

СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ОБОРОТНЫХ ЦИКЛОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ КХП ПАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ» РЕАГЕНТАМИ PUROTESH

© И.В. Романюк¹, Ю.Н. Скрипий², М.В. Каспрук³, А.А. Мельников⁴, Н.В. Мукина⁵, Е.П. Черноусова⁶

ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепропетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина

¹ Романюк Игорь Васильевич, директор КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Igor.Romanyuk@arcelormittal.com.

² Скрипий Юрий Николаевич, начальник производственно-технической службы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Yuriy.Skripiy@arcelormittal.com.

³ Каспрук Михаил Владимирович, главный энергетик КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Mihail.Kaspruk@arcelormittal.com.

⁴ Мельников Александр Александрович, начальник технологического цеха КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Aleksandr.Melnikov@arcelormittal.com.

⁵ Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com.

⁶ Черноусова Елена Петровна, начальник центральной лаборатории технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Elena.Chernousova@arcelormittal.com.

Целью исследований, изложенных в данной статье, является разработка эффективного метода стабилизации воды оборотных циклов водоснабжения при использовании в качестве подпитки ливневых вод, а также разработка ингибиторной защиты теплообменного оборудования от коррозионных разрушений реагентами PuroTech.

Ключевые слова: оборотный цикл водоснабжения, подпитка, ливневые воды, стабилизация, коррозия, разрушение, ингибитор, реагенты PuroTech.

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. Обратная вода не должна выделять механических, карбонатных и других солевых отложений. Ориентировочно допускается скорость отложений не более $0,25 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$;

2. Вода не должна вызывать точечной и язвенной коррозии, а также равномерной коррозии металла со скоростью, превышающей $0,09 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, а также разрушение бетона.

При эксплуатации различных оборотных циклов охлаждения КХП происходит их загрязнение, коррозия теплообменного оборудования, возникает накипь. Для обеспечения оптимального водно-химического режима работы оборотных систем охлаждения необходимо применять комплекс инженерно-технических мероприятий с использованием химических реагентов для обработки воды. Компания «Технохимреагент» уже более 10-ти лет успешно применяет коррекционную обработку воды с помощью реагентов для различных отраслей промышленности [1].

В качестве подпитки для данных оборотных циклов используется техническая вода. Однако в последнее время большое внимание уделяется использованию сточных вод для пополнения оборотных систем. Поэтому в 2015 году в технологическом цехе выполнили перевод на подпитку оборотного цикла ливневыми водами с целью прекращения сброса сточных вод на городские очистные сооружения и сокращения или исключения забора свежей технической воды для пополнения оборотных циклов.

Техническое состояние теплообменного оборудования технологического цеха (ТЦ) при ранее применяемом водно-химическом режиме оценивалось как удовлетворительное, однако изменение состава подпитки кардинально меняет свойства оборотной воды. К тому же присутствующие в подпитке взвешенные вещества (абразивные частицы, увеличивающие эрозионный износ арматуры и трубопроводов) затрудняют эффективную работу реагентов, а склонность подпиточной воды к образованию накипи и возникающая при этом способность образовывать отложения создают идеальные условия для протекания подшламовой коррозии. Также нельзя не отметить, что наличие в ливневых водах азота аммонийного и нитратов неизменно приводит к протеканию в оборотном цикле процессов нитрификации, ведущих к резкому снижению рН оборотной воды и к повышению скорости коррозии.

Целью исследований, изложенных в данной статье, является разработка эффективного метода стабилизации воды оборотных циклов водоснабжения при использовании в качестве подпитки воды ливневых вод, а также разработка ингибиторной защиты теплообменного оборудования от коррозионных разрушений реагентами PUROTECH.

Обработка системы охлаждения имеет две основные цели:

1. Продлить срок службы оборудования охлаждающей системы;
2. Обеспечить хорошую теплоотдачу.

Любые неполадки в системе, производимые накипью, отложениями или микробиологическим обрастанием, снижают теплообмен и понижают эффективность охлаждения. Коррозия разрушает поверхность теплообменника, возникают течи, что приводит к смешиванию охлаждающей воды и рабочей среды.

В программе обработки охлаждающей воды обязательно должны быть три компонента:

1. Микробиологический контроль;
2. Контроль образования накипи и отложений;
3. Контроль коррозии.

Обработка воды, применяемая по каждому компоненту программы, должна подбираться на основе принципа действия и совместимости с другими компонентами обработки. Так как химические вещества для контроля биологической ситуации могут быть агрессивными и способными реагировать между собой, необходимо представить краткий обзор по контролю коррозии и накипи и по химическим веществам, используемым в процессе, прежде, чем обратить внимание непосредственно на контроль обработки воды в микробиологическом аспекте.

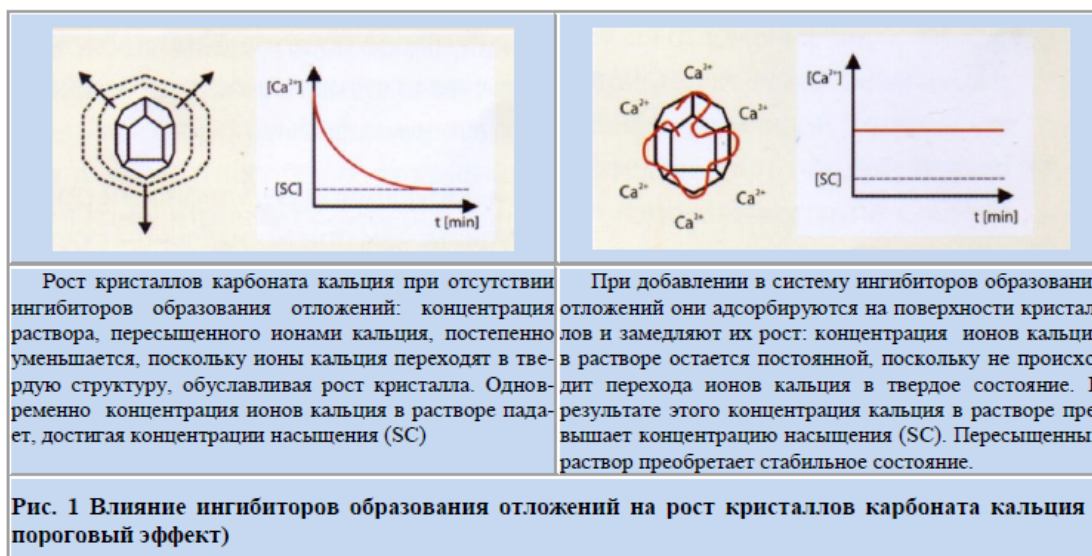
Для контроля образования накипи используются три типа химических веществ:

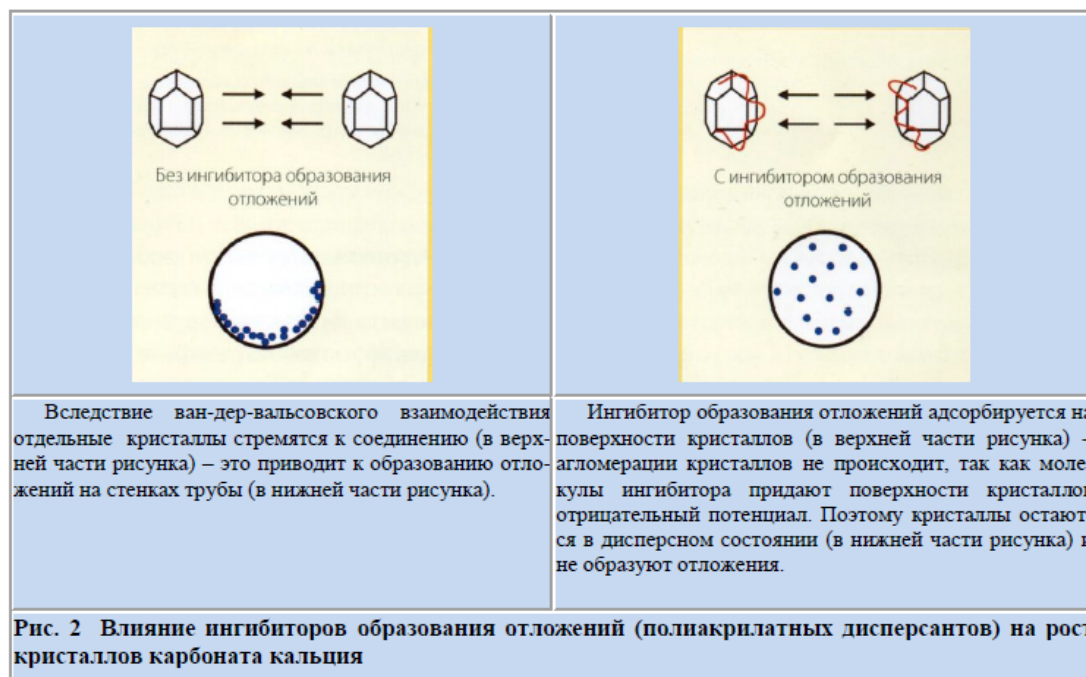
1. Растворители;
2. Адсорбирующие вещества;
3. Диспергирующие вещества.

Так, например, неорганические фосфаты производят умягчение воды, связывая ионы кальция и

магния, а органические фосфонаты повышают растворимость малорастворимых солей, чем увеличивают их концентрацию в воде и приводят к выносу растворённых солей с продувкой. Кроме того, при превышении по каким-либо причинам предела растворимости малорастворимых солей, фосфонаты способствуют образованию взвесей фосфатов в толще воды, а не на теплообменных поверхностях, что ингибирует образование отложений [2] не только фосфатов, но и гидратов окиси железа. Органические фосфонаты способствуют изменению кристаллической решётки при образовании кристаллов малорастворимых солей, что приводит к образованию неприкипающих дисперсных шламов, легко удаляемых с продувкой. Схема действия фосфонатов и диспергирующих веществ – рис. 1-3.

Содержащиеся в составе реагентов полиакрилатные дисперсанты приводят к образованию мягких, легкоподвижных не прилипающих к поверхностям шламов, скапливающихся в чаше градирни и легко удаляемых с продувкой.





Контроль образования микробиологических организмов – наиболее важный аспект в программе обработки охлаждающей воды. Неполадки в программе контроля микробиологического обрастания приводят к возникновению проблем роста микробиологических организмов, коррозии металла, гниения деревянных деталей градирен.

В охлаждающих системах присутствуют три основных типа организмов: бактерии, водоросли и грибки.



Требования к химическому составу технической воды определяются условиями использования ее в конкретных технологических процессах. Наибольшее количество воды расходуется в теплообменной аппаратуре на отведение избыточного тепла. В условиях работы оборотных систем многократный нагрев воды и охлаждение ее в градирнях приводит к потерям диоксида углерода и к отложению на поверхности теплообменников и труб карбоната кальция. Основным требованием к воде, расходуемой на подпитку оборотных систем, является ограничение ее карбонатной и сульфатной жесткости. Ограничивается в подпиточной и оборотной воде также содержание взвешенных веществ.

Содержание растворимых солей в оборотной воде растет пропорционально коэффициенту упаривания. При этом возрастает и коррозионная активность воды. Наконец, для предотвращения интенсивного биологического обрастания сооружений и теплообменных аппаратов оборотных систем должно быть ограничено содержание органических веществ и соединений биогенных элементов (азота, фосфора), являющихся питательной средой для микроорганизмов. Это касается как

собственно оборотной воды, так и компонентов, вносимых со свежей технической водой.

Допустимая скорость биологических обрастающих теплообменных аппаратов не должна превышать 0,07 г/(м²×ч) [3].

Стабилизационная обработка оборотной воды системы охлаждения технологического цеха КХП «АрселорМиттал Кривой Рог» началась в 2007 году, а с 2009 года – в цехе улавливания. Технологические параметры систем охлаждения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя	
		Технологический цех	Цех улавливания
Объем системы	м ³	7400	7500
Расход оборотной воды	м ³ /ч	6600	7000
Расход подпиточной воды	м ³ /ч	116	127
Разница температур	°С	8-10	8-10
Испарение	м ³ /ч	77	89
Капельный унос	м ³ /ч	3	3
Продувка	м ³ /ч	36	36
Коэффициент упаривания	-	2,5-3,0	2,5-3,0

Химический состав оборотных вод системы охлаждения технологического цеха КХП «АрселорМиттал Кривой Рог» представлен в табл. 2.

Таблица 2

Наименование показателя	Подпиточная вода	Оборотная вода цеха энергообеспечения	Оборотная вода цеха улавливания
pH	8,0-8,5	8,1-9,0	7,9-8,9
Жесткость общая, мг-экв./дм ³	4,0-4,5	9,0-15,0	12,0-19,0
Содержание кальция, мг/дм ³	49-55	100-190	150-220
Солесодержание, мг/дм ³	300-380	600-1600	1200-1900
Содержание сульфатов, мг/дм ³	120-130	160-340	170-480
Содержание хлоридов, мг/дм ³	30-50	75-180	130-290
Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³	5-10	10	2-10
Жесткость карб., мг-экв./дм ³	2,8-3,0	5,2-8,2	6,0-11,0
Щелочность, мг-экв./дм ³	3,0-3,2	5,0-8,0	7,5-9,0
Окисляемость, мг О ₂ /дм ³	5,0-20,0	6,0-30,0	11,0-50,0
Индекс Ланжелье (норма 0)		0,9-2,0 (накипь)	1,4-2,3 (накипь)
Индекс Ризнера (норма 6,0-6,5)		4,9-6,6 (накипь)	4,3-5,6 (накипь)

Расчет качества оборотной воды ТЦ при подпитке ливневыми водами свидетельствует о том, что подпиточная вода приобретает коррозионно-опасные свойства, а циркуляционная вода – тенденцию к накипеобразованию. Таким образом, при

использовании очищенных промливневых вод в качестве подпитки системы оборотного водоснабжения ТЦ и при водно-химическом режиме с коэффициентом упаривания $K_u = 3,0$ во избежание

накипеобразования на поверхностях нагрева была необходима корректировка реагентной обработки.

PuroTechiChem 1032P – это сбалансированная смесь ингибиторов коррозии и накипеобразования для открытых оборотных систем. Этот продукт содержит высокоэффективный полимер, который рекомендован для систем с высоким коэффициентом пребывания в системе (КПС). Также данный реагент пригоден к применению в системах, где наблюдаются высокая концентрация фосфатов в подпиточной воде и высокие температуры охлаждаемых поверхностей.

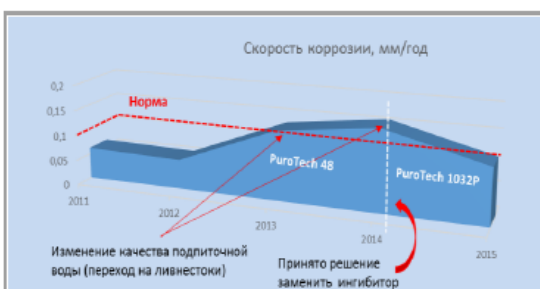


Рис. 4 Мониторинг коррозионной активности оборотной воды технологического цикла в течение подачи ингибитора PuroTech 48



Рис. 5 Мониторинг стабилизационной обработки оборотной воды технологического цикла в течение подачи ингибитора PuroTech 48

PuroTechiChem 1032P предназначен для работы при низкой щелочности для минимизации или устранения потребности в подщелачивании. Защита от коррозии обеспечивается определенными органофосфатными производными, которые связывают участки коррозии железа. Защита от накипеобразования обеспечивается применением уни-

кального полимера, специально разработанного для сложных систем. Техническое состояние теплообменного оборудования ЦУ при применяемом водно-химическом режиме удовлетворительное. Это объясняется стабильностью качества подпиточной воды (технической) и грамотно реализуемой программой стабилизационной реагентной обработки уже на протяжении более шести лет.

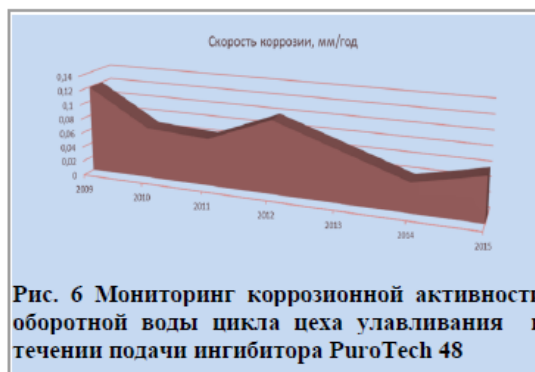


Рис. 6 Мониторинг коррозионной активности оборотной воды цикла цеха улавливания в течение подачи ингибитора PuroTech 48

Применяемый в ЦУ реагент PuroTech 48 стабильно показывает хорошие результаты (рис. 6). Это жидкий комплексный многофункциональный реагент, содержащий неорганические полифосфаты, органические фосфонаты и органические дисперсанты в оптимальном соотношении. Имеющиеся в его составе ингибиторы накипеобразования производят мягкую очистку трубопроводов и теплообменного оборудования от отложений, препятствующих эффективному теплообмену и снижающих скорость течения жидкости в пристеночном слое.

Стабильность состава подпиточной воды в цехе улавливания и применение высокоэффективного реагента PuroTech 48 для стабилизационной обработки воды охлаждающих циклов за счет снижения накипеобразования, коррозии и биологического загрязнения на поверхностях теплообменников, а также оптимизация работы оборотных систем позволили снизить расход воды на подпитку систем на 30 %, уменьшить количество продувочных вод, поддерживать теплообменное оборудование в работоспособном состоянии с минимальным количеством отложений на теплообменных поверхностях. PuroTech 48 имеет существенное преимущество перед препаратами на основе простых фосфатов, так как является комплексным, поскольку содержит вещества (дисперсанты, антинакипины,

комплексобразователи, диспергенты, ингибиторы), которые способствуют образованию кристаллов фосфата кальция оптимальной формы в толще воды, а не на стенке труб, приводит к образованию легкоподвижных шламов, удаляемых с продувкой, и постепенно разрушает ранее образовавшиеся отложения. Очищенная от отложений поверхность надёжно защищается от коррозии несколькими ингибиторами, действующими по разным механизмам (рис. 7).

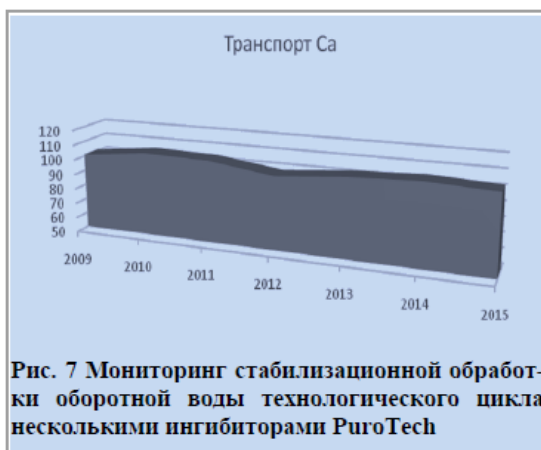


Рис. 7 Мониторинг стабилизационной обработки оборотной воды технологического цикла несколькими ингибиторами PuroTech

В соответствии с Регламентом на обоих водооборотных циклах микробное число в обрабатываемой воде должно поддерживаться в пределах 10^2 – 10^5 колоний/см³. В процессе проведения обработки данное требование соблюдалось. По результатам данных микробиологического тестирования микробное число находилось на уровне 10^3 – 10^5 . Таким образом, концентрации биоцидных реагентов было достаточно для поддержания микробного числа в нормируемых пределах, а значит проводимая биоцидная обработка является достаточной для данных систем. Визуально обрастания на насадке градирни отсутствуют. Имеются незначительные обрастания водорослями в зонах протечек воды наружу и низкой скорости потока.

Как уже указывалось ранее, обработка биоцидами должна предшествовать обработке ингибиторами коррозии и накипеобразования, особенно в оборотных циклах нефтеперерабатывающих и коксохимических заводов. Это связано с тем, что оборотная вода последних содержит значительное количество питательных органических веществ,

способствующих размножению микроорганизмов и водорослей. Обработка способствует сохранению уровня полезных фосфатов в оборотной воде, поскольку прекращает жизнедеятельность бактерий, грибков, водорослей и микроорганизмов, поглощающих фосфор; преобразует плотные плёнообразные или нитевидные биологические загрязнения в мелкодисперсные подвижные осадки, скапливающиеся в чаше градирни и легко удаляемые с продувочной водой; устраняет неприятный запах оборотной воды, обусловленный наличием бактерий и микроорганизмов; снижает показатель окисляемости воды; сохраняет активность в интервале pH от 6 до 9,5.

Реагентами, эффективно выполняющими вышеописанные действия, являются:

1. Броморганический биоцид PuroTech 62 – используется как индивидуально, так и совместно с другими реагентами для контроля биообрастаний на теплообменных поверхностях, и в градирнях;

2. PuroTech 68 – жидкий микробиоцидный продукт на основе четвертичных аммонийных солей. Обладает повышенной эффективностью против водорослей, проявляет свойства ПАВ, смывает биопленку, помогает избежать привыкания бактерий и водорослей к биоцидной обработке;

3. PuroTechMicrobiocideWT(k) – жидкий стабилизированный микробиоцидный продукт на основе производных изотиазолинонов (изотиазолина). Используется для предотвращения биологического загрязнения установок обратного осмоса, ультра- и нанофильтрации, а так же оборотного водоснабжения.

В настоящее время актуальной является замена воды для подпитки оборотных систем сточными водами. Но такие воды по важным показателям качества не соответствуют требованиям к подпиточной воде. Поэтому на КХП проводится работа по выбору варианта создания систем очистки стоков для их повторного использования с целью дальнейшей реконструкции водоотведения КХП и создания системы бессточного водоснабжения.

Выводы

Применение высокоэффективных реагентов PuroTech для стабилизационной обработки воды охладительных циклов за счет снижения накипеобразования, коррозии и биологического загрязнения на поверхностях теплообменников и оптимизации работы оборотных систем позволило сни-

зять на 30 % расход чистой воды на подпитку систем, частично заменив подпитку на ливневыми стоками, а также уменьшить количество продувочных вод, поддерживать теплообменное оборудование в работоспособном состоянии с минимальным количеством отложений.

Библиографический список

1. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://technochemreagent.com/>

2. Кабачник М.И. О комплексообразующих свойствах оксизтилидендифосфоновой кислоты в водных растворах / М.И.Кабачник, Р.П.Ластовский, Т.Я.Медведь, В.В.Медынцев, И.Д.Колпакова, Н.М.Дятлова // ДАН СССР. – 1967. – Т. 177. – № 3. – С. 582-585.

3. Шабалин А.Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий / А.Ф.Шабалин. – М.: Стройиздат, 1996. – 296 с.

Рукопись поступила в редакцию 04.04.2016

THE STABILIZATION OF CIRCULATING WATER SUPPLY CYCLES OF COKE PRODUCTION OF PJSC "ARCELORMITTAL KRYVYI RIH" BY PUROTECH REAGENTS

© Romanyuk I.V., Skripiy Yu.N., Kaspruk M.V., Melynikov A.A., Mukina N.V., Chernousova E.P. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih")

The aim of research, which has been outlined in this paper, is to develop an effective method of stabilizing of water of circulating water supply cycles when using as make-up of storm water, as well as the using of PuroTech reagents for inhibitor protection of heat-transfer equipment from corrosion damage.

Keywords: circulating water cycle, make-up, storm water, stabilization, corrosion damage, inhibitor, PuroTech reagents
