

УДК 669.184:621.928.97:628.164

**С.И. ЭПШТЕЙН**, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, **А.Ю. КАПУСТЯК**, научный сотрудник,  
**Ю.А. ШЛЯХОВА**, младший научный сотрудник, **М.А. БЛАЖКО**, инженер

Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «Энергосталь» (ГП «УкрНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ РЕАГЕНТОВ-ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ, ПОДАВАЕМОЙ НА ТРУБЫ ВЕНТУРИ КОНВЕРТЕРНЫХ ГАЗООЧИСТОК

Изучены условия образования отложений и состав оборотной воды, подаваемой на газоочистку, а также сточных вод после газоочистки. Рассмотрена динамика изменения состава сточных вод в течение периода продувки конвертера кислородом. Определены физико-химические условия образования отложений. Разработаны критерии для выявления тенденции к образованию отложений и для оценки ингибирующей способности реагентов-ингибиторов. Предложены мероприятия по уменьшению интенсивности карбонатных отложений и улучшению осветления воды в условиях применения реагентов-ингибиторов.

**Ключевые слова:** карбонатные отложения, аппараты газоочистки, оборотный цикл, интенсивность отложений, реагенты-ингибиторы, флокулянты, коагулянты.

Одним из осложнений, возникающих при эксплуатации мокрых газоочисток конвертеров, является образование карбонатных отложений в трубах Вентури. Схема образования отложений на створках трубы Вентури с регулируемым сечением горловины представлена на рис. 1.

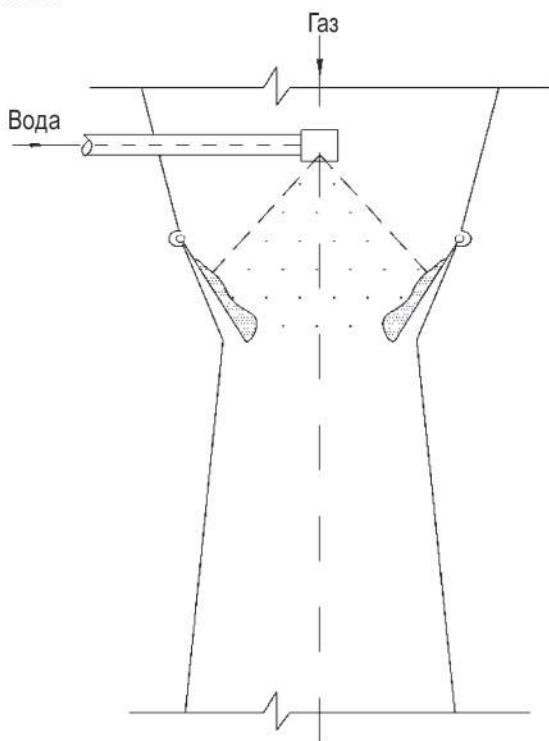
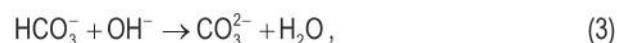


Рисунок 1 – Труба Вентури с отложениями на створках

Образовавшиеся отложения частично перекрывают горловину трубы Вентури, что приводит к уменьшению расхода газа и создает взрывоопасную ситуацию. Чтобы избежать этого, приходится приостанавливать технологический процесс (в результате чего объемы производства сокращаются) и производить чистку трубы Вентури. На одном из меткомбинатов Украины в 2003 г. были периоды, когда такие чистки необходимо было осуществлять через каждые 90–100 плавок, т.е. один-два раза в неделю конвертер простаивал по нескольку часов.

Как правило, вода в оборотных циклах газоочисток кислородно-конвертерных цехов (ККЦ) имеет щелочную реакцию, которая обусловлена чаще всего наличием ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . При разбрзгивании в трубе Вентури вода, содержащая компоненты гидратной щелочности, интенсивно поглощает из конвертерного газа диоксид углерода  $\text{CO}_2$ . При этом происходят следующие реакции:





Из реакций (1), (3) следует, что капля воды, оторвавшись от форсунки, за счет ионов  $\text{OH}^-$  поглощает из конвертерного газа диоксид углерода, вследствие чего концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в капле увеличивается, достигая максимума в момент полного исчезновения ионов  $\text{OH}^-$ , т.е. полного перехода гидратной щелочности в карбонатную. Затем, ввиду продолжающегося растворения в воде диоксида углерода (реакция 4), концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  начинает уменьшаться. В этот момент максимальное значение принимает и показатель DFI, который определяет склонность к образованию отложений [1]:

$$\text{DFI} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Ca}_3^{2-}] \cdot f_2^2}{\text{ПрCaCO}_3}, \quad (5)$$

где  $[\text{Ca}^{2+}]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$  – концентрации свободных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

$f_2$  – коэффициент активности двухвалентных ионов;  $\text{ПрCaCO}_3$  – произведение растворимости  $\text{CaCO}_3$ ,

Величину DFI иногда называют «кристаллизационным напором». Если произведение активностей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  равно или меньше  $\text{ПрCaCO}_3$ , образование твердой фазы  $\text{CaCO}_3$  еще не происходит. Если же произведение активностей этих ионов больше  $\text{ПрCaCO}_3$ , то образование твердой фазы карбоната кальция теоретически возможно. Однако в насыщенном растворе, содержащем ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в таких концентрациях, что

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot f_2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_2 = \text{ПрCaCO}_3, \quad (6)$$

находятся еще и недиссоциированные молекулы  $\text{CaCO}_3$ . Общее содержание в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}}$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}}$ ), которое определяется аналитически, обусловлено концентрацией как свободных (активных) ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , так и тех, которые входят в недиссоциированные молекулы и поэтому не участвуют в создании «кристаллизационного напора». Концентрация недиссоциированных молекул (комплексов) равна

$$[\text{CaCO}_3]_K = \beta_{11} [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_2^2, \quad (7)$$

где  $\beta_{11}$  – константа устойчивости комплекса (недиссоциированных молекул)  $\text{CaCO}_3$ .

Таким образом, общая концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , т.е.  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}}$ , равна

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3]_K = [\text{Ca}^{2+}] + \beta_{11} [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_2^2. \quad (8)$$

Аналогично для ионов  $[\text{CO}_3^{2-}]$ :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{11} [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_2^2. \quad (9)$$

Уравнения (8), (9) относятся к случаю, когда других ионов, кроме кальция и карбонат-иона, в растворе нет. Однако в воде оборотного цикла газоочисток ККЦ в значительных количествах присутствуют натрий, магний, сульфат- и хлорид-ионы. Сульфат-ионы также могут образовывать недиссоциированные молекулы с кальцием, связывая часть его ионов и тем самым уменьшая концентрацию свободных ионов кальция  $[\text{Ca}^{2+}]$ . Магний, в свою очередь, может образовывать недиссоциированные молекулы  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{MgSO}_4$ . В первом случае связываются части ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , т.е. уменьшается концентрация свободных карбонат-ионов  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , во втором – магний связывает часть ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , уменьшая концентрацию свободных сульфат-ионов  $[\text{SO}_4^{2-}]$ . Что касается хлорид-ионов и натрия, то ионы хлора комплексов не образуют, а ионы натрия могут образовать комплексы с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , но константы их устойчивости незначительны, так что этими комплексами можно пренебречь.

Исходя из вышеперечисленного, можно составить следующую систему уравнений, аналогичных уравнениям (8), (9), которые связывают концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и определяют (в основном) содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , находящихся в свободном состоянии

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}^{2+}] + \beta_{11} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{12} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \quad (10)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}} = [\text{Mg}^{2+}] + \beta_{21} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{22} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \quad (11)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{11} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{21} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \quad (12)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_{12} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_{22} \cdot f_2^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \quad (13)$$

где  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{21}$ ,  $\beta_{22}$  – константы устойчивости комплексов, т.е. недиссоциированных молекул  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ .

Система уравнений (10–13) содержит четыре неизвестных ( $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ), и хотя для вычисления DFI необходимо знать только  $[\text{Ca}^{2+}]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , приходится решать систему из четырех уравнений, нелинейных относительно неизвестных.

Для упрощения процесса можно поступить так, как показано в работе [2]. Вводится условная величина – концентрация металла  $[\text{Me}]_{\text{общ}}$ , равная сумме концентраций кальция  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}}$  и магния  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}$ :

$$[\text{Me}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}, \quad (14)$$

Вводятся условные константы устойчивости комплексов (недиссоциированных молекул)

$$\beta_1 = \frac{\beta_{11} \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} + \beta_{12} \cdot [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}}, \quad (15)$$

$$\beta_2 = \frac{\beta_{21} \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} + \beta_{22} \cdot [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}}, \quad (16)$$

где  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{21}$ ,  $\beta_{22}$  – константы устойчивости комплексов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  соответственно.

Концентрация недиссоциированных молекул  $\text{MeCO}_3$  и  $\text{MeSO}_4$  равна

$$[\text{MeCO}_3]_k = \beta_1 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \quad (17)$$

$$[\text{MeSO}_4]_k = \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \quad (18)$$

где  $[\text{Me}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  – концентрации свободных ионов  $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  соответственно;

$f_2$  – коэффициент активности двухвалентных ионов.

Общее содержание металла и ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  выражается уравнением

$$\begin{aligned} [\text{Me}^{2+}]_{\text{общ}} &= [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeCO}_3]_k + [\text{MeSO}_4]_k = \\ &= [\text{Me}^{2+}] + \beta_1 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + \\ &+ \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \end{aligned} \quad (19)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{MeCO}_3]_k, \quad (20)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{MeSO}_4]_k. \quad (21)$$

Подставляя в уравнения (20), (21) величины  $[\text{MeCO}_3]_k$  и  $[\text{MeSO}_4]_k$  из уравнений (17), (18), получаем зависимости для  $[\text{CO}_3^{2-}]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , выраженные через  $[\text{Me}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}}$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}}$ :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}}}{1 + \beta_1 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}]}, \quad (22)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}}}{1 + \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}].} \quad (23)$$

Подставляя (22), (23) в (19), получим уравнение, из которого можно определить  $[\text{Me}]$ :

$$[\text{Me}]_{\text{общ}} = [\text{Me}^{2+}] \times \left( \frac{\beta_1 \cdot f_2^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}}}{1 + \beta_1 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}]} + \frac{\beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}}}{1 + \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}^{2+}]} \right) \quad (24)$$

Затем, используя зависимости (22), (23), можно определить  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  и  $[\text{Ca}^{2+}]$ :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}}}{1 + \beta_{11} + f_2^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{21} + f_2^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}].} \quad (25)$$

После этого можно найти DFI:

$$\text{DFI} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_2^2}{\text{ПрCaCO}_3}, \quad (26)$$

Используя показатель DFI, можно рассчитать дозу реагента-ингибитора, необходимую для стабилизационной обработки воды в обратном цикле газоочисток ККЦ. Покажем, как это было осуществлено в ходе исследований, проведенных ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» на меткомбинате «Азовсталь».

Химический состав оборотной воды, подаваемой на газоочистку, приведен в табл. 1.

По предложенной методике был определен показатель склонности воды к образованию отложений – DFI (табл. 2).

Были проведены исследования по определению ингибирующей способности ряда реагентов, в результате чего для стабилизационной обработки воды в обратном цикле газоочисток ККЦ был принят ингибитор накипеобразования PuroTech 110, производимый предприятием «Технохимреагент» (г. Запорожье).

Методика испытаний заключалась в следующем. Создавался пересыщенный по  $\text{CaCO}_3$  раствор, в который добавлялся ингибитор. После двухчасового перемешивания при температуре 60 °C (такова температура воды после трубы Вентури) определялись pH воды и остаточное содержание в воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{исх}} = 15 \text{ мг-экв/дм}^3$ ) и  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $[\text{CO}_3] = 8 \text{ мг-экв/дм}^3$ ). Затем определялась (по вышеупомянутой методике) величина DFI<sub>пред</sub>. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Гарантией того, что карбонатные отложения не будут образовываться, следует считать условие  $\text{DFI}_{\text{пред}} \geq \text{DFI}$ , хотя соотношение  $\text{DFI}_{\text{пред}} < \text{DFI}$  еще не является обязательным условием образования отложений. Исходя из этого добавление ингибитора можно начать с минимальной дозы и затем корректировать.

Сопоставление табл. 2 и 3 показывает, что в августе и сентябре (при DFI, лежащих в интервале 99–128) в стабилизационной обработке, по-видимому, не было необходимости, а в мае–июле доза ингибитора, гарантирующая отсутствие отложений, составляла 5 мг/дм<sup>3</sup>.



Таблица 1 – Химсостав воды оборотного цикла газоочисток ККЦ в феврале–октябре 2012 г.

Месяц	Жесткость общ., мг-экв/дм <sup>3</sup>	Жесткость $\text{Ca}^{2+}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>	pH	Щелочность ф/ф, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Щелочность м/о, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Взвешенные в-ва, г/дм <sup>3</sup>	Хлориды, мг/л	Сульфаты, мг/л
Февраль	11,18	10,98	9,97	0,87	1,32	56,	322	1321,5
Март	12,09	11,82	11,07	2,23	2,64	127,73	392	1310
Апрель	11,46	11,26	10,79	2,07	2,41	111,65	450	1340
Май	11,41	11,17	10,48	1,24	1,65	112,83	420	1303
Июнь	9,56	9,24	10,47	1,44	1,83	93,97	401	1370
Июль	9,17	8,96	10,40	1,60	1,97	98	361	1379
Август	9,22	8,92	9,68	0,72	1,10	133	334	1301
Сентябрь	9,56	9,35	9,88	0,99	1,40	93,66	364	1324
Октябрь	8,71	8,48	10,4	2,05	2,52	102,51	328	1293

Таблица 2 – Усредненные показатели DFI с февраля по октябрь 2012 г.

Месяц	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь
DFI	131,05	259,88	232,07	162,77	161,3	171,7	99,01	127,98	212,1

Таблица 3 – Зависимость показателя стабильности воды от дозы ингибитора PuroTech 110 в диапазоне 0–20 мг/дм<sup>3</sup>

Показатель	Значение показателя при различных дозах					
	0 (хол.)	2, мг/дм <sup>3</sup>	5, мг/дм <sup>3</sup>	10, мг/дм <sup>3</sup>	15, мг/дм <sup>3</sup>	20, мг/дм <sup>3</sup>
pH	9,15	9,2	10,1	10,35	10,4	10,45
Щ <sub>ф/ф</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	0	0	0,3	0,5	0,6	0,7
Щ <sub>общ</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	1,35	1,35	1,7	2,2	2,63	2,75
(Ca <sup>2+</sup> ), мг-экв/дм <sup>3</sup>	8,35	8,37	8,75	9,3	9,78	9,95
DFI <sub>пред</sub>	119,0	120,26	150,79	199,9	242,2	254,2

В марте–апреле начальную дозу ингибитора следовало принять равной 10–15 мг/дм<sup>3</sup>. Однако из соображений экономии начальная доза ингибитора, принятая в феврале, составляла 1–2 мг/дм<sup>3</sup>, а в конце марта (при повышенной щелочности воды и начавшемся интенсивном росте отложений) – 5 мг/дм<sup>3</sup>. Начиная с мая доза ингибитора вновь была снижена до 1–2 мг/дм<sup>3</sup>, при этом карбонатные отложения на створках труб Вентури хотя и образовывались, но с очень незначительной интенсивностью (0,004–0,03 мм за одну плавку).

Таким образом, оценки тенденции к образованию отложений с помощью показателя DFI, а ингибирующей способности реагентов-ингибиторов – с помощью DFI<sub>пред</sub> позволяют ориентировочно определить дозу ингибитора, достаточную для стабилизационной обработки воды.

## ВЫВОДЫ

1. Предложено оценивать тенденцию к образованию карбонатных отложений с помощью показателя DFI. Разработана методика определения этого показателя для воды, подаваемой на газоочистки ККЦ.

2. Предложено оценивать ингибирующую способность реагентов-ингибиторов накипеобразования величиной DFI<sub>пред</sub>, т.е. тем значением DFI, которое соответствует состоянию насыщения раствора ионами Ca<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в присутствии ингибитора.

3. Путем сопоставления значений DFI воды, подаваемой на трубу Вентури, и DFI<sub>пред</sub> для различных доз ингибитора можно выбрать такую дозу реагента, при которой DFI<sub>пред</sub> ≥ DFI, что обеспечит значительное снижение способности или полное прекращение образования карбонатных отложений в трубах Вентури газоочисток ККЦ.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Клячко, В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. – М. : Стройиздат, 1971. – 580 с.
- Эпштейн, С.И. Упрощенный метод определения тенденции к росту карбонатных отложений в оборотных системах водоснабжения / С.И. Эпштейн, А.И. Кондратенко, З.С. Музыкина // Экология и промышленность. – 2007. – № 2. – С. 41–45.

Поступила в редакцию 04.04.2013

Вивчено умови утворення відкладень і склад оборотної води, що подається на газоочистку, а також стічних вод, після газоочистки. Розглянуто динаміку змін складу стічних вод протягом періоду продувки конвертера киснем. Визначено фізико-хімічні умови утворення відкладень. Розроблено критерій для виявлення тенденції до утворення відкладень та для оцінки інгібуючої спроможності реагентів-інгібторів. Запропоновано заходи щодо зменшення інтенсивності карбонатних відкладень і покращення освітлення води в умовах застосування реагентів-інгібторів.

Conditions of deposit formation and composition of circulating water supplied to the gas purification as well as wastewaters after gas purification are studied. Dynamics of wastewaters composition change during the period of BOF blowing is considered. Physical-and-chemical conditions of deposit formation are defined. Criteria for identifying tendency to deposit formation and assess the inhibitory power of reagent-inhibitors are developed. Actions aimed at reducing the intensity of carbonate deposits and improving water clarification in the use of reagent-inhibitors are suggested.