

УДК 628.33+66.074:669.184

С.И. ЭПШТЕЙН, к.т.н., ведущий научный сотрудник, **В.Д. МАНТУЛА**, заместитель генерального директора, **Л.Н. КУЗНЕЦОВА**, заместитель директора проектного института «Энергосталь»,

А.И. КОНДРАТЕНКО, младший научный сотрудник

УкрГНТЦ «Энергосталь», г. Харьков

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ ОБОРОТНЫХ ЦИКЛОВ ГАЗООЧИСТОК РЕКОНСТРУИРУЕМЫХ КОНВЕРТЕРНЫХ ЦЕХОВ

Предложен метод прогнозирования концентрации тех компонентов химического состава воды оборотных циклов реконструируемых газоочисток ККЦ, наличие которых обуславливает образование карбонатных отложений в аппаратах газоочистки и шламопроводах. При этом используются данные о химическом составе воды до реконструкции. В качестве примера осуществлен прогноз интенсивности образования отложений в обратном цикле газоочисток ККЦ НТМК и предложены методы стабилизационной обработки воды.

газоочистки кислородно-конвертерных цехов, системы водоснабжения, прогнозирование химического состава воды, выщелачивание извести, стабилизационная обработка

В связи с увеличением производства стали на ряде металлургических предприятий планируется или уже осуществляется расширение и реконструкция кислородно-конвертерных цехов (ККЦ). При этом решаются также вопросы водоснабжения, в т.ч. стабилизационной обработки воды в оборотных циклах газоочисток конвертеров. Поэтому работы, посвященные этой проблеме, приобретают особую актуальность.

Как правило, выбор способа стабилизационной обработки производится на основе данных об ожидаемом химсоставе воды. В общем случае для новых систем водоснабжения прогноз состава оборотной воды опирается на знание ряда факторов, причем некоторые из них, весьма существенные – такие, как количество извести, поступающей с пылью в газоочистку, или количество извести, выщелачиваемой из шлама, – априори пред-



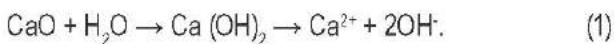
сказать трудно. Однако зачастую реконструкция газоочистного хозяйства связана только с увеличением производительности цеха при сохранении существующего технологического процесса, а системы водоснабжения и очистки воды остаются без изменений. В таких случаях появляется возможность на основе анализов воды, регулярно отбираемых в ходе эксплуатации оборотного цикла, более точно определить количество извести, выносимой в газоочистку, а также выщелачиваемой из шлама, и оценить значение некоторых показателей химсостава воды, который установится в оборотной системе после реконструкции (речь идет об ингредиентах, имеющих важное значение с точки зрения выбора метода стабилизационной обработки).

Данная статья посвящена разработке метода прогнозирования химсостава воды в оборотном цикле газоочисток реконструируемых ККЦ и выбору (на основе прогноза) метода стабилизационной обработки.

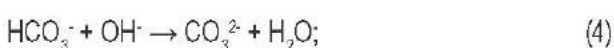
Методику прогнозирования состава воды и выбор метода стабилизационной обработки поясним на примере оборотного цикла газоочисток конвертеров ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (НТМК). Разработчик, изготовитель и наладчик оборудования газоотводящего тракта и газоочисток конвертеров НТМК – УкрГНТЦ «Энергосталь».

Сточные воды газоочисток конвертера содержат взвешенные вещества, соли жесткости, хлориды, сульфаты и отличаются повышенной щелочностью, преимущественно гидратной и карбонатной.

Химический состав воды в значительной мере обусловлен растворением извести, которая содержится в пыли, выносимой с конвертерными газами, и переходит в воду при очистке газа:

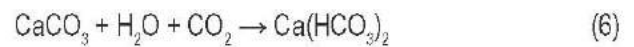


Эта реакция частично протекает в газоочистке, но в основном в отстойных сооружениях и коммуникациях, отводящих воду. Когда вода после отстойных сооружений поступает на газоочистку, то при соприкосновении ее с очищаемым газом, содержащим значительное количество диоксида углерода CO_2 , происходят следующие реакции:



При этом из-за высокого содержания в воде диоксида углерода в результате реакции (4) все ионы OH^- участвуют в образовании ионов CO_3^{2-} , причем каждый ион OH^- порождает один ион CO_3^{2-} . В связи с этим в определенный момент содержание ионов CO_3^{2-} (т.е. $[\text{CO}_3^{2-}]_2$) во много раз превосходит первоначальное содержание ионов (т.е. $[\text{CO}_3^{2-}]_1$). В этот момент произведение активностей $\text{Pr. акт.}_2 = [\text{Ca}^{2+}]_{0,05} \cdot f_2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_2 \cdot f_2$ (где f_2 – коэффициент активности двухвалентного иона) во много раз превышает первоначальное произведение активностей Pr. акт._1 и может достигать до 8000–9000 и более. Следовательно, и карбонатные отложения в этот момент будут происходить значительно интенсивнее.

Ввиду продолжающегося растворения в воде углекислого газа протекает реакция

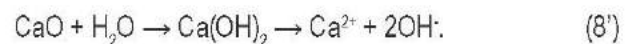


с образованием растворимого бикарбоната кальция. При этом все ионы CO_3^{2-} , оставшиеся в воде, могут перейти в ионы HCO_3^- .

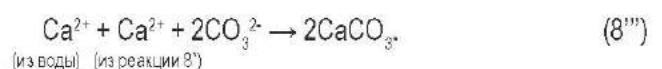
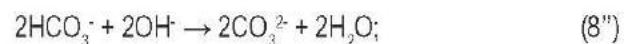
За пределами газоочистки (при понижении парциального давления CO_2), в отстойных сооружениях и коммуникациях, подводящих воду отстойникам, происходит разложение бикарбонат-ионов и образование карбоната кальция



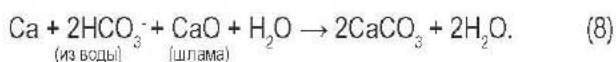
Но реакция (7') идет медленно, поэтому снижение концентрации HCO_3^- за счет распада незначительное. Помимо этих процессов происходит выщелачивание извести из пыли (в конвертерной пыли содержится 5–17 % CaO)



Образовавшиеся гидроксильные ионы немедленно реагируют с ионами HCO_3^- , образуя ионы CO_3^{2-} , которые вступают в реакцию с ионами Ca^{2+} , образуя карбонат кальция



Просуммировав реакции (8'), (8'') и (8'''), получим



Как следует из уравнения (8), каждый грамм-атом (два грамм-эквивалента) кальция, выщелачиваемого из извести, содержащейся в шламе, выпадая в осадок, «увлекает» с собой из воды еще два грамм-эквивалента кальция и два грамм-эквивалента HCO_3^- . Так происходит до тех пор, пока не поглотятся все ионы HCO_3^- . После этого из-за недостатка ионов HCO_3^- в воде начнется накопление ионов Ca^{2+} и OH^- и некоторое уменьшение содержания ионов CO_3^{2-} до тех концентраций, которые соответствуют $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{об}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{об}}$, $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$. Далее вода поступает на газоочистку, и в газоочистке [реакции (2), (3), (4), (5)] весь процесс повторяется.

Чтобы уменьшить интенсивность отложений, достаточно нейтрализовать ионы OH^- и перевести в HCO_3^- ионы CO_3^{2-} . Количество кислоты, которое потребуется для этого, по стехиометрическим соотношениям равно

$$\Delta K = [\text{OH}^-]_{\text{об}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}} \quad (9)$$

где $[\text{OH}^-]_{\text{об}}$ и $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$ выражены в моль/дм³; ΔK – в мг · эквивалент/дм³. (В действительности кислоты следует подать больше, для того чтобы ускорить протекание реакций).

Зачастую содержание ионов OH^- столь велико, что стабилизационная обработка воды одним только подкислением приводит к большим расходам кислоты и значительному повышению солесодержания, а потому неприемлема. В таких случаях иногда прибегают к фосфорсодержащим ингибиторам образования отложений, применение которых также имеет отрицательные последствия в виде повышения содержания взвешенных веществ в осветленной воде.

Однако на некоторых предприятиях (например НТМК) щелочность воды представлена ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} . Такая ситуация может возникнуть, если, с одной стороны, вынос извести из конвертера незначителен, качество извести и условия транспортирования воды и шлама таковы, что не происходит активного выщелачивания извести, а с другой стороны, в оборотный цикл поступает некоторое количество гидрокарбонатных щелочных вод. В этом случае ионов OH^- , образующихся в результате выщелачивания извести, недостаточно для поглощения по реакции (8'') всех ионов HCO_3^- , и вода, подаваемая на газоочистку, не содержит ионов OH^- , в связи с чем не происходит интенсивного образования ионов CO_3^{2-} по реакции (4), и, следовательно, уменьшается количество образующегося карбоната кальция.

В связи с выполнением работ по реконструкции газоотводящих трактов и газоочисток конвертеров НТМК воз-

никла необходимость оценить химсостав воды и выбрать метод стабилизационной обработки воды при условии увеличения количества плавок и интенсивности продувки.

В настоящее время в цехе работает 4 конвертера емкостью 160 т. Очистка конвертерных газов осуществляется в трубах Вентури и скрубберах. Сточные воды газоочисток в количестве около 1400 м³/час подаются на радиальные отстойники, а затем, минуя градирню, – потребителю. После реконструкции расход воды на газоочистку увеличится, вследствие чего объем стоков составит около 2000 м³/час.

Усредненный химсостав воды до реконструкции газоотводящего тракта приведен в табл. 1.

Общие потери воды в оборотном цикле составляют 154 м³/час, в том числе с капельной влагой и продувкой $Q_{\text{пр}} = 114$ м³/час, подпиткой – 154 м³/час.

Как уже упоминалось, за пределами газоочистки процесс описывается реакциями (7'), (7''), (8), (8'), (8''), (8''').

Заметим, что в реакцию (7'') вступают не только те ионы CO_3^{2-} , которые образовались в результате реакции (7'), но и те, которые до этого находились в воде, образуя вместе с ранее присутствовавшими там ионами Ca^{2+} перенасыщенный раствор CaCO_3 .

Введем следующие обозначения (все переменные X_1, X_2, X_3 выражены в мг-экв/дм³):

X_1 – количество кальция, высадившегося из воды в результате реакции (7'');

X_2 – количество кальция, высадившегося из воды в результате реакций (8'), (8''), (8''');

X_3 – количество ионов HCO_3^- , распавшихся в результате реакции (7').

Заметим, что в результате распада 2 мг-экв/дм³ HCO_3^- по реакции (7') в воду поступает 2 мг-экв/дм³ CO_3^{2-} , т. е. количество карбонат-ионов, поступивших в воду, равно X_3 .

Теперь составим уравнения баланса для различных ингредиентов.

Уравнение баланса по бикарбонат-иону:

$$X_2 + X_3 = [\text{HCO}_3^-]_0 - [\text{HCO}_3^-]_n \quad (10)$$

где $[\text{HCO}_3^-]_0$ и $[\text{HCO}_3^-]_n$ – содержание бикарбонат-ионов в воде соответственно до и после отстойников.

Уравнение баланса по карбонат-иону:

$$X_1 = [\text{CO}_3^{2-}]_0 + X_3 - [\text{CO}_3^{2-}]_n \quad (11)$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]_0$ и $[\text{CO}_3^{2-}]_n$ – содержание карбонат-ионов в воде соответственно до и после отстойников.

Необходимо еще одно уравнение, которое можно составить, учитывая изменение pH. Из уравнения первой степени диссоциации уголекислоты [1] следует:



Таблица 1 – Усредненные данные по результатам анализа воды грязного оборотного цикла газоочистки конвертерного цеха

Параметры	Единица измерен.	Среднее за 2004 г.	Среднее за 2005 г.	Среднее за 2006 г.	Среднее за 2005 г. (до отстойн.)
Взвеш. вещ-ва	мг/дм ³	260	914,6	103,25	11 183,1
Щелочность, ф/ф	мг-экв/ дм ³	0,8	0,9	0,84	1,2
Щелочность, общ.	мг-экв/ дм ³	7,1	10,9	5,03	11,6
Сухой остаток	мг/дм ³	1637,5	2091,4	1308,5	2272,2
pH		8,9	8,9	9,16	8,9
Жесткость	ммоль/дм ³	7,4	5	4,7	7,5
Хлориды	мг/дм ³	174,3	259,9	126	–
Сульфаты	мг/дм ³	539,5	585,1	366,8	–
Кальций	мг/дм ³	108,8	51,6	66,9	–
Магний	мг/ дм ³	20,5	29,7	19,5	–
Фтор	мг/ дм ³	18	29,6	20,9	–
Марганец	мг/дм ³	0,3	2,1	0,2	–
Железо	мг/дм ³	2,2	12	0,37	–
Цинк	мг/ дм ³	3,2	3,5	0,5	–
Фосфор, общ.	мг/ дм ³	1	1,2	0,81	–
Ванадий	мг/ дм ³	3,1	4,1	3,44	–
Температура	°С	32,9	33,4	30,55	33,5

$$[\text{CO}_{2o}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]_o \cdot f_1 \cdot 10^{-\text{pH}_o}}{K_1}, \quad (12)$$

где $[\text{CO}_{2o}]$ – содержание свободной углекислоты в воде до отстойников, K_1 – константа 1-й ступени диссоциации угольной кислоты, f_1 – коэффициент активности одновалентных ионов.

Аналогично

$$[\text{CO}_{2n}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]_n \cdot f_1 \cdot 10^{-\text{pH}_n}}{K_1}, \quad (13)$$

где $[\text{CO}_{2n}]$ – содержание свободной углекислоты в воде после отстойников.

В уравнениях (12), (13) концентрации выражаются в моль/дм³.

Количество CO_2 , образовавшееся в результате распада бикарбонатов по реакции (1), выраженное в моль/дм³, в два раза меньше, чем количество распавшихся бикарбонатов, выраженное в мг-экв/дм³, так как при распаде двух ионов HCO_3^- образуется одна молекула CO_2 . Следовательно, если допустить, что при малых концентрациях CO_2 выделением его из воды можно пренебречь, получим

$$X_3 = 2 \cdot 1000 \cdot \Delta[\text{CO}_2] = 2 \cdot 10^3 \cdot f_1 / K_1 ([\text{HCO}_3^-]_n \cdot 10^{-\text{pH}_n} - [\text{HCO}_3^-]_o \cdot 10^{-\text{pH}_o}). \quad (14)$$

Таким образом, для определения трех неизвестных X_1 , X_2 , X_3 получено три уравнения: (10), (11) и (14).

Для расчета воспользуемся данными, приведенными в табл. 2. Там же приведены и результаты вычислений.

В настоящее время на трех конвертерах емкостью 160 т осуществляется 67 плавов в сутки с применением извести. Ориентировочное количество выделяющейся пыли составляет 2 % от садки, т.е. $160 \cdot 67 \cdot 0,02 = 214$ т/сут. Количество извести в пыли, поступающей на газоочистку, согласно отчету составляет 5,3 %, или 11,12 т/сут. Таким образом, в отстойниках и водоподводящих лотках выщелачивается $440 \cdot 100/11120 \approx 4$, т.е. не более 4 % извести, поступившей с пылью в газоочистку.

Согласно исходным требованиям на проектирование, количество плавов на трех конвертерах увеличится до 72, а расход газа во время продувки возрастет в 1,2 раза. Это приведет к увеличению выноса извести, которое в первом приближении составит

$$G_1 = 11,2 \cdot 72/67 \cdot 340/280 = 14,61 \text{ т/сут.}$$

Таблица 2 – Расчет количества CaCO₃, высадившегося в отстойники, и выщелачивания извести

Дата	Показатели воды до отстойников						Температура	Показатели воды после отстойников						X ₁	X ₂	X ₃
	pH	Щ ф/ф	Щ общ.	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₂		pH	Щ ф/ф	Щ общ.	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₂			
11.03.2005 г.	8,7	0,4	9,9	9,1	0,8	0,064	33	8,45	0,3	9,5	8,9	0,6	0,112	0,248	0,152	0,048
Средн. за 2005 г.	8,9	1,2	11,6	9,2	2,4	0,041	33,4	8,9	0,9	10,9	9,1	1,8	0,041	0,06	0,10	0
24.04.2006 г.	9,76	1,4	5,9	3,1	2,8	0,002	34,5	9,29	0,9	4,6	2,8	1,8	0,005	1,003	0,303	0,003
Средн. за 2006 г.	9,22	1,04	5,87	3,79	2,08	0,008	–	9,16	0,84	5,03	3,35	1,68	0,008	0	0,44	0

Примечание: Щ ф/ф, Щ_{общ.}, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, даны в мг-экв/дм³.

Выщелачивание извести

$$\Delta I_2 = 14,61 \cdot 0,04 = 0,584 \text{ т/сут} = 24,3 \text{ кг/час} = 868 \text{ г-экв/час,}$$

$$\text{или } 868/2000 = 0,43 \text{ г-экв/м}^3.$$

Таким образом, ΔI₂ = 868 г-экв/час, а выщелачивание извести на 1 м³ воды такое же, какое было до реконструкции.

Минимальное общее содержание ионов HCO₃⁻ в воде равно

$$3,1 \cdot 1400 = 4214 \text{ г-экв/час.}$$

Если даже считать, что после реконструкции общее содержание ионов HCO₃⁻ в воде не увеличится, то и тогда концентрация их не будет меньше, чем

$$4214/2000 = 2,107 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Из этого следует, что ионов HCO₃⁻ с избытком хватит на нейтрализацию ионов OH⁻, которые образуются в результате выщелачивания, т.е. наличия гидратной щелочности (ионов OH⁻) не ожидается.

С другой стороны, нет оснований ожидать, что концентрация ионов HCO₃⁻ после реконструкции (при расходе воды 2000 м³/час) будет больше, чем до реконструкции (при расходе воды 1400 м³/час). Поскольку ионы CO₃²⁻ появляются в результате распада бикарбонатов, то и их концентрация не должна быть выше, чем до реконструкции.

Можно показать, что содержание кальция в воде после реконструкции также не должно возрасти. Следовательно, и производство активности ионов Ca²⁺ и CO₃²⁻, а с ним и тенденция к образованию карбонатных отложений не увеличится.

На основе анализа данных химсостава воды оборотного цикла до реконструкции и соответствующих расчетов установлено, что для воды, содержащей 5,87 мг-экв/дм³ щелочности (в т.ч. 1,04 по фенол-фталейну),

5,2 мг-экв/дм³ солей жесткости (в т.ч. 3,9 мг-экв/дм³ Ca²⁺) и имеющей pH = 9,2, при температуре 31 °С производство активностей равно 6,35 · 10⁻⁷ при производстве растворимости CaCO₃ равном 3,9 · 10⁻⁹. При понижении pH до 8,4 щелочность понизится до 4,93 мг-экв/дм³, производство активностей составит 6,3 · 10⁻⁸, т.е. уменьшится в 10 раз. Следовательно, тенденция к образованию отложений снизится в 10 раз [3]. Необходимая доза кислоты при этом – 0,94 мг-экв/дм³.

Поскольку после реконструкции газоочисток и газоотводящего тракта склонность воды к образованию отложений не увеличится, можно утверждать, что и после реконструкции обработка воды кислотой при дозе 0,94 мг-экв/дм³ понизит тенденцию к образованию отложений в 10 раз.

Таким образом, на основании данных о работе существующего оборотного цикла газоочисток конвертеров определены ожидаемые значения некоторых ингредиентов химсостава оборотной воды после реконструкции газоочисток, установлена возможность стабилизационной обработки воды путем подкисления и определена необходимая доза кислоты.

На основе осуществленного прогноза состава воды были разработаны технические решения по стабилизационной обработке воды оборотного цикла водоснабжения газоочисток конвертеров НТМК с учетом реконструкции газоочисток и газоотводящего тракта. Технические решения, использованные в процессе реконструкции, предусматривают комбинированную обработку воды:

- строительство централизованной установки для подкисления всей оборотной воды дозой 1 мг-экв/дм³ для снижения тенденции к образованию карбонатных отложений;
- строительство локальных установок (т.е. при каждой газоочистке) для обработки воды реагентами на основе фосфоновых кислот. При этом предварительное подкисление воды позволит снизить дозу фосфоросодержащих реагентов и устранить отрицательные последствия их применения.



Строительство локальной установки осуществлено в ходе реконструкции газоотводящего тракта конвертера ККЦ НТМК.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены водно-химические процессы, происходящие в оборотных системах водоснабжения газоочисток конвертеров, в которых щелочность воды представлена бикарбонат- и карбонат-ионами. Получена система уравнений для определения количества кальция, выпавшего в осадок, и количества выщелачивания извести. При этом в уравнения входят параметры, определяемые на основании данных эксплуатации существующих оборотных циклов.

На основе расчетных данных, полученных в результате решения уравнений, может быть сделан прогноз относительно содержания некоторых ингредиентов химсостава воды, который установится в оборотном цикле после реконструкции газоотводящего тракта, и определена доза кислоты, которая потребуется для стабилизационной обработки с целью понижения в 10 раз образования отложений.

Запропоновано метод прогнозування концентрації тих компонентів хімічного складу води оборотних циклів газоочисток ККЦ, які підлягають реконструкції і наявність яких зумовлює утворення карбонатних відкладень у апаратах газоочистки та шламопроводах. При цьому використовуються дані щодо хімічного складу води до проведення реконструкції. Як приклад здійснено прогноз інтенсивності утворення відкладень в оборотному циклі газоочисток ККЦ НТМК та запропоновано методи стабілізаційної обробки води.

Предложенная методика прогноза состава воды была использована при разработке технических решений по стабилизационной обработке воды оборотного цикла водоснабжения газоочисток конвертеров ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» с учетом реконструкции газоочисток и газоотводящего тракта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Клячко, В.А. Очистка природных вод [Текст] / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. – М. : Стройиздат, 1971. – 580 с.
2. Обследование и определение параметров работы оборудования систем газоотводящих трактов конвертеров и систем оборотного водоснабжения НТМК и разработка рекомендаций по повышению эффективности их работы. – УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков, 2005. – арх. № 100059.
3. Кучеренко, Д.И. Обратное водоснабжение [Текст] / Д.И. Кучеренко, В.А. Гладков – М. : Стройиздат, 1980. – 168 с.

Поступила в редакцию 12.10.07 г.

The method of forecasting a concentration of those components of chemical water composition in closed-circuit water supply systems of the reconstructed gas purifications, presence of which causes formation of carbonate deposit in gas purification apparatus and sludge pipes is suggested. Data about chemical water composition are taken before reconstruction. As the example the forecast of intensity of deposit formation in closed-circuit water supply system of gas purifications at oxygen converter shop of NTMK is carried out and methods of stabilizing water treatment are proposed.