



УДК 620.193

**В.Н. БАБАЕВ**, докт. наук гос. управления, профессор, ректор, **С.В. НЕСТЕРЕНКО**, канд. техн. наук, доцент,

**В.А. ТКАЧЕВ**, канд. техн. наук, доцент, декан, **Е.П. СМИЛКА**, аспирант

Харьковская национальная академия городского хозяйства (ХНАГХ), г. Харьков

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Представлены результаты исследований влияния ингибиторов коррозии и нитрификации на основе роданидов, силикатов и фосфатов, а также добавок коагулянтов на коррозионную активность оборотной воды цикла охлаждения коксового газа при использовании очищенных сточных фенольных вод. Применение указанных ингибиторов значительно тормозит коррозионные процессы, что дает возможность существенно сократить использование чистой природной воды за счет утилизации фенольных вод коксохимического производства.

**Ключевые слова:** фенольные сточные воды, ингибиторы коррозии, ингибиторы нитрификации, коагулянты, флокулянты, оборотное водоснабжение.

В коксохимической отрасли сточные воды после биохимической очистки традиционно передаются на мокрое тушение кокса. При этом наблюдается ощутимое загрязнение атмосферы выбросами вредных веществ и продуктами их термического разложения. Реализация способа сухого тушения кокса позволяет предотвращать загрязнение воздуха, однако при этом возникает проблема ликвидации избытка очищенных на биохимических установках (БХУ) сточных вод. Альтернативным, наиболее рациональным путем решения данной задачи является их использование для подпитки охладительных водооборотных циклов предприятий.

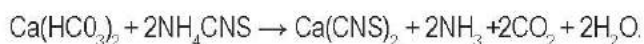
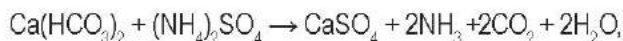
Подача какой-либо воды для подпитки охладительных оборотных систем водоснабжения требует предварительного определения ее свойств [1, 2]. Требования к качественному составу оборотных вод для охладительных оборотных систем представлены в табл. 1.

Еще в 70-х годах прошлого века специалистами УХИН был предложен способ предотвращения карбонатных отложений в теплообменных системах путем подачи в водооборотный цикл (ВОЦ) первичных газовых холодильников (ПГХ) биологически очищенных фенольных сточных вод [4, 5]. Экспериментальные данные и опыт эксплуатации показали, что при использовании в каче-

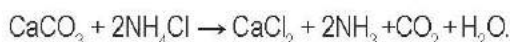
**Таблица 1 – Качественный состав оборотных вод для охлаждающих водооборотных систем металлургических и коксохимических предприятий [3]**

Показатели качества	По данным ВНИИ ВОДГЕО	По данным ГИАП	По данным металлургических и машиностроительных заводов
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	20–30	20–30	9–28
Масла и смолообразные продукты, мг/дм <sup>3</sup>	10,0–20,0	0,3	3,0–66,0
pH	7,2–8,5	6,5–8,5	6,9–8,0
Жесткость общая, ммоль/дм <sup>3</sup>	≤7,0	1,5–2,5	2,0–5,0
Жесткость карбонатная, ммоль/дм <sup>3</sup>	≤3,5	–	–
Щелочность, ммоль/дм <sup>3</sup>	≤ 4,0	–	–
Общее солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	1300–2000	до 1200	–
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	150–300	до 350	34–52
Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	350–500	до 500	61–90
Окисляемость перманганатная, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	10–15	до 15	–
БПК <sub>п</sub> , мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	до 15,0–20,0	15–20	–
Железо Fe <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	–	0,5	4,0–12,3

стве подпитки ВОЦ очищенных фенольных сточных вод образование карбонатных отложений на поверхности теплообмена отсутствует [4, 6]. Этот факт объясняется наличием в фенольных водах солей аммония, которые переводят карбонатную жесткость в некарбонатную путем обменных реакций с гидрокарбонатом кальция:



Кроме того, при определенном уровне насыщения воды ВОЦ солями аммония в теплообменной аппаратуре происходит растворение накипи, образующейся при длительной работе систем на технической воде, в результате следующей реакции:



Большинство действующих на коксохимических предприятиях БХУ обеспечивают степень очистки фенольных сточных вод в соответствии с отраслевыми нормативами: фенол – <2 мг/дм<sup>3</sup>; роданиды – <10 мг/дм<sup>3</sup>; смолы и масла – <20 мг/дм<sup>3</sup>; ХПК – <500 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Поэтому практически на всех коксохимических предприятиях в той или иной степени используются ПГХ для пополнения оборотных систем охлаждения.

Целью данных исследований является разработка методов ингибиторной защиты теплообменного оборудования ПГХ коксохимического производства при использовании в оборотном водоснабжении очищенных фенольных сточных вод совместно с коагуляционной обработкой.

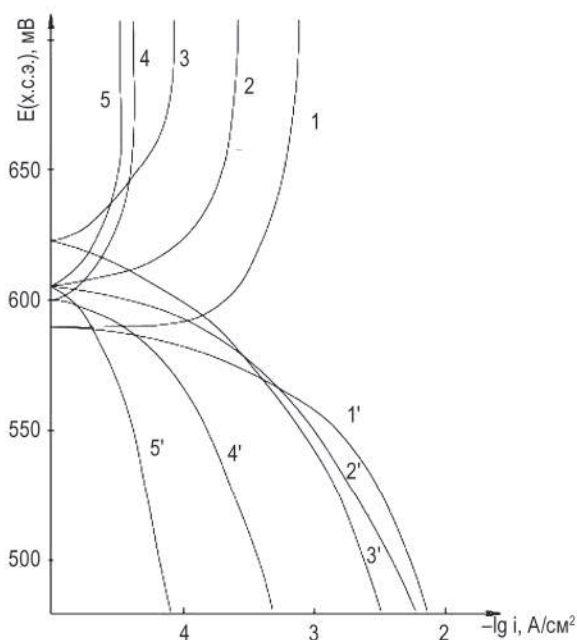
Как показали испытания различных ингибиторов коррозии [7], эти соединения начинают проявлять выраженный защитный эффект, когда их концентрация в оборотной воде достигает 100–200 мг/дм<sup>3</sup>. Результаты электрохимических исследований влияния ингибиторов на коррозионный процесс приведены в табл. 2 и на рис. 1.

**Таблица 2 – Влияние ингибиторов коррозии на коррозионную активность оборотной воды**

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/дм <sup>3</sup>	Защитное действие, %	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·час
Бензоат натрия	100	30	1,53
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	55	0,85
	200	60	0,72
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	100	45	0,95
	500	58	0,78
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	83	0,21
	200	89	0,11

Анодные и катодные поляризационные кривые (рис. 1) наглядно показывают, что ввод ингибиторов коррозии – жидкого стекла и фосфата натрия приводит к торможению электрохимических процессов коррозии. На основе электрохимических исследований было установлено, что наиболее эффективной, доступной и технологически приемлемой композицией для снижения коррозионной активности оборотной воды является композиция жидкое стекло – полифосфат натрия при соотношении компонентов 10:1.

Анализ химического состава оборотной воды при использовании фенольных сточных вод показал, что содержание активаторов коррозии в оборотной воде составляет: хлоридов – 1200–1800 мг/дм<sup>3</sup>; роданидов –



**Рисунок 1 – Поляризационные кривые углеродистой стали Вст 3 в оборотной воде АОЗТ «Харьковский коксовый завод» при отсутствии и добавлении ингибиторов коррозии:**

1, 1' – без добавления ингибиторов коррозии; 2, 2' – с добавкой силиката натрия 50 мг/дм<sup>3</sup>; 3, 3' – с добавкой силиката натрия 100 мг/дм<sup>3</sup>; 4, 4' – с добавкой силиката натрия и полифосфата натрия в соотношении 10:1 при концентрации 50 мг/дм<sup>3</sup>; 5, 5' – то же при концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>

500–800 мг/дм<sup>3</sup>; содержание общего аммиака – 700–1200 мг/дм<sup>3</sup>; pH оборотной воды – 6,5–6,9 ед.; температура воды – 50–52 °С; коэффициент упаривания – 2,2–2,4.

Гравиметрические испытания образцов из углеродистой стали в указанной воде показали, что коррозионная активность воды по отношению к углеродистой стали – 2,2–2,4 мм/год, при неравномерном характере разрушений, достигающих в язвах 1,5–2,0 мм (время испытаний образцов – один месяц). Количество взвешенных частиц составляет 500–600 мг/дм<sup>3</sup> – это указывает на то, что в

оборотной воде протекают процессы коррозии, а также происходит унос шламов с БХУ и коксового цеха. Содержание общего железа – 12–32 мг/дм<sup>3</sup>. Установлено полное отсутствие накипных отложений на теплообменных поверхностях.

Для определения оптимальной концентрации полифосфатов и ортофосфатов в оборотной воде КХЗ была разработана соответствующая методика и изготовлена лабораторная установка, моделирующая работу оборотной системы. Подача ингибиторов полифосфата натрия и жидкого стекла осуществлялась с помощью дозаторов [8].

В композицию для предотвращения коррозии металлов в оборотных системах коксохимического производства включали ингибиторы коррозии и нитрификации. В качестве ингибитора общей коррозии использовали фосфатно-силикатную смесь, которую получали смешением полифосфатов натрия (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> с высокомолекулярным силикатом натрия (жидкое стекло) в соотношении 1:(5–10). В качестве ингибитора нитрификации используют производные роданистоводородной кислоты. При совместном действии приведенных ингибиторов достигается высокая селективность по отношению к нитрофицирующим бактериям вида Nitrosospira, Nitrosococcus, Nitrosolobus, Nitrosomonas, а также защитное действие на процессы коррозии, что позволяет поддерживать скорость коррозии углеродистой стали в оборотной системе на уровне менее 0,2 мм/год (при отсутствии карбонатных отложений на теплообменной поверхности).

Оценку влияния добавок коагулянтов и флокулянтов проводили по общепринятому методу пробного коагулирования [9, 10]. Результаты исследований осветления оборотной воды коксохимического завода приведены в табл. 3.

Известно, что флокулянты могут использоваться как самостоятельно, так и совместно с коагулянтами. В последнее время в качестве органических коагулянтов используется группа катионных флокулянтов, которые мо-

**Таблица 3 – Влияние коагулянтов и флокулянтов на осветление оборотной воды**

Наименование реагента	Доза, мг/дм <sup>3</sup>	Время осаждения взвеси, мин	Результат (эффективность очистки воды от взвешенных веществ)
Исходная вода	–	–	Темная, угольного цвета
Pro-AQUA-18 (гидроксихлорид алюминия)	50	7	Коричневый осадок собирается в виде хлопьев (флокул) в единое крупное образование и выпадает на дно.
Pro-AQUA-18 +Extraflock (катионный)	50,0+0,5	10	Наблюдается осветление воды с эффективностью 70 % (Э=70 %)
	50+1	7	
	50+2	6	
	50+4	4	
Pro-AQUA-18+ Extraflock (анионный)	50+3	8	То же, но хлопья плавают на поверхности жидкости и адсорбируются на стенках цилиндра (Э=39 %)
Extraflock (катионный)	4	8	Хлопья собираются в единое крупное образование и оседают на дно. Наблюдается осветление воды (Э=73 %)



Таблица 3 – Продолжение

Наименование реагента	Доза, мг/дм <sup>3</sup>	Время осаждения взвеси, мин	Результат (эффективность очистки воды от взвешенных веществ)
Extraflock (анионный)	4	–	Осветление не наблюдается (Э=11 %).
BESFLOC 6641 (катионный)	8	1	Хлопья собираются в единое крупное образование и оседают на дно. Скорость образования хлопьев высокая. Наблюдается осветление воды (Э=75 %)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +BESFLOC	4	1	То же (Э=75 %)
	130+8	1	То же (Э=75 %)
	260+4	1	То же (Э=75 %)
BESFLOC (анионный)	16	1	Образующиеся хлопья оседают на дно. Осветление незначительное (Э=32 %)
BESFLOC (ионогенный)			

гут применяться отдельно, без добавления сульфата алюминия [10].

Высокомолекулярные флокулянты приводят к укрупнению хлопьев и увеличению скорости выделения скоагулированных загрязнений. Наибольший эффект достигается при использовании данных флокулянтов в качестве самостоятельных реагентов для очистки сточных вод отстаиванием (как было выявлено в проведенных опытах, они обеспечивают образование самых больших по размеру хлопьев). Кардинальным способом совершенствования технологии флокуляционной очистки сточных вод является самостоятельное использование органических флокулянтов вместо минеральных коагулянтов, что позволяет:

- полностью исключить вторичное загрязнение очищенной воды продуктами гидролиза солей алюминия и железа;
- снизить коррозионную активность воды;
- вернуть очищенную воду на повторное использование;
- уменьшить расход реагента в десятки раз;
- повысить эффективность и стабильность очистки воды;
- увеличить производительность и надежность работы очистных сооружений.

Проведенные исследования по применению флокулянтов разного типа оборотной воды коксохимического завода показали, что наиболее эффективными являются флокулянты катионного типа. Это обусловлено тем, что катионные органические флокулянты при растворении в воде диссоциируют на положительно заряженный макроион и низкомолекулярные ионы, т.е. приобретают положительный заряд.

Исследование влияния флокулянтов на коррозионную активность проводили с помощью потенциостатических опытов. Их результаты приведены на рис. 2. Установлено, что введение коагулянтов Pro-AQUA-18 вызывает повышение коррозионной активности оборотной воды, поэтому для ее осветления целесообраз-

нее применять флокулянт BESFLOC или Extraflock в количестве 2–6 мл.

В целом результаты исследований свидетельствуют о высокой эффективности коагулянта Pro-AQUA-18 и флокулянтов Extraflock, BESFLOC (при использовании отдельно и совместно с сернокислым алюминием).

Таким образом, опытным путем было показано, что применение органических флокулянтов не приводит к вторичному загрязнению воды и не увеличивает ее коррозионную активность.

Оценку коррозионной активности оборотной воды при дозировании ингибиторов коррозии осуществляли гравиметрическим методом. Результаты коррозионных испытаний образцов-свидетелей в оборотной воде при подаче ингибиторов коррозии и органических флокулянтов приведены в табл. 4.

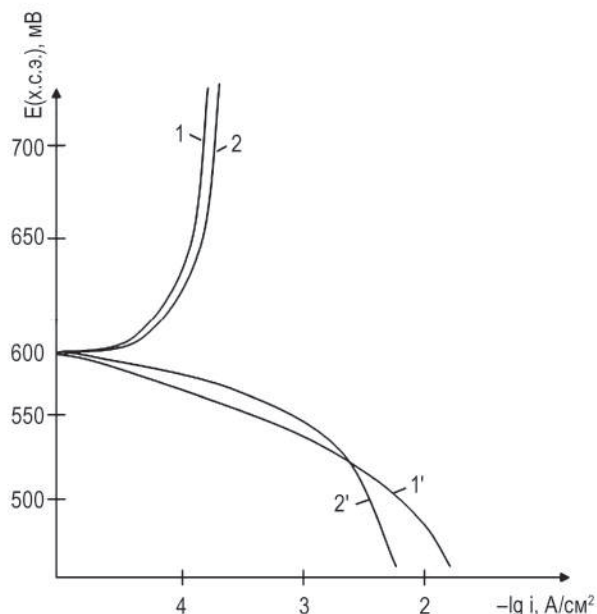


Рисунок 2 – Поляризационные кривые углеродистой стали Вст 3 в оборотной воде при добавлении флокулянтов:

- 1, 1' – исходная оборотная вода;
- 2, 2' – с добавлением флокулянта 4 мг/дм<sup>3</sup>



Таблица 4 – Исследования оборотной воды при испытании ингибиторов коррозии

Параметр	2011 г.								2012 г.	
	08.08.	07.09.	14.09.	15.09.	20.09.	06.10.	18.11.	5.12.	27.01.	15.03.
pH	7,3	7,1	7,2	7,5	7,0	7,7	7,7	7,5	7,9	7,9 *
Роданиды, мг/дм <sup>3</sup>	6,8	–	–	–	–	–	–	5,5	4,8	–
Взвешен. в-ва, мг/дм <sup>3</sup>	65	90	78	95	93	54	793	485	265	420
Силикаты, мг/дм <sup>3</sup>	511	527	437	514	580	627	605	427	407	393
Фосфаты, мг/дм <sup>3</sup>	3,1	9,7	11	12	9,7	7,9	1,8	2,1	2,1	3,4
Железо, мг/дм <sup>3</sup>	4,5	6,3	6,7	6,3	4,6	2,3	47	12	14	20
Скорость коррозии, мм/год	0,35	0,28	0,24	0,15	0,21	0,12	0,2	0,3	0,25	0,15

\* Корректировку pH оборотной системы производили добавлением Ca(OH)<sub>2</sub>

## ВЫВОДЫ

Установлено, что применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов), а также ингибитора нитрификации на основе HCNS совместно с органическими флокулянтами позволяет снизить скорость общей и микробиологической коррозии углеродистой стали до допустимых значений (в пределах 0,2–0,3 мм/год) при равномерном характере процесса коррозии, а также уменьшить количество взвешенных частиц в оборотной воде до 50–100 мг/дм<sup>3</sup>.

Это дает возможность использовать для подпитки систем оборотного водоснабжения промышленные сточные воды коксохимического производства (и/или очищенные сточные воды после БХУ, которые содержат аммонийный азот, продукты его нитрификации и окисленные формы азота – нитриты и нитраты). Применение данных вод в оборотном водоснабжении позволит заводу практически полностью перейти на замкнутое техническое водопотребление с использованием пирогенетической влаги угля, что приведет к уменьшению потребления свежей технической воды.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кучеренко, Д.И. Обратное водоснабжение (системы водяного охлаждения) / Д.И. Кучеренко, В.А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 169 с.
2. Шабалин, А.Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий / А.Ф. Шабалин. – М. : Стройиздат, 1972. – 296 с.
3. Винарский, Н.С. Использование сточных вод коксохимического производства в системах оборотного водоснабжения / Н.С. Винарский, Г.И. Папков // Экспресс-информация. – М. : ЧЕРМЕТИНФОРМИЗДАТ, 1978. – Сер. 10, вып. 1. – С. 7–10.
4. Привалов, В.Е. Использование обесфеноленной сточной воды в оборотных циклах охлаждающих систем / В.Е. Привалов, Н.С. Винарский, Г.И. Папков, Б.П. Сухомлинов // Кокс и химия. – 1973. – № 12. – С. 31–34.
5. Папков, Г.И. Создание бессточного коксохимического производства в условиях сухого тушения кокса : дис. ... докт. техн. наук / Папков Г.И. – Х., 1988. – 230 с.
6. Пат. № 2019519 Российская Федерация, МПК C02F1/50. Способ подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Нестеренко С.В., Стасенко С.П., Бондаренко В.М., Тройнин С.В., Бондаренко А.В.; заявители и патентообладатели Нестеренко С.В., Стасенко С.П., Бондаренко В.М., Тройнин С.В., Бондаренко А.В. – 5067714/26; заявл. 29.06.92; опубл. 15.09.94, Бюл. № 29. – 4 с. : ил.
7. Нестеренко, С.В. Энергосберегающая технология обработки воды для предотвращения коррозии и процессов накипеобразования / С.В. Нестеренко, В.А. Ткачев, Е.П. Смилка // Экологическая безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов : сб. науч. тр. XIX Междунар. науч.-техн. конф., г. Бердянск, 6–10 июня 2011 г. / под ред. Н.Ф. Костенко. – Х. : УкрВОДГЕО, 2011. – С. 222–231.
8. Руководство по химическому и технологическому анализу воды / ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР. – М. : Стройиздат, 1973. – 286 с.
9. Гетьманцев, С.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетьманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина. – М. : Изд-во АСВ, 2008. – 272 с.

Поступила в редакцию 11.02.2013

Надано результати досліджень впливу інгібіторів корозії та нітрифікації на основі роданідів, силікатів і фосфатів, а також добавок коагулянтів на корозійну активність оборотної води циклу охолодження коксового газу при використанні очищених стічних фенольних вод. Застосування вказаних інгібіторів значно затримує корозійні процеси, що надає можливість суттєво скоротити використання чистої природної води за рахунок утилізації фенольних вод коксохімічного виробництва.

Investigation results for influence of inhibitors of corrosion and nitrification base on thiocyanates, silicates and phosphates as well as coagulant additions on corrosive activity of reverse water of coke oven gas cooling cycle during usage of clean phenolic sewage water are shown. Usage of the mentioned inhibitors brakes appreciably corrosive processes that give possibility to reduce essentially usage of natural water due to utilization of phenolic water of by-product-coking industry.