

УДК 620.193

С.В. Нестеренко<sup>1</sup>, Ю.Н. Скрипий<sup>2</sup>, Л.П. Банников<sup>3</sup>, В.В. Карчакова<sup>3</sup><sup>1</sup> Харківський національний університет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова<sup>2</sup> Коксохимпроизводство «Арселор Миттал Кривой Рог»<sup>3</sup> ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)»**СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ПЕРВИЧНЫХ ГАЗОВЫХ ХОЛОДИЛЬНИКОВ ОЧИЩЕННЫМИ ФЕНОЛЬНЫМИ ВОДАМИ**

В статье приводятся результаты исследований по влиянию очищенной фенольной воды после БХУ и ингибиторов коррозии (жидкое стекло – полифосфат натрия), на коррозионную и накипную активность оборотной воды цикла охлаждения коксового газа. Для снижения процессов коррозии и накипобразования в высокоминерализованных оборотных водах требуется реагентная обработка с использованием фосфатов и силикатов. Использование приведенных реагентов значительно тормозит коррозионные и накипные процессы на теплообменных поверхностях и дает возможность значительно сократить использование чистой природной воды за счет утилизации фенольных вод коксохимического производства.

**Ключевые слова:** фенольные сточные воды, ингибиторы коррозии, биоциды, теплообменное оборудование, оборотное водоснабжение.

**Постановка проблемы**

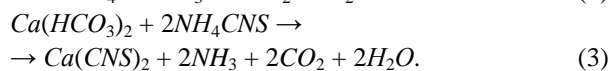
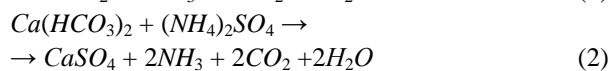
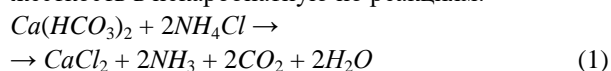
Повышенная коррозионная и накипная активность оборотных вод способствует образованию на теплообменных поверхностях слоя отложений, ухудшающих теплообмен, и, следовательно, ведет к дополнительным энергозатратам, потерям коксохимических продуктов и увеличению расхода подпиточных вод. Для охлаждающей воды оборотных циклов водоснабжения коксохимических предприятий и предприятий черной металлургии существуют следующие требования:

1) оборотная вода не должна выделять механических, карбонатных и других солевых отложений. Ориентировочно допускается скорость отложений не более 0,25 г/(м<sup>2</sup> · ч);

2) вода не должна вызывать точечной и язвенной коррозии, а также равномерной коррозии металла со скоростью, превышающей 0,09 г/(м<sup>2</sup> · ч), и разрушение бетона.

Ранее авторами [1] был предложен способ предотвращения в теплообменных системах карбонатных отложений путем подачи в водооборотный цикл первичных газовых холодильников (ВОЦ ПГХ) биологически очищенных фенольных сточных вод. Экспериментальные данные и опыт эксплуатации показали, что при использовании в качестве подпитки ВОЦ очищенных фенольных сточных вод образование карбонатных отложений на поверхности теплообмена отсутствует. Указанный

факт объясняется наличием в фенольных водах солей аммония, которые путем обменной реакции с гидрокарбонатом кальция переводят карбонатную жесткость в некарбонатную по реакциям:



Кроме того, при достаточном количестве в воде ВОЦ солей аммония в теплообменной аппаратуре происходит растворение накипи, которая образовалась при длительной работе систем на технической воде, в результате следующей реакции:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (4)

Использование очищенной фенольной воды в оборотной системе в течение года привело к частичному растворению карбонатных отложений на ПГХ. Однако было отмечено появления в воде взвеси и остатков активного ила. Так многолетний опыт использования фенольных вод показывает, что это приводит к резкому увеличению коррозионной активности оборотной воды, зачислению воды, увеличенному количеству взвешенных частиц, которые образуются за счет активации процессов нитрификации. Кроме того ранее проведенные исследования [2] при использовании артезианской воды совместно с фенольной водой в качестве подпитки доказана необходимость использования ингибиторов коррозии и биоцидов.

Целью данной работы является разработка эффективного метода стабилизации воды оборотных циклов водоснабжения при использовании в качестве подпитки воды поверхностных источников с помощью очищенной фенольной воды, а также разработка ингибиторной защиты теплообменного оборудования от коррозионных разрушений.

### Результаты исследований

На ПАО «ДОНЕЦККОКС» пополнение оборотного цикла ПГХ проводилось речной водой р. Кальмиус. Качество подпиточной воды неудовлетворительное, так как данная вода имеет высокую жесткость 7–9 мг-экв/дм<sup>3</sup> и щелочность 4–5 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Периодические осмотры

теплообменной аппаратуры показывают на наличие значительного слоя накипных отложений 4–7 мм на поверхности. В связи с этим предприятием было принято решение о подачи очищенной сточной воды после БХУ в оборотный цикл ПГХ в качестве подпитки.

В табл. 1 приведены показатели качества оборотной воды. Анализ вод показал достаточно большое содержание хлоридов, сульфатов, а также высокое содержание плотного остатка и взвешенных веществ. Баланс солевого содержания вод оборотных циклов имеет большое значение, поскольку влияет на процесс накипеобразования и коррозии в теплообменной аппаратуре.

Таблица 1. Качество оборотной воды предприятия ПАО «ДОНЕЦККОКС»

Показатели	Единица измерения	Вода дощевая	Цикл ПГХ (оборотное водоснабжение)		Очищенная вода после БХУ
			февраль	март	
рН	мг/л	8,1	6,9	7,6	8,15
Сульфаты	мг/л				
Хлориды	мг/л	81,7	223	254	470
Плотный остаток	мг/л	1254	3260	2530	3670
Смолы и масла	мг/л	–	–	–	11,0
Жесткость общ.	мг-экв/л	9,0	22,7	23,2	–
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	6,0	16,7	16,4	–
Жесткость магниевая	мг-экв/л	3,0	6,0	6,8	–
Щелочность	мг-экв/л	4,0	1,8	3,7	
ХПК	мг-экв/л				480,0
Взвешенные в-ва	мг/л	5	26,8	32,4	–
Аммиак общий	мг/л	–	–	–	48,5
Фенолы	мг/л	–	–	–	4,6
Роданиды	мг/л		2	1	290,0
<i>Дано:</i>					
$C_{Ca}$	Содержание ионов кальция в оборотной воде			мг/л	
$Щ$	Щелочность оборотной воды			мг-экв/л	
$P$	Общее солесодержание			г/л	
$pH$	Показатель для оборотной воды				
<i>Найти:</i>					
$pH_s$	рН насыщения воды карбонатом кальция				

Пример расчета индекса Ланжелье ( $I$ ) для цикла ПГХ

$C_{Ca} = 334$  мг/л;  $Щ = 2,0$  мг-экв/л;  $P = 2,8$  г/л;  
 $t = 40$  °С.

$C_{Ca}$  мг/л =  $16,7 \cdot 20 = 334,0$  мг/л,

Находим  $pH_s$  (если  $pH = 7,6$ )

$pH_s = 7,2$

Индекс Ланжелье равен:

$I = pH - pH_s = 7,6 - 7,2 = 0,4$

Расчет индекса Ланжелье по СНИПу показывает, что при температуре 40–45 °С охлаждающая вода оборотного цикла имеет отрицательный индекс в пределах (0,1–0,5). Следует

предусматривать стабилизационную обработку воды кислотными реагентами.

Коррозионную активность оборотной воды цикла ПГХ определяли потенциометрическим методом на потенциостате П–5827, работающем в режиме при скорости развертки 3 В/час. Измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными электродами при свободном доступе кислорода в ячейку. Значения на электродных потенциалах измерялись относительно насыщенного хлорид серебряного электрода.

Коррозионная активность определена путем получения поляризационных кривых, передающих взаимосвязь между электродным потенциалом стального электрода и плотностью тока растворения стали при поляризации от внешнего источника постоянного электрического тока с последующей оценкой величины коррозионного тока в исследуемой и эталонной среде (рис. 1).

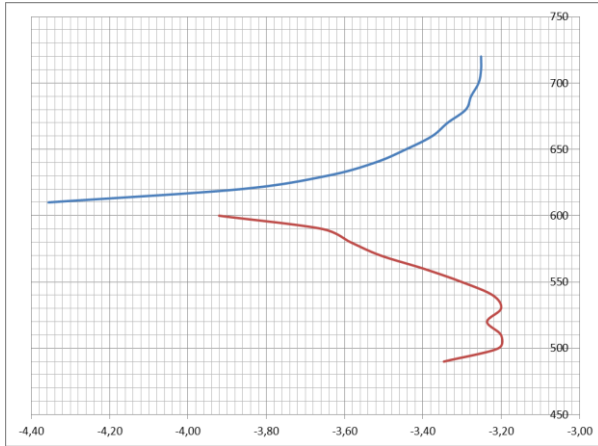


Рис. 1. Поляризационные кривые углеродистой стали в оборотной воде ПАТ «ДОНЕЦЬККОКС» при 50 °С

Образцом для испытания является электрод, изготовленный из конструкционной стали Ст.3. Скорость коррозии углеродистой стали в оборотной воде при 50 °С составила для цикла ПГХ 0,8–0,9 мм/год.

Расход оборотной воды определили расчетным путем (рис. 2).

Общий расход оборотной воды

$$Q = 525,6 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Безвозвратные потери воды в оборотной системе это потери складывающиеся из потерь воды при испарении и ветровой унос в охладителях.

Потери воды на испарение  $P_1$  вычисляем по формуле

$$P_1 = Q \times K \times \Delta t \text{ (\% от расхода оборотной воды),}$$

где  $\Delta t$  — температурный перепад воды в охладителях, принимаем 9,5 °С;

$K$  — коэффициент испарения, составляет 0,0012 при температуре воздуха 10 °С.

Итого потери воды на испарение составят

$$P_1 = 525,6 \times 0,0012 \times 9,5 = 6,0 \text{ м}^3/\text{час}$$

Потери воды на ветровой унос:

$$P_2 = \frac{0,2 \cdot Q}{100} = \frac{0,2 \cdot 525,6}{100} = 1,05 \text{ м}^3/\text{час}$$

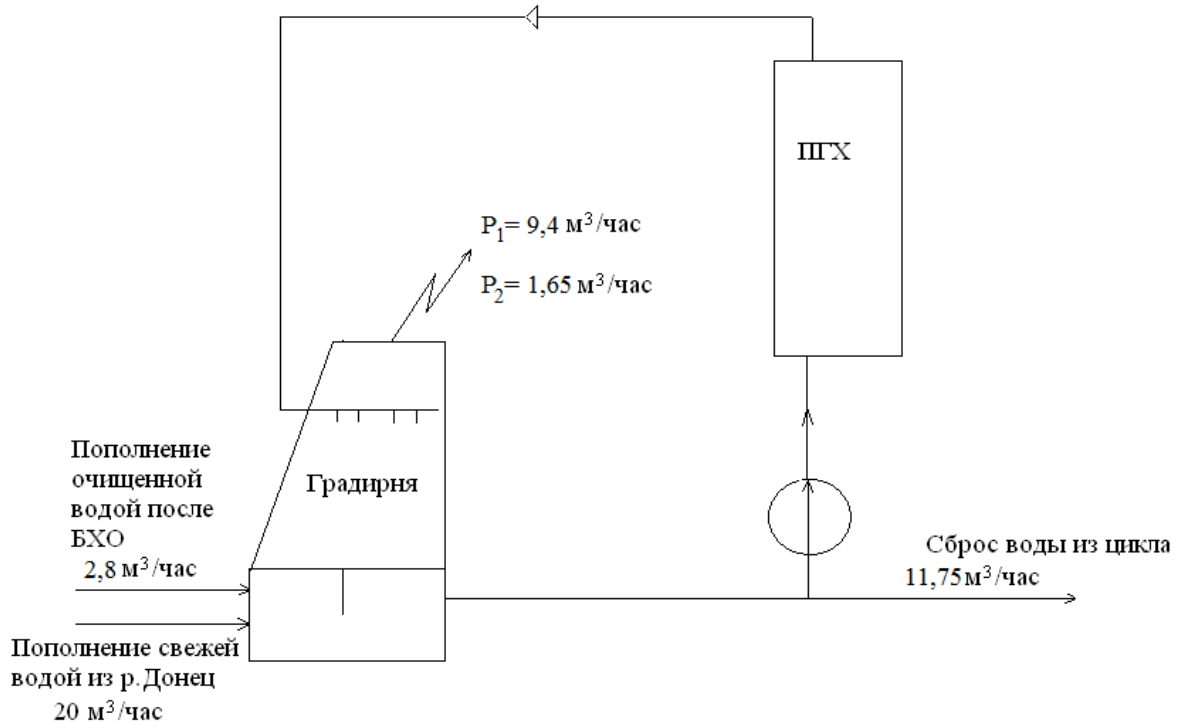


Рис. 2. Балансовая оборотная схема первичных газовых холодильников

Всего безвозвратных потерь воды в системе  $P_0$ . Эта величина определяется по формуле

$$P_0 = \frac{P_1 \cdot K_y}{K_y - 1},$$

где  $K_y$  — коэффициент упаривания воды,  $K_y = 1,7$  (март).

$$P_0 = \frac{6,0 \cdot 1,7}{1,7 - 1} = 14,6 \text{ м}^3/\text{час}$$

Коэффициент упаривания высчитывается по содержанию  $Cl^-$  ионов.

$$K_y = \frac{CI_{об.}}{CI_{доб.}}$$

Продувочные системы:

$$P_3 = P_0 - (P_1 + P_2) = 15,3 - (6,0 + 1,05) = 8,25 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Всего потерь в оборотной системе 29,9 м<sup>3</sup>/час.

Потери воды в системе восполняются свежей технической водой и очищенной водой после БХУ.

Общий солевой баланс:

Приход солей с подпиткой:

$$(2 \times 3,8) + (20 \times 1,2) = 31,6 \text{ кг.}$$

Унос солей с продувкой и брызгоуносом:

$$9,1 \cdot 3,2 = 29,1 \text{ кг.}$$

Таким образом, на основании обследования оборотных циклов было установлено:

1. Обратная вода охлаждения цикла ПГХ имеют повышенную коррозионную активность с проявлением локальных типов разрушения.

2. Положительный индекс Ланжелье указывает на возможность образования плотных карбонатных отложений. Для определения скорости накипеобразования и коррозии в ПГХ (горячая и холодная секции) были установлены образцы-свидетели. Скорость коррозии углеродистой стали в горячей и холодной секции составляет соответственно 0,4 и 0,2 г/(м<sup>2</sup> · час), а скорость накипеобразования 4 и 0,8 мм/год.

Периодические осмотры теплообменной аппаратуры показывают наличие значительного слоя накипных отложений 4–7 мм на поверхности. В связи с этим предприятием ПАО «ДОНЕЦККОКС» было принято решение о подачи очищенной сточной воды после БХУ в оборотный цикл ПГХ в качестве подпитки.

Анализ вод показал достаточно большое содержание хлоридов, сульфатов, а также высокое содержание плотного остатка и взвешенных веществ. Баланс солевого содержания вод оборотных циклов имеет большое значение, поскольку влияет на процесс накипеобразования и коррозии в теплообменной аппаратуре.

В лабораторных условиях проводили исследования по определению качества оборотных вод при различных условиях подпитки смесями донцевой и сточной фенольной воды.

Коррозионные испытания образцов проводили по общепринятым методикам исследования скорости коррозии в электролитах. Кроме испытания образцов гравиметрическим методом для определения коррозионной активности оборотных вод применяли ускоренный метод исследования – потенциостатический. Сущность данного метода исследования состоит в измерении зависимости плотности тока от поляризующего потенциала. Таким образом, полученные поляризационные кривые ( $\lg I$  от  $E$ ) позволяют оценивать скорость электродных реакций в растворах электролитов. Оценку величины скорости коррозии сталей проводили по методу Мансфельда. Электрохимические исследования проводили с помощью лабораторной установки с теплопередачей.

Модельные исследования проводили на лабораторной модели, представленной на рис. 3.

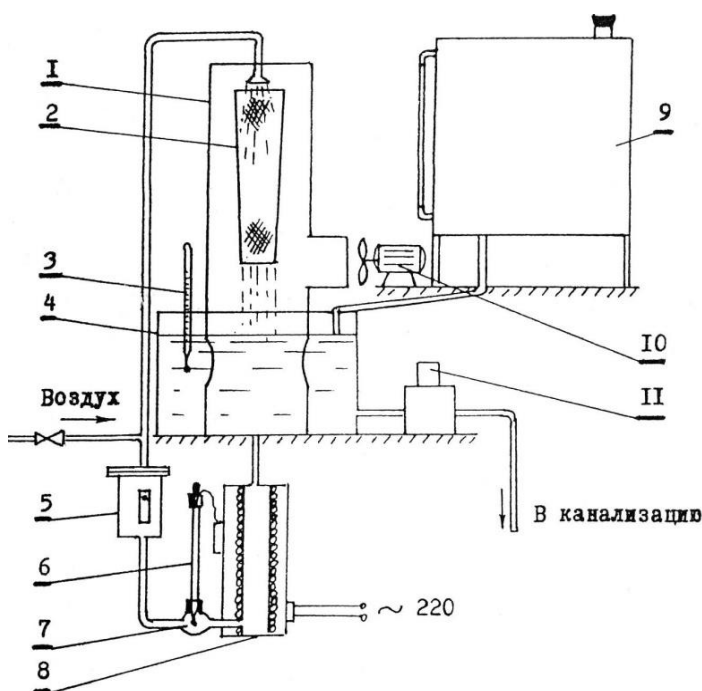


Рис. 3. Схема лабораторной модели системы оборотного водоснабжения:

- 1 – градирня;
- 2 – марля;
- 3 – термометр;
- 4 – бак охлажденной воды;
- 5 – кассета с образцами металла для определения скорости коррозии и накипеобразования;
- 6 – контактный термометр;
- 7 – расширитель;
- 8 – нагреватель;
- 9 – бак для подпиточной воды;
- 10 – вентилятор;
- 11 – перильстатический насос-дозатор

Охлаждение воды осуществляется на градирне 1, выполненной в виде полой трубы с раструбом для вдувания воздуха. Поступающая вода охлаждается на марле 2 потоком воздуха, нагнетаемого вентилятором 10. После градирни вода поступает в бак охлажденной воды 4, откуда подается в нагреватель 8, регулируемый контактным термометром 6. Нагретая вода проходит через расширитель 7, в котором установлен контактный термометр, и поступает в кассету 5. Затем вода при помощи эрлифта поступает на градирню. Подпитка систем осуществляется непрерывно от бака подпиточной воды 9, расход которой регулируется в зависимости от скорости понижения уровня в баке охлажденной воды. Температура охлажденной воды замеряется термометром 3. Продувка системы осуществляется из бака непрерывно при помощи

перильстатического насоса-дозатора 11. Продолжительность одного оборотного цикла составляет 1,65 часа. Нагрев воды проводили до 52 °С. Охлаждение воды проводили до 32 °С

Результаты исследований приведены в табл. 2, 3 и на рис. 4–6.

Эксперимент испытаний каждого варианта продолжался в течение 2-х недель, коэффициент упаривания составил 2. В качестве подпиточной воды использовали смесь донцевой и сточной фенольной ПАО «ДОНЕЦККОКС». Состав подпиточных вод приведен в табл. 2.

Результаты модельных экспериментов по влиянию добавок сточной фенольной воды на качество воды в оборотной системе можно представить графически (рис. 4–6).

Таблица 2. Состав оборотных вод до подачи в модельную установку для упаривания

Соотношение, %	pH	Щелочность, мг-экв/л	Жесткость, мг-экв/л
Донцевая вода	8,10	2,8	7,9
5/95	7,95	3,0	7,9
10/90	7,85	3,2	7,7
15/85	7,77	3,4	7,4
20/80	7,70	3,6	6,95
25/75	7,64	3,8	6,7
30/70	7,56	4,0	6,4

Таблица 3. Состав оборотных вод после упаривания на установке. Коэффициент упаривания = 2

Соотношение, %	pH	Щелочность, мг-экв/л	Жесткость, мг-экв/л	Cl <sup>-</sup> , мг/л	Индекс Ланжелье (I)
0	8,1	2,000	7,5	194,25	2,3
5	7,9	1,600	12,8	248,15	1,0
10	7,79	0,800	12,9	393,5	-0,6
15	6,07	0,20	13,1	549,47	-1,4
20	5,75	0,18	12,6	659,37	-2,0
25	5,7	0,17	11,0	769,26	-3,2
30	5,68	0,16	9,9	843,7	-4,3

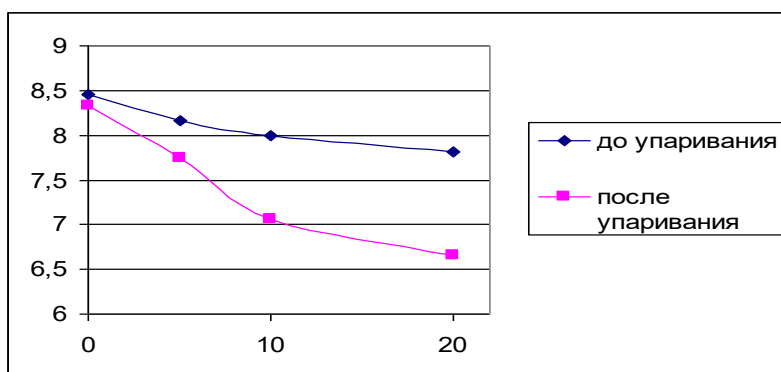


Рис. 4. Влияние соотношения сточной фенольной и речной воды (% масс.) на величину pH оборотной воды до упаривания (ряд 1) и после упаривания на установке (ряд 2)

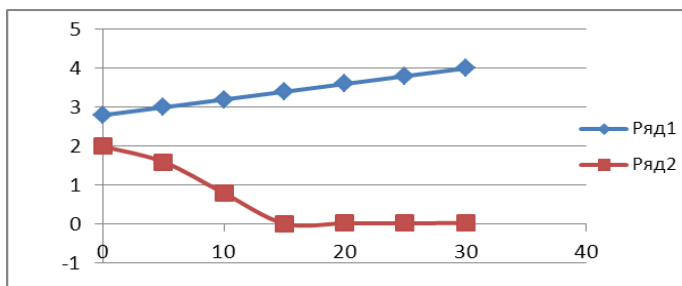


Рис. 5. Влияние соотношения сточной фенольной и речной воды (% масс.) на щелочность оборотной воды до упаривания (ряд 1) и после упаривания на установке (ряд 2)

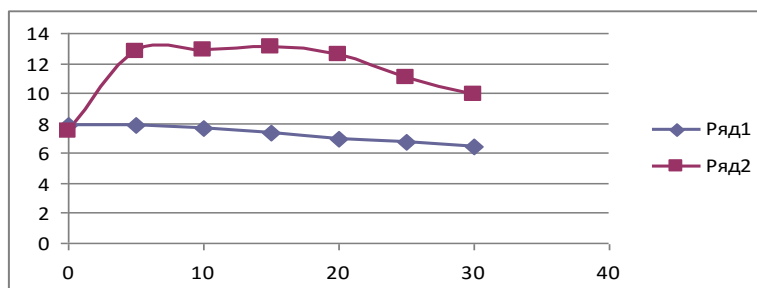


Рис. 6. Влияние соотношения сточной фенольной и речной воды (% масс.) на жесткость оборотной воды до упаривания (ряд 1) и после упаривания на установке (ряд 2).

Анализ проведенных экспериментов показывает, что добавление очищенной фенольной воды в качестве подпитки приводит к снижению водородного показателя, уменьшению щелочности оборотной воды. Резкое снижение этих показателей происходит при добавлении в подпиточную воду 10–15 % масс. очищенной фенольной воды. Снижение щелочности (содержания бикарбоната кальция и магния) происходит за счет протекания процессов взаимодействия связанных солей аммония с бикарбонатами, которые содержатся в речной воде по реакциям (1-3).

Необходимо отметить, что при такой подпитке очищенной сточной воды наблюдается увеличение жесткости до величин 19–23 мг-экв/л и содержания хлоридов до величин 600–900 мг/л. Снижение толщины защитной карбонатной пленки и увеличение содержания хлорид-ионов приводит к увеличению коррозионной активности оборотной воды. Для ее снижения рекомендуется использовать ингибиторы коррозии. Подбор ингибиторов, а также их концентраций осуществляли в лабораторных условиях, с помощью электрохимических методов.

Таким образом, на основании исследований можно сделать следующие выводы:

1. Для предотвращения накипных отложений на теплообменных системах рекомендуется подача очищенной фенольной воды для подпитки оборотного цикла в количестве 10–15 % масс. Использование речной воды совместно с очищенной фенольной водой позволяет довести качество оборотной воды, которое позволит обеспечить

безнакипный режим работы первичных газовых холодильников.

2. Установлено, что применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов) позволяет снизить скорость общей коррозии и коррозии углеродистой стали до допустимых пределов 0,2–0,3 мм/год при равномерном характере процесса коррозии. Это дает возможность для подпитки систем оборотного водоснабжения использовать промышленные сточные воды коксохимического производства (и/или очищенные сточные воды после БХУ в оборотном водоснабжении коксохимического завода, которые содержат аммонийный азот, продукты его нитрификации, окисленные формы азота — нитриты и нитраты).

3. Составлена балансовая схема и солевой баланс оборотного цикла охлаждения первичных газовых холодильников ПАО «ДОНЕЦККОКС».

## Выводы

1. В результате обследования установили, что оборотная вода охлаждения цикла ПГХ ПАО «ДОНЕЦККОКС» имеют повышенную коррозионную активность с проявлением локальных типов разрушения. Поолжительный индекс Ланжелье свидетельствует о возможности образования плотных карбонатных отложений. В результате завешивания образцов свидетелей в холодной и горячей сторонах ПГХ установили, что скорость коррозии углеродистой стали в горячей и холодной секции составляет соответственно 0,4 и 0,2 г/м<sup>2</sup>×час, а скорость накипеобразования 4 и 0,8 мм/год.

2. Для предотвращения накипных отложений на теплообменных системах рекомендуется подача очищенной фенольной воды для подпитки оборотного цикла в количестве 10–15 % масс. Использование речной воды совместно с очищенной фенольной водой позволяет довести качество оборотной воды, которое позволит обеспечить безнакипный режим работы первичных газовых холодильников.

3. Применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов) позволяет снизить скорость общей и коррозии углеродистой стали до допустимых пределов 0,2–0,3 мм/год при равномерном характере процесса коррозии. Это дает возможность для подпитки систем оборотного водоснабжения использовать промышленные сточные воды коксохимического производства.

### Литература

1. Использование обесфеноленной сточной воды в оборотных циклах охладительных систем / В.Е. Привалов, Н.С. Винарский, Г.И. Папков, Б.П. Сухомлинов // *Кокс и химия*. – 1973. – № 12. – С. 31-34.
2. Ингибирование и бактерицидная обработка подпиточной воды для замедления коррозии в системе оборотного цикла при использовании фенольных сточных вод коксохимических производств / С.В. Нестеренко, В.А. Качанов, В.И. Григоров, Л.Д. Канцедал // *Вісник національного технічного університету «ХПИ»*. – Харьков, 2008. – № 16. – С. 88-92.
3. Папков Г.И. Создание бессточного коксохимического производства в условиях сухого тушения кокса: дис. ... д-р техн. наук / Г.И. Папков. – Харьков, 1988. – 230 с.

### СТАБІЛІЗАЦІЙНА ОБРОБКА ОБОРОТНОГО ЦИКЛУ ПЕРВИННИХ ГАЗОВИХ ХОЛОДИЛЬНИКІВ ОЧИЩЕНИМИ ФЕНОЛЬНИМИ ВОДАМИ

С.В. Нестеренко<sup>1</sup>, Ю.М. Скрипий<sup>2</sup>, Л.П. Банніков<sup>3</sup>, В.В. Карчакова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

<sup>2</sup> Коксохімвиробництво «Арселор Миттал Кривий Ріг»

<sup>3</sup> ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (ВХІН)»

В статті наводяться результати досліджень щодо впливу очищеної фенольної води після БХУ і інгібіторів корозії (рідке скло - поліфосфат натрію), на корозійну і накипну активність оборотної води циклу охолодження коксового газу (ПГХ). Показано, що для зниження процесів корозії і накипоутворення в високомінералізованих оборотних водах потрібно використовувати реагентну обробку з використанням фосфатів і силікатів. Використання наведених реагентів значно гальмує корозійні і накипні процеси на теплообмінних поверхнях і дає можливість значно скоротити використання чистої природної води за рахунок утилізації фенольних вод коксохімічного виробництва.

**Ключові слова:** стічні води, інгібітори корозії, біоциди, теплообмінне обладнання, оборотне водопостачання.

### STABILIZATION TREATMENT WORKING CYCLE OF PRIMARY GAS COOLER OF PURIFIED PHENOLIC WATERS

S.V. Nesterenko<sup>1</sup>, Yu.N. Skrypiy<sup>2</sup>, L.P. Bannikov<sup>3</sup>, V.V. Karchakova<sup>3</sup>

<sup>1</sup> O.M. Beketov national university of urban economy in Kharkiv

<sup>2</sup> Product coke plants «ArcelorMittal Kryviy Rih»

<sup>3</sup> State Enterprise «Ukrainian State Scientific Research Institute of Coal Chemistry (UHIN)»

The article presents the results of studies on the effect of purified phenolic water after biochemical treatment unit and corrosion inhibitor (sodium silicate - sodium polyphosphate), Corrosion and scaling activity of circulating water cooling cycle of coke oven gas were estimated. To reduce corrosion and scaling processes in highly mineralized circulating water require chemical treatment with the use of phosphates and silicates. Using this reagents significantly inhibits corrosion and scaling processes on heat transfer surfaces and gives an opportunity to significantly reduce the use of pure natural water by utilizing the phenolic water from coke production.

**Keywords:** phenolic waste water, corrosion inhibitors, biocides, heat transfer equipment, water recycling.

### References

1. Privalov V.E., Vinarsky N.S., Papkov G.I., Sukhomlinov B.P. (1973). *Using non fenolic wastewater in cooling systems of working cycles. Coke and Chemistry*, 12, 31-34.
2. Nesterenko S.V., Kachanov V.A., Grigorov V.I., Kantsedal L.D. (2008). *Inhibition of bactericidal treatment and make-up water to retard corrosion in the system reverse cycle using phenolic wastewater coke production. National Technic University "KhPI*, 16, 88-92.
3. Papkov G.I. (1988). *Generating a wastewater zero-discharge of coke production in coke dry quenching: dissert. Dr. Sc. Science*, 230 p.

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. С.С. Душкин, Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, г. Харьков.

**Автор:** НЕСТЕРЕНКО Сергей Викторович  
Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, кандидат технических наук, доцент  
E-mail – nester.hnamg@mail.ru

**Автор:** СКРИПИЙ Юрий Николаевич  
Коксохимпроизводство «Арселор Миттал Кривой Рог»

**Автор:** БАННИКОВ Леонид Петрович  
ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», кандидат технических наук  
E-mail – ukhinbannikov@gmail.com

**Автор:** КАРЧАКОВА Валерия Валерьевна  
ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)»  
E-mail – ukhinbannikov@gmail.com