

УДК 669.184.152.4+54-4: 628.543

**С. И. ЭПШТЕЙН**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник,**В. Д. МАНТУЛА**, директор НИИ «Энергосталь»,**З. С. МУЗЫКИНА**, канд. техн. наук, ученый секретарь, **Я. А. ЧЕПРАКОВА**, младший научный сотрудник

УкрГНТЦ «Энергосталь», г. Харьков

## ИСПЫТАНИЯ РЕАГЕНТОВ-ИНГИБИТОРОВ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОМ ЦЕХЕ ОАО «МК «АЗОВСТАЛЬ»

УкрГНТЦ «Энергосталь» накоплен и обобщен значительный опыт, касающийся стабилизационной обработки воды в оборотных циклах газоочисток различных металлургических производств. Выполнены лабораторные исследования по применению ряда реагентов для предотвращения карбонатных отложений в «грязных» оборотных циклах конвертерных газоочисток. Проведены испытания различных реагентов-ингибиторов карбонатных отложений в газоочистках кислородно-конвертерного цеха ОАО «МК «Азовсталь», а именно: «НАЛКО 43-63», «НАЛКО 13-92», «МИОР - О» [№ № 1, 2], Scale Trol 9333. Определены оптимальные дозы и режимы дозирования реагентов. Установлено влияние применяемых реагентов на снижение расхода отходящих газов, определена максимальная продолжительность периодов между чистками створок труб Вентури. Установлено, что вопрос снижения содержания взвешенных веществ требует доработки при применении некоторых реагентов.

**оборотная вода, карбонатные отложения, стабилизационная обработка, реагенты-ингибиторы**

Образование карбонатных отложений – одна из наиболее сложных проблем в эксплуатации газоочисток ККЦ и их систем водоснабжения. Особую актуальность борьба с карбонатными отложениями в мокрых газоочистках ККЦ приобретает в последние годы в связи со значительным увеличением стойкости футеровки конвертеров (до 1500 – 2000 плавов и более) и увеличения межремонтных сроков газоочисток. В этих условиях отсутствие отложений в течение длительного времени до 1,5-2 месяцев является необходимым условием безаварийной работы оборудования, так как незапланированные остановки на очистку в результате отложений неизбежно связаны с потерей производства.

В 2003-2004 гг. УкрГНТЦ «Энергосталь» была проведена работа по разработке метода стабилизации воды в оборотном цикле газоочисток ККЦ «МК «Азовсталь» и выбору реагентов-ингибиторов [1]. Работа осуществлялась в рамках выполнения договора с ОАО «МК «Азовсталь» с привлечением организации НПП «Нефтехимэкология» (Мариупольское отделение).

В оборотных циклах водоснабжения ККЦ карбонатные отложения образуются в аппаратах газоочистки, гидрозатворах, шламопроводах, градирнях, трубопроводах осветленной воды. В условиях ОАО «МК «Азовсталь» особые сложности создают отложения на створках прямоугольных

регулируемых труб Вентури 2-ой ступени, что приводит к снижению пропускной способности газоотводящих трактов. В 2003 г. такая ситуация вызывала необходимость остановки конвертера для очистки створок в среднем через каждые 110 ÷ 120 плавов, а иногда и меньше (т. е. через 2-6 дней).

УкрГНТЦ «Энергосталь» накоплен значительный опыт по стабилизационной обработке воды в оборотных циклах газоочисток различных металлургических производств [2, 3]. Метод стабилизационной обработки воды с помощью триполифосфата натрия (ТПФН) ранее был внедрен в кислородно-конвертерных цехах НЛМК [4]. Однако эти проблемы были связаны с предотвращением отложений в оборудовании оборотных циклов (шламопроводы, отстойники, градирни). Проблема же образования отложений на створках труб Вентури с такой остротой впервые возникла именно на металлургическом комбинате «Азовсталь».

Сложность проблемы состояла в том, что для «грязных» оборотных циклов ККЦ отсутствуют эффективные реагенты-ингибиторы, работающие в условиях повышенного выноса извести из конвертера, как это имеет место в ККЦ комбината «Азовсталь». Поэтому промышленным испытаниям реагента предшествовало обобщение имеющегося опыта и серия исследований в лабораторных и промышленных условиях.



По результатам лабораторных исследований ингибиторов кальциевых отложений (триполифосфат натрия, ИОМС, «НАЛКО 43-63»), предпочтение было отдано реагенту «НАЛКО 43-63», так как он обладает большей термостойкостью, а применение его гораздо проще с точки зрения эксплуатации. В лабораторных условиях была определена эффективность реагента «НАЛКО» в части предотвращения отложений, которая составила 75 % (табл.1).

Следует отметить, что в лабораторных условиях невозможно воссоздать все многообразие гидродинамических и физико-химических процессов, которые имеют место в газоочистке. Поэтому были проведены промышленные испытания реагента «НАЛКО 43-63», ранее с успехом использующегося для предотвращения отложений в оборотных циклах газоочисток ККЦ-1 и ККЦ-2 НЛМК.

В объеме промышленных испытаний были изучены особенности химсостава воды в оборотном цикле газоочисток ККЦ комбината «Азовсталь», определен вынос извести в газоочистку, который составил около 1,5 т за плавку (это примерно в 1,5-2 раза больше, чем величины, известные по литературным источникам).

С целью экономии реагента, в отличие от методов дозирования, предложенных ранее УкрГНТЦ «Энергосталь» на Ново-Липецком меткомбинате, на ОАО «МК «Азовсталь» было решено подавать реагент только на трубу Вентури 2-ой ступени. Реагент дозировался постоянно в концентрированном виде в дозах 2,5 мг/л и 4,5 мг/л (табл.2). Эффективность действия реагента оценивалась по снижению расхода газа за одну плавку и по увеличению периода между чистками створок, так как снижение расхода отходящих газов является косвенным подтверждением наличия отложений на створках. Обобщенные результаты испытаний приведены в табл. 3. Как следует из приведенных данных, при дозе 4,5 мг/л снижение расхода газа составило 0,12 тыс. м<sup>3</sup>/ч за одну плавку, а без обработки реагентом – 0,36 тыс. м<sup>3</sup>/ч за плавку, то есть в три раза больше.

Максимальный период между чистками створок составил 175 плавков, тогда как без обработки он составлял в среднем 80-90 плавков. Отложения на створках труб Вентури имели место. Рост отложений при обработке воды реагентом «НАЛКО 43-63» составил 0,1-0,16 мм за плавку, тогда как без обработки – 0,27 мм за плавку, то есть в 1,6-2,7 раза больше.

Данные результаты нельзя считать удовлетворительными, поэтому совместно с фирмой «Интертехнология» проведены испытания более сильного реагента модификации «НАЛКО 13-92».

Реагент дозировался в концентрированном виде постоянно в количестве 1 мг/л, а в период продувки – 9 – 10 мг/л. Особенности режима дозирования представлены в табл. 2, а результаты – в табл. 3, и, как следует из приведенных данных, эти результаты не лучше, чем при испытаниях «НАЛКО 43-63».

С целью опробования новых видов ингибиторов УкрГНТЦ «Энергосталь» совместно с НПП «Нефтехимэкология» проведены испытания реагента «МИОР-О» №№ 1, 2. Дозирование реагента «МИОР-О» № 2 осуществлялось постоянно в приемные камеры циркуляционных насосов дозой 0,3 мг/л, а «МИОР-О» № 1 – в воду, подаваемую на трубу Вентури, дозой 24-26 мг/л только во время продувки. Результаты испытаний приведены в табл. № 2 и 3.

Снижение расхода газа составило 0,025 тыс. м<sup>3</sup> за плавку, а максимальная продолжительность периода между чистками створок – около 1000 плавков, причем чистка створок была обусловлена снижением расхода газа после прекращения подачи реагента, который был полностью израсходован. Продолжительность периода между чистками увеличилась по сравнению с предыдущим периодом, когда обработка воды не производилась, в 4,4 раза и более. Однако следует отметить, что при стабилизационной обработке возросло содержание взвешенных веществ в обработанной воде в среднем до 4120 мг/л (а в отдельные моменты до 19000 мг/л).

**Таблица 1.**

**Количество карбоната кальция, образовавшегося при реагентной обработке воды и без нее (по Ca<sup>2+</sup>).**

| Опыт № № | Количество отложений Ca <sup>2+</sup> , мг (без реагентной обработки воды) | Количество отложений Ca <sup>2+</sup> / Эффективность обработки воды, мг / % (при реагентной обработке воды) |                       |                       |
|----------|--|--|-----------------------|-----------------------|
|          |  | Доза «НАЛКО» – 1 мг/л  | Доза «НАЛКО» – 2 мг/л | Доза «НАЛКО» – 3 мг/л |
| 1        | 2,6  | 0,7/73   | 0,6/77                | 0,8/69                |
| 2        | 4,0  | 0,8/80   | 0,7/83                | 1,2/70                |
| 3        | 3,8  | 0,7/81   | 0,2/94                | 0,9/76                |
| 4        | 1,4  | 0,4/71   | 0,3/79                | 0,3/79                |
| 5        | 1,0  | 0,2/80   | 0,3/70                | 0,2/80                |
| 6        | 1,1  | 0,3/73   | 0,2/82                | 0,2/82                |
| 7        | 2,8  | 0,6/79   | 1,2/57                | 0,7/75                |

Примечание: в числителе приведены значения выпавших отложений на стенках стакана (по Ca<sup>2+</sup>), мг.

Таблица 2.

Сводная таблица данных по режимам реагентной обработки воды

| № № п/п | Тип реагента    | № № газоочисток | Период испытаний | Цель испытаний                                       | Точка подачи реагента              | Характер действия реагента | Режим подачи  | Доза реагента мг/дм <sup>3</sup> оборотной воды | Расход реагента (ориентировочно) |                                | Степень разбавления реагента перед дозированием |
|---------|-----------------|-----------------|------------------|--|------------------------------------|----------------------------|---|---|----------------------------------|--------------------------------|---|
|         |                 |                 |                  |  |                                    |                            |   |   | кг/плавку                        | кг/сутки при 20 плавах в сутки |   |
| 1.      | «НАЛКО 43 – 63» | 2               | 26.09 + 26.10.03 | Предотвращение отложений                             | На трубу Вентури                   | Ингибитор отложений        | Постоянно   | 4,5   | 0,45                             | 40                             | Концентрированный                               |
|         |                 | 1               | 13.10 + 23.10.03 |  |                                    |                            |   |   |                                  |                                |   |
| 2.      | «НАЛКО 43 – 92» | 1               | 19.02 + 06.03.04 | Предотвращение отложений                             | На трубу Вентури                   | Ингибитор отложений        | Во время продувки (большая доза) постоянно (малая доза) | 9,0   | 0,9                              | 18                             | Концентрированный                               |
|         |                 | 1               | 05.06 + 30.08.04 |  | На трубу Вентури                   | Ингибитор отложений        | Во время продувки                                       | 24 + 26   | 2,6                              | 52                             | Разбавленный 1:10                               |
| 4.      | Scale Trol 9333 | 2               | 27.10 + 19.11.04 | Предотвращение отложений и улучшение осветления воды | В приемные камеры осветленной воды | Ингибитор отложений        | Постоянно   | 0,3   | -                                | 21,6                           | Разбавленный 1:10                               |
|         |                 |                 |                  |  | На трубу Вентури                   | Ингибитор отложений        |   |   |                                  |                                |   |
|         | AE 1115         | 2               |                  |  | В приемные камеры осветленной воды | Ингибитор отложений        | Постоянно   | 0,5   | -                                | 36                             | Концентрированный                               |
|         |                 |                 |                  |  |                                    | Флокулянт                  |   |   |                                  |                                |   |

Таблица 3.

Сводная таблица результатов испытаний реагентов

| № № п/п | Тип реагента                                       | Продолжительность испытаний реагента (количество плавов) |               | Продолжительность периода без обработки (количество плавов) |               | Снижение расхода конвертерного газа, тыс. м <sup>3</sup> за плавку |               | Уменьшение снижения расхода газа |                           | Количество плавов между чистками створок  |                                   | Увеличение продолжительности периода между чистками створок |            | Причина останова на чистку створок |            | Общее количество останова (на чистку створок и балансировку ротора) |          | Среднее содержание взвешенных веществ в период испытаний |
|---------|--|--|---------------|---|---------------|--|---------------|----------------------------------|---------------------------|---|-----------------------------------|---|------------|------------------------------------|------------|---|----------|--|
|         |  | без обработки  | при обработке | без обработки   | при обработке | без обработки  | при обработке | среднее без обработки            | достигнутое при обработке | в 3 раза                                  | в 2 раза                          | в 2 раза  | в 1,5 раза | в 2 раза                           | в 1,5 раза | в 4,4 раза  | в 2 раза |  |
| 1.      | «НАЛКО 43 – 63» (ингибитор)                        | 375  | 900           | 0,36  | 0,12          | в 3 раза   | 88            | 175                              | в 2 раза                  | Снижение расхода газа. Закончился реагент | 10                                | 17  | 349        | Не опр.                            |            |   |          |  |
| 2.      | «НАЛКО 13 – 92» (ингибитор)                        | 223  | 178           | 0,41  | 0,26          | в 1,6 раза   | 67            | 110                              | в 1,5 раза                | Снижение расхода газа                     | 3                                 | 2   | 4125       | Не опр.                            |            |   |          |  |
| 3.      | МИОР-О № 1<br>МИОР-О № 2 (ингибитор)               | 1408   | 1414          | 0,125   | 0,025         | в 5 раз  | 235           | ~1000                            | в 4,4 раза                | Закончился реагент                        | 19, в т. ч. 6 – на чистку створок | 12  | 4125       | 4125                               |            |   |          |  |
| 4.      | Scale Trol 9333 (ингибитор)<br>AE 1115 (флокулянт) | 500  | -             | -   | 0,1           | -  | -             | ~ 250                            | -                         | Закончился реагент                        | -                                 | 12  | 988        | 988                                |            |   |          |  |





Несмотря на уже полученный положительный результат, по предложению фирмы «Дженерал электрик» были проведены испытания ингибитора образования отложений Scale Trol и флокулянта АЕ. Реагент-ингибитор дозировался постоянно в концентрированном виде в приемные камеры осветленной воды в количестве 0,5 мг/л и во время продувки в разбавленном виде на створки трубы Вентури в количестве 15-17 мг/л. Результаты испытаний приведены в таблицах. Как видно из приведенных данных, максимальная продолжительность периода без очистки составила 250 плавов. Это в 4 раза меньше, чем при испытании реагентов «МИОР-О». При испытаниях реагентов фирмы «Дженерал электрик» также имело место повышение содержания взвешенных веществ в осветленной воде до 990 мг/л.

Таким образом, в результате проведенных испытаний установлено, что реагенты «МИОР-О» в отработанных дозах и режимах дозирования обеспечивают работу газоочистки без существенных отложений в трубах Вентури и гидрозатворах в течение периода времени не менее 1000 плавов.

Вопрос снижения содержания взвешенных веществ в оборотной воде при применении реагента требует доработки. Основные проблемы здесь возникают при сбросе части воды из оборотного цикла в шламонакопитель или через ливневую канализацию в водоем, а также при обезвоживании осадков.

Реагенты «МИОР-О» производства НПП «Нефтехимэкология» в указанных дозах и при описанном выше режиме дозирования могут быть рекомендованы для предотвращения отложений в аппаратах и трубопроводах оборотных систем газоочистки кислородно-конвертерных цехов. При этом необходимо учитывать конкретные условия применения реагентов, чтобы избежать указанных выше осложнений.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены испытания различных реагентов-ингибиторов карбонатных отложений в газоочистках кислородно-конвертерного цеха ОАО «МК «Азовсталь»: «НАЛКО 43 – 63»; «НАЛКО 13 – 92»; МИОР-О № 1,2; Scale Trol 9333, и определена их эффективность в условиях технологических особенностей продувки в ККЦ.

УкрДНТЦ «Енергосталь» накопичено і узагальнено значний досвід, який стосується стабілізаційної обробки води у оборотних циклах газоочисток

2. Достигнута продовжителюсть непрерывной работы конвертеров между чистками створок: 175 плавов при применении «НАЛКО 43–63»; 110 плавов – «НАЛКО 13–92»; ~1000 плавов – МИОР-О № 1,2; ~250 плавов – Scale Trol 9333 и флокулянт АЕ 1115.
3. На основе испытаний в качестве ингибиторов образования карбонатных отложений в аппаратах газоочистки кислородно-конвертерных цехов могут быть рекомендованы реагенты «МИОР-О», разработанные НПП «Нефтехимэкология», которые обеспечивают эффективность, достаточную для длительной работы конвертеров.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Отработка режимов стабилизации воды оборотного цикла водоснабжения газоочисток при различных режимах работы газоотводящих трактов конвертеров № 1,2 ККЦ (кислородно-конвертерный цех): Отчет о НИР / УкрГНТЦ «Энергосталь»: Отв. исполн. А. Ф. Романенко, С. И. Эпштейн – № ГР 0103U005545; Инв. № 0304U002142. – Харьков, 2003. – 90 с.
2. Исследование и выбор методов предотвращения плотных солевых отложений и нормирование компонентов солесодержания в замкнутых системах оборотного водоснабжения газоочисток доменных печей: Отчет о НИР / ВНИПИЧерметэнергоочистка: Руководители: В. Б. Шуб, Н. М. Редько – № ГР 77008284; Инв. № Б736374. – Харьков, 1979. – 123 с.
3. Внедрение стабилизационной обработки воды для снижения интенсивности плотных солевых отложений в системе оборотного водоснабжения кислородного цеха № 2 Новолипецкого металлургического комбината им. Ю. В. Андропова: Отчет о НИР / ВНИПИЧерметэнергоочистка: Руководители: В. И. Муха, Л. Л. Хвостак – № ГР 01.84.0.005246; Инв. № 02.85.0.089082. – Харьков, 1985. – 58 с.
4. Исследование и внедрение методов предотвращения отложений в шламопроводах ДП – 6 и аппаратах газоочисток ККЦ – 2 НЛМК с помощью поверхностно-активных полимеров и фосфатсодержащих ингибиторов: Отчет о НИР / ВНИПИЧерметэнергоочистка: Руководитель: В. Б. Шуб – № ГР 01.85.0.007553, Инв. № 02.87.0.001358. – Харьков, 1986. – 119 с.

UkrSSEC «Energestal» has significant experience in the field of water stabilizing in recycle water systems of gas purifications at various metallurgical productions.

будь-яких металургійних виробництв. Виконано лабораторні дослідження щодо застосування ряду реагентів для запобігання карбонатних відкладень у грязних оборотних циклах конвертерних газоочисток. Проведено випробування різноманітних реагентів-інгібіторів карбонатних відкладень в газоочистках киснево-конвертерного цеху ВАТ «МК «Азовсталь», а саме: «НАЛКО 43-63», «НАЛКО 13-92», «МИОР-О» (№ № 1, 2), Scale Trol 9333. Визначені оптимальні дози та режими дозування реагентів. Встановлено вплив реагентів на зниження витрат відхідних газів, визначена максимальна тривалість періодів між очищеннями створок труб Вентурі. Встановлено, що питання зниження вмісту завислих речовин вимагає доробки при застосуванні деяких реагентів.

Laboratory researches on application of some reagents to prevent carbonaceous depositions in dirty recycle water systems of converter gas purifications were carried out. Tests of various reagents-inhibitors of carbonaceous depositions of gas purifications at oxygen-converter shop of integrated plant «Azovstal» were carried out, namely: «NALKO 43-63», «NALKO 13-92», «MIOR-O» (№ № 1, 2), Scale Trol 9333. Optimum rates and rating modes of reagents were determined. Influence of the reagents being used on waste gases' rate was established, maximal duration of the periods between tubes' shutters cleanings of Venturi tubes was determined. To reduce suspended particles content it is necessary to modify the conditions of application of some reagents.