолка.

Після промивання кислотою проводиться промивання водою, каустичною содою (NaOH) і знову водою, щоб звільнити бензол від надлишку кислоти та сульфокислот

Для більш повного видалення тіофену (C₄H₄S), що є необхідним для отримання чистого бензолу, потрібно провести подальше промивання концентрованою кислотою. Це ефективно видаляє сполуки, що містять сірку, шляхом сульфування. Оскільки це дорого і вимагає використання додаткової кислоти, було розроблено різні інші процеси для видалення тіофену.

Найбільш успішним є процес, в якому результат досягається шляхом хлорування сирого бензолу. Використовується розрахована кількість хлору, у вигляді газу або у вигляді його розчину у воді, а хлоротіофен, який утворюється, має порівняно високу температуру кипіння і тому залишається в кубовому залишку при подальшій фракційній дистиляції.

Дисульфід вуглецю (CS₂) є одним з основних сірковмісних компонентів сирого бензолу. Він міститься у суміші з низькокиплячими парафінами та деякою кількістю бензолу. Для його видалення бензол промивають протягом двох годин при температурі від 65 до 68 °C 10 % розчином каустичної соди (NaOH). Сірковуглець з'єднується з NaOH, утворюючи тіокарбонат натрію за реакцією



Використану промивну рідину відновлюють вапном або іншими засобами, і після відновлення вона виявляється навіть більш активною, ніж свіжа. Вуглеводневий шар повторно промивають цим відновленим розчином, і досягається видалення дисульфиду вуглецю на 95 %.

Очищена фракція після відділення від відпрацьованої кислоти, кислої

смолки, нейтралізації та парової сепарації надходить на подальшу дистиляцію, яку проводять за допомогою гострої пари, з наступним розподілом промитого сирого бензолу на товарні продукти: бензол, толуол, суміш ксилолів і сольвент. Бензол відповідає вимогам для марки «бензол для нітрації».

Недоліками рафінування сульфатною кислотою є надмірні втрати чистих продуктів, утворення відходів у вигляді кислої смолки та утворення відпрацьованої (регенеративної) кислоти, яку дуже складно подалі використовувати для виробництва сульфату амонію.

При взаємодії фракції БТК з концентрованою сульфатною кислотою протікає декілька паралельних процесів:

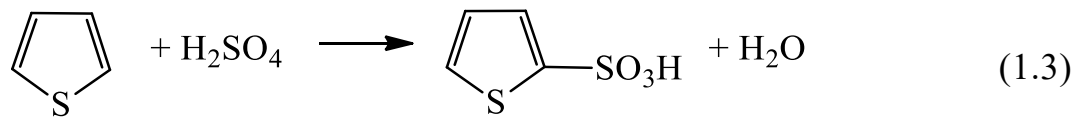
1. Реакція полімеризації ненасичених сполук, де кислота виконує роль каталізатора. Під впливом концентрованої сульфатної кислоти багато ненасичених вуглеводнів фракції БТК легко полімеризуються, утворюючи полімери різного ступеня складності. Сульфатна кислота при цьому виділяється у вільному вигляді.



де $m = 2, 3, 4 \dots$

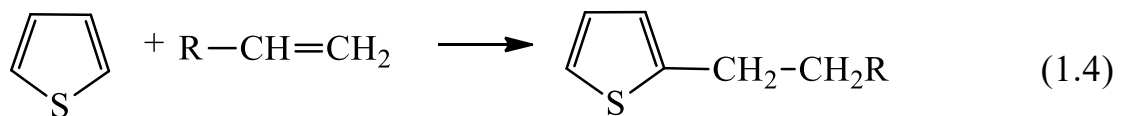
Продукти менш глибокої полімеризації розчиняються у фракції БТК, і далі виділяються при ректифікації у вигляді кубових залишків, а продукти більш глибокої полімеризації утворюють полімери, які випадають в осад у вигляді кислої смолки.

2. Реакція сульфування тіофену та його гомологів з утворенням тіофенсульфокислот, які розчинні як у воді так і у кислоті. Реакція сульфування тіофену проходить дуже повільно, і для її прискорення потрібне застосування сульфатної кислоти високої концентрації. Метилтіофени сульфуються 93,5 % сульфатною кислотою, легше за тіофен, і видаляються з фракції БТК без ускладнень.



Також сульфуються і бензольні вуглеводні, причому толуол і ксилоли сульфуються легше за бензол. З підвищенням температури ці процеси посилюються. За винятком реакції сульфування тіофену, ці реакції є небажаними, вони приводять до утворення кислій смолки, знижують якість та збільшують втрати чистих продуктів, зменшують вихід регенованої сульфатної кислоти.

3. Реакція алкілювання тіофену ненасиченими сполуками, у яких кислота є каталізатором. У присутності 93 % сульфатної кислоти тіофен з високою швидкістю може алкілюватися ненасиченими вуглеводнями різних класів, що містяться у фракції БТК або доданих в останню при очищенні (присадка).



Таким чином, видалення тіофену є визначальним процесом сірчаноокислотного очищення фракції БТК. Причому реакція алкілювання тіофену за допомогою ненасичених сполук є більш вигідною, ніж сульфування.

В процесі очищення фракції БТК основна частина тіофену (60-70 %) переходить в кубові залишки у вигляді полімерів і сополімерів, частина розподіляється в сульфатній кислоті та кислій смолке. У незначній кількості тіофен залишається в чистому продукті.

Всі ці реакції в процесі сірчаноокислотного очищення протікають одночасно, але переважний розвиток на початку процесу очищення отримують реакції полімеризації ненасичених сполук, а наприкінці – реакції алкілювання тіофену ненасиченими сполуками.

Внаслідок сірчаноокислотного очищення фракції БТК основним

продуктом є очищена фракція БТК, що містить висококиплячі сполуки, які виділяються при подальшій ректифікації у вигляді кубових залишків.

Для досягнення достатньо повного виділення тіофену в процесі сірчаноокислотного очищення фракції БТК у промисловості використовують спосіб додавання ненасичених сполук (присадки). Як присадку використовують відходи виробництва бутадієну, піперилєнову фракцію (побічний продукт при виробництві ізопрєну), або дивінільну фракцію (відходи виробництва дивінілу).

Використання присадок при сірчаноокислотному очищенні фракції БТК дозволяє використовувати їх для алкілування тіофену, понизити інтенсивність протікання процесів сульфування та сополімерізації бензольних вуглеводнів і зменшити їх втрати. Ненасичені сполуки присадок реагують з тіофеном з більшою вибірковістю й інтенсивністю.

Хімічне очищення з використанням сульфатної кислоти передбачає наступні операції: кислотна промивка (миття); регенерація кислоти; відстій і спуск регенованої кислоти та кислоти смолки; нейтралізація фракцій лугом; відстій і спуск відпрацьованого лугу.

Очищення фракції БТК може проводитися двохстадійним методом подачі присадки, по якому подача кислоти на промивання фракції здійснюється в дві стадії, а присадку додаються після того, як прореагували ненасичені сполуки, що містяться у фракції БТК. Суть двохстадійної подачі присадки полягає в тому, щоб провести процес у бажаному напрямку та раціонально використовувати ненасичені сполуки фракції БТК та присадки.

Оптимальна температура процесу очищення залежить від складу фракції, і не повинна бути вище 35-45 °С. Температура завантаженої в апарат фракції повинна складати 20–25 °С.

Реакції, якими супроводжується процес хімічного очищення, екзотермічні. Кількість тепла, що виділяється, обумовлена складом фракції, вмістом ненасичених сполук та їх властивостями. При промивці фракції БТК оптимального складу підвищення температури при очищенні складає

приблизно 15-20 °С.

Перевагою очищення із присадками ненасичених сполук є також мала чутливість цього процесу до температурних умов, тому при його проведенні не вимагається ретельного регулювання температури.

Реакції, що протікають при сірчаноокислотному очищенні, проходять переважно на поверхні кислоти; тому при збільшенні поверхні зростає повнота і швидкість процесу.

При підвищенні ефективності перемішування зменшуються кількість кислої смолки та витрата кислоти і поліпшується ступінь очищення бензольних вуглеводнів. Інтенсивне перемішування необхідне через велику різницю густини між кислотою та бензолом (1800 і 880 кг/м³).

Технологічна схема процесу сірчаноокислотного очищення наведена на рис. 1.1.

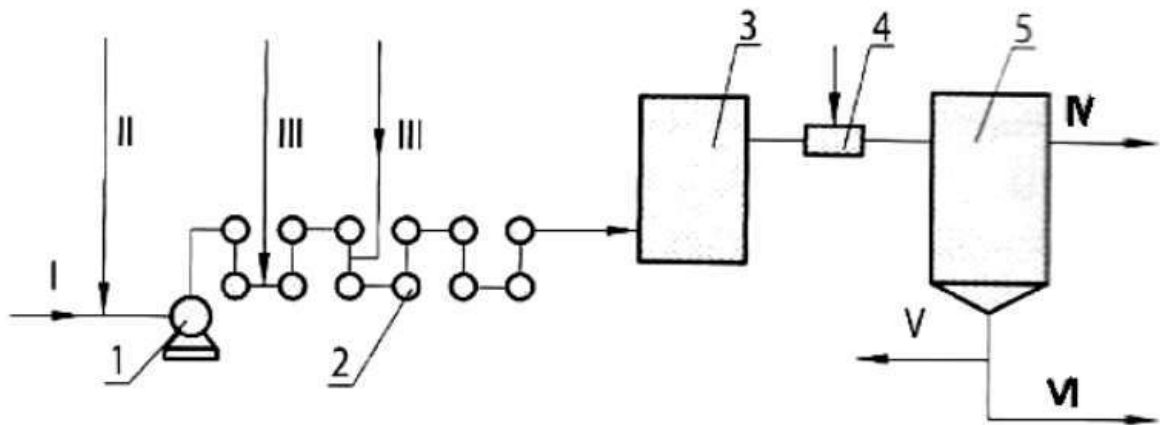
Фракція БТК з сірковуглецевої колони або проміжного сховища поступає в відцентровий насос-змішувач 1, де перемішується з кислотою, а потім подається в гідравлічні змішувачі 2. Подача присадки проводиться після подачі кислоти.

Після гідравлічних змішувачів 2 фракція БТК надходить в контактний апарат 3, потім в регенератор 4, де відбувається регенерація сульфатної кислоти при розбавленні її водою, а потім у відстійник 5, в якому відбувається розділення очищеної фракції, регенованої кислоти та кислої смолки. Далі кисла фракція нейтралізується та після відділення розчину луку – на ректифікацію.

Тривалість контакту фракції з кислотою і потім з присадкою в залежності від завантаження та апаратури звичайно складає: в насосі-змішувачі 4-8 секунд, в гідравлічних змішувачах 20-60 секунд, в контактному апараті 300-500 секунд.

Основні реакції очищення проходять у насосах і гідравлічних змішувачах. У контактному апараті відбувається полімеризація залишків ненасичених речовин присадки, що не вступили у реакцію. Це дозволяє

отримати очищений бензол з потрібним значенням показників «забарвлення сульфатної кислоти» та «бромного числа».



1 – насос; 2 – гідравлічні змішувачі; 3 – контактний апарат; 4 – регенератор;
5 – відстійник

Технологічні потоки: I – фракція БТК; II – сульфатна кислота; III – присадка;
IV – фракція БТК на нейтралізацію; V – кисла смолка; VI – регенована сульфатна кислота

Рис. 1.1 Технологічна схема сірчаноокислотного очищення фракції БТК

Джерело. Розроблено з використанням [12]

Технологічні показники сірчаноокислотного очищення:

Температура кінця кипіння фракції БТК, °С	135-140
Витрати кислоти, кг/т	56-61
Витрати присадки, %	1,81-2,21
Число стадій	2
Тривалість першої стадії, с	25
Загальна тривалість, хв	6-8
Вихід кислої смолки, %	3,1-3,6

Важливою технологічною операцією сірчаноокислотного очищення є регенерація сульфатної кислоти. Якщо не рахувати деяких незначних втрат сульфатної кислоти, механічно захопленою кислотою смолкою, основна частина її може бути виділена шляхом регенерації в змішувачах водою, що зменшує концентрацію сульфатної кислоти, що призводить до припинення реакції полімеризації. Витрата води – 1,8-2,0 м³/м³ кислоти. При нестачі води вихід регенованої кислоти знижується, а вихід кислотої смолки збільшується. Зазвичай концентрація регенованої кислоти складає 40-50 %, а її вихід не менше 70-80 %. Слід зазначити, що регенована кислота дуже погано відділяється від кислотої смолки.

У практичних умовах вихід чистих продуктів складає 91-93 % від кількості сирого бензолу, що пояснюється значними втратами при переробці сірковуглецевої фракції.

Незважаючи на недоліки сірчаноокислотного очищення, які були зазначені вище, цей метод зберігає свої переваги: доступність і дешевизна реактиву, гнучкість процесу і простота управління, невеликі питомі витрати і простота апаратного оформлення, забезпечують цьому методу широке застосування.

1.3 Склад кислотої смолки сірчаноокислотного очищення

Кислотні смолисті відходи (кисла смолка) зазвичай утилізуються на звалищах без вивчення альтернативних способів їх використання. Багато країн: США, Велика Британія, Нідерланди, Бельгія, Німеччина, Латвія, Словенія, Словаччина, Китай, Україна, зберігають кислі смолки під відкритим небом у вичерпних кар'єрах, ставках-накопичувачах, лагунах або поблизу сміттєзвалищ: Накопичення кислих смолок на відкритих майданчиках (ставках, лагунах тощо) призводить до збільшення регіональних екологічних ризиків. Це становить ризик або навіть потенційну загрозу для людей та навколишнього середовища через забруднення ґрунту, води та повітря.

Вимивання компонентів кислих смолок впливає на ґрунтові води, а виділення газоподібних сполук зі смолок також впливає на атмосферу, що може спричинити кислотні дощі, які, в свою чергу, вплинуть на поверхневі води, флору та фауну.

Під час зберігання у відкритих ставках хімічний склад смолок змінюється внаслідок вимивання кислоти дощовими опадами, виділення SO_2 та конденсації різних речовин. Це призводить до зміни фізико-хімічної природи смолок.

На першому етапі, кислі смолки перебувають в нестабільній емульгованій формі. Далі з плином часу верхня фаза відділяється у вигляді легкої емульсії. Дисперсійна фаза смолок складається з органічних речовин, а дисперсна фаза містить сульфатну кислоту та воду. Між двома фазами утворюється тонка плівка сульфонових кислот. Нижня фаза кислих смолок містить сульфатну кислоту, воду, а також низькомолекулярні сульфонати і сульфати азотовмісних основ. Ця фаза має вигляд каламутного сіро-чорного розчину. Під час зберігання в сховищах вода з опадів потрапляє у верхній шар, та сульфатну кислоту поступово розбавляється. Тим часом органічна маса починає окислюватися (через поглинання кисню з атмосфери та нагрівання смолки в результаті сонячної енергії) і температура цих відходів досягає 80-95 °C. Під час окислення збільшується вміст смолистих сполук, смола поступово дозріває і перетворюється на тверду масу.

Під час зберігання із смолки в атмосферу виділяються леткі продукти, головним чином оксиди сірки (SO_2), сірководень (H_2S), амоніак (NH_3), карбонілсульфід (COS) і водяна пара. При тривалому зберіганні кислі смолки старіють, утворюючи на поверхні шар органічної маси, яка більш схожа на бітум. Мінеральна кислотність цього шару, є відносно низькою і містить важкі сульфокислоти, важкі нафтенно-ароматичні кислоти, метали та смоли, асфальтени, карбіди та карбени, які утворюються в результаті поліконденсації та полімеризації. Цей шар зазвичай не містить вільних вуглеводнів або містить їх у незначні кількості.

Переробка та/або утилізація кислих смолок завжди було актуальним завданням, більше того, країни з високорозвиненою промисловістю та чітким законодавством майже повністю вирішили цю проблему.

Як було зазначено склад свіжої смолки змінюється з часом, але після тривалого відстоювання стабілізується. Це відбувається за рахунок утворення стабільного комплексу із сульфатною кислотою, сульфосполуками та вуглеводнями. Вміст вільної сульфатної кислоти можна понизити до 11,5 % методами відстоювання і центрифугування. За нормальних умов кисла смола після її стабілізації стійка, але досить її нагріти або змішати з маслами або водою, як вона розшаровується на складові частини з виділенням з бензольних вуглеводнів і вільної кислоти.

Сульфосполуки, які входять до складу смолки, є продуктами сульфонування сополімерів сірчистих та ненасичених сполук. Завдяки сульфосполукам смола добре змішується з водою, з утворенням однорідної субстанції.

Густина та в'язкість кислої смолки бензольного відділення залежать від чіткості відбору головної (сірковуглецевої) фракції. Неповне виділення циклопентадієну, що утворює високомолекулярні полімери, сприяє збільшенню її в'язкості та густині. При дотриманні технологічного режиму попередньої ректифікації у кислої смолке бензольного відділення майже не міститься полімерів (до 1 %).

Кисла смола, що утворюється в процесі сірчаноокислотного очищення, вихід якої коливається від 0,2-0,3 до 1-2 %, може використовуватися для виробництва дорожнього сполучного. Її склад коливається в залежності від умов процесу. Густина кислої смолки – 1,191 г/см³. Склад кислої смолки бензольного відділення приведений у табл. 1.1.

Як ми бачимо з табл. 1.1 кисла смола є сумішшю продуктів полімеризації ненасичених сполук, містить високий відсоток бензольних вуглеводнів, які далі майже повністю втрачаються, вільну кислоту та сульфокислоти органічних речовин.

Хімічний склад кислій смолки бензольного відділення

Вміст, %						
бензольні вуглеводні	сульфітна сірка	загальна сірка	зола	сульфоокислоти	вода	вільна кислота
19,05	4,24	6,86	0,477	17,77	20,5	16,65

Джерело. Розроблено з використанням [10]

Фракційний склад кислій смолки бензольного відділення приведений у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Фракційний склад кислій смолки бензольного відділення

Температура фракції, °C	Кількість фракції, %
До 200	1-2,5
200-230	11-16
230-300	13-17
300-360	18-26
Висше 360	55-58

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Методи утилізації кислих смолок можна поділити на термічні (спалювання, газифікація тощо), біологічні (використання мікроорганізмів та ферментів), фізико-хімічні (розділення на різні фракції) та хімічні (екстракція та інші підходи з використанням хімічних реагентів).

Спалювання є найпоширенішим методом утилізації кислих смолок, але цей метод має деякі недоліки, зокрема високу концентрацію сульфур (IV) оксиду (SO_2) у газах та значний вміст важких металів у золі. У цьому випадку утилізація одного виду відходів призводить до утворення забруднюючих газових викидів та іншого виду токсичних відходів. Крім того, перед спалюванням необхідно провести нейтралізацію через високу корозійну

активність кислотних смол.

Утилізація кислих смолок шляхом біологічного розкладання в природних умовах також має низку недоліків, серед яких: значна тривалість процесу; нерівномірна біологічна активність, спричинена можливою токсичністю; потреба в додаткових поживних речовинах; значні вимоги до площі для проведення процесу; складність контролю за перебігом біологічного розкладання.

Хімічні та фізико-хімічні методи утилізації кислих смолок вважаються перспективними, оскільки дають змогу отримувати низку цінних продуктів – рідке паливо, кокс, асфальтові в'язучі, поверхнево-активні речовини, матеріали малої міцності для підкладок і тимчасового покриття полігонів відходів, поліконденсати для виробництва адсорбентів тощо.

Однак такі технології часто є дорого вартісними через потребу у значних обсягах хімічних реагентів і можуть супроводжуватися утворенням вторинних відходів.

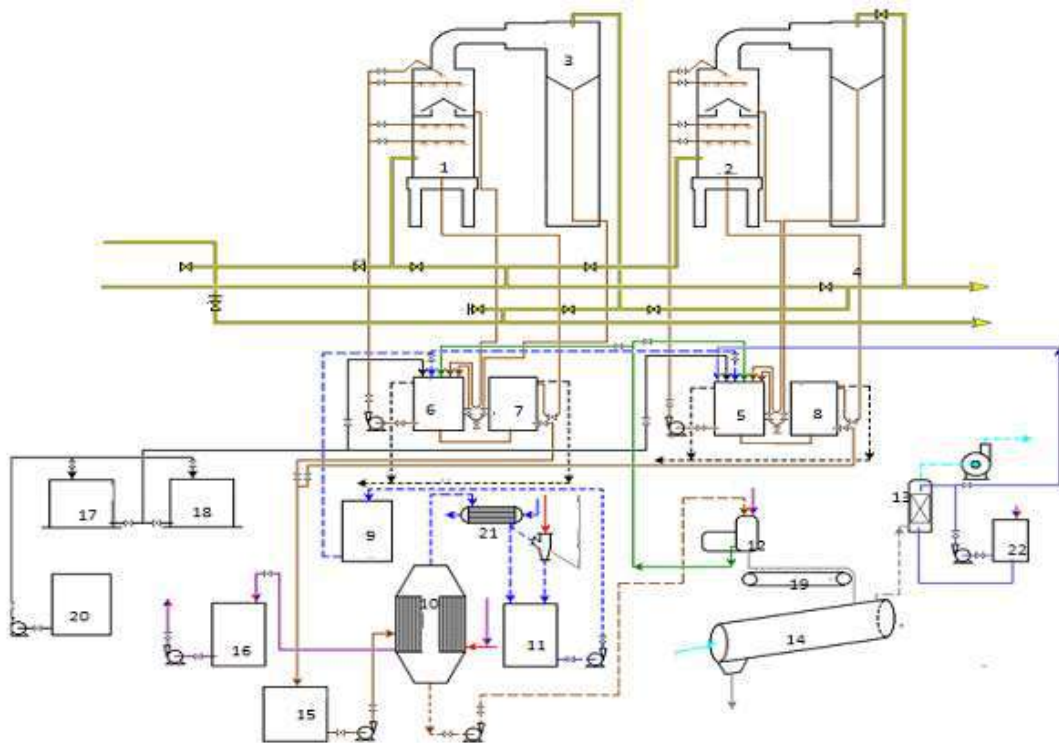
1.4 Причини утворення кислої смолки сульфатного відділення цеху уловлювання

Призначення відділення – вилучення із коксової газу амоніаку, одержання сульфату амонію, переробка надлишкової амоніачної води, утилізація відпрацьованого содового розчину цеху сіркоочищення.

Технологічна схема амоніачно-сульфатного відділення приведена на рис. 1.2.

Після нагнітачів коксовий газ, що містить 6-10 г/м³ амоніаку, надходить у колектор подачі газу до аміачних абсорберів 1 і 2. Звідти він спрямовується до їх нижньої частини, де зрошується маточним розчином через три яруси бокових форсунок (по чотири в кожному ярусі) та одну центральну. Очищений до вмісту амоніаку не більше ніж 0,03 г/м³, газ надходить у кислотні пастки 3 і 4, де видаляються дрібні бризки розчину, винесені з абсорберів. Після цього

очищений коксовий газ подається до кінцевих газових холодильників бензольного відділення.



1,2 – абсорбер; 3,4 – кислотна пастка; 5,7,6,8 – збірники; 9 – бак «брудного» конденсату; 10 – випарник; 11 – збірник «брудного» конденсату; 12 – центрифуга; 13 – скруббер знепилювання; 14 – барабанна сушарка; 15 – живильний збірник; 16 – збірник чистого конденсату; 17,18 – напірні бачки сульфатної кислоти, 19 – транспортер; 20 – бак зі сульфатною кислотою; 21 – пароежектор; 22 – конденсатор

Рис. 1.2 Технологічна схема амоніачно-сульфатного відділення

Джерело. Розроблено з використанням [10]

Розчин для зрошення абсорберів 1 і 2 подається з циркуляційних збірників 5 і 7, у яких підтримується заданий вміст вільної сульфатної кислоти.

Розчин із двох нижніх ярусів форсунок стікає на днище абсорбера та через гідрозатвор надходить у збірники 6 і 8. У цьому розчині концентрація вільної сульфатної кислоти має становити 0,8-1 %.

Розчин з верхнього ярусу форсунок та центральної форсунки, проходячи

абсорбер, потрапляє на роздільну тарілку, яка запобігає змішуванню потоків, що повертаються з 1-2-х та з 3-го ярусів.

З роздільної тарілки розчин із вмістом вільної H_2SO_4 на рівні 1,2-1,4 % через гідрозатвор повертається назад у циркуляційні збірники 5 і 7. Збірники подачі та повернення (5–8) з'єднані між собою трубопроводом діаметром 500 мм за принципом «сполучених посудин». Необхідний вміст вільної сульфатної кислоти у збірниках подачі підтримують шляхом додавання кислоти з напірних баків 17 і 18. Питому вагу розчину регулюють подачею «брудного» конденсату з напірного бака води.

Із збірників повернення 6 і 8 розчин із кислотністю 0,8–1 % відводиться у живильні збірники 15 для додаткового відстоювання перед подачею у випарники 10.

Розчин із кислотних пасток 3 і 4 через гідрозатвор спрямовується назад у збірники подачі 5 і 7. У циркуляційних збірниках 5-8 у верхній частині накопичується кисла смолка, яка уловлюється в абсорбере з коксового газу. Періодично кисла смолка відкачується в спеціальну автоцистерну та вивозиться для подальшої переробки відходів коксохімічного виробництва.

1.5 Характеристика кислої смолки сульфатного відділення

Середня молекулярна маса кислої смолки може бути прийнята рівною 300 а.о.м. Кисла смолка безсатураторних установок на відміну від сатураторних характеризується підвищеною густиною, вологістю, має меншу в'язкість.

Аналіз маточного розчину, якій виділяють зі смолки, %: сульфат амонію – 31-41; сульфатна кислота – 0,52-2,02.

Усі смолки сульфатних відділень добре розчиняються у фенолах і змішуються з кислою смолкою цеху ректифікації бензолу, полімерами поглинального масла з утворенням однорідної текучої дисперсії.

Нерозчинні у толуолі речовини смолки (вільний вуглець) добре

змочується у системі масло-вода, завдяки вмісту гідрофільних речовин, а також часткової гідрофілізації поверхні вуглецевих часток при обробці сульфатною кислотою в процесі уловлювання амоніаку, тому ці речовини можуть служити емульгаторами в системі масло-вода.

Кисла смолка сульфатних відділень є сумішшю маточного розчину та органічних сполук. Вміст у смолке сульфатної кислоти та сульфату амонію приведений у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Склад кислій смолки сульфатного відділення

Спосіб уловлювання аміаку	Вміст у кислій смолке, % від фактичної маси		
	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O
Сатураторний	0,52-2,52	3,52-8,05	11-12
Безсатураторний	1,53-2,51	31	42-62

Джерело. Розроблено з використанням [9]

Для скорочення втрат маточного розчину зі смолки і досягнення стабільності відходу використовують сепаратори.

Специфічні властивості смолки обумовлюються головним чином характером органічних домішок у сульфатних виробництвах, відпрацьованої сульфатної кислоти, а також вмістом смоляного туману у коксовому газі.

Специфічні властивості має смолка при використанні в сульфатних відділеннях відпрацьованих кислот від виробництва синтетичних спиртів, що працюють за схемою отримання етилового спирту через етилсульфатну кислоту, і регенованих кислот цехів ректифікації бензолу, що переробляють смолу піролізу (нафтова сировина), особливо у поєднанні з очищенням смоляного туману в електрофільтрах.

У першому випадку смолка, що утворилася, є тонкодисперсною суспензією твердих органічних часток у кислому розчині сульфату амонію. При нейтралізації аміачною водою органічний продукт утворює осад твердих вуглецевих часток. При фільтруванні останнього отримують шихтоподібний

сипкий продукт. Продукт не замерзає при охолодженні до мінус 30 °С, не розчиняється в кам'яновугільних маслах.

Характерною особливістю других смолок є незвичайно висока в'язкість та їх твердіння при зберіганні на повітрі, як результат взаємодії двох чинників:

1. Вміст у регенованої кислоті суміші різних продуктів сульфування, ненасичених сполук лінійної та циклічної будови (кислих і середніх ефірів сульфатної кислоти), здатних утворювати продукти глибокої полімеризації;
2. Очищення прямого коксового газу від смоляного туману, завдяки чому знижується вміст кам'яновугільної смоли у кислої смолке, яка є розчинником для продуктів полімеризації.

Якщо контакту смолки з повітрям немає, протікання глибокої полімеризації припиняється, смолка стає текучою та транспортабельною.

Кисла смолка, яка утворюється у сатураторах сульфатного відділення, після відстоювання маточного розчину до вмісту його у смолки 2,7 % має кислотність 1,3 % и майже не розчинна у воді. Кисла смолка має склад наведений у таблиці 1.4. Органічна маса містить 4-12 % нафталіну [16].

Таблиця 1.4

Склад кислої смолки сульфатного відділення

Показник	Вміст, %
Речовини, не розчинні у толуолі	51-72
Зола	5,2-10,3
Залізо	2,2-3,3
Ціаніди	1,2-3,2
Сірка	2,2-12,5

Джерело. Розроблено з використанням [12]

1.6 Основні методи утилізації кислих смолок бензольного та сульфатного відділень

Наявність у кислих смолах вільної сульфатної кислоти утруднює їх ефективне використання. Тому по перше необхідно або видалити кислоту, або її нейтралізувати. При змішуванні та підігріві до 85 °С кислих смолок бензольного та сульфатного відділень проходить взаємне розчинення їх органічної маси [8]. В наслідок цього із смолок відділюється вода та утворюється два шару – масляний та водний, які добре розшаровуються та можуть бути розділені відстоюванням. У водний шар переходить близько 90 % вільної сульфатної кислоти та майже вісь сульфат амонію, якій завжди присутній у кислої смолке сульфатного відділення. При співвідношенні у суміші кислих смолок цеху ректифікації та сульфатного відділення 4:1 утворюється масляна частина 49,5 % та водна – 50,5%. У таблиці 1.5 приведена характеристика вихідних смолок та отриманої масляної частини, а також регенованої кислоти у вигляді водного шару.

Отримана таким чином масляна частина після нескладної обробки може бути використана у якості компоненту дорожнього дьогтю.

Таблиця 1.5

Склад вихідних смолок, масляної частини, регенованої кислоти

Показник	Густина, кг/м ³	Вміст, %		
		волога	кислота	зола
Кисла смола цеху ректифікації	1236	25,15	24,87	0,17
Кисла смола сульфатного відділення	1267	23,61	3,42	1,16
Масляний шар	1138	5,64	7,12	0,17
Водний шар	1323	-	37,85	1,69

Джерело. Розроблено з використанням [9]

На Авдіївському коксохімічному заводі проводили дослідження по використанню у якості сполучного для дорожнього покриття тільки кислої

смолки сульфатного відділення [9]. Для виділення з неї маточного розчину був використаний конічний сепаратор, що дозволило знизити вміст маточного розчину у смолки до 2,7 % та кислотність до 1,3 %. Після її нейтралізації було отримано маса з наступною характеристикою (табл. 1.6).

Для регулювання в'язкості отриманої маси до неї можна додавати антраценове масло. Смолку нейтралізували амоніачною водою та змішували з антраценовим маслом у співвідношенні 6:1 (смолка:масло) до отримання в'язкості не більш 10-12°E₈₀. Характеристика отриманої суміші приведена у табл. 1.7. Така смолка може використовуватися дорожньому будівництві.

Нейтралізована кисла смолка може бути використана для виробництва рудовугільних брикетів [10]. Відновлюване випалювання цих брикетів при 900-1000 °С дозволяє отримати окускуваний матеріал досить високої механічної міцності для феросплавного виробництва.

Таблиця 1.6

Характеристика кислої смолки, після нейтралізації

Показник	Значення
pH	6,6-7,2
Густина при 20 °С, г/см ³	1,25
В'язкість, С ₃₀ ¹⁰ , с	20,5
Вміст, %:	
1. вільного вуглецю	18,7
2. сульфату амонію	3,62
3. нафталіну	3,04
4. фенолів	3,15
5. води	0,55
Фракційний склад, % при відгоні до температури, °С	
170	1,44
270	10,55
300	20,64
Температура розм'якшення, °С, залишку після відгону до 300 °С	45,2

Джерело. Розроблено з використанням [9]

Кисла смолка цеху ректифікації сирого бензолу також може бути використана у якості в'язучого матеріалу при будівництві доріг. Одним з способів отримання на її основі дорожнього дьогтю є термічна обробка при 300 ° суміші кислої смолки та висококиплячих фракцій кам'яновугільної смоли [10]. При цьому відбувається розклад кислих компонентів та одночасно проходять реакції окиснення та конденсації, у наслідок чого отримана маса стає нейтральною та набуває необхідні пластичні та когезійні властивості.

Окиснення вуглеводнів широко використовується у хімічній технології для зміни їх властивостей. Із антраценової фракції або других висококиплячих фракцій кам'яновугільної смоли, наприклад пекових дистилатів, може бути отриманий кам'яновугільний пек методом окиснення цих фракцій при температурі 290 °С киснем повітря.

Таблиця 1.7

Характеристика кислої смолки, після нейтралізації та змішуванні з антраценовим маслом

Показник	Значення
1	2
Густина при 20 °С, г/см ³	1,35
В'язкість, С ₃₀ ¹⁰ , с	49,3
Кислотність, %	0,012
Вміст, %	
1. вільного вуглецю	33,45
2. сульфату амонію	3,3556
3. нафталіну	5,62
4. фенолів	2,45
5. води	10,44
6. водорозчинних речовин (в сумі)	5,51

Продовження таблиці 1.7

1	2
Фракційний склад, % при відгоні до температури, °С	
170	3,58
270	24,32
300	1,55
Температура розм'якшення, °С, залишку після відгону до 300 °С	45,5

Джерело. Розроблено з використанням [10]

1.7 Висновки до аналітичної частини

Кисла смолка утворюється у сульфатному відділенні цеху уловлювання та у цеху ректифікації сирого бензолу. Кисла смолка є відходом виробництва та не знаходить широкого застосування.

Використання кислих смолок можливо за декількома напрямками: у якості добавок (після нейтралізації) до шихти для коксування, для виробництва в'язучих матеріалів (бітумів) різних марок, отримання сірковуглецю з наступною переробкою його у сульфатну кислоту. Характерною особливістю кислої смолки сульфатного відділення є великий вміст у ней речовин не розчинних у толуолі та сульфату амонію. Слідє вказати, що кислі смолки сатураторів адсорбують значну кількість забруднень різної природи. Кисла смолка, що є сумішшю продуктів полімеризації ненасичених сполук та кам'яновугільної смоли, має високу густину, в'язкість, температуру розм'якшення та містить сульфатну кислоту, сульфат амонію та інші солі та оксиди. Кисла смолка на 90-95 % (на суху речовину) складається з органічних сполук, серед яких: ароматичні вуглеводні (бензольні вуглеводні, нафталін, антрацен); кисневмісні сполуки (фенол, крезолі); сірковмісні (тіофен, тіонафтен).

Для регулювання в'язкості отриманої маси до ней можна додавати антраценове масло. Смолку нейтралізували амоніачною водою та змішували з

антраценовим маслом у співвідношенні 6:1 (смолка:масло) до отримання в'язкості не більш $10-12^{\circ}E_{80}$. Характеристика отриманої суміші приведена у таблиці 1.7. Така смолка може використовуватися дорожньому будівництві.

Нейтралізована кисла смолка може бути використана для виробництва рудовугільних брикетів [11]. Відновлюване випалювання цих брикетів при $900-1000^{\circ}C$ дозволяє отримати окускуваний матеріал досить високої механічної міцності для феросплавного виробництва.

2 ОСНОВНА ЧАСТИНА

2.1 Основні складові частини кислій смолки

Основною продукцією переробки сирого бензолу є: бензол «для синтезу», компонент моторних палив (КМТА), сольвент кам'яновугільний.

За винятком Ясенівського коксохімічного заводу усі ректифікаційні установці України проводять очищення бензольних вуглеводнів сульфатною кислотою. Технологія переробки сирого бензолу включає двоступінчасту сірчаноокислотну схему очищення з дробовою подачею присадки ненасичених сполук. Відомо, що при обробці гомологів бензолу сульфатною кислотою значна частина бензольних вуглеводнів втрачається внаслідок сульфування та сополімеризації. В залежності від глибини очищення ці втрати можуть досягати великих значень, які збільшуються при високих температурах процесу (більш 50 °С) [11, 12].

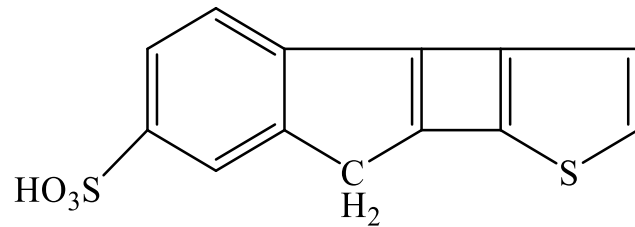
У якості супутніх продуктів отримують сольвент-нафту, регенеровану кислоту, кислу смолку, кубові залишки та лужну воду.

В наслідок реакції сульфування та сополімеризації вуглеводнів, які входять до складу фракції БТК, яка піддається очищенню сульфатною кислотою, утворюється відхід виробництва – кисла смолка ректифікації.

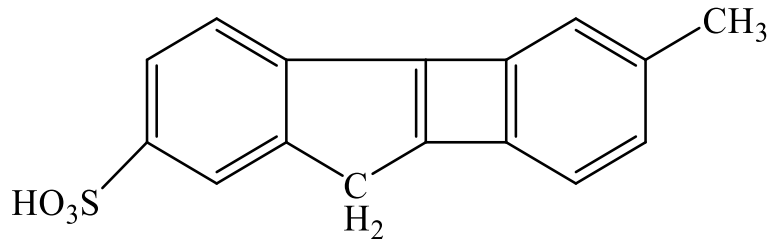
Кисла смолка ректифікації – комплекс, який складається з сульфатної кислоти, сульфосполук та вуглеводнів, стійкий за звичайною температурою, але руйнується під дією лугів, при підвищенні температури та при розбавленні водою.

Основна складова частина кислій смолки є продукт сульфування сополімерів сірчистих та ненасичених сполук, наприклад [11, 13]:

У середньому кисла смолка ректифікації утворюється у кількості 3-4 %, або 20-63 кг/т сирого бензолу.



(2.1)



(2.2)

Уловлювання амоніаку в сульфатному відділенні розчином сульфатної кислоти з отриманням сульфату амонію приводить до неминучого утворення осмолених продуктів, які виділяються при відстоюванні маточного розчину. Кількість кислої смолки сульфатного відділення складає 0,12-3,00 кг/т сухого валового коксу.

Кисла смолка містить до 13-18 % бензольних вуглеводнів та 11-25 % сульфатної кислоти.

Як слідує з таблиці 2.1 для кислої смолки характерна низька зольність ($A^d = 0,1 \%$) та високий вміст сірки ($S^d_t = 5,5\%$).

Таблиця 2.1

Характеристика кислої смолки бензольного відділення

Показник	Нормативні показники	Результати аналізу
В'язкість умовна, C_{30}^{10} , с, не менш	80	120
pH водної витяжки	2-4	1,98
Масова частка речовин, розчинних у воді (у перерахунку на безводний продукт), %	10	11,7
Масова частка води, % не більш	30	27,7
Масова частка сульфатної кислоти (у перерахунку на моногідрат), % не більш	10	5,84
Косове число		1,19
Зольність, %		0,12
Вміст сірки, %		5,55

Джерело. Розроблено з використанням [12]

Низьке значення коксового числа кислій смолки обумовлює практичне повне виділення її у легкі продукти при коксуванні. Величина рН кислій смолки дорівнює 1,97, що визначає необхідність її нейтралізації перед подачею у шихту для уникнення негативного впливу на кладку печей.

2.2 Нейтралізація кислій смолки цеху ректифікації сирого бензолу

Утилізація кислій смолки найпростішим способом, тобто подачею її у шихту скрутно, тому що вуглеводні активно випаровуються з шихти у процесі дозування та транспортування, що призводить до погіршення умов праці персоналу, що обслуговує обладнання від дозувального відділення до вугільної башти. Крім того в вугільній башті пара бензольних вуглеводнів накопичується до вибухонебезпечних концентрацій.

Тому перед подачею кислій смолки у шихту необхідно її нейтралізація її розчином їдкого натру та вилучення бензольних вуглеводнів. Ці операції необхідні для усунення корозії обладнання та дотримання санітарно-гігієнічних норм [6].

Слід враховувати що нейтралізація кислій смолки є екзотермічним процесом, при якому підвищення температури може досягати 70-100 °С. Тому процес нейтралізації проводять за контрольованих температурних умов. У разі збільшення температури вище 100 °С, відбувається випаровування сірчаної кислоти та легких фракцій поліциклічних ароматичних вуглеводнів з утворенням кислотного туману. Кількість теплової енергії, яка виділяється (і зумовлює підвищення температури), залежить від реагенту для нейтралізації.

Необхідно також враховувати й інші чинники процесу нейтралізації, зокрема силу та концентрацію кислоти в смолці, а також вміст органічних сполук, здатних поглинати теплову енергію. На практиці у якості реагентів найчастіше застосовують оксид кальцію, гідроксид кальцію, карбонат кальцію та каустичну соду. При нейтралізації кислій смолки оксидом кальцію зафіксовані температури перебували в межах 90-100 °С. Водночас слід

зазначити, що підвищення температури при використанні оксиду кальцію, суттєво залежить від наявності у ньому вологи. Вода реагує з оксидом кальцію з утворенням гідроксиду кальцію.

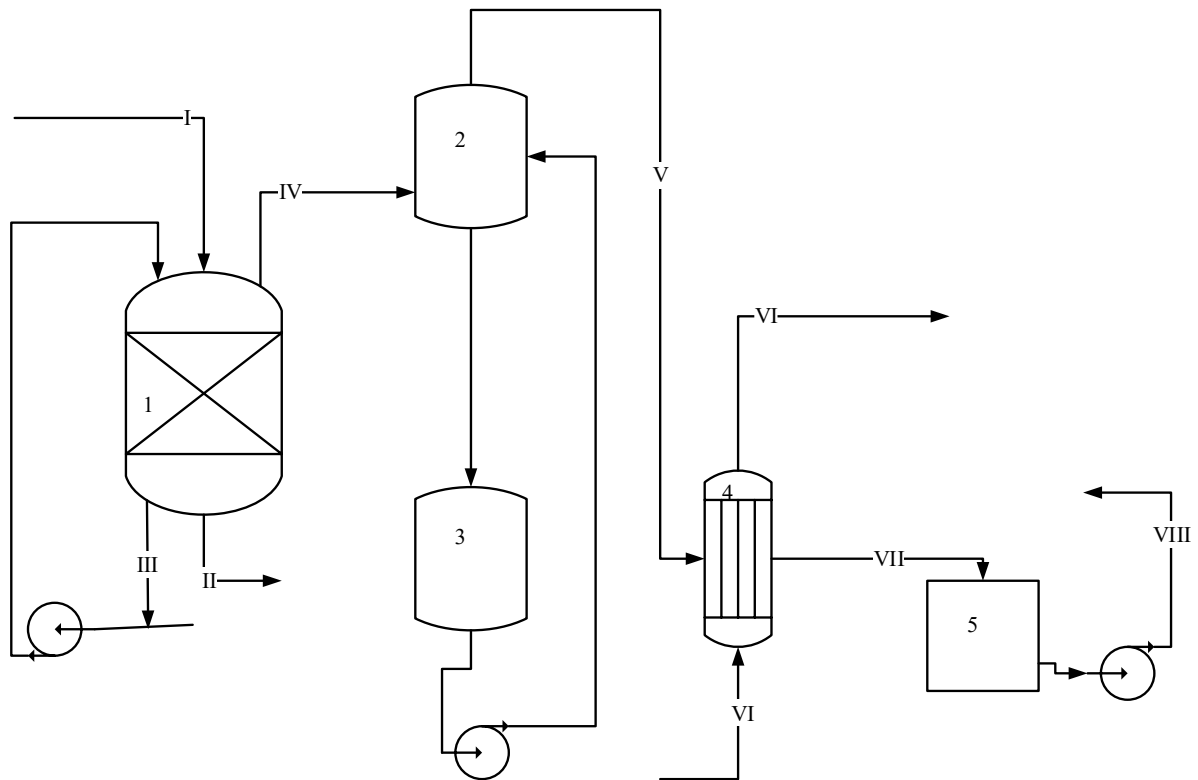
Далі сульфатна кислота реагує з гідроксидом кальцію з утворенням дигідрату сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). За нагрівання понад 98°C дигідрат сульфату кальцію перетворюється на напівгідрат сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Однак за достатньої тривалості перебігу реакції кінцевим продуктом стає безводний сульфат кальцію (CaSO_4). Утворення дигідрату сульфату кальцію відбувається за температур до 100°C , тоді як для утворення безводного сульфату кальцію потрібні вищі температури. Сульфат кальцію широко застосовується в сільському господарстві як добриво (гіпс), а також у будівництві як наповнювач для стель і стін. Отже, можна зробити висновок, що сірчаноокислотна складова відходів кислої смолки за її достатнього вмісту може бути використана для одержання гіпсу як супутнього продукту в процесі нейтралізації.

На практиці переважно нейтралізацію проводять за допомогою каустику, це дозволяє підтримувати температуру на належному рівні. Технологічна схема установки нейтралізації кислої смолки ректифікації сирого бензолу приведена на рисунку 2.1.

Кисла смолка ректифікації з мийки фракції БТК поступає у реактор, у якій подається також 10-14 % розчин їдкого натру у заздалегідь розрахованому обсязі. Сульфатна кислота, що міститься у кислої смолке, та їдкий натр вступають у реакцію нейтралізації, яка протікає з виділенням тепла. Висока в'язкість кислої смолки перешкоджає її самовільному перемішуванню з розчином гідроксиду натрію, реакція протікає спокійно, температура у реакторі підвищується до $50-55^\circ\text{C}$.

Для зниження в'язкості кислої смолки, часткового перемішування її з розчином лугу та підігріву, у реактор у невеликої кількості подається гостра пара. При підвищенні температури до 65°C включається насос, який здійснює безперервну циркуляцію рідинної фази у реакторі до завершення процесу.

Активне перемішування прискорює реакцію нейтралізації, що призводить до подальшого зросту температури.



1 – реактор; 2 – нейтралізатор парів; 3 – збірник; 4 – конденсатор-холодильник; 5 – збірник фракції БТК

Технологічні потоки: I – свіжа кисла смолка блоку ректифікації; II – нейтралізована кисла смолка; III – 10-14 % розчин їдкого натру; IV – кисла парова фаза фракції БТК; V – парова фаза фракції БТК; VI – відпрацьована вода; VII – фракція БТК; VIII – фракція БТК у сховище

Рис. 2.1 Технологічна схема установки нейтралізації кислої смолки ректифікації сирого бензолу

Джерело. Розроблено з використанням [13]

У наслідок цього з рідинної фази починається випаровування бензольних вуглеводнів, які у вигляді кислої пари надходять по трубопроводу у нейтралізатор пари, що зрошується розчином лугу, якій циркулює у замкнутому колі між нейтралізатором пари та сепаратором.

Пара бензольних вуглеводнів після нейтралізації подаються у холодильник-конденсатор, де конденсуються, а потім стікають у збірник бензольних вуглеводнів. Після вилучення бензольних вуглеводнів з кислій смолки, подачу гострої пари та циркуляцію рідини завершують. Для охолодження рідини у реакторі необхідно декілька годин, після чого вона може бути утилізована методом дозування у вугільну шихту.

2.3 Передача кислій смолки у шихту у вигляді водомасляної емульсії

Для отримання маси, що задовольняє вимогам для подачі у шихту, до в'язкої кислій смолки сульфатного відділення та цеху ректифікації сирого бензолу додають у якості розчинника полімери бензольного відділення, пекові дистиляти та кубові залишки відділення кристалізації нафталіну, а також масло фенольних відстійників.

Для нейтралізації кислій смолки використовують надсмольну амоніачну воду. Для отримання досить стійкої емульсії у якості емульгаторів вводять відходи цеху ректифікації сирого бензолу (кубові залишки, воду після виділення бензолу із кубових залишків та промивних операцій). Кисла смолка цеху ректифікації має найкращі властивості що до стабілізації цих емульсій.

Великий вплив на гомогенність масляної фази мають не розчинні у толуолі речовини (вільний вуглець) кислій смолки сульфатного відділення, які мають властивості емульгаторів прямої емульсії масло-вода [10-12].

Сульфат амонію сприяє збільшенню дисперсності та однорідності емульсії, однак при його концентрації більш 3 г/л він починає діяти як висалювач, що призводить до розшарування емульсії.

Для отримання емульсії з великої концентрацією масляної фази, що важливо для підвищення насипної маси шихти та зменшення подачі у печі зайвої води, рН середовища повинне бути лужним, але не більш 8. Нейтралізація кислих смолкок здійснюється амоніачною водою з вмістом амоніаку 40-50 г/л.

Баланс емульгаторів при отримання однорідних та стійких емульсій приведений у таблиці 2.2 [12].

Таблиця 2.2

Необхідна кількість емульгаторів для виготовлення емульсій

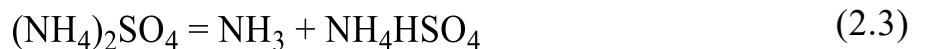
Емульгатор	Кількість емульгатору,	
	т/рік	%
Стабілізатори прямих емульсій		
1. сульфосполуки	574,2	4,1
2. основи	214,7	1,7
3. феноли	24,6	0,25
Усього	813,5	6,05
Стабілізатори зворотних емульсій (вода-масло)		
1. смоли ненасичених речовин	815,2	6,2
2. сульфат амонію	437,5	3,3

Джерело. Розроблено з використанням [8]

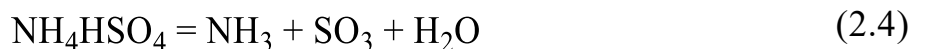
Концентрація масел в емульсії коливається у межах від 60 до 70 %. Тривала подача відходів коксохімічного виробництва у шихту не позначається на стані кладки печей. Це можна пояснити наступним чином [11].

Сульфат амонію при термічному розкладі у відновному середовищі розкладається:

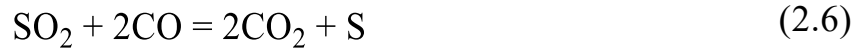
за температури 110-230 °С



за температури 420-450 °С



З підвищенням температури (більш 500 °С) сульфур (VI) оксид поступово відновлюється до сірководню:



При нейтралізації кислих смолок лужними водами цеху ректифікації утворюються соли натрію, які далі попадають у шихту, переважно у вигляді натрій сульфату. Натрієві соли сульфоокислот також при коксуванні перетворюються у сульфат натрію. Розрахунки показують, що повне використання лужної води цеху ректифікації приводить до збільшення елементного натрію у шихті на 0,005-0,007% за умові його рівномірної подачі. Вплив таких незначних кількостей натрію на кладку печей несуттєво.

Для визначення виходів та якості продуктів піролізу кислих смолок сульфатного відділення та цеху ректифікації сирого бензолу було проведено їх коксування.

Коксували висушені та нейтралізовані амоніаком кислі смолки, при цьому кисла смола цеху ректифікації не містила бензольних вуглеводнів. Вихід продуктів піролізу та склад газу приведений у таблицях 2.3 та 2.4.

Вміст сірки у коксі, отриманому з кислих смолок сульфатного відділення та цеху ректифікації бензолу дорівнює відповідно 4,95 та 3,56%.

При вмісті сірки у вихідній кислої смолке сульфатного відділення 8,7% кількість сірки, що переходить у продукти дистиляції, складає:

$$8,7 - 0,41 \cdot 4,94 = 6,68 \%, \quad (2.9)$$

а у кокс –

$$0,41 \cdot 4,94 = 2,02 \%. \quad (2.10)$$

Розподіл сірки кислої смолки між коксом та газом наступне: 23,3 % переходить у кокс, а 76,7 % переходить у газову фазу.

Таблиця 2.3

Вихід продуктів піролізу кислих смолок

Продукт	Кисла смолка		Продукт	Кисла смолка	
	сульфатного відділення	цеху ректифікації бензолу		сульфатного відділення	цеху ректифікації бензолу
Кокс	41,2	29,12	CO ₂	0,52	1,32
Смола	21,99	24,12	Ненасичені	1,38	0,24
Аміак	2,12	4,64	Бензол	2,87	1,72
Вода	15,77	30,14	Гази	10,12	6,14
H ₂ S	2,32	3,17			

Джерело. Розроблено з використанням [12]

При вмісті сірки у вихідній кислої смолке цеху ректифікації 18,0 % на суху речовину кількість сірки, що переходить у газову фазу складає

$$18,0 - 3,55 \cdot 0,291 = 16,98 \%, \quad (2.11)$$

а у кокс –

$$3,55 \cdot 0,291 = 1,03 \%. \quad (2.12)$$

Розподіл сірки кислої смолки між коксом та газом наступне: 5,75 % переходить у кокс, а 94,25 % переходить у газову фазу.

Як видно з наведених даних значна частина сірки кислих смолок переходить у продукти дистиляції. Ніяких кислих газів, крім H₂S та CO₂ не утворюється.

Таким чином можна позбутися від відходів коксохімічного виробництва шляхом передачі їх у шихту та отримати додаткову кількість смоли та газу.

Склад газу, отриманого при коксуванні кислих смолок

Продукт	Кисла смолка		Продукт	Кисла смолка	
	сульфатного відділення	цеху ректифікації бензолу		сульфатного відділення	цеху ректифікації бензолу
CO ₂	0,22	0,12	H ₂	47,12	28,81
O ₂	5,81	11,21	CH ₄	11,94	1,14
CO	7,72	4,42	N ₂	27,45	53,72

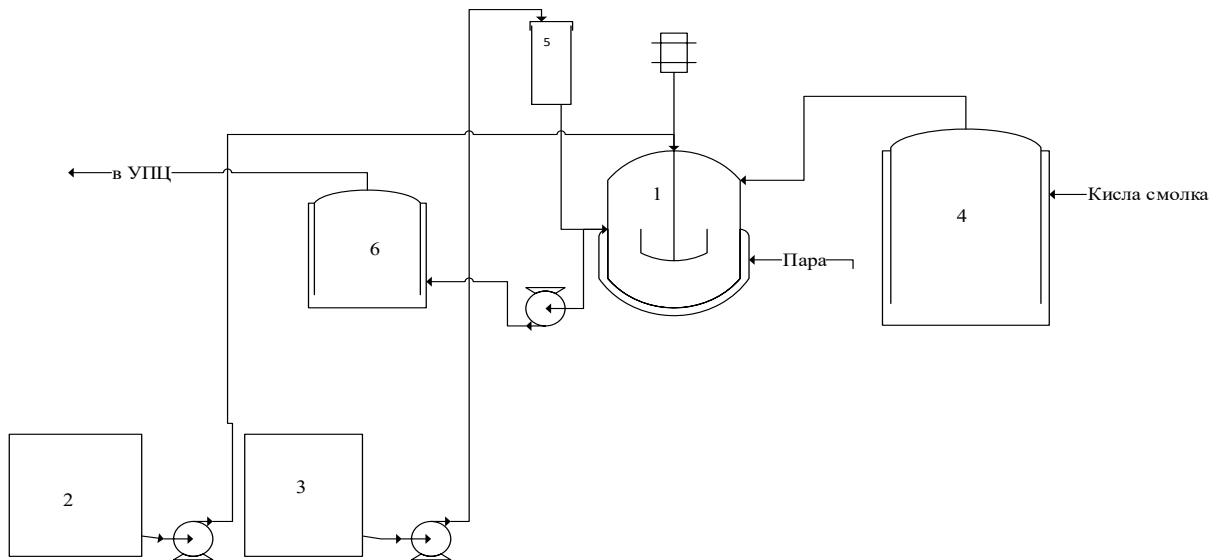
Джерело. Розроблено з використанням [14]

2.4 Передача відходів у шихту з використанням кам'яновугільних розчинників

Використання розчинників необхідно у першу чергу для утилізації кислих смолок. Утилізація кислої смолки сульфатного відділення методом передачі її у шихту може бути здійснена при нейтралізації її концентрованою аміачною водою (22 %) та розчиненні у антраценовому маслі. Отримана маса повинна мати в'язкість 9-11° Е₃₀ та легко перекачуватися насосом. Крім антраценового масла можна використовувати полімери бензольного відділення або суміш масел та смоли фенольних відстійників. Для нейтралізації кислої смолки у окремих випадках може бути використана лужна вода цеху ректифікації бензолу або конденсат при після аміачної колони.

Технологічна схема приведена на рисунку 2.2

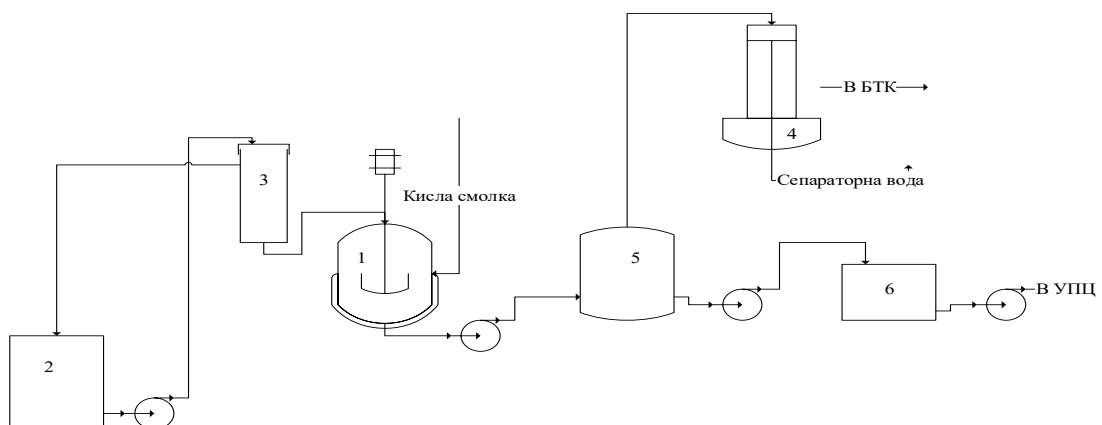
Основний апарат – меланжер з паровою рубашкою та пропелерною мішалкою. У меланжер при перемішуванні закачують антраценове масло зі збірника 2. Масло спочатку нагрівається до 80 °С, після чого з відстійника 4 у меланжер видавлюють кислу смолку. Розчин що утворився, перемішують 1-1,5 години, далі до розчину додають концентровану аміачну воду з мірника поки рН суміші не стане 7-8. Приготований розчин нейтралізованої кислої смолки перекачують насосом 7 у збірник готової продукції і далі до вуглепідготовчого цеху для подачі до шихти.



1 – меланжер; 2 – збірник для масла-розчинника; 3 – збірник для аміачної води; 4 – відстійник; 5 – мірник аміачної води; 6 – збірник готової продукції;
7, 8, 9 – насоси

Рисунок 2.2 Схема установки утилізації кислій смолок сульфатного відділення

Джерело. Розроблено з використанням [16]



1 – меланжер; 2 – сховище аміачної води; 3 – мірник аміачної води;
4 – конденсатор-холодильник-сепаратор; 5 – куб для відпаровування бензольних вуглеводнів; 6 – збірник відпаровуваного продукту; 7,8,9,10 – насоси

Рис. 2.3 Схема установки утилізації кислій смолок бензольного відділення

Джерело. Розроблено з використанням [16]

Подача в шихту нейтралізованої кислій смолки здійснюється за допомогою розбрикувального пристрою, який розташований над транспортером після дезінтеграторного відділення.

Основними продуктами при утилізації смолки методом подачі її до шихти являється кокс, кам'яновугільна смола та коксовий газ. Якість цих продуктів відповідає товарній продукції. У коксових печах разом з кислєю смолкою піддаються піролізу і масла, які використовували для її розведення.

Кисла смолка цеху ректифікації сирого бензолу зазвичай містить бензольні вуглеводні, які треба виділити з неї після нейтралізації шляхом відпарювання. Якщо відпарювання бензольних вуглеводнів робити без попередньої нейтралізації кислій смолки, то відпарний куб буде піддаватися інтенсивній корозії, та в ньому буде накопичуватися нерозчинний напівкокс. Для нейтралізації кислій смолки слід застосовувати концентровану аміачну воду (22 %).

Кисла смолка (рис. 2.3) з мийних апаратів збирається в меланжер, де вона нейтралізується концентрованою аміачною водою з мірника при безперервному перемішуванні. Після досягнення в меланжері рН 7-8 подання аміачної води припиняється, суміш перемішується впродовж 30 хвилин. Далі насосом 7 суміш подається до куба з паровим підігрівачем для відпарювання бензольних вуглеводнів. Відпарювання здійснюється за допомогою гострої пари до отримання розчину потрібної концентрації. Бензольні вуглеводні та водяна пара конденсуються в холодильнику 4.

Отриманий конденсат розділяється в сепараторі на фракцію БТК і сепараторну воду. Відпарена і нейтралізована таким чином смолка містить 50-56 % води. Цей розчин видається у збірник, звідки насосом 9 передається в цех вуглепідготовки по трубопроводу або автотранспортом. Розподіл розчину у шихту робиться за допомогою розбрикувального пристрою.

2.5 Технологія нейтралізації суміші кислих смолкок з наступною подачею нейтралізованого продукту у шихту

Властивості кислої смолки сульфатного відділення, яке працює з використанням регенованої кислоти, відрізняється від кислої смолки при використанні свіжої кислоти. Специфіка фізико-хімічних властивостей суміші кислих смолкок потребувала розробки спеціальної технології для отримання однорідного продукту, якій повин являти собою стійку емульсію, що легко перекачується.

Кисла смолка процесів уловлювання амоніаку та ректифікації сирого бензолу у коксохімічній промисловості нейтралізується та подається у шихту, а також може використовуватися у дорожньому будівництві [11-14].

Кислу смолку можна обробляти насиченим розчином сульфату амонію та висококиплячим кам'яновугільним маслом (наприклад антраценовим). Нижній шар – кислий розчин сульфату амонію – надходить у сатуратор сульфатного відділення, а верхній шар практично не містить сульфатної кислоти, тому може буди використовуватися як добавка у вугільну шихту [14].

Наявність сульфокислот з високою молекулярною масою у кислої смолке дозволяє отримати з неї сульфатну присадку для спалювання мазутів методом нейтралізації оксидом магнію з наступною відгонкою бензольних вуглеводнів. Отриману суміш сульфатів магнію пропонується поєднувати з мазутом для запобігання низькотемпературних покладів при його спалюванні у топках парових котлів [15].

На деяких виробництвах США, де є виробництво сульфатної кислоти на основі сірководню коксового газу, кислу смолку сумісно з відпрацьованої кислотою після сірчаноокислотного очищення сирого бензолу піддають термічному розкладу з отриманням SO_2 та подачею його у загальний цикл мокрого каталізу [16].

На ПАТ «ЗАПОРОЖКОКС» була розроблена технологія нейтралізації суміші кислих смолкок у кількості 70 т/добу з наступною подачею

нейтралізованого продукту у шихту.

Для подачі у шихту кисла смолка повинна відповідати наступним вимогам:

- суміш повинна являти собою достатньо стійку емульсію;
- в'язкість суміші повинна забезпечувати добру текучість та можливість рівномірної подачі у вугільну шихту;
- коксування добавки не повинне здійснювати негативний вплив на кладку коксових печей;
- суміш повинна характеризуватися мінімальним вмістом летких речовин, (бензолу, тіофену, піридину, сірковуглецю та ін.) та газів (H_2S , SO_2 , HCN та ін.), які погіршують санітарно-гігієнічні умови праці;
- показник рН суміші повинен бути у межах 7-8, що потрібно для зниження корозії обладнання;
- сірковмісні компоненти повинні при коксування розкладатися з переважним виділенням сполук сірки у газову фазу.

Основними технологічними стадіями підготовки суміші кислих смолок до переробки є нейтралізація (підлужування) й емульгування.

Нейтралізацію суміші кислих смолок найдоцільніше проводить розчином відпрацьованого лугу ділянки ректифікації або надсмольною водою до необхідного значення рН. Крім того, треба забезпечити зниження в'язкості та підвищення однорідності суміші, що потребує введення органічного розчинника (кам'яновугільна смола, продукти її переробки, продукти ректифікації сирого бензолу та інші напівпродукти).

Для нейтралізації можливо використовувати аміачну воду (густина при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $1,003\text{ г/см}^3$; рН – 8,97; вміст леткого аміаку – $5,6\text{ г/дм}^3$; вміст аміаку загального – $8,6\text{ г/дм}^3$; вміст солей – 0,702 %), або розчин відпрацьованого лугу (густина при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $1,190\text{ г/см}^3$; рН – 9,05; лужність – 3,35 %, вміст солей – 23,6 %).

Для нейтралізації кислу смолку попередньо нагрівали з нейтралізуючим

агентом до температури 60 °С з наступним механічним перемішуванням до рН - 7.

Було встановлено, що необхідний рівень рН суміші досягається при наступних співвідношеннях:

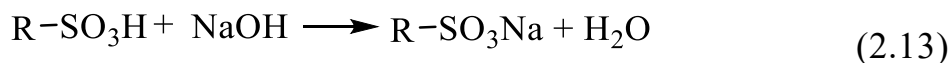
- кислота смолка : відпрацьований луг – 1:4;
- кислота смолка : аміачна вода – 1:5.

Аміачна вода не дуже підходить для нейтралізації, так як при нейтралізації відбувається розклад сульфідів, ціанідів та гідрогенкарбонатів амонію, що містяться в аміачній воді. При розкладі солей утворюються H_2S , HCN , NH_3 .

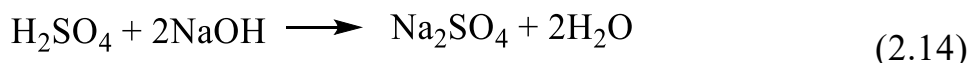
Крім того на одну частину смолки приходить більша кількість нейтралізуючого агента, що на 20 % збільшує загальний об'єм суміші у порівнянні з відпрацьованим лугом. Тому для нейтралізації застосовується відпрацьований розчин лугу.

При зберіганні рН нейтралізованого розчину поступово зсувається до рН характерних для кислого середовища. Це обумовлено тим, що у кислої смолки присутня значна кількість сульфокислот, тому нейтралізація смолки це сукупність декількох реакцій:

- нейтралізація сульфокислот:



- нейтралізація сульфатної кислоти:



При цьому у якості побічної реакції проходить гідроліз сульфоестерів, які утворюються по реакції (2.13), тобто дана реакція є оборотною. Тому нейтралізацію проводять у лужному середовищі з надлишком лугу до

утворення рН нарівні 7,5-8,0. Слід також враховувати, що ступень гідролізу сульфоетеру збільшується при зростанні температури висче ніж 80 °С.

Внаслідок змішування кислих смолок з відпрацьованим лугом відбувається їх нейтралізація, однак не утворюється стійка емульсія. Спостерігається відділення водневої частини навіть при нагріванні суміші до 80 °С. Для утворення стійкої емульсії у суміш необхідно додавати розчинник. Роль останнього полягає у зниженні в'язкості суміші та, як наслідок, у зменшенні поверхневого натягу, що призводить до утворення стійкої емульсії.

Розчинник повинен бути коксохімічного походження, дешевим, добре змішуватися з кислими смолками, а також характеризуватися відносно низької в'язкістю при температурі 80 °С та не мати кислих властивостей.

У якості таких розчинників можна використовувати полімери бензольного відділення, кубові залишки ректифікації бензолу та кам'яновугільної смоли. Основні властивості емульсій при використанні різних розчинників приведені у таблиці 2.5.

Як слідує з табл. 2.5 найменшу в'язкість має емульсія, яка отримана на основі суміші кислих смолок та кубових залишків ректифікації сирого бензолу. Однак полімери бензольного відділення більш дешеві, тому їх використання у якості розчиннику більш раціональне.

Кам'яновугільна смола утворює найбільш стійку емульсію, тому її використання найбільш бажано.

Для стабільності отриманої емульсії необхідно підтримувати її температуру на всіх технологічних стадіях (зберігання, перекачка, подача на транспортерну стрічку) не менш 60-70 °С при постійному перемішуванні.

В таблиці 2.6 представлені результати коксування вугільної шихти з добавками емульсії з кислих смолок.

При зростанні вмісту у шихті добавки на 1 % вихід коксу у середньому знижується на 0,43 %, однак при цьому збільшується вихід смоли на 0,2 % та бензольних вуглеводнів на 0,01 %.

**Основні властивості емульсій, які отримують зрізними органічними
добавками**

Суміш	В'язкість, C_{10}^{80} , с	pH водної витяжки	Здатність до емульгування
Суміш смолок цеху ректифікації та сульфатного відділень	1015	1,9	погана
Кислі смолки з полімерами бензольного відділення	290	2,4	погана
Кислі смолки з кубовими залишками (1:1)	210	6-7	погана
Кислі смолки з полімерами бензольного відділення та лугом (1:1)	52	7-8	добра
Кислі смолки з кубовими залишками ректифікації та лугом (1:1)	37	7-8	добра
Кислі смолки з кам'яновугільною смолою та лугом (1:1)	45	7-8	добра

Джерело. Розроблено з використанням [16]

Таблиця 2.6

Вихід хімічних продуктів коксування

Шихта	Кокс	Смола	C_6H_6	C_mH_n	NH_3	H_2S	CO_2	H_2O	Газ+ втрати
Базова	76,66	3,03	1,13	0,31	0,39	0,16	1,26	4,45	12,61
Базова + 1 % добавки	75,96	3,27	1,14	0,34	0,39	0,18	1,44	4,54	12,74
Базова + 4 % добавки	74,92	3,84	1,16	0,37	0,39	0,23	1,60	4,67	12,82

Джерело. Розроблено з використанням [16]

Технологічні властивості виробничої шихти приведені у таблиці 2.7.

Характеристика шихти для дослідного коксування

Шихта	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники	
	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	x	y
Виробнича шихта «ЗАПОРОЖКОКС»	8,1	0,97	28,8	31,3	24	14

Джерело. Розроблено з використанням [17]

Шихта з різної кількості добавки емульсії (табл.2.8) була піддана коксуванню при кінцевій температурі у центрі коксового пирога 950 °С.

Таблиця 2.8

Склад дослідних шихт для коксування

Варіант	Склад шихти, %	
	Виробнича шихта	Добавка
1	100	0
2	99	1
3	96	4

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Вихід та якість кам'яновугільної смоли приведені у таблиці 2.9.

Введення емульсії на основі нейтралізованої кислоти смолки у шихту збільшує вихід кам'яновугільної смоли, а також значно збільшує її густину та вміст у ней високомолекулярної фракції групового складу. Це пов'язано з тим, що при піролізі кислоти смолки реакційноздатні сірковмісні продукти при нагріві сприяють проходженню процесів поліконденсації. Усе це приводить до утворення висококонденсованих гетероароматичних сполук та вуглецевих твердодисперсних продуктів, які мають високу густину.

Властивості коксу отриманого при коксуванні базовий та дослідної шихти з добавкою 1 та 4 % емульсії кислоти смолки, а також показники виходу

та якості коксу приведені у таблицях 2.7 та 2.8.

Таблиця 2.9

Характеристика кам'яновугільної смоли, отриманої при коксуванні

Показник	Варіант складу шихти		
	1	2	3
Вихід смоли, %	3,41	4,02	4,67
Масова частка води, %	16,82	28,83	22,04
Густина при 20 °С, кг/м ³	1194	1210	1235
Масова частка речовин не розчинних, %			
- толуолі (α -фракція)	13,12	15,62	16,14
- хіноліні (α_1 -фракція)	9,51	11,22	11,77
Зольність	0,14	0,15	0,15
Масова частка сірки, %	0,11	0,12	0,17

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Властивості коксу отриманого при коксуванні базовий та дослідної шихти з добавкою 1 та 4 % емульсії кислої смолки, а також показники виходу та якості коксу приведені у таблицях 2.10 та 2.11.

Таблиця 2.10

Якісні показники лабораторного коксу

№	Технічний аналіз, %			Коефіцієнт		Структурна міцність по Грязнову, %	Абразивна твердість по Гінзбургу, мг	Реакційна здатність по ГОСТ 10089-89, Ом·см
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	озолення	знесірчення			
1	11,21	0,88	0,81	1,386	0,896	91	86	0,84
2	10,82	0,92	0,72	1,392	0,894	88	84	0,88
3	10,64	1,04	0,97	1,404	0,884	88	82	0,93

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Показники виходу та якості коксу

№	Показники, %			
	вихід на суху масу		M ₂₅	M ₁₀
	валового коксу	класу ≥ 25 мм		
1	75,31	92,52	89,44	6,55
2	75,05	92,24	89,31	6,67
3	74,47	91,81	88,81	7,16

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Аналіз отриманих результатів показав наступне:

- введення у базову шихту добавки на основі нейтралізованої кислоти смолки приводить до зниження зольності коксу з 11,21 % (кокс з базової шихти) до 10,64 % (кокс з добавкою 4 % емульсії кислоти смолки);
- вміст сірки у коксі з ростом кількості добавки у шихті до 4 % зросло на 0,16 % у порівнянні з базовою шихтою;
- коефіцієнти озолення зростають, а коефіцієнти знесірчення (вміст залишкової сірки) зніжуються з ростом кількості добавки у шихті;
- показники структурної міцності по Грязнову, які відображають міцність пористого тіла коксу, який не має тріщин, трохи знижується з ростом кількості добавки. Однак, говорити о значному зниженні цього показника у коксі з шихт з добавкою на основі нейтралізованої кислоти смолки у кількості 4 % не доводиться. Це ж відноситься й до показника абразивної твердості по Гінзбургу, що характеризує твердість речовини коксу, що складає стінки пор. Цей показник зніжується вкрай мало;
- показник реакційної здатності коксу з шихт з добавкою нейтралізованої кислоти смолки зростає. Збільшення цього показника складає 0,091 Ом·см або 10,81 %.

Таким чином, вміст сірки, а також показники структурної міцності, абразивної твердості та реакційна здатність коксу трохи погіршуються при введенні у шихту добавки на основі нейтралізованої кислоти смолки. При цьому якщо кількість добавки складає 1 % зазначене погіршення вказаних показників властивостей коксу у край мало, але при введенні 4 % добавки воно вже значно помітно. Позитивним моментом можна урахувати зниження зольності коксу.

Вихід валового коксу із шихт з добавкою нейтралізованої кислоти смолки має тенденцію до зниження з ростом кількості добавки. Так, зниження виходу коксу при введенні у шихту 1 % добавки складає 0,31 %, а при введенні 4 % - 0,62 %. Зніжується й вихід металургійного коксу – з 92,52 % для базового варіанту шихти до 92,22 та 91,84 при введенні 1 та 4 % добавки відповідно.

Зріст виходу летких речовин та зниження товщині пластичного слою у шихтах з добавкою нейтралізованої кислоти смолки негативно сказалося на показниках подрібнюваності M_{25} та стираності M_{10} . Величина показника подрібнюваності M_{25} з добавкою 1 % кислоти смолки зніжується з 89,44 до 89,35 %, а з шихти з 4 % добавки – до 88,84 % або на 0,65 %. Погіршення показника стираності M_{10} у коксі варіант 2 (1 % добавки) складало 0,1 % порівняно з базовим коксом, а у коксі варіант 3 (4 % добавки) збільшення показника стираності M_{10} складає вже 0,6 %, тобто вельми значну величину.

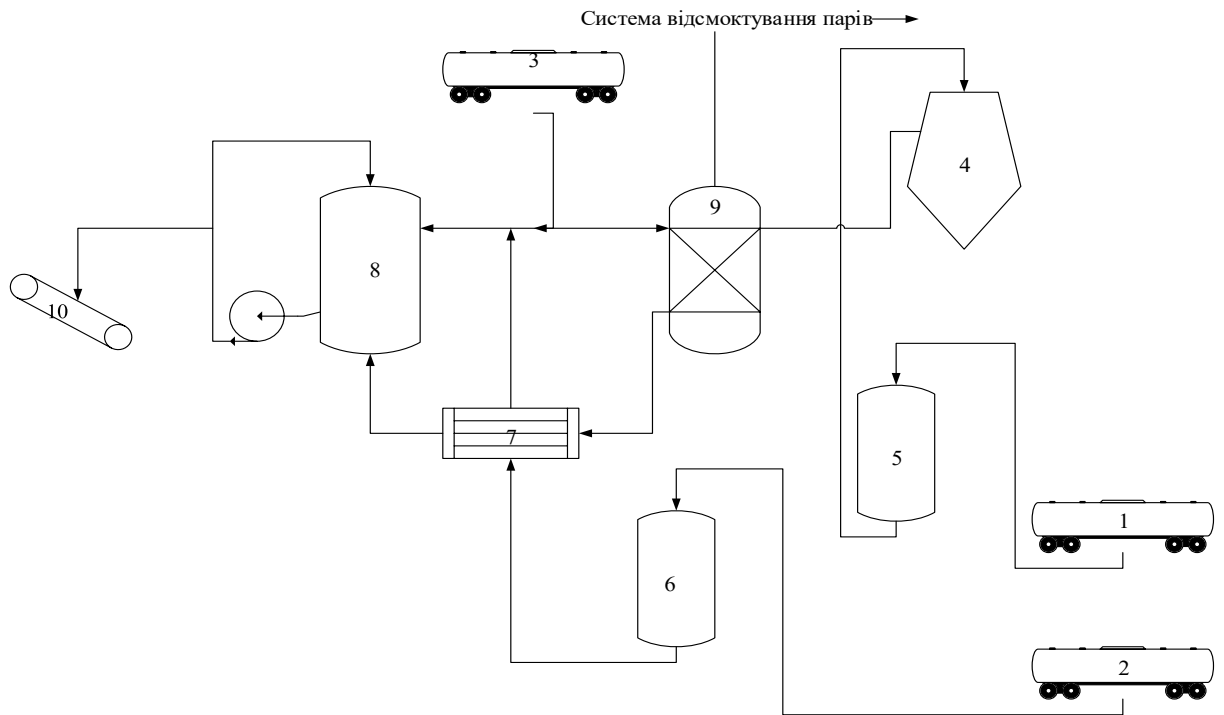
Таким чином добавка нейтралізованої кислоти смолки та кам'яновугільної смоли (1:1) негативно впливає на властивості речовини та пористого тіла коксу, якій не містить трицін, а також на властивості коксу, як кускового матеріалу.

Дійсно, у коксі зростає вміст сірки, збільшується його реакційна здатність, зніжується абразивна твердість речовини коксу та його структурна міцність. Зніжується вихід валового та металургійного коксу, зніжується опір зусиллям при дробленні та стиранні.

Вказані негативні зміни відбуваються тим більш, чим більша кількість добавки вводиться у шихту.

Однак, використання нейтралізованої кислоти смолки приводить до обсмалювання шихти, що сприяє збільшенню насипної маси, отже збільшується продуктивність коксових печей. Також збільшується вихід продуктів коксування: кам'яновугільної смоли та сирого бензолу.

Технологічна схема установки переробки кислих смолок та їх передачі у шихту приведена на рисунку 2.3.



1, 2, 3 – цистерні для кислоти смолки ректифікації, відпрацьованого луѓу, кам'яновугільної смоли; 4 – відстійник маточного розчину; 5 – проміжний збірник; 6 - збірник лужної води; 7 – підігрівач; 8 – збірник готового продукту; 9 – реактор-нейтралізатор, 10 – транспортер

Рис. 2.3 Технологічна схема установки переробки кислих смолок та їх передачі у шихту

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Кислу смолку цеха ректифікації з цистерні 1 перекачують у проміжний збірник 5, звідси насосом подають у відстійник маточного розчину сульфатного відділення. У відстійнику проходить змішування смолки цеха ректифікації та сульфатного відділення.

Суміш смолок з відстійника 5 поступає у реактор-нейтралізатор 9, об'ємом 50 м³. У реактор також подають відпрацьований луг через підігрівач 7 та частину кам'яновугільної смоли. Далі отриману емульсію перекачують через підігрівач, у збірник готового продукту 8. У збірник 8 також подають залишок кам'яновугільної смоли, у такої кількості, щоб співвідношення емульсія:смола складало 1:1. Збірник 8 підігрівається глухою парою. Для підтримання температури та зниження в'язкості частина емульсії постійно перекачується насосом з нижньої частини збірника до верхньої. Готова емульсія подається на транспортер, де змішується з вугільною шихтою.

2.6 Використання суміші кислої смолки та фусів у якості пластифікуючої добавки при частковому брикетуванні вугільних шихт

Використання суміші кислої смолки та фусів як пластифікуючої добавки для часткового брикетування вугільних шихт є доцільним, оскільки щороку у відвали вивозять близько 6 тис. т цих відходів (приблизно 3,5 тис. т фусів і 2,5 тис. т кислої смолки). Зменшення вивезення відходів коксохімічного виробництва у відвали сприятиме поліпшенню санітарно-гігієнічних умов, а також зменшенню витрат на транспортування відходів і утримання звалищ.

У таблиці 2.12 приведені характеристики якісних показників фусів та кислої смолки. Вихід фусів складає приблизно 0,05 % від кількості сухої шихти, а вихід кислої смолки – 0,01 % від кількості шихти.

Смолисті відходи додавали до частини шихти крупністю менш 3 мм. Після ретельного перемішування зі зв'язуючим цю частину шихти брикетували. Кислу смолку та фуси вводили у шихту роздільно, а також у вигляді суміші при масовому співвідношенні 1:1. Вміст добавок у шихті для коксування складало 1, 3 та 5 % (у перерахунку на масу брикету – 4,3; 12,0 та 18,5 % відповідно). Тиск пресування змінювали у межах 20-60 МПа. У останньому випадку

отримали досить міцні вугільні брикети. Далі брикети додавали у шихту у кількості 22 %.

Таблиця 2.12

Якісні показники фусів та кислій смолки

Продукт	Вологість, %	Зольність, %	Густина, кг/м ³	Вміст, %			
				залізо	сульфати	сірка	нафталін
Кисла смолка	9,02-16,8	2,4-8,1	1264- 1305	2,4-3,2	9,3-15,2	2,1-12,2	4,6-7,1
Фуси	5,2-10,3	-	1291- 1352	-	-	1,7-2,6	-

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Результати лабораторних досліджень коксування вугільних шихт, які містять 22 % брикетів приведені у таблиці 2.13.

Таблиця 2.13

Результати лабораторних досліджень коксування вугільних шихт, які містять 22 % брикетів

Шихта	№	Кількість добавки, %		Тиск пресування, МПа	Вихід коксу, %	Міцність коксу, %	
		у шихті	у брикеті			M ₄₀	M ₁₀
1	2	3	4	5	6	7	8
Шихта без добавок	1	-	-	-	73,3	72,9	8,8
Шихта + брикети без зв'язуючого	2	-	-	60	73,2	67,3	10,
Шихта + брикети (кисла смолка)	3	1,0	4,31	60	73,2	73,4	8,1
	4	3,0	12,2	40	71,5	73,3	8,2
	5	5,0	18,6	40	70,5	68,6	9,1

Продовження табл. 2.13

1	2	3	4	5	6	7	8
	6	5,0	18,4	20	70,4	74,9	7,2
Шихта + брикети (фуси)	7	1,0	4,4	60	73,2	74,2	7,6
	8	3,0	12,2	60	71,8	70,4	9,9
	9	5,0	18,6	60	71,5	70,6	9,2
Шихта + брикети (суміш кислої смолки та фусів 1:1)	10	1,0	4,4	60	73,2	74,0	7,2
	11	3,0	12,2	60	72,1	72,7	8,4
	12	5,0	18,6	60	71,2	70,9	9,1

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Аналізі даних табл. 2.13 дозволяє зробити наступні висновки:

- брикетування слабоспівливої частини шихти без сполучного (варіант 2) не ефективно, так як механічна міцність коксу, якій отримується у даному випадку, значно нижче ніж у косу, якій отримали з вихідної шихти (варіант 1). Причиною цього є більший ступінь разусереднення шихти за рахунок концентрування слабоспівливих компонентів у локальних ділянках (брикетах);

- найбільш міцний кокс був отриманий при додаванні до шихти суміші кислої смолки та фусів у кількості 1 % (варіант 10);

- також позитивний вплив на якість коксу спостерігається при додаванні 1 % добавки окремо кислої смолки та фусів (варіанти 3 та 7).

Крім того слід звернути увагу, що зі збільшенням кількості добавки до брикету якість коксу знижується. Так, збільшення вмісту кислої смолки та фусів від 1 до 5 % (варіанти 10-12) приводить до зниження механічної міцності коксу M_{40} на 3,5 % та до зросту показника стиранності M_{10} на 2,0 %.

Скоріше за все це пояснюється тим, що наявність більшої кількості пластифікуючої добавки при термічному впливі призводить до механічного руйнування брикету у всьому об'ємі (за рахунок бурхливого газовиділення). Відповідно збільшується й середня відстань між співливими зернами вугілля.

На прикладі брикетів з кислотою смолкою видно, що зі збільшенням вмісту добавки тиск пресування необхідно знижувати. Достатньо порівняти варіанти 3 та 6. У першому випадку шихту з добавкою відходів у 1 % пресували при 60 МПа, а у другому випадку – шихту, яка містить 5 % відходів, при 20 МПа. У другому випадку був отриманий більш міцний кокс. Таким чином тиск пресування залежить від в'язкості добавки, її вмісту у шихті та ступеня подрібнення шихти.

Крім того при коксуванні шихт з добавками, які брикетуються, спостерігається зниження виходу коксу. Причина цього порівняльно низької температурі розкладу кислотої смолки та фусів та відносно високий вихід летких продуктів. Однак зниження виходу коксу компенсується зростом величини разового завантаження шихти за рахунок збільшення її насипної маси.

2.7 Розрахунок матеріального балансу коксування вугільної шихти з добавкою суміші кислотої смолки бензолного відділення та фусів

Розрахунок був зроблений з використанням програми EXEL. Дані розрахунку приведені у таблицях 2.14, 2.15). Повний розрахунок приведений у додатках 1,2.

Таблиця 2.14

Технічний аналіз вихідної шихти

Марка вугілля	Вихідне вугілля					Шихта			
	%	W_r^t	A_d	S^{dt}	V^{daf}	W_r^t	A_d	S_d^t	V^{daf}
Ж Київська	13,3	9,5	7,1	1,06	36,0	1,26	6,20	0,14	4,79
Ж Краснолим..	3,3	9,6	6,1	1,04	36,0	0,32	0,20	0,03	1,19
2Ж Печорська	13,3	6,8	8,9	0,66	32	0,90	1,18	0,09	4,26
Ж Калінінська	6,7	7,4	7,1	0,25	36,0	0,50	0,48	0,02	2,41
Ж Постниківс.	1,7	8,8	8,2	0,82	36,0	0,15	0,14	0,01	0,61
К+КЖ Східна	16,7	8,5	8,3	0,45	27	1,42	1,39	0,08	4,51
К Північна	11,7	7,8	8,3	0,19	25,5	0,91	0,97	0,02	2,98

Продовження таблиці 2.14

MV Blend	20,0	6,3	8,5	0,3	28	1,26	1,70	0,06	5,60
К Чумаковська	5,0	6,5	7,5	0,42	28	0,33	0,38	0,02	1,40
К Узловська	8,3	5,5	7,5	0,30	28,0	0,46	0,62	0,02	2,32
Усього	100					7,50	13,25	0,50	26,60

Джерело. Розроблено автором

Таблиця 2.15

Матеріальний баланс коксування вихідної шихти

Прибуткова частина				Витратна частина			
Стаття	Маса, кг	Масова частка, %		Стаття	Маса, кг	Масова частка, %	
		До робочої шихти	До сухої шихти			До робочої шихти	До сухої шихти
Суша шихта	925,0	92,5	100	Кокс валовий	723,6	72,4	78,2
Волога шихти	75,0	7,5		Зворот. КГ	128,8	12,9	13,9
				Смола	31,0	3,1	3,4
				Сирий бензол	8,0	0,8	0,9
				Амоніак	3,2	0,3	0,3
				Сірководень	1,3	0,1	0,1
				Піроген. волога	28,7	2,9	3,1
				Робоча волога	75,0	7,5	-
	1000	100			999,7	100,0	100,0

Не зв'язка балансу $1000 - 999,7/1000 = 0,0003$ або $0,03\%$.

Джерело. Розроблено автором

Таблиця 2.16

Технічний аналіз шихти з добавкою кислої смолки та фусів

Марка вугілля	Вихідне вугілля					Шихта			
	%	W ^{rt}	A _d	S ^{dt}	V ^{daf}	W _r ^t	A _d	S _d ^t	V ^{daf}
Ж Київська	3,3	9,5	7,1	1,06	36,0	0,31	3,80	0,03	1,19
Ж Краснолим.	3,3	9,6	6,1	1,04	36,0	0,32	0,20	0,03	1,19
2Ж Печорська	10,3	6,8	8,9	0,66	32	0,70	0,92	0,07	3,30
Ж Калінінська	5,5	7,4	7,1	0,25	36,0	0,41	0,39	0,01	1,98
Ж Постниківс.	0,7	8,8	8,2	0,82	36,0	0,06	0,06	0,01	0,25

Продовження таблиці 2.16

К+КЖ Східна	15,7	8,5	8,3	0,45	27	1,33	1,30	0,07	4,24
К Північна	16,0	7,8	8,3	0,19	25,5	1,25	1,33	0,03	4,08
MV blend	16,0	6,3	8,5	0,3	28	1,01	1,36	0,05	4,48
Кисла смолка	2,0	12,0	3	6	10	0,24	0,06	0,12	0,20
Фуси	2,0	6,0	5	2,2	5	0,12	0,10	0,04	0,10
К Чумаковська	10,9	6,5	7,5	0,42	28	0,71	0,82	0,05	3,05
К Узловська	9,3	5,5	7,5	0,30	28,0	0,51	0,70	0,03	2,60
Усього	100					6,97	3,43	0,54	26,66

Джерело. Розроблено автором

Таблиця 2.17

Матеріальний баланс коксування з добавкою кислій смолки та фусів

Прибуткова частина				Витратна частина				Зміна до робочої шихти, %
Стаття	Маса, кг	Масова частка, %		Стаття	Маса, кг	Масова частка, %		
		до робочої шихти	до сухої шихти			до робочої шихти	до сухої шихти	
Суша шихта	930,3	93,0	100	Кокс валовий	717,0	71,7	77,1	-0,9
Волога шихти	69,7	7,0		Звор. КГ	129,7	13,0	13,9	0,7
				Смола	34,8	3,5	3,7	10,9
				Сирий бензол	9,0	0,9	1,0	11,0
				Амоніак	3,6	0,4	0,4	11,2
				Сірководень	1,4	0,1	0,2	9,6
				Піроген. волога	32,4	3,2	3,5	11,2
				Робоча волога	69,7	7,0		-7,7
	1000	100			997,6	99,8	99,7	

Не зв'язка балансу $1000 - 997,6/1000 = 0,00024$ або 0,24 %.

Джерело. Розроблено автором

2.8 Розрахунок теплового балансу коксових печей при коксуванні вугільної шихти з добавкою кислій смолки та фусів

Повний розрахунок приведений у додатку 3.

Таблиця 2.18

Попередній тепловий баланс

Прибуткова частина		Витратна частина	
Стаття	q_i , кДж	Стаття	q_i , кДж
Теплота згорання газу	$17647,3 V_x$	Теплота на нагрівання коксу	874094,4
Ентальпія		Теплота на нагрівання КГ	334616,86
- газу	$28,48 V_x$	Теплота на нагрівання продуктів коксування	102898,57
- повітря	$173,8 V_x$	Тепло, яке виноситься водяною парою	304796
- вологій шихти	25699,86	Тепло, яке виноситься продуктами горіння	$3170,81 V_x$
Невраховане надходження тепла, яке виділяється при горінні коксу, газу і теплота реакції	211204	Втрати тепла від неповноти згорання газу	0
		Втрати тепла у навколишнє середовище	247000
Усього	$236903,8 + 17849,5 V_x$	Усього	$1863105,8 + 3170,8 V_x$

Джерело. Розроблено автором

Таблиця 2.19

Тепловий баланс коксування

Прибуткова частина		Витратна частина	
Стаття	q_i , кДж	Стаття	q_i , кДж
1	2	3	4
Теплота згорання газу	$1954791,4$ 5	Теплота на нагрівання коксу	874094,4
Ентальпія		Теплота на нагрівання КГ	$334616,8$ 6

Продовження таблиці 2.19

1	2	3	4
- газу	3154,73	Теплота на нагрівання продуктів коксування	102898,57
- повітря	19251,83	Тепло, яке вноситься водяною парою	304796
- вологій шихти	25699,86	Тепло, яке вноситься продуктами горіння	351230,62
Невраховане надходження тепла, яке виділяється при горінні коксу, газу і теплота реакції	211204	Втрати тепла від неповноти згорання газу	0
		Втрати тепла у навколишнє середовище	247000
Усього	2214101,8	Усього	2214636,45

Незв'язка балансу $(2214101,87 - 2214636,45) \cdot 100 / 2214101,87 = 0,024 \%$

Джерело. Розроблено автором

За результатами теплового балансу розраховуємо теплотехнічний і термічний ККД, %:

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{теплотехн}} &= \frac{Q_{\text{заг}} - (Q_{\text{п.зг.}} + Q_{\text{втр.}})}{Q_{\text{заг}}} 100\% = \\
 &= \frac{2214101,83 - (351230,62 + 247000)}{2214101,83} 100\% = \quad (2.15) \\
 &= 72,98 \%
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{терм.}} &= \frac{Q_{\text{заг}} - Q_{\text{п.зг.}}}{Q_{\text{заг}}} 100\% = \frac{2214101,83 - 351230,62}{2214101,83} 100\% = \quad (2.16) \\
 &= 84,14 \%
 \end{aligned}$$

2.9 Охорона праці

Охорона праці в Україні є ключовим соціально-економічним завданням. Вона охоплює комплекс правових, технічних, економічних та санітарно-гігієнічних заходів, спрямованих на створення безпечних і здорових умов праці.

На підприємстві діє спеціалізований підрозділ, що відповідає за комплексну організацію заходів з безпеки та гігієни праці. Його діяльність охоплює правові, технічні, санітарно-гігієнічні, соціально-економічні та профілактичні напрями, спрямовані на недопущення травматизму, професійних захворювань і аварій. Уся робота проводиться відповідно до чинного законодавства України у сфері охорони праці.

Коксохімічне виробництво – це галузь чорної металургії, що займається переробкою вугілля методом коксування. Основним продуктом цієї галузі є кокс. Група коксових печей утворює коксову батарею. Її висота становить приблизно 7 метрів, а ширина — близько 14 метрів. Батарея розміщена у відкритому просторі. Обслуговують її коксові машини, кожна з яких виконує свої функції: завантаження шихти, видача коксу, спрямування коксу в тушільний вагон і його гасіння.

Усі ці технологічні операції негативно впливають як на здоров'я працівників, так і на довкілля (табл. 2.20).

2.9.1 Підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони

Технологічний процес не може забезпечити відсутність викидів у навколишнє середовище. Через негерметичність коксової двері або завантаження печі, викиди залишків коксового газу при відключенні печі від газозбірника.

Для захисту від запиленості та загазованості треба використовувати респіратори, захисні окуляри. Для захисту шкіри працівники цеху

забезпечуються засобами для змивання та знешкодження відповідно до типових норм безкоштовної видачі працівникам засобів для змивання та (або) знешкодження.

Таблиця 2.20

Небезпечні та шкідливі фактори, що виникають під час виконання робіт

Джерело фактору та найменування виду робіт	Фактори		Нормативні документи
	шкідливі	небезпечні	
<p>1. Негерметичність коксової печі, завантаження печі, видача коксу.</p> <p>2. Потік тепла при відкриванні дверцят печі.</p> <p>3. Коксова піч.</p> <p>4. Робота машин і механізмів (компресорні станції, двигуни тощо)</p>	<p>1. Підвищена запыленість і загазованість повітря робочої зони.</p> <p>2. Підвищена температура повітря робочої зони.</p> <p>3. Підвищена температура поверхонь обладнання, матеріалів.</p>	<p>1. Електробезпека. Гранично допустимі рівні напруги дотику та струму.</p> <p>2. Гострі краї, задирки та шорсткість на поверхнях інструментів, заготовок та обладнання</p>	<p>ДСТУ 2293-99. Охорона праці. Терміни та визначення основних понять (59519)</p> <p>ДСТУ ISO 45001:2019 (ISO 45001:2018, IDT)</p>
<p>5. Очищення печей від смоли та графітових відкладень</p> <p>6. Робота виконується на великогабаритному обладнанні.</p> <p>7. Коксовий газ виділяється в процесі коксування</p> <p>8. Обслуговування коксової батареї коксовими машинами</p>	<p>4. Підвищений рівень шуму, вібрації.</p> <p>5. Токсичні речовини.</p>	<p>3. Розташування робочого місця на значній висоті відносно землі (підлоги);</p> <p>4. Рухомі машини та механізми.</p>	<p>Системи управління охороною здоров'я та безпекою праці ДНАОП 5.1.30-2.21-87. (ОСТ 54 30052-87) Повітря робочої зони Загальні санітарно-гігієнічні вимоги ДНАОП 0.03-3.20-00. Орієнтовно безпечні рівні дії (ОБУВ) шкідливих речовин у повітрі робочої зони</p>

Джерело. Розроблено автором

2.9.2 Підвищена температура повітря робочої зони

При чищенні коксових дверей, укосів печей температура робочої зони значно збільшується, оскільки ці процедури відбуваються при взаємодії навколишнього середовища з відкритою камерою коксування, температура в якій може перевищувати 1100 °С. Для захисту треба використовувати спеціальні засоби індивідуального захисту: рукавички, спеціальний одяг призначений для металургійних підприємств, окуляри, головні убори, взуття.

2.9.3 Підвищена температура поверхонь обладнання, матеріалів

Коксові машини призначені для роботи в середовищі, де температура впливу на їх поверхні може перевищувати 1000 °С. В результаті чищення рами коксової печі від графіту і смоли, та прибирання залишків коксу після його видачі. Механізми схильні до підвищення температури їх поверхні, оскільки це відбувається при відкритій коксовій печі, температура в якій перевищує 1100 °С. Для захисту треба використовувати щільні рукавички, верхонки. Температура поверхні обладнання не повинна перевищувати 318 К. Повітроводи необхідно розташовувати від електропроводки та електрообладнання на відстані не більше 0,5 м.

2.9.4 Підвищений рівень шуму, вібрації

У процесі експлуатації коксових машин і механізмів перевищуються допустимі рівні шуму в результаті безперервної роботи: маслостанцій, двигунів, компресорних станцій. При видачі коксу штанга коксовиштовхувача відчуває опір, в результаті чого з'являється вібрація.

При зависанні шихти в вугільній вежі або в одному з бункерів вуглезавантажувальної машини, машиніст вмикає вібратор з метою обвалення злежалого вугілля.

Згідно з ДСТУ EN 14253:2018 забороняється короточасне перебування в зонах з октавними рівнями звукового тиску понад 135 дБ в будь-якій октавній смузі.

За тимчасовими характеристиками вібрація є непостійною, за чистотою низькочастотною з граничним максимальним рівнем 1-4 Гц для загальної вібрації 8-16 Гц для локальних вібрацій.

Для запобігання шуму використовують: беруші, навушники. Для зменшення впливу вібрації працівникам видається спеціальне взуття.

2.9.5 Токсичні речовини

Таблиця 2.21

ГДК деяких шкідливих речовин, що виділяються в процесі коксування

Речовина	ГДК, мг/м ³	Агрегатний стан в умовах виробництва	Клас небезпеки
карбон (II)оксид	21	пара та/або газ	IV
амоніак	22	пара та/або газ	IV
бензол	5,5	пара та/або газ	II
феноли	1,2	пара та/або газ	II
нафталін	5,5	пара та/або газ	IV
піридин	10,2	пара та/або газ	II
вугільний пил	6,2	аерозоль фіброгенної дії	IV
косовий пил		аерозоль фіброгенної дії	IV

Джерело. Розроблено автором

Для захисту від впливу шкідливих і небезпечних виробничих факторів працівники цеху забезпечуються спеціальним одягом, спеціальним взуттям та іншими засобами індивідуального захисту відповідно до пипових норм безкоштовної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам гірничо-металургійної промисловості та

металургійних виробництв інших галузей промисловості, зайнятим на роботах зі шкідливими та небезпечними умовами праці, а також на роботах, що виконуються в особливих температурних умовах або пов'язані із забрудненням.

Для захисту шкіри працівники цеху забезпечуються змивними та знешкоджувальними засобами відповідно до типових норм безкоштовної видачі працівникам змивних та знешкоджувальних засобів.

Треба у разі необхідності використовувати протигази, респіратори а також стежити за герметизацією обладнання та справністю обладнання.

Підвищене значення напруги в електричному ланцюзі, замикання якого може відбутися через тіло людини.

2.9.6 Електробезпека

Коксові машини працюють за рахунок електрики. Для живлення коксових машин електрикою по всьому периметру коксової батареї розташовані тролєї та струмопровідні вузли, які дозволяють приводити в дію механізми. У разі поломок коксових машин або аварій існує ймовірність впливу на робітника цього небезпечного фактору.

Відстань між незагородженими неізольованими струмопровідними частинами, розташованими на висоті менше 2,2 м по обидва боки проходу, повинна бути не менше: 1,5 м при напрузі нижче 660 В; 2,0 м при напрузі 660 В і вище. Відстань від найбільш виступаючих незахищених неізольованих струмоведучих частин, розташованих на доступній висоті (менше 2,2 м) по один бік проходу, до протилежної стіни або обладнання, що не має незахищених неізольованих струмоведучих частин, повинна бути не менше: при напрузі нижче 660 В – 1 м при довжині щита до 7 м і 1,2 м при довжині щита більше 7 м; при напрузі 660 В і вище – 1,5 м.

Забороняється торкатися безпосередньо або будь-якими предметами до струмопровідних пристроїв електроустановок.

Розташування робочого місця на значній висоті відносно землі (підлоги). В результаті роботи на коксовій батареї, висота якої становить понад 7 метрів. Згідно ДСТУ EN 361 та ДСТУ EN 358 працювати на висоті без засобів індивідуального захисту забороняється.

Ширина одиночних проходів до робочих місць і на робочих місцях повинна бути не менше 0,6 м, відстань від підлоги проходу до елементів перекриття (далі - висота в світлі) – не менше 1,8 м;

Робочі майданчики та проходи, необхідні для обслуговування обладнання, що розміщується на висоті. Вони повинні мати огорожі не нижче 1 метра.

Щоб уникнути падінь, працівник повинен бути уважним під час підйому по сходах, триматися за поручні, дотримуватися дисциплінованої поведінки під час перебування на майданчику обслуговування.

2.9.7 Рухомі машини та механізми

Через безперервну роботу коксових машин і механізмів існує загроза заподіяння шкоди здоров'ю робітника. Всі механізми повинні мати пристрої, що виключають помилкове включення електродвигуна при ручному управлінні приводами. Коксові машини повинні бути обладнані наступною сигналізацією: звуковою, яка спрацьовує при русі машини, і світловою, напрямком руху машини повинен освітлюватися червоним ліхтарем. Механізм пересування коксових машин повинен забезпечувати автоматичне блокування механізмів, включення яких при пересуванні коксових машин може призвести до поломки обладнання або аварії.

Поворотні огорожі, що забороняють вихід у небезпечні місця, повинні бути зблоковані з механізмами таким чином, щоб при відкритих огорожах виключалася можливість включення відповідних механізмів.

Майданчики всіх коксових машин повинні мати перильне огородження з суцільним бортом по низу висотою 0,14 м. Машини коксових батарей

повинні бути обладнані гальмівними пристроями, що забезпечують їх надійну фіксацію.

При роботі коксових машин в режимі дистанційного керування в місцях можливої появи людей повинні вивішуватися знаки: «Машина працює автоматично».

2.9.8 Основні ризики при роботі установки утилізації хімічних відходів

На робітників установки утилізації хімічних відходів під час роботи можуть впливати такі шкідливі та небезпечні виробничі фактори

а) фізичні: рухомі частини виробничого обладнання; підвищена загазованість повітря робочої зони; підвищена (і знижена в зимовий час на відкритому повітрі) температура поверхонь обладнання; підвищена (і знижена в зимовий час на відкритому повітрі) температура повітря робочої зони; підвищений рівень шуму на робочому місці, гострі краї обладнання; підвищена щільність електрообладнання в робочій зоні.

б) хімічні - токсичні та подразнюючі речовини, що проникають в організм людини через органи дихання та шкірні покриви:

1. Коксовий газ.

Таблиця 2.22

Склад зворотного коксового газу

Компонент	Вміст компоненту, %
Водень	54-61
Метан	22-27
Насичені та ненасичені вуглеводні	2,55-3,55
Карбон (II) оксид	5,2-9,6
Карбон (IV) оксид	2,1-3,6
Азот	4,5-9,2
Кисень	Не більш 1,1

Джерело. Розроблено з використанням [8]

Коксовий газ – токсичний. Гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони за найбільш токсичним компонентом – карбон(II) оксидом– 20 мг/м³, 4-й клас небезпеки.

Для запобігання загазованості та утворенню вибухонебезпечних сумішей необхідно:

- стежити за герметичністю газопроводів, газової арматури, що знаходяться під тиском газу;

- не допускати розрідження в газопроводах і арматурі, що працюють під тиском;

- стежити за справністю гідрозатворів, особливо в тунелях та інших закритих приміщеннях;

- у приміщеннях, в яких розташовані газопроводи, газова арматура та апарати, що знаходяться під тиском газу, обмін повітря повинен бути не менше ніж восьмикратним.

- контролювати вміст карбон (II) оксиду (CO) в повітрі робочої зони в бічних тунелях, в приміщенні під верхньою фундаментною плитою і в приміщенні газових засувок автоматичним газоаналізатором.

2. Амоніачно-фенольна вода - насичена аміаком і фенолами, в процесі використовується з температурою до 100 °С. При розливах у великих кількостях з парами води виділяються амоніак і феноли. Уражує слизову оболонку рота, гортані, очей. При тривалому перебуванні в зоні дії можуть призвести до набряку легенів. В аварійних ситуаціях необхідно використовувати ізолюючу газозахисну апаратуру з маскою.

3. Сульфатна кислота - сильно діюча агресивна рідина, важча за воду (вага залежить від концентрації). Потрапляючи на шкіру людини, викликає опіки, ступінь яких залежить від концентрації та часу контакту. При розвантаженні або перекачуванні сульфатної кислоти виділяються оксиди сульфуру (IV) та (VI). При вдиханні цих компонентів відбувається подразнення верхніх дихальних шляхів (нежить, кашель, утруднення дихання, печіння і почервоніння очей). При роботі з сульфатною кислотою повинні

застосовуватися тільки встановлені за нормами спецодяг, спецвзуття, захисні окуляри, при випадковому попаданні кислоти на шкіру людини вона повинна бути негайно змита під струменем води або під душем самопомоги, які повинні бути змонтовані у відділеннях цеху, де застосовуються сульфатна кислота та інші агресивні рідини.

4. Піридинові основи - масляниста рідина від жовтого до бордового кольору, легша за воду, має різкий неприємний запах, летюча, має властивість всмоктуватися через шкіру. Викликає подразнення слизових оболонок очей, верхніх дихальних шляхів (кашель, сльозотеча, слиновиділення), може викликати параліч дихальних шляхів. При попаданні на шкіру викликає відчуття печіння, вогнебезпечний.

5) Кам'яновугільна смола - у своєму складі містить ряд хімічних продуктів: нафталін, антрацен, пек, поглинаюче і легке масло. Смола може викликати отруєння і шкірні захворювання. Ураження шкіри виникає при прямому контакті з рідкою кам'яновугільною смолою, але можливі і при дії парів. Сонячне світло значно підсилює дію кам'яновугільної смоли на шкіру (фотодинамічна дія), токсична дія - отруєння високими концентраціями парів, що вдихаються через органи дихання. Випадкові розливи кам'яновугільної смоли повинні негайно засипатися шлаком, піском, тирсою і прибиратися, при попаданні на тіло вона повинна негайно змиватися теплою водою з милом. При роботі зі смолою повинні застосовуватися прогумовані рукавички, рукавиці типу «КР» і захисні окуляри. Необхідно пам'ятати, що при несвоєчасному видаленні смоли з тіла людини можуть виникнути сильні опіки навіть через кілька днів при впливі на це місце сонячних променів.

Для аналізу умов праці, як приклад, можна розглянути карту умов праці апаратника переробки відходів хімічного виробництва (табл. 2.16).

Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що небезпечними виробничими факторами на установці утилізації хімічних відходів є підвищена концентрація бензолу. Також спостерігається перевищення гранично допустимого рівня освітленості.

Карта умов праці апаратника переробки відходів хімічного виробництва

Найменування виробничого фактору	ГДК, допустимий рівень	Фактичний рівень	Відхилення	Клас
Шум, дБА	81	72	-	2
Освітленість ЛК, КЕО %	0,62	1,54	0,95	2
Температура повітря на робочому місті, °С	22,2-27,5	28	-	
Швидкість повітря, м/с	0,12	0,15	-	
Вологість повітря, %	16-76	61	-	
Теплове випромінювання, Вт/м ²	0	0	-	
Вміст небезпечних речовин, мг/м ³ :				3.1
- бензол	5,5	5,52	0,52	
- HCN	0,32	0,12	-	
- фенол	0,33	0,16	-	
- H ₂ SO ₄	1,2	0,0	-	
- луг	0,52	0,12	-	

Джерело. Розроблено з використанням [8]

У зв'язку з цим установку утилізації хімічних відходів за класом небезпеки можна віднести до категорії 2. Такі умови праці призводять до стійких функціональних змін в організмі, появи початкових ознак професійних захворювань.

2.9.9 Заходи, спрямовані на поліпшення умов праці

Серйозну проблему становили викиди бензолних вуглеводнів з повітропроводів технологічного обладнання в цехах ректифікації сирого бензолу. Втрати становили близько 2% від маси сирого бензолу. В даний час розроблена двоступенева схема охолодження парогазової суміші з

конденсацією продуктів і подальшою абсорбцією бензольних вуглеводнів охолодженими сольвентами або ксилолами.

Для зниження ризику отримання професійного захворювання або гострого отруєння необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки, тобто застосовувати індивідуальні засоби захисту, такі як фільтруючі протигази малого габариту, з індивідуальними захисними патронами, шлангові протигази, респіратори, щорічно проходити медогляд, вживати в їжу продукти, що сприяють відновленню організму.

2.9.10 Пожежна та вибухова безпека

Відповідно до норм пожежної безпеки установка утилізації хімічних відходів за вибухо- та пожежною небезпекою відноситься до категорії «А». Зовнішні установки за вибухо- та пожежною небезпекою також відносяться до категорії «А»

Все це створює особливі вимоги до обслуговуючого персоналу в частині знання ними правил та інструкцій з газового господарства, техніки безпеки та пожежної безпеки.

Перелік вибухопожежонебезпечних місць відділення отримання та ректифікації бензолу наведено в табл. 2.24.

Для забезпечення пожежної та вибухової безпеки робочі установки зобов'язані дотримуватися внутрішній Інструкції з пожежної безпеки для працівників цеху ректифікації сирого бензолу, курити тільки в спеціально відведених місцях. Після прибуття на робоче місце апаратник установки утилізації відходів зобов'язаний разом із тим, хто здає зміну, перевірити:

- наявність та справність засобів пожежогасіння (провести зовнішній огляд пожежних кранів, рукавів, вогнегасників - вогнегасники повинні мати пломбу та бирку із зазначеним на ній терміном перезарядки, ящики та туби з піском повинні бути наповнені);

Перелік вибухо- та пожежонебезпечних ділянок відділення

№	Найменування будівель, споруд, відділень та установок	Категорія пожежної небезпеки	Ступінь вогнестійкості (не нижче)	Клас приміщень або зовнішніх установок
1.	Кінцеві газові холодильники бензолні скрубери	А	-	В-1Г
2.	Градижня для охолодження води циклу КГХ	В	IV	П-III
3.	Збірники масла, смоли	Б	-	П-III
4.	Обладнання для дистиляції сирого бензолу (колони, трубчасті печі, теплообмінна апаратура, сепаратори)	А	-	В-1Г
5.	Насосні виробництва бензолу	А	II	В-1А
6.	Насосна технічної води, насосна фенольних вод	Д	IV	
7.	Будівля для дешламації смоли	В	-	П-І
8.	Будівля установки очищення зворотного коксового газу	В	III	П-І
9.	Етажерка на відм. + 7.200, зовнішня установка	А	-	В-1Г
10.	Насосна дистиляції, сепаратори і мірники	А	II	В-1А
11.	Сірчаноокислотна очистка фракції, мийні апарати, розташовані: а) в будівлі; б) на відкритій етажерці	А А	II II	В-1А В-1Г
12.	Склад реактивів	Д	III	-
13.	Зовнішня апаратура ректифікації	А	-	-
14.	Насосна сирого бензолу і чистих продуктів	А	II	В-1А
15.	Галерея продуктопроводів	А	II	В-1А
16.	Майданчик для пропарки	А	-	В-1Г
17.	Установка утилізації хімічних відходів: А) насосна Б) зовнішнє обладнання	А А	II -	В-1А В-1Г

Джерело. Розроблено з використанням [8]

- наявність і справність захисних засобів: ящики з газозахисною апаратурою та аварійним інструментом повинні бути справними і опломбованими;

- наявність і цілісність огорож, що обслуговують майданчики, сходи, перехідні майданчики, балкони, напірні баки та інше обладнання. Закриття прорізів будівель, закриття люків апаратів. Огорожа повинна мати достатню висоту (не менше 100 см), повинна бути надійно закріплена;

- надійність кріплення заземлення обладнання, перемичок на трубопроводах;

- роботу вентиляційних систем і аспіраційних установок;

- достатність освітлення на робочих місцях і наявність габаритів проходів;

- технологічний режим роботи відділення виробництва сульфату амонію;

- справність резервного обладнання та наявність огорож на обертових деталях насосів, вентиляторів, живильників,

- наявність та справність приладів КВП, засобів автоматизації, сигналізації та телефонного зв'язку (пробним включенням);

- показання рівнів у випарниках, збірниках маточного розчину, кислого конденсату, регенованої кислоти та напірних баків кислоти;

- наявність пломб на манометрах.

Кожне робоче місце забезпечується первинними засобами пожежогасіння (повість, азбестова тканина, пісок, вогнегасники, пожежні гаки), які повинні використовуватися за прямим призначенням. Використовувати матеріали та засоби пожежогасіння в господарських цілях забороняється.

Пісок зберігається в сухому, пухкому вигляді в пісочницях і ящиках, забезпечених совками і лопатами.

Вогнегасники зберігаються на спеціальних підставках або тримачах в приміщеннях на висоті не більше 1,2 м і не ближче 1,5 м від дверей.

Приміщення обладнуються вогнегасниками хімічними повітряно-пінними і хімічними пінними, а також порошковими і вуглекислотними.

При проведенні технологічних і ремонтних газонебезпечних робіт на працюючому обладнанні можливе виділення газів і утворення середовища, здатного викликати отруєння працюючих, загоряння газу або вибух.

2.9.11 Охорона навколишнього середовища

За сучасними екологічними вимогами утилізація відходів коксохімічного виробництва – одне з найактуальніших завдань коксохімії.

Утилізація здійснюється подачею в шихту приготованої на установці дозованої суспензії рідких і твердих відходів на стрічку транспортера шихтоподачі. Текуча суспензія утворюється за рахунок використання спеціального обладнання. Постійна текучість суспензії підтримується її циркуляцією і перемішуванням.

Скидання стічних вод представлено такими забруднювачами: зважені речовини, кальцій, магній, нафтопродукти, феноли, хлориди, сульфати, сухий залишок, залізо, нітрити, нітрати, роданіди, фосфати, ціаніди.

Відходи представлені наступними компонентами: фузи кам'яновугільні, кисла смолка, хімічно забруднений ґрунт, пісок, промаслена ганчір'я, відпрацьовані масляні фільтри, відпрацьовані нафтопродукти, смоли і масла механічного очищення, відпрацьована сульфатна кислота, кислотний залишок зі сховища сульфатної кислоти, відпрацьовані кислотні акумулятори, мул карбідний, полімери бензольного відділення.

Збір та утилізація шкідливих парогазових і пароповітряних викидів з апаратури є одним з головних завдань будь-якого підприємства, що працює з рідкими хімічними продуктами. Розроблено методику оцінки кількості викидів та вмісту в них шкідливих компонентів: за необхідності можливий розрахунок величини розсіювання до норм ГДК, визначається та узгоджується з санітарними органами.

Забруднення приземного шару повітря, що створюється викидами коксового газу підприємства, залежить від метеорологічних умов. В окремі періоди, коли метеорологічні умови сприяють накопиченню шкідливих речовин у приземному шарі атмосфери, концентрації домішок у повітрі можуть різко зростати.

Під регулюванням викидів шкідливих речовин в атмосферу розуміється їх короткочасне скорочення в періоди несприятливих метеорологічних умов, що призводять до формування високого рівня забруднення повітря. Регулювання викидів здійснюється з урахуванням прогнозу НМУ на основі попереджень про можливе небезпечне зростання концентрацій домішок у повітрі з метою його запобігання.

2.9.12 Організаційні заходи, що дозволяють зменшити викиди шкідливих речовин в атмосферу

- контроль безперебійної роботи пиловловлювального обладнання;
- контроль встановленого режиму згоряння опалювального газу, теплотехнічним режимом коксових батарей, гідравлічним режимом газозбірників, відсмоктуванням газу від батарей;
- контроль параметрів пари, що подається для пароінжекції газів завантаження;
- збільшення тимчасового інтервалу між операціями завантаження печей шихтою, видачі та гасіння коксу (збільшення періоду коксування);
- скорочення подачі газу на обігрів.

2.9.13. Охорона поверхневих і підземних вод

Для води, яка призначена для гасіння коксу та первинного охолодження коксового газу, на підприємстві існують роздільні системи зливової,

фенольної та шламової каналізації. Забороняється змішування вод із цих роздільних систем каналізації.

Зливові води з території промислового майданчика коксового відділення через систему зливової каналізації надходять до шламонакопичувача шламового господарства. Господарсько-побутові стічні води через систему ХБК передаються на міські очисні споруди без попереднього очищення.

Шламкові води від вентиляційних систем, гідроприбирання приміщень у коксовому відділенні надходять до відстійника очисних споруд шламових вод вуглепідготовчого цеху, де здійснюється первинне відстоювання від завислих речовин із подальшим перекачуванням до шламонакопичувача.

Технологічні стічні води через систему фенольної каналізації надходять на дільницю біохімічного очищення стічних вод цеху уловлювання. На біохімічній установці здійснюється механічне очищення стічних вод від смол і масел та біохімічне очищення від фенолів, роданідів і ціанідів фенол- і родан-руйнівними мікроорганізмами. Вода після біохімічного очищення використовується, зокрема, і для мокрого гасіння коксу. Забруднена вода після гасіння надходить до відстійників тушильної башти. На біохімічній установці проводиться механічне очищення стічних вод від смол і масел, а також фенолів, роданідів і ціанідів фенол- і родан-руйнівними мікроорганізмами.

2.10 Економічне обґрунтування технології утилізації кислої смолки у шихту

У роботі пропонується ввести в дію установку утилізації відходів, методом брикетування шихти сумісно з кислою смолкою та фусами (1:1). Дана установка дозволить вирішити питання утилізації відходів коксохімічного виробництва – кислої смолки та фусів. Дозволить отримати прибуток від реалізації додаткової кількості смоли, отриманні при коксуванні частково брикетованого продукту, підвищити якісні показники отриманого коксу (див. табл. 2.10).

Розрахунок витрат на будівництво установки утилізації відходів складається з витрат: на покупку матеріалу, виготовлення і монтаж обладнання і комунікацій.

Для розрахунку вартості будівництва даної установки прийняті наступні розрахункові данні (табл. 2.26).

Таблиця 2.26

Необхідне обладнання установки

Найменування обладнання	Кількість	Маса 1 шт., т	Матеріал
збірник	1	10	Ст. 3
змішувач	1	12	
установка для брикетування	1	15	

Джерело. Розроблено автором

Приймаємо для розрахунку вартість сталі Ст 3 – 42,5 тис. грн/т,

Вартість загального обладнання:

$$S = \text{Маса} \cdot \text{Ціна 1 т металу} \quad (2.17)$$

Тоді вартість сховища буде складати: 425 тис. грн.; змішувача – 510 тис. грн.; установки для брикетування – 637,5 тис. грн. Усього загальна вартість обладнання – 1572,5 тис. грн.

З урахуванням витрат на монтаж: $1572,5 + 1572,5 \cdot 0,1 = 1729,75$ тис. грн.

Установка для брикетування вугілля відноситься до четвертої групи основних засобів (машини та обладнання), при цьому термін корисного використання складає 5 років.

Щорічна сума амортизаційних відрахувань (табл. 2.27):

$$Am = \frac{1729,75}{5} = 345,95 \text{ тис. грн.} \quad (2.18)$$

Суми щорічних амортизаційних відрахувань

Термін (T)	Амортизаційні відрахування (AB), тис. грн.	Сума накопиченого зносу ($\sum HЗ$), тис. грн.	Залишкова вартість ($B_{зал.}$), тис. грн.
1	345,95	345,95	1383,8
2	345,95	691,9	1037,85
3	345,95	1037,85	691,9
4	345,95	1383,8	345,95
5	345,95	1729,75	0

Джерело. Розроблено автором

Експлуатаційні витрати на електроенергію:

$$\Delta C = \Delta W \cdot m \cdot C \cdot G, \quad (2.19)$$

де ΔC - витрати на електроенергію, грн./рік; ΔW - витрати електроенергії на брикетування 1 т вугілля, $\Delta W = 0,015$ кВт·год; C - ціна 1 кВт·год згідно бізнес-плану КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», $C = 6,9$ грн.; m – загальна маса вугілля для виробництва доменного коксу кількістю $A_k = 1,5$ млн. т/рік; G – тривалість роботи устаткування, $G = 8760$ год/рік.

Загальна маса вугілля враховує, що вихід коксу 70 % від маси шихти, буде 2 млн. т/рік

$$\Delta C = \Delta W \cdot m \cdot C \cdot G = 0,015 \cdot 2000 \cdot 6,9 \cdot 8760 = 181332 \text{ тис грн./рік}$$

Це призведе до зростання собівартості виробництва коксу:

$$\Delta S = \frac{181332 + 345,95}{1500} = 121 \text{ грн./т} \quad (2.20)$$

Загальні витрати на впровадження установки

Характеристика	Одиниця виміру	Числове значення
Капітальні витрати у тому числі:	тис. грн.	1729,75
Додаткові експлуатаційні витрати (електроенергія)	тис. грн.	181332
Амортизаційні відрахування	тис. грн.	345,95
Усього:	тис. грн.	183407,7

Джерело. Розроблено автором

Згідно таблиці 2.3 вихід кам'яновугільної смоли при використанні кислої смолки у шихті збільшиться з 3,03 до 3,15 %, а сирого бензолу – з 1,13 до 1,21 %. На 2000 т шихти вихід смоли та сирого бензолу збільшиться:

$$M_{sm} = 2000 \cdot (0,315 - 0,303) = 24 \text{ т/рік} \quad (2.21)$$

$$M_{sb} = 2000 \cdot (0,121 - 0,113) = 27,35 \text{ т/рік}, \quad (2.22)$$

де $M_{см}$ - маса кам'яновугільної смоли; $M_{сб}$ – маса сирого бензолу, т/рік

Прибуток при реалізації кам'яновугільної смоли і сирого бензолу буде складати:

$$V = 1160 \cdot M_{sm} + 980 \cdot M_{sb} = 1160 \cdot 25 + 980 \cdot 55 = 82,9 \text{ тис. грн.} \quad (2.23)$$

Після впровадження технології часткового брикетування шихти з використанням кислої смолки та фусів у доменному цеху підвищується продуктивність печей та знижуються витрати коксу, так як покращуються показники механічної міцності M_{40} та M_{10} . Показник M_{40} зростає з 72,8 % до 74,1 % (на 1,3 %), а M_{10} зменшується з 8,9 % до 7,0 % (на 1,9 %).

Коли M_{40} знижується на 1 % витрати коксу у доменній печі зменшуються на 0,6 %, а продуктивність доменної печі збільшується на 0,6 %. Коли M_{10}

зменшується на 1 %, це призводить до зменшення витрат коксу у доменній печі на 2,8 %, а продуктивність доменної печі збільшується на 2,8 %.

Зменшення витрат коксу у доменній печі за рахунок збільшення показника M_{40} та зменшення M_{10} становить:

$$E^1 = 1,3 \cdot 0,6 + 2,8 \cdot 1,9 = 6,7 \% \quad (2.24)$$

Загальна економія коксу у доменній печі: $6,7 \cdot 0,5 = 3,35 \%$

У перерахунку на одиниці маси при використанні у доменній печі 493,9 кг коксу на тонну чавуну, зменшення витрат коксу складуть:

$$493,9 \cdot 3,35 = 16,5 \text{ кг/т чавуну}$$

Підвищення продуктивності доменної печі дорівнює:

$$E^2 = (1,3 \cdot 0,6 + 2,8 \cdot 1,9) \cdot 0,5 = 3,05 \% \quad (2.25)$$

Тобто, впровадження даної технології призведе до зменшення витрат коксу на 16,5 кг/т чавуну і підвищення продуктивності доменної печі на 3,05 %.

Зниження собівартості 1 т чавуну від зменшення витрат коксу на 16,5 кг/т чавуну буде складати: $10\,000 \cdot 0,0165 = 165$ грн./т чавуну

Збільшення собівартості від зниження виходу доменного газу:

$$\Delta C = C_{dg} \cdot G_{dg} \cdot 0,0165 = 42 \cdot 2,9 \cdot 0,0165 = 2,01 \text{ грн./т чавуну} \quad (2.26)$$

де C_{dg} – ціна 1000 м³ доменного газу, $C_{dg}=42$ грн.; G_{dg} – вихід доменного газу на 1 т сухого коксу, $G_{dg}=2,9$ тис. м³.

Зниження собівартості 1 т чавуну від збільшення продуктивності доменних печей на 3,05 % визначається за емпіричною формулою:

$$\Delta C = 42,54 - \left(\frac{42,54}{1,00305} \right) = 0,16 \text{ грн./т}, \quad (2.27)$$

де 42,54 – умовно-постійна величина для доменної печі.

Зміна собівартості продукції (економічний ефект, прибуток) доменного цеху з впровадженням технології наведена у таблиці 3.3.

Таблиця 2.29

Зміна собівартості чавуну за основними факторами економії

Показник	Зміна собівартості, грн./т чавуну
Витрати по ВПЦ	+121,00
Кокс	-16,5
Доменний газ	+2,01
Продуктивність	-0,16
Усього	-139,35

Джерело. Розроблено автором

Річний економічний ефект розраховується за формулою:

$$E = \Delta C \cdot G_{ch} - E_n \cdot K_d + V, \quad (2.28)$$

де ΔC – зменшення собівартості чавуну з впровадженням технології, грн./т; G_{ch} – виробництво чавуну за рік, $G_{ch}=1500$ тис.т; E_n – нормативний коефіцієнт ефективності капітальних вкладень, $E_n=0,15$; K_d – додаткові капітальні вкладення на впровадження заходів, грн.; V – прибуток при реалізації кам'яновугільної смоли і сирого бензолу.

$$E = 139,35 \cdot 1500 - 0,15 \cdot 1729,75 + 82,9 = 209338 \text{ тис. грн.}$$

Строк окупності

$$T = \frac{E}{\Delta C \cdot G_{ch}} = \frac{209338}{139,35 \cdot 1500} = 1 \text{ рік} \quad (2.29)$$

Таблиця 2.30

Результати розрахунку економічної доцільності

Показник	До впровадження технології	Після впровадження технології	Відхилення
Витрати електроенергії у ВПЦ, кВт·год	–	181332	
Річний об'єм виробництва чавуну у ДЦ, тис. т	1500	1568,4	-68,4
Собівартість 1 т чавуну, грн./т	17140	16975	-165
Собівартість об'єму чавуну, тис. грн.	25710000	26623590	+913590
Капітальні витрати, тис. грн.	–	1729,75	+1729,75
Річний економічний ефект для доменного виробництва, тис. грн.:	–	209338	+209338
Економія на коксі, грн./т чавуну	–	-50,83	-50,83
Доменний газ, грн./т чавуну	–	+1,04	+1,04
Продуктивність ДЦ, грн./т чавуну	–	-0,14	-0,14
Прибуток від реалізації смоли та сирого бензолу	-	82,9	+82,9
Строк окупності, років	1,01		

Джерело. Розроблено автором

Отже, впровадження технології утилізації кислої смолки у ВПЦ КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» дозволить покращити якість коксу за показником M_{40} на 1,3 %, M_{10} на 1,9 %, що призведе до зменшення витрат коксу у доменній плавці на 16,5 кг/т чавуну, підвищення продуктивності ДЦ №1 на 68,4 т чавуну у рік, зменшення собівартості чавуну на 165 грн. та дозволить досягти економічного ефекту доменного виробництва 209338 тис. грн.

2.11 Висновки до основної частини

Кисла смолка ректифікації – комплекс, який складається з сульфатної кислоти, сульфосполук та вуглеводнів, стійкий за звичайною температурою, але руйнується під дією лугів, при підвищенні температури та при розбавленні водою.

Уловлювання амоніаку в сульфатному відділенні розчином сульфатної кислоти з отриманням сульфату амонію приводить до неминучого утворення осмолених продуктів, які виділяються при відстоюванні маточного розчину. Кількість кислої смолки сульфатного відділення складає 0,12-3,00 кг/т сухого валового коксу.

Перед подачею кислої смолки у шихту необхідно її нейтралізація її розчином їдкого натру та вилучення бензольних вуглеводнів.

Для подачі у шихту кисла смолка повинна відповідати наступним вимогам: суміш повинна являти собою достатньо стійку емульсію; в'язкість суміші повинна забезпечувати добру текучість та можливість рівномірної подачі у вугільну шихту; коксування добавки не повинне здійснювати негативний вплив на кладку коксових печей; суміш повинна характеризуватися мінімальним вмістом речовин, що легко випаровуються, (бензолу, тіофену, піридину, сірковуглецю та ін.) та газів (H_2S , SO_2 , H_2CN та ін.), які погіршують санітарно-гігієнічні умови праці; показник рН суміші повинен бути у межах 7-8 для зниження корозії обладнання; сірковмісні

компоненти повинні при коксування розкладатися з переважним виділенням сірки у газову фазу.

При зростанні вмісту у шихті добавки на 1 % вихід коксу у середньому знижується на 0,43 %, однак при цьому збільшується вихід смоли на 0,2 % та бензолних вуглеводнів на 0,01 %.

Введення у базову шихту добавки на основі нейтралізованої кислій смолки приводить до зниження зольності коксу з 11,2 % (кокс з базової шихти) до 10,6 % (кокс з добавкою 4 % емульсії кислій смолки); вміст сірки у коксі з ростом кількості добавки у шихті до 4 % зросло на 0,15 % у порівнянні з базовою шихтою; коефіцієнти зростають, а коефіцієнти знесірчення (вміст залишкової сірки) зніжуються з ростом кількості добавки у шихті; показники структурної міцності по Грязнову, які відображають міцність пористого тіла коксу, який не має тріщин, трохи знижується з ростом кількості добавки. Однак, говорити о значному зниженні цього показника у коксах з шихт з добавкою на основі нейтралізованої кислій смолки у кількості 4 % не доводиться. Це ж відноситься й до показника абразивної твердості по Гінзбургу, що характеризує твердість речовини коксу, що складає стінки пор. Цей показник зніжується вкрай мало; показник реакційної здатності коксу з шихт з добавкою нейтралізованої кислій смолки зростає. Збільшення цього показника складає 0,09 Ом·см або 10,8 %.

Результати лабораторних досліджень коксування вугільних шихт, які містять 22 % брикетів показують брикетування слабоспікливої частини шихти без зв'язуючого не ефективно, так як механічна міцність коксу, якій отримується у даному випадку, значно нижче ніж у косу, якій отримали з вихідної шихти; причиною цього є більший ступінь разузсреднення шихти за рахунок концентрування слабоспікливих компонентів у локальних ділянках (брикетах); найбільш міцний кокс був отриманий при додаванні до шихти суміші кислій смолки та фусів у кількості 1 %; також позитивний вплив на якість коксу спостерігається при додаванні 1 % добавки окремо кислій смолки та фусів; крім того слід звернути увагу, що зі збільшенням кількості добавки

до брикету якість коксу знижується. Так, збільшення вмісту кислої смолки та фусів від 1 до 5 % приводить до зниження механічної міцності коксу M_{40} на 3,5 % та до зросту показника стиранності M_{10} на 2,0 %.

ВИСНОВКИ

Кисла смолка ректифікації утворюється наслідок реакції сульфування та сополімеризації вуглеводнів, які входять до складу фракції БТК, яка піддається очищенню сульфатною кислотою.

Утилізація кислої смолки прямою подачею у шихту скрутно, тому що вуглеводні активно випаровуються з шихти у процесі дозування та транспортування, що призводить до погіршення умов праці персоналу. Тому перед подачею кислої смолки у шихту необхідно її нейтралізація її розчином їдкого натру та вилучення бензольних вуглеводнів.

Властивості кислої смолки сульфатного відділення, яке працює з використанням регенованої кислоти, відрізняється від кислої смолки ректифікації.

Основними технологічними стадіями підготовки суміші кислих смол до переробки є нейтралізація (підлужування) й емульгування.

При зростанні вмісту у шихті добавки кислої смолки у 1 % вихід коксу не змінюється, але зростає вихід смоли та бензольних вуглеводнів. При зростанні вмісту у шихті добавки на 2 % вихід коксу у середньому знижується на 0,43 %, однак вихід смоли збільшується на 0,2 % та бензольних вуглеводнів на 0,01 %.

Використання суміші кислої смолки та фусів у якості пластифікуючої добавки для часткового брикетування вугільних шихт брикетування слабоспікливої частини шихти без зв'язуючого не ефективно, так як механічна міцність коксу, якій отримується у даному випадку, значно нижче ніж у косу, якій отримали з вихідної шихти. Причиною цього є більший ступінь разусереднення шихти за рахунок концентрування слабоспікливих компонентів у локальних ділянках (брикетах).

Найбільш міцний кокс був отриманий при додаванні до шихти суміші кислої смолки та фусів у кількості 1 %.

Також позитивний вплив на якість коксу спостерігається при додаванні 1 % добавки окремо кислій смолки та фусів.

Доказано принципова можливість використання відходів коксохімічного виробництва у якості зв'язуючого у шихтах для коксування.

Впровадження технології утилізації кислій смолки у ВПЦ КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» дозволить покращити якість коксу за показником M_{40} на 2,8 %, M_{10} на 1,9 %, що призведе до зменшення витрат коксу у доменній плавці на 17,16 кг/т чавуну, підвищення продуктивності ДЦ №1 на 68,4 т чавуну у рік, зменшення собівартості чавуну на 147 грн. та дозволить досягти економічного ефекту доменного виробництва 293880 тис. грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Petrenko, V. G., Semisalov, V. N. Coking of coal blends with additions of petroleum residues and coal tar. *Coke and Chemistry*, 1961, No. 6, pp. 14–16.
2. Petrov, N. V., Syskov, K. I., Vinogradov, S. V. Effect of additives on the increase in coke yield from coke–pitch compositions. *Coke and Chemistry*, 1979, № 9, P. 19–21.
3. Strelnikova, V. Ya. Investigation of the possibility of using coal-tar fust for the production of road binders. *Coke and Chemistry*, 1980, № 11, P. 37–38.
4. Gorbach, V. M. Vapor-phase sulfuric acid purification of benzol. Abstract of PhD (Cand. Sci. in Engineering) dissertation. Donetsk, 1984. 22 p.
5. Titushkin, Yu.V., Frolovnin Yu.V. On improving the technology for processing raw coal benzene and ensuring the quality requirements for benzene products. *Coke and Chemistry*. 2006. № 3. P. 43-46.
6. Karlinsky, L.E., Levantovich, I.A. Continuous purification of crude benzene fractions. *Coke and Chemistry*. 1956. №. 5. P. 49-52.
7. Zareckij, M.I. Purification of coal tar benzene from thiophene and non-aromatic hydrocarbons. *Coke and Chemistry*. 2002. №9. S.30-35.
8. Zareckij, M.I. Purification of coal tar benzene from thiophene. *Coke and Chemistry*. 2004. №6. S.20-24.
9. Leonard, S. A., Stegemann J. A., Roy A. Characterization of acid tars. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. 175(1-3). P. 382-392.
10. Danha C., Chihobo C. H., Musademba D., Simbi D. J., Kuipa P. K., Jonathan E. Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. 2014. 8(1).P. 16-21.
11. Rublevsky, V.N., Bykov, Ovchinnikov S.A. Industrial method of obtaining benzene. *Coke and chemistry*. 2004. №2. S.28-33.

12. Kalinihin O.N., Panasenko A. I. Development of technologies for processing solid household waste and waste from coke chemical plants. *Environmental safety*. 2008 (3-4). P.21-27.
13. Kovalev, E.T., Chernov, P.A., Zhuravlev P.I. Improving the quality of products by rectifying raw coal benzene. *Coke and Chemistry*. 2003. №11. P.21-25.
14. Chop, Yu.A. Bezchasnyj, Ya.V. Neutralization of acidic resins in the rectification of crude benzene. *Uglehimicheskij zhurnal*. 2012. № 1-2. P.26-29.
15. Chernyshov, Yu.A., Ovchinnikova, S.A., Tkalich, Yu.A., Chernyshov, G.M. Industrial implementation of technology for feeding a mixture of acidic resins to rectification and sulfate separation in the coal charge of PAO "ZAPOROZHKOCS". *Uglehimicheskij zhurnal*. 2014. № 1-2. P.36-45.
16. Nagornyj, Yu.S., Gulyaev, V.M., Glushenko L.I. Use of resin-containing coke chemical production waste in coke oven coal. *Coke and chemistry*. 1992. № 1. P. 12-14.
17. Melnichuk, A.Yu., Markitan, E.A., Vojtkovskaya, N.V. Research on coke chemical production waste with a view to its use in coal coking. *Coke and Chemistry*. 1986. №1. P.14-16.
18. Popovych, V. V., Malovanyy, M. S., Prydatko, O. V. Technogenic impact of acid tar storage ponds on the environment: a case study from Lviv, Ukraine. *Ecologia Balkanica*. 2021. 13(1). 35-44.
19. Kuipa, P, Danha, C., Simbi, D.J. Characterization of acid tar waste from benzol purification. Conference Paper. Conference: Chinhoyi University of Technology 2nd International research conference. Zimbabwe. July 2015. 1. P. 45-57.
20. Chihobo, C.H., Chowdhury, A., Simbi, D.J. Pyrolysis characteristics and kinetics of acid tar waste from crude benzol refining: A thermogravimetry–mass spectrometry analysis. *Waste Management & Research: The Journal for Sustainable Circular Economy*. 2016. 34(12). P. 1-10.

21. Nicolae (Tita) M., Chis, T., Onutu, I., Tita, D., Bârsan D. Stabilization of acid tars present in oil residue lagoons. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*. 2025. 53(1). P. 81-89.
22. Musadembaa1, D., Simbia, D.J., Kuipa, P. Acid Tar Waste Beneficiation Through Blending With Coal. *Eksergi*. 2022. 19(2). P. 77-81.
23. Krymets, G. V., Litynska, M., Melnychuk, O.V. Catalytic processing of the acid tars. *Catalys and petrochemistry*. 2022. 33. P.84-88.
24. Wenqiu L. An Empirical Study on Laboratory Coke Oven-based Coal Blending for Coking with Tar Residue. *Chemical Engineering Transactions*. 2018. 71. P. 385-390.
25. Mel'nick, V., Shafarenko, M., Ostapenko, Zh., Kosova, V., Khyzhna, D. Integrated waste-free technology for the utilisation of acid tar. *Scientific Reports of the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine*, 2024. 20(5). P. 105-119.
26. Шеремет, В.О. Каракаш, І.О. Довідковий посібник керівника та спеціаліста гірничо-металургійного підприємства з охорони праці: Навчальний посібник. Дніпропетровськ: ПП «Ліра ЛТД», 2005. 850 с.

Додаток 2

Розрахунок матеріального балансу шихти з добавкою кислій смолки бензольного відділення та фусів у програмі EXCEL

Книга1 - Excel

Вход

Общий доступ

Файл Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Справка Что вы хотите сделать?

Вставить Шрифт Выравнивание Число Стили

Условное форматирование Форматировать как таблицу Стили

Вставить Удалить Формат Ячейки

Сортировка и фильтр Найти и выделить Редактирование

K25 g

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	Q	R	S	T	
1	Технічний аналіз шихти											Розрахунок матеріального балансу на 1000 кг шихти								
2	Марка вугілля	%	Wrt	Ad	Sdt	Vdaf	Wrt	Ad	Sdt	Vdaf										
3	Ж Київська	3,3	9,5	7,1	1,06	36,0	0,31	-3,80	0,03	1,19		Вихід летких на робочу масу			29,84					
4	Ж Краснолиманська	3,3	9,6	6,1	1,04	36,0	0,32	0,20	0,03	1,19		Вихід летких на горючу масу			26,66					
5	2Ж Печорська	10,3	6,8	8,9	0,66	32	0,70	0,92	0,07	3,30		Вихід летких на суху масу			25,74					
6	Ж Капнінівська	5,5	7,4	7,1	0,25	36,0	0,41	0,39	0,01	1,98										
7	Ж Постяківська	0,7	8,8	8,2	0,82	36,0	0,06	0,06	0,01	0,25		1 Прибуткова частина балансу								
8	К+КЖ Східна	15,7	8,5	8,3	0,45	27	1,33	1,30	0,07	4,24		Суха шихта, кг			930,302					
9	К Північна	16,0	7,8	8,3	0,19	25,5	1,25	1,33	0,03	4,08		Робоча волога шихти, кг			69,698					
10	MV blend	16,0	6,3	8,5	0,3	28	1,01	1,36	0,05	4,48		2 Витратна частина балансу		на суху		на робочу				
11	Кисла смолка	2,0	12,0	3	6	10	0,24	0,06	0,12	0,20										
12	Фуси	2,0	6,0	5	2,2	5	0,12	0,10	0,04	0,10										
13	К Чумаковська	10,9	6,5	7,5	0,42	28	0,71	0,82	0,05	3,05		a Кокс валовий вихід			77,08					
14	К Узловська	9,3	5,5	7,5	0,30	28,0	0,51	0,70	0,03	2,60						71,70				
15	Усього	100,0					6,97	3,43	0,54	26,66		b Вихід смоли			3,74				3,48	
16																				
17	Вміст золи на робочу масу	Ar	3,19									c Вихід сирого бензолу			0,96					
18	вміст сірки на робочу масу	Sr	0,51									d Вихід амоніаку			0,39				0,90	
19	вміст летких на робочу масу	Vr	29,84									e Вихід звор. КГ			13,94				0,36	
20																				
21																				
22		Якість вугільної шихти																		
23		Wr	Ar	Sr	Cr	Hr	Or	Nr		Усього		f Вихід сірки на H2S			0,16				0,14	
24		6,97	3,19	0,51	77,52	4,65	5,38	1,79	100										3,48	
25												g Піроген. Волога			3,24					
26																				

Лист2 Лист1 Лист2 (2)

Готово

Активация Windows

Чтобы активировать Windows, перейдите к параметрам компьютера.

УКР 14:12

Додаток 3

Попередній та остаточний тепловий баланс коксування шихти з добавкою кислоти смолки бензольного відділення та фусів у програмі EXCEL

Книга1 - Excel

Вход

Общий доступ

Вставить Условное форматирование Форматировать как таблицу стилей Стили Ячейки

Вставить Удалить Формат

Сортировка и фильтр Найти и выделить Редактирование

Буфер обмена Шрифт Выравнивание Число

Что вы хотите сделать?

Общий доступ

G20

Попередний тепловий баланс коксування			
Прибуткова частина	q _i , кДж	Витратна частина	q _i , кДж
Стаття		Стаття	
1 Теплота згорання газу	17647,3 Vx	Теплота на нагрівання коксу	874094,4
2 Ентальпія		Теплота на нагрівання КГ	334616,86
газу	28,48Vx	Теплота на нагрівання продуктів коксування	102898,57
повітря	173,8Vx	Тепло, яке вноситься водяною парою	304796
вологій шихти	25699,86	Тепло, яке вноситься продуктами горіння	3170,81Vx
3 Невраховане надходження тепла, яке виділяється при горінні коксу, газу і теплота реакції	211204	Втрати тепла від неповноти згорання газу	0
Усього	236903,86+17849,58Vx	Втрати тепла у навколишнє середовище	247000
		Усього	1863105,82+3170,81Vx
Тепловий баланс коксування			
Прибуткова частина	q _i , кДж	Витратна частина	q _i , кДж
Стаття		Стаття	
1 Теплота згорання газу	1954791,45	Теплота на нагрівання коксу	874094,4
2 Ентальпія		Теплота на нагрівання КГ	334616,86
газу	3154,73	Теплота на нагрівання продуктів коксування	102898,57
повітря	19251,83	Тепло, яке вноситься водяною парою	304796
вологій шихти	25699,86	Тепло, яке вноситься продуктами горіння	351230,62
3 Невраховане надходження тепла, яке виділяється при горінні коксу, газу і теплота реакції	211204	Втрати тепла від неповноти згорання газу	0
Усього	2214101,87	Втрати тепла у навколишнє середовище	247000
Незв'язка балансу	-0,024	Усього	2214636,45

Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите к параметрам компьютера.

Лист2 Лист1 Лист3 Лист4 Лист2 (2) Лист3 (2)

Готово

70%

**Розрахунок теплового балансу коксових печей при коксуванні
вугільної шихти з добавкою кислій смолки та фусів**

1. Прибуткова частина

Теплота горіння опалювального газу (у кДж/м³):

$$q_1 = Q_H \cdot V_r, \quad (1)$$

де Q_H – нижча теплота згорання коксового газу, кДж/ м³; V_r – витрата коксового газу, м³/1000 кг завантаження.

Склад коксового газу приймаємо (% об.): Н₂ -57,8; СН₄ – 24,7; С₂Н₄ – 2,6; СО – 6,4.

$$Q_H = 4,19 \cdot (30,16\text{CO} + 85,58\text{CH}_4 + 25,76\text{H}_2 + 160\text{C}_x\text{H}_y) = 4,19 \cdot (30,16 \cdot 6,4 + 85,58 \cdot 24,7 + 25,76 \cdot 57,8 + 160 \cdot 2,6) = 17647,3 \text{ кДж/м}^3 \quad (2)$$

Тоді

$$q_1 = 17647,3 \cdot V_r$$

Фізичне тепло опалювального газу (у кДж/м³):

$$q_2 = V_r \cdot (C_p^{0-t} + W_r \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot t \quad (3)$$

де t – температура коксового газу, °С, $t = 20$ °С; W_r – волога коксового газу, м³/м³.

$$W_r = \frac{\varphi \cdot P_s}{B + b - \varphi \cdot P_s} = \frac{1 \cdot 2333}{99975 + 1323 - 1 \cdot 2333} = 0,2357 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}, \quad (4)$$

де P_S – тиск водяної пари; яка насичує газ за даною температурою, Па. (за температури 20 °С $P_S = 2333$ Па); B – атмосферний тиск, Па (750 мм рт. ст. або 99975 Па); φ – відносна волога (газ насичений за вологою, тому $\varphi = 1$; b – надлишковий тиск газу, Па (приймаємо 1323 Па або 9,7 мм рт.ст).

Теплоємність коксового газу дорівнює

$$C_p^{0-t} = 0,01(2,6 \cdot 1,649 + 0,9 \cdot 1,308 + 2,6 \cdot 1,942 + 6,4 \cdot 1,297 + 24,7 \cdot 1,605 + 57,8 \cdot 1,28 + 5 \cdot 1,297) = 1,389 \text{ кДж/м}^3 \quad (5)$$

Об'ємна теплоємність водяній пари при 20 °С дорівнює 1,493 кДж/м³·К.

$$q_2 = V_r \cdot (1,389 + 0,2357 \cdot 1,493) \cdot 20 = 28,48 \cdot V_r \text{ кДж/1000 кг шихти}$$

Ентальпія повітря при спалюванні опалювального газу:

$$q_3 = V_r \cdot L_d (C_p + W_{\text{п}} \cdot C_p') \cdot t \quad (6)$$

де L_d – дійсна витрата сухого повітря, м³/м³ газу; C_p – середня теплоємність сухого повітря, кДж/ м³·К; C_p' – теплоємність водяної пари, кДж/ м³·К; t – температура вологого повітря, °С; $W_{\text{п}}$ – вологоємність повітря, м³/м³ сухого повітря.

$$L_d = \alpha \cdot L_m = 1,25 \cdot 4,238 = 5,3 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ газу} \quad (7)$$

L_m – теоретичне необхідна витрата сухого повітря, м³/м³ газу; α – коефіцієнт надлишку повітря, (приймаємо $\alpha = 1,25$).

$$L_m = \frac{100}{21} O_{2m} = \frac{100}{21} 0,89 = 4,238 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ газу} \quad (8)$$

де O_{2m} – теоретичне необхідна для горіння коксового газу кількість кисню, м³/м³ газу.

$$\begin{aligned}
 O_{2m} &= 0,01(0,5CO + H_2) + 2CH_4 + 3,23C_mH_n - O_2 \\
 &= 0,01(6,4 + 57,8) + 2 \cdot 24,7 + 3,23 \cdot 2,6 - 0,9 = 0,89
 \end{aligned}$$

Приймаємо температуру повітря навколишнього середовища 15 °С, відносна вологість $\varphi = 0,7$, тоді:

$$W_{\text{п}} = \frac{P_S \cdot \varphi}{P - P_S \cdot \varphi} = \frac{1706 \cdot 0,7}{99975 - 1706 \cdot 0,7} = 0,0121 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ газу}$$

Температуру повітря, враховуючи його підігрів у тунелі, приймаємо рівною 25 °С. Тоді: $C_p = 1,294 \text{ кДж/ м}^3 \cdot \text{К}$; $C'_p = 1,496 \text{ кДж/ м}^3 \cdot \text{К}$.

Отже

$$q_3 = V_{\Gamma} \cdot 5,3 \cdot (1,297 + 0,0121 \cdot 1,493) \cdot 25 = 173,8 \cdot V_{\Gamma} \frac{\text{кДж}}{1000} \text{ кг шихти}$$

Ентальпія сухої шихти:

$$q_4 = 1000 \left[\left(1 - \frac{W'_{\text{ш}}}{100} \right) \cdot C_{\text{вуг}} + \frac{W'_{\text{ш}}}{100} \cdot C_w \right] \cdot t, \quad (9)$$

де $C_{\text{вуг}}$ – середня теплоємність сухого вугілля, кДж/(кг К); C_w – середня теплоємність води (приймаємо 4,19 кДж/кг К); t – температура шихти, що завантажується до печі, °С.

$$C_{\text{вуг}} = \left(1 - \frac{7,91}{100} \right) \cdot 1,08 + \frac{7,91}{100} \cdot 0,711 = 1,05 \quad (10)$$

З урахуванням $W'_{\text{ш}} = 6,97 \%$ і температури шихти, що дорівнює 20 °С, кДж/1000 кг шихти:

$$q_4 = 1000 \left[\left(1 - \frac{6,97}{100} \right) \cdot 1,05 + \frac{6,97}{100} \cdot 4,19 \right] \cdot 20 = 25699,86 \text{ кДж}$$

Витратна частина балансу

1 Теплота нагрітого коксу:

$$q_1^* = K \cdot C_k \cdot t_k, \quad (11)$$

де K – вихід сухого валового коксу з 1000 кг робочої шихти (з матеріального балансу $K = 770,8$ кг); C_k – середня питома теплоємність коксу, кДж/(кг·К); t_k – середня температура коксу при видачі його з камери коксування, °С.

Питому теплоємність коксу C_k можна визначити за формулою Дебрюннера:

$$C_k = \frac{A}{100} C_A + \frac{B}{100} C_B + \frac{V}{100 \cdot \gamma} C_V \quad (12)$$

де A, B, V – вміст золи, вуглецевої речовини та вихід летких речовин з коксу, %; C_A, C_B – середні значення питомої теплоємності золи та вуглецевої речовини, кДж/(кг К); C_V – об'ємна теплоємність летких речовин коксу, кг/м³ К; γ – густина летких речовин (приймаємо 0,45 кг/м³).

Середньозважену температуру коксу приймаємо рівною 1000 °С. Значення C_A , C_B і C_V при $t_k = 1000$ °С, кДж/(кг К): $C_A = 1,063$; $C_B = 1,498$; $C_V = 1,808$.

Зольність коксу визначається за допомогою коефіцієнта озолення:

$$A_k^d = A_{ш}^d \cdot K_{оз} \quad (13)$$

$$K_{оз} = \frac{100}{G_k^d} = \frac{100}{77,08} = 1,28 \quad (14)$$

де G_k^d – вихід коксу з сухої шихти, %/ Тоді $A_k^d = 7,91 \cdot 1,28 = 10,15$ %.

Оскільки $V \approx 1\%$,тоді $B = 88,85$ %

У цьому випадку:

$$C_k = \frac{10,15}{100} 1,063 + \frac{88,85}{100} 1,198 + \frac{1}{100 \cdot 0,45} 1,808 = 1,212$$

Отже

$$q_1^* = 770,8 \cdot 1,212 \cdot 1000 = 87409,44 \text{ кДж/1000 кг шихти}$$

Ентальпія нагрітого коксового газу

$$q_2^* = V_r \cdot C_p^{0-t} \cdot t, \quad (15)$$

де V_r – вихід сухого газу, м^3 ; C_p^{0-t} – середня об'ємна теплоємність газу, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \text{К})$; t – температура газу на виході з камери, $^\circ\text{C}$.

Вихід сухого газу (за даними матеріального балансу) становить 126,5 кг з 1000 кг шихти.

Склад сухого коксового газу за даними ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» був наступним, % об.: $\text{CO}_2 - 2,6$; $\text{C}_m\text{H}_n - 2,6$; $\text{O}_2 - 0,9$; $\text{CO} - 6,4$; $\text{CH}_4 - 24,7$; $\text{H}_2 - 57,8$; $\text{N}_2 - 5,0$.

Тоді густина газу буде:

$$\gamma = (1,977\text{CO}_2 + 1,413\text{C}_m\text{H}_n + 1,429\text{O}_2 + 1,25\text{CO} + 0,717\text{CH}_4 + 0,09\text{H}_2 + 1,251\text{N}_2) = 0,473 \text{ кг/м}^3$$

Тоді вихід газу із 1000 кг шихти буде дорівнювати:

$$V_r = \frac{126,5}{0,473} = 267,4 \text{ м}^3$$

Середню температуру газу, що виходить з печі, приймаємо рівною 750 °С. Середню теплоємність газу заданого вище складу при $t = 750$ °С знаходимо:

$$C_p^{0-t} = 0,01(2,108 \cdot 2,6 + 3,228 \cdot 2,6 + 1,44 \cdot 0,9 + 1,377 \cdot 6,4 + 2,432 \cdot 24,7 + 1,312 \cdot 57,8 + 1,362 \cdot 5,0) = 1,667 \text{ кДж/(м}^3 \text{ К)}$$

Ентальпія газу

$$q_2^* = 267,4 \cdot 1,667 \cdot 750 = 334316,85 \text{ кДж/1000 кг шихти.}$$

Теплота нагрітих продуктів коксування:

Теплота, яка виноситься парою смоли

$$q_{см}^* = G \cdot (q_0 + C_p^{0-t} \cdot t), \quad (16)$$

де G – вихід смоли (за даними матеріального балансу, $G = 37,4$ кг/1000 кг шихти); q_0 – прихована теплота випаровування смоли (приймаємо рівною 418,7 кДж/кг); C_p^{0-t} – середня теплоємність парів смоли, кДж/(кг К).

Оскільки

$$C_p^{0-t} = (0,305 + 0,392 \cdot 10^{-3} t) \cdot 4,19 = (0,305 + 0,392 \cdot 10^{-3} \cdot 750) \cdot 4,19 = 2,5 \text{ кДж/(кг К).}$$

$$q_{см}^* = 37,4 \cdot (418,7 + 2,5 \cdot 750) = 77894,05 \text{ кДж}$$

Теплота, яка виноситься парою сирого бензолу.

Згідно з даними матеріального балансу, $G_{сб} = 9,6$ кг/1000 кг шихти. Для сирого бензолу $q_0 = 431,2$ кДж/кг

Середня питома теплоємність сирого бензолу дорівнюватиме, кДж/кг

$$C_p^{0-750} = \left[\frac{1}{84,6} \cdot (20,7 + 0,025 \cdot 750) \cdot 4,19 \right] = 1,951$$

Тоді

$$q_{сб}^* = 9,6 \cdot (431,2 + 1,951 \cdot 750) = 17599,44 \text{ кДж} \quad (17)$$

Теплота, яка виноситься амоніаком.

$$q_{см}^* = G \cdot (C_p^{0-t} \cdot t), \quad (18)$$

Вихід амоніаку, за даними матеріального балансу, становить 3,9 кг/1000 кг шихти. Середня питома теплоємність аміаку при $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 2,683 кДж/кг.

Тоді:

$$q_{см}^* = 3,9 \cdot (2,683 \cdot 750) = 7405,08 \text{ кДж}$$

Загальна кількість теплоти, яка виноситься продуктами коксування:

$$q_3^* = 77894,05 + 17599,44 + 7405,08 = 102898,57 \text{ кДж}$$

Теплота, яка виноситься парою води:

$$q_4^* = W_0(595 \cdot 4,19 + C_p^{0-t} \cdot t_{п}) \quad (19)$$

де W_0 – загальна кількість винесеної водяної пари, кг.

Згідно з даними матеріального балансу, 69,7 кг (вологість шихти) + 39,8 кг (пірогенетична волога) = 109,5 кг/1000 кг шихти.

Оскільки водяна пара виділяється в основному в першій половині коксування, її температура приймається на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ менше, ніж середня температура газів, тобто $t_{п} = 750 - 100 = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Середня теплоємність водяної пари дорівнює: $C_p^{0-650} = 2,026$ кДж/(кг К).

Тоді:

$$q_4^* = 109,5(595 \cdot 4,19 + 2,026 \cdot 650) = 304796,0 \text{ кДж}$$

Теплота, яка виноситься продуктами горіння:

$$q_5^* = V_x \cdot V_{\text{вол.пр.}} \cdot C_p^{0-t} \cdot t_{\text{пр.сг.}} \quad (20)$$

де $V_{\text{вол.пр.}}$ – кількість вологих продуктів згорання на 1 м³ газу, м³; C_p^{0-t} – середня об'ємна теплоємність продуктів згорання, кДж/(м³·К); $t_{\text{пр.сг.}}$ – середня температура продуктів згорання, що надходять у боров.

Кількість продуктів згорання можна визначити, знаючи склад коксового газу, реакцію горіння і заданий коефіцієнт надлишку повітря ($\alpha = 1,25$). Дійсна витрата повітря становить 5,3 м³/м³ газу, вологість газу 0,0235 м³/м³ газу, вологість повітря – 0,0121 м³/м³.

Розрахунок кількості та складу продуктів згорання, що утворюються, наведено нижче в таблиці 1.

Таблица 1

Склад продуктів горіння коксового газу

Компонент	Формула	Розрахунок	Кількість, м ³	% об.
CO ₂	(CO ₂ + CO + CH ₄ + 2,15C _m H _n)*0,01	0,01*(2,6+6,4+24,7+2,15*2,6)	0,3929	6,28
H ₂ O	(2CH ₄ +2,15C _m H _n +H ₂ + W)*0,01+W*L	0,01*(2*24,7+2,15*2,6+57,8 +0,0235) +0,0121*5,3	1,1923	19,05
N ₂	(N ₂ /100+79/100)*L	(5,0/100+79/100)*5,3	4,452	71,12
O ₂	(α -1)O ₂ m	(1,25-1)*0,89	0,2225	3,55
Усього			6,2597	100

Температуру димових газів, за експериментальними даними, приймаємо рівною 360 °С. Теплоємність продуктів згорання буде дорівнювати, кДж/(м³·К):

$$C_p^{0-360} = 0,01(C_{CO_2} \cdot CO_2 + C_{H_2O} \cdot H_2O + C_{N_2} \cdot N_2 + C_{O_2} \cdot O_2) =$$

$$0,01(1,896 \cdot 6,72 + 1,55 \cdot 19,02 + 1,316 \cdot 71,12 + 1,367 \cdot 3,59) =$$

$$1,407 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$$

$$q_5^* = V_x \cdot 6,26 \cdot 1,407 \cdot 360 = 3170,8 \cdot V_x$$

Втрати тепла від хімічної неповноти горіння опалювального газу. Оскільки в димових газах немає горючих компонентів, приймаємо ці втрати рівними 0.

Теплові втрати в навколишній простір. У сучасних коксових печах величина теплових втрат коливається від 8 до 11 % загальної витрати тепла на коксування. Приймаємо, що величина теплових втрат становить 247 кДж/кг шихти на годину. Тобто

$$q_6^* = 247000 \text{ кДж}/1000 \text{ кг шихти} \quad (21)$$

На підставі отриманих значень окремих статей балансу, складаємо попередній тепловий баланс (таблиця 2).

Прирівнюючи прибуткову і витратну частину балансу, отримуємо:

$$236903,86 + 17849,58V_x = 1863105,82 + 3170,81V_x \quad (22)$$

$$V_x = 110,77 \text{ м}^3/1000 \text{ кг шихти} \quad (23)$$

Таблиця 2

Попередній тепловий баланс

Прибуткова частина		Витратна частина	
Стаття	qі, кДж	Стаття	qі, кДж
1 Теплота згорання газу	17647,3 Vx	Теплота на нагрівання коксу	874094,4
2 Ентальпія		Теплота на нагрівання КГ	334616,86
- газу	28,48Vx	Теплота на нагрівання продуктів коксування	102898,57
- повітря	173,8Vx	Тепло, яке вноситься водяною парою	304796
- вологій шихти	25699,86	Тепло, яке вноситься продуктами горіння	3170,81Vx
3 Невраховане надходження тепла, яке виділяється при горінні коксу, газу і теплота реакції	211204	Втрати тепла від неповноти згорання газу	0
		Втрати тепла у навколишнє середовище	247000
Усього	236903,86+17849,58 Vx	Усього	1863105,82+3170,81 Vx

Таблиця 3

Тепловий баланс коксування

Прибуткова частина		Витратна частина	
Стаття	qі, кДж	Стаття	qі, кДж
1 Теплота згорання газу	1954791,45	Теплота на нагрівання коксу	874094,4
2 Ентальпія		Теплота на нагрівання КГ	334616,86
- газу	3154,73	Теплота на нагрівання продуктів коксування	102898,57
- повітря	19251,83	Тепло, яке вноситься водяною парою	304796
- вологій шихти	25699,86	Тепло, яке вноситься продуктами горіння	351230,62
3 Невраховане надходження тепла, яке виділяється при горінні коксу, газу і теплота реакції	211204	Втрати тепла від неповноти згорання газу	0
		Втрати тепла у навколишнє середовище	247000
Усього	2214101,87	Усього	2214636,45

Незв'язка балансу $(2214101,87 - 2214636,45) \cdot 100 / 2214101,87 = 0,024 \%$

За результатами теплового балансу розраховуємо теплотехнічний і термічний ККД, %:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{теплотехн}} &= \frac{Q_{\text{заг}} - (Q_{\text{п.зг.}} + Q_{\text{втр.}})}{Q_{\text{заг}}} 100\% \\ &= \frac{2214101,83 - (351230,62 + 247000)}{2214101,83} 100\% \\ &= 72,98 \%\end{aligned}\tag{24}$$

$$\begin{aligned}\eta_{\text{терм.}} &= \frac{Q_{\text{заг}} - Q_{\text{п.зг.}}}{Q_{\text{заг}}} 100\% = \frac{2214101,83 - 351230,62}{2214101,83} 100\% \\ &= 84,14 \%\end{aligned}\tag{25}$$

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

ДОВІДКА

про підготовку здобувача вищої освіти

Стецюка Гліба Олександровича

(прізвище, ім'я та по-батькові)

Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

(шифр, назва)

Назва кваліфікаційної роботи Кваліфікаційна магістерська робота

Тема кваліфікаційної роботи «Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолек ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту»

Керівник кваліфікаційної роботи: к.х.н., доцент Кормер М.В.

(посада, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

Оцінки по розділах роботи

№ з/п	Найменування розділу проекту (роботи)	Консультант	Зараховано / не зараховано	Дата	Підпис консультанта	Примітка
1	Аналітична частина	Кормер М.В.	зараховано	25.12.25		
2	Основна частина	Кормер М.В.	зараховано	10.01.26		
3						
4						

Завідувач кафедри _____

(підпис)

Шмельцер К.О.

(ініціали, прізвище)

« 15 » _____ січня 2026 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
 НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
 Кафедра Хімічних технологій та інженерії

**ВІДГУК КЕРІВНИКА НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ МАГІСТЕРСЬКУ
 РОБОТУ**

Здобувача вищої освіти Стецюка Гліба Олександровича
 (прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-24м

Тема кваліфікаційної магістерської роботи: «Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолкок ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту»

Обсяг пояснювальної записки і графічної частини:

пояснювальна записка	104стор.;
таблиць	26;
схем і рисунків	11;
листів графічної частини(демонстраційного матеріалу)	-.

Якісні відмінності магістерської кваліфікаційної роботи:

Кваліфікаційна робота магістра виконано на актуальну тему.

У роботі розглянуто не лише можливість використання кислих смолкок як добавки до вугільної шихти, а й обґрунтовано необхідність їх попередньої технологічної підготовки з урахуванням фізико-хімічних властивостей та умов подачі у виробничий процес. У роботі технологічно обґрунтовано основні стадії підготовки кислих смолкок - нейтралізацію та емульгування, що забезпечує стабільність їх введення у шихту та зниження негативного впливу на умови праці персоналу. Відмінністю роботи є дослідження впливу кількості добавки кислої смолки на вихід та якість продуктів коксування, що дозволило встановити оптимальний вміст добавки з точки зору збереження виходу коксу та підвищення виходу побічних продуктів. Встановлено оптимальну кількість суміші кислої смолки та фусів (1 %), за якої досягаються найкращі показники міцності коксу. Загалом робота характеризується логічною побудовою, обґрунтованістю висновків та практичною спрямованістю отриманих результатів. Структура роботи відповідає поставленим завданням, кожен розділ логічно пов'язаний з попереднім. Матеріал викладено з дотриманням вимог академічної доброчесності. Робота добре ілюстрована таблицями, графіками та схемами, які підвищують наочність і полегшують сприйняття результатів дослідження

Недоліки кваліфікаційної магістерської роботи

Поряд із безсумнівними перевагами, магістерська робота має окремі недоліки, які не носять принципового характеру та не знижують загальної науково-практичної цінності отриманих результатів. Зокрема, у роботі доцільно було б більш детально висвітлити порівняльний аналіз альтернативних способів утилізації кислих смолок, що дозволило б ширше обґрунтувати вибір запропонованих технологічних рішень.

Характеристика загальної, спеціальної і виробничої підготовки автора кваліфікаційної роботи магістра, ступінь самостійності виконання,

Під час роботи над кваліфікаційною роботою здобувачем зроблений глибокий аналіз існуючих літературних джерел, зроблені необхідні висновки.

Здобувач Стецюк Гліб Олександрович продемонструвала добрі аналітичні здібності, вміння аналізувати і систематизувати зібрану інформацію, а також робити самостійні висновки, пропозиції та узагальнення, також здатність до системного мислення, коректного використання спеціальної термінології. Графік виконання роботи дотримувався неухильно

Можливість використання кваліфікаційної магістерської роботи

Робота відповідає вимогам, що висуваються до кваліфікаційних робіт на другому (магістерському) освітньо-кваліфікаційному рівні може бути допущена до захисту на засіданні ЕК.

Оцінка кваліфікаційної магістерської роботи 85 (добре)/В

Керівник Кормер Марина Віталіївна
(прізвище, ім'я та по-батькові)

Доцент, к.хім.н., доцент
(посада, науковий ступінь, вчене звання)

(підпис)

« 15 » січня 2026 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

РЕЦЕНЗІЯ

на кваліфікаційну магістерську роботу

Здобувача вищої освіти

Стецюка Гліба Олександровича

(прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-24м	
Тема кваліфікаційної магістерської роботи	<u>«Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолок ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту»</u>
Тема спеціальної частини кваліфікаційної магістерської роботи	
<i>Утилізація кислих смолок методом додавання їх суміші з фусами до вугільної шихти</i>	
Переваги кваліфікаційної магістерської роботи	
<i>Робота присвячена актуальній проблемі утилізації відходів коксохімічного виробництва. Актуальність дослідження зумовлена необхідністю зниження негативного впливу кислих смолок на умови праці та підвищення ефективності їх використання у технології підготовки вугільних шихт. У роботі встановлено відмінності у властивостях кислих смолок ректифікаційного та сульфатного відділень, що є важливим для формування ефективних сумішей.</i>	
<i>Обґрунтовано застосування підлужування та емульгування як ключових стадій підготовки, які забезпечують однорідність добавки та її рівномірний розподіл у шихті.</i>	
<i>Досліджено вплив кількості добавки на показники коксування, визначено оптимальний вміст кислій смолки та її суміші з фусами з точки зору виходу та міцності коксу.</i>	
<i>Здобувачем обґрунтовано доцільність попередньої підготовки кислих смолок шляхом нейтралізації та вилучення бензолічних вуглеводнів, що дозволяє забезпечити безпечну та стабільну подачу добавки у шихту. Практична цінність роботи полягає у можливості використання отриманих результатів у коксохімічному виробництві для зменшення обсягів відходів та підвищення ефективності технологічного процесу</i>	
Недоліки кваліфікаційної магістерської роботи	
<i>Робота містить окремі стилістичні неточності та потребує незначного уточнення термінології, що, однак, не знижує цінності отриманих результатів</i>	
Рекомендації:	
<i>Магістерська робота виконана на належному науково-технічному рівні, відповідає вимогам до кваліфікаційних робіт магістра, а її автор заслуговує на присвоєння ступеня магістра за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».</i>	
Рецензент	

(прізвище, ім'я та по-батькові)

(посада, науковий ступінь, вчене звання)

(підпис)

Декларація
про дотримання академічної доброчесності
під час написання курсової/кваліфікаційної роботи
здобувачем вищої освіти
Державного університету економіки і технологій

Я, Стецюк Гліб Олександрович, здобувач II курсу, групи ХТ-24м Державного університету економіки і технологій розумію і підтримую політику закладу з академічної доброчесності. Я не надавала і не одержувала заборонену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текст в інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

15.01.2026

Г. СТЕЦЮК

Д О В І Д К А
про перевірку тексту роботи програмно-технічними засобами

Текст (вибрати необхідне):

- кваліфікаційної роботи;
 навчальної/наукової праці;
 наукових матеріалів

«Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смол ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту»

(назва)

автором/авторами або виконавцем якої є:

Стецюка Гліба Олександровича

(ПІБ)

кафедра Хімічних технологій та інженерії

(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

обсягом 84 сторінок друкованого тексту перевірено програмно-технічним засобом «StrikePlagiarizm_{com}».

Рівень оригінальності становить 9,84 % (КП 1)

При перевірці посилань програмою визначено окремі співпадіння із:

- власними публікаціями;
 термінологією;
 посиланнями на літературу, праці вчених;
 посиланнями на законодавство;
 загальноживаними фразами.

Матеріали було розглянуто та рекомендовано до захисту в ЕК
 (подальшого

розгляду, друку, опублікування) кафедри Хімічних технологій та
 на засіданні _____

(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

Навчально-наукового технологічного інституту Державного університету економіки і технологій від «14» січня 2026 р. протокол № 9.

Керівник підрозділу _____
 (підпис)

К. Шмельцер

Дата «14» січня 2026 р.

ЗГОДА здобувача освіти Державного університету економіки і технологій про перевірку кваліфікаційної роботи на прояви академічного плагіату та розміщення в Репозитарії ДУЕТ

Я, *Стецюк Гліб Олександрович*, підтримую політику Державного університету економіки і технологій з академічної доброчесності і відкритого доступу. Стверджую, що кваліфікаційна магістерська робота (Вдосконалення технологічних рішень щодо подачі кислих смолек ректифікаційного та сульфатного відділень у шихту) виконана самостійно та не містить академічного плагіату. Я не надавав і не одержував недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело.

Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Державного університету економіки і технологій ознайомлений. Чітко усвідомлюю, що в разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення норм академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

Також я поінформований(на), що відповідно до пункту 5.8 «Положення про Репозитарій (електронну базу даних) Державного університету економіки і технологій» згадана робота буде розміщена в Електронному архіві Університету (Репозитарії ДУЕТ) та ознайомлений з умовами такого розміщення.

20.01.2026