

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО РАСТВОРА ВАКУУМ-КАРБОНАТНОЙ СЕРООЧИСТКИ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ НАДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

© Ю.Н. Скрипий<sup>1</sup>, Р.В. Каренов<sup>2</sup>, Н.В. Мукина<sup>3</sup>

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

Л.П. Банников<sup>4</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

<sup>1</sup> Скрипий Юрий Николаевич, начальник производственно-технической службы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: [Yuriy.Skripiy@arcelormittal.com](mailto:Yuriy.Skripiy@arcelormittal.com)

<sup>2</sup> Каренов Роман Вячеславович, начальник цеха сероочистки КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: [Roman.Karenov@arcelormittal.com](mailto:Roman.Karenov@arcelormittal.com)

<sup>3</sup> Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: [Natalia.Mukina@arcelormittal.com](mailto:Natalia.Mukina@arcelormittal.com)

<sup>4</sup> Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, заведующий химическим отделом, e-mail: [ukhinbannikov@gmail.com](mailto:ukhinbannikov@gmail.com)

*В статье рассмотрены пути утилизации раствора вакуум-карбонатной сероочистки согласно двум реализованным технологическим решениям КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и ГП «УХИИ». Опытные-промышленные испытания показали работоспособность и эффективность предложенных решений. Совмещение двух путей утилизации раствора позволяет попеременно минимизировать влияние добавки отработанного раствора сероочистки как на качество кокса, так и на процесс биохимической очистки сточных вод*

Ключевые слова: избыточная аммиачная вода, связанные соли, отработанный раствор сероочистки, сточные воды, биохимическая очистка.

\*\*\*\*\*

Для очистки сточных вод от загрязняющих веществ с высокой летучестью в промышленности широко используется стриппинг-процесс, т.е. отпарка летучих компонентов, обычно с помощью острого пара. Обезвреживание избыточных аммиачных вод коксохимического производства происходит на биохимической установке с предварительной отпаркой аммиака, цианистого водорода, части диоксида углерода, сероводорода и фенолов. Однако во избежание накопления агрессивных солей в воде цикла охлаждения коксового газа необходимо выводить нелетучие соединения, так называемые «связанные» соли аммония, а именно хлориды, роданиды, тиосульфаты, сульфаты, ферроцианиды, формиаты. С целью снижения содержания аммиака, в том числе «связанного», ранее в аммиачном отделении готовили раствор извести, которая способствовала вытеснению аммиака из перечисленных выше солей сильных кислот. Данная операция сопровождалась установкой специальных приколнок, один из которых находился в процессе чистки, а второй – в эксплуатации. Кроме того, образовывался отход процесса – шлам, который подлежал утилизации.

В последнее время для вытеснения аммиака из солей сильных кислот надсмольной воды газосборникового цикла применяют добавку раствора щелочи с концентрацией 15-40 % по массе. При этом исключается не только образование шлама, но и необходимость установки приколнок и чистки аппаратов. Данное обстоятельство связано с высокой растворимостью в воде натриевых солей, в отличие от каль-

циевых (табл. 1). Расчетная концентрация натриевых солей сильных кислот на аммиачной установке коксохимического производства обычно не превышает 80-100 г/дм<sup>3</sup>, поэтому опасность кри-

сталлизации солей не возникает. Для примера, в рабочем поглотительном растворе вакуум-карбонатной сероочистки концентрация сильных кислот натрия достигает 200-250 г/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1

Сравнение растворимости солей натрия и кальция

Анионы	Растворимость (г /100 г) натриевых и кальциевых солей при добавлении	
	NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	17,9	0,00015
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	76,4	49,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,1	0,2036
COOH	45,0	16,6
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	15,0	57,4
S <sup>2-</sup>	растворим	малорастворим
CN	растворим	растворим
Cl	растворим	растворим

Следует отметить что, несмотря на кажущуюся простоту процесса отпарки аммиака и его соединений, аппаратное оформление и схемы автоматического контроля в настоящее время продолжают совершенствоваться. В частности, расход раствора щелочи в зависимости от состава перерабатываемой воды должен обеспечивать стехиометрическое соотношение реагентов; следует не допускать вторичной абсорбции кислых компонентов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, фенолов) щелочными соединениями. Для этой цели рассчитывается точка подачи щелочи ниже точки питания колонны, разрабатываются контуры автоматизации с применением датчиков pH для дозировки реагентов и пр. [1].

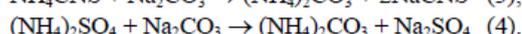
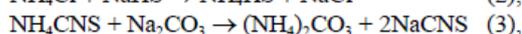
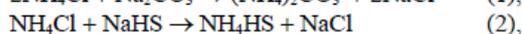
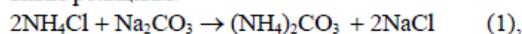
С целью сокращения потребления щелочи для разложения связанных солей аммиака в надсмольной воде специалистами предприятия КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» был рассмотрен вариант полного или частичного использования для этой цели отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки, состав которого приводится в табл. 2. Ранее отработанный поглотительный раствор сероочистки использовался для подачи в состав угольной шихты в углеподготовительном цехе КХП, что позволяло снизить загрязнение воздушного бассейна оксидами серы при тушении кокса.

Таблица 2

Состав отработанного раствора ЦСО за 2012-2014 гг.

Компоненты	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>		
	2012 г.	2013 г.	2014 г.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28,8	25,4	22,6
NaHCO <sub>3</sub>	23,8	23,2	23,5
NaCNS	44,5	83,5	29,9
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	8,9	2,6
HCOONa	25,6	31,6	7,4
Na <sub>4</sub> [Fe(CN)] <sub>6</sub>	12,4	13,2	7,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,4	4,2	3,6
Всего:	138	190	97,2

При смешивании избыточной надсмольной воды с отработанным содовым раствором цехов сероочистки связанные соли аммиака разлагаются с образованием летучих солей по следующим основным реакциям:



Образующиеся в результате реакций (1-4) аммониевые соли слабых кислот не обладают термической стабильностью, гидролизуются с образованием растворенного аммиака и при продувке достаточным объемом водяных паров выводятся с парогазовой фазой в коксовый газ.

По существующей схеме утилизации отработанного раствора сероочистки производится его предварительное подкисление раствором серной

кислоты для удаления сероводорода и цианистого водорода на отпарной колонне до обеспечения соответствующих норм ПДК воздуха рабочей зоны. Утилизация отработанного раствора сероочистки с подачей его в угольную шихту реализована в 2010 году. Проектом предусмотрено два варианта работы: с раскислением раствора серной кислотой и без раскисления при низком содержании сероводорода [2, 3].

Однако накопленный опыт эксплуатации и контроль качества получаемого кокса потребовали проведения на предприятии исследований по влиянию добавок отработанного раствора на показатели горячей прочности и реакционной способности получаемого кокса. Опытными ящичными коксованиями определили влияние добавки раствора сероочистки в шихту на показатели качества кокса (табл. 3).

Таблица 3

Результаты исследований влияния добавок отработанного раствора сероочистки на показатели качества кокса

Проба	Показатели качества кокса	
	CRI, %	CSR, %
Шихта на КБ №№ 3, 4	37,8	46,2
То же +5 % раствора сероочистки	44,4	38,0
То же +10 % раствора сероочистки	46,3	35,5

Повышение значения показателя CRI с увеличением количества добавляемого отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки свидетельствует о наличии каталитического действия натрия и железа, содержащихся в отработанном растворе, на скорость реакции углерода кокса с  $\text{CO}_2$ .

Опыт эксплуатации установки утилизации отработанного раствора сероочистки показал, что его максимальное количество, подаваемое в угольную шихту, составляет 0,5-0,6 м<sup>3</sup>/ч при проектной величине 0,832 м<sup>3</sup>/ч. Продолжительность работы узла подачи раствора в шихту определяется временем работы конвейеров углеподачи и составляет в среднем 8 ч в сутки. Таким образом, количество утилизируемого раствора при его подаче в шихту составляет 4,8 м<sup>3</sup>/сутки или 144 м<sup>3</sup>/месяц.

С целью исключения негативного влияния балластных солей отработанного раствора сероочистки на качество кокса доменного по показателям

CRI и CSR, а также для увеличения выхода аммиака, снижения влияния агрессивных солей на конструкционный материал машин и оборудования коксового цеха, для увеличения межремонтного периода и улучшения условий труда персонала углеподготовительного цеха на тракте углеподачи, а также для сокращения затрат на транспортировку раствора от цеха сероочистки к узлу утилизации предприятием разработана технологическая схема разложения связанных солей аммония избыточной газосборниковой воды. Разработаны варианты как с полной, так и с частичной заменой покупного щелочного реагента.

При подаче на аммиачную колонну для транспортировки отработанного поглотительного раствора проектом предусмотрено максимальное использование существующих трубопроводов с оснащением линии современными приборами КИПиА, а также устройством для продувки линий паром или азотом.

Процесс осуществляется следующим образом. Отработанный поглотительный раствор по существующим коммуникациям периодически выводится из рабочего цикла сероочистки в резервуар емкостью 800 м<sup>3</sup>. Из него, дозировочным насосом по трубопроводу отработанный поглотительный раствор в количестве 1,0 м<sup>3</sup>/ч подается в приемок фенольной насосной, где смешивается с производственными стоками отделения улавливания и регенерации и отделения получения серной кислоты по технологии «HALDOR TOPSOE». Далее из фенольной насосной отработанный раствор в смеси с производственными стоками с объемным расходом 10,0-15,0 м<sup>3</sup>/ч по существующему трубопроводу откачивается в сборник объемом 50 м<sup>3</sup> (смолоотделитель) аммиачной установки № 2 цеха улавливания. В смолоотделителе происходит смешение с избыточной надсмольной водой отделения конденсации и водой закрытого цикла конечного охлаждения коксового газа. Далее перерабатываемая смесь вод последовательно поступает в отстойник (объем – 400 м<sup>3</sup>) и сборник (объем – 200 м<sup>3</sup>). Из последнего сборника вода существующим насосом подается в аммиачную колонну, где отработанный поглотительный раствор выступает химическим реагентом для разложения связанных солей.

Связанные соли аммония при нагревании и действии на них 15-40 %-го раствора щелочи разрушаются с выделением аммиака. В предлагаемом варианте разложение солей происходит за счет реакций гидролиза карбоната натрия, содержащегося в отработанном поглотительном растворе сероочистки. Далее свободный аммиак отпаривает

ся из воды острым паром, который подается в нижнюю часть аммиачной колонны.

После аммиачной колонны вода поступает в лежачий отстойник и насосом откачивается в фенольную канализацию цеха улавливания. Далее по проектной схеме вода передается на биологическую очистку, где после очистки от фенолов и роданидов до норм технологического регламента вода передается на башню тушения коксового цеха.



В феврале-марте 2013 г. специалистами коксохимического производства выполнены опытно-промышленные испытания по использованию отработанного раствора цеха сероочистки для разложения связанных солей аммиака воды газосборничного цикла по реализованным проектным решениям. Показатели работы аммиачной установки № 2 в рассматриваемый период времени приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав воды до и после аммиачной установки (АУ) при использовании отработанного раствора сероочистки в качестве щелочного агента для разложения связанных солей аммиака

Место отбора	Дата	Время	рН	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
				роданиды	цианиды	NH <sub>3</sub> летучий	NH <sub>3</sub> общий	фенолы	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
До АУ	26.02.2013	12-00	8,75	687,0	201,4	750	2480	444	100
После АУ		15-00	5,45	624,0	32,0	70	514	313	93
До АУ	27.02.2013	12-00	8,57	684,1	138,1	560	2140	472	130
После АУ		15-00	5,40	644,0	32,0	70	1440	307	150
До АУ	27.02.2013	15-00	8,47	774,0	159,8	560	2140	479	190
После АУ		18-00	5,44	651,0	32,0	80	1460	304	100
До АУ	01.03.2013	12-00	8,70	677,0	117,0	838	2107	540	140
После АУ		15-00	6,99	606,0	27,0	108	1433	264	350

Первоначально обработка надсмольной воды отработанным раствором сероочистки вызвала незначительное снижение эффективности очистки от роданидов на биохимической установке и уменьшение водородного показателя рН в реакторах-азротенках. Однако результаты опытного испытания показали, что технологически процесс биохимической очистки управляем, дополни-

тельная минерализация не оказывает значительного отрицательного воздействия на процесс очистки фенольных вод. Показатели работы биохимической очистки приведены в табл. 5. При проведении обследования учитывалась инерционность системы, которая по данным контроля начала и окончания процесса составляла 24 ч.

Таблица 5

Работа биохимической установки в период подачи отработанного раствора сероочистки

Дата	Время	рН		Концентрация в очищенной воде, мг/дм <sup>3</sup>				Нагрузка на реакторы, м <sup>3</sup> /ч			
				фенолы		CNS <sup>-</sup>		вода		Воздух	
		реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7
27.02.2016	20-00	7,44	7,46	0,24	0,22	1,28	1,33	51	51	1200	1200
28.02.2016	20-00	7,56	7,45	0,18	0,19	1,12	1,06	51	51	1100	900
01.03.2016	20-00	7,38	7,3	0,24	0,22	1,96	1,24	51	51	1200	950
02.03.2016	20-00	7,6	7,48	0,17	0,16	1,15	1,1	51	51	1200	950
03.03.2016	20-00	7,43	7,36	0,18	0,19	1,1	1,15	51	51	1200	950
04.03.2016	20-00	7,7	7,71	0,2	0,17	1,04	0,94	51	51	1200	950

#### Выводы

Выполненные исследования позволили установить, что применяемая до сих пор по ранее разработанным решениям УХИНа подача отработанного раствора в шихту негативно влияет на горячую прочность и реакционную способность кокса, ухудшает условия труда персонала углеподготовительного цеха, способствует коррозии оборудования. Подача отработанного раствора малыми порциями под башню тушения ухудшает качество кокса и разрушает металлоконструкции башни тушения.

Таким образом, в настоящее время утилизацию раствора сероочистки можно осуществлять по двум направлениям в зависимости от текущей ситуации на предприятии:

- подачей в шихту с использованием установки утилизации, разработанной УХИНОм;
- подачей на разложение связанных солей аммиака и далее через биохимическую установку на тушение по схеме, разработанной специалистами КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Гибкость совмещенных технологических решений позволяет попеременно минимизировать влияние добавки отработанного раствора сероочистки как на качество кокса, так и на процесс биохимической очистки стоковых вод.

Проведенные опытно-промышленные испытания применения отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки для разложения связанных солей избыточной надсмольной воды показали эффективность и рациональность разработанной технологии.

#### Библиографический список

1. Lee Seong-Young. Improvement in steam stripping of sour water through an industrial-scale simulation / Seong-Young Lee, Jong-Min Lee, Dongwon Lee, In-Beum Lee // *Korean Journal Chemical Engineering*. – 2004. – № 3. – P. 549-555.
2. Белошапка И.В. Двухступенчатая вакуум-карбонатная сероочистка коксового газа на предприятии ОАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ» / И.В. Белошапка, И.Н. Сикан, С.И. Зоря, Н.В. Мукина, В.В. Грабко, Е.Т. Ковалев, Л.П. Банников // *Углехимический журнал*. – 2010. – № 1-2. – С. 55-61.
3. Клемин И.А. Метод утилизации отработанного раствора цеха сероочистки на КХП ПАО «Арселор-Миттал Кривой Рог» / И.А. Клемин, Н.В. Мукина, С.П. Жадан, И.В. Мохнатая // *Углехимический журнал*. – 2011. – № 3-4. – С. 31-35.

Рукопись поступила в редакцию 04.05.2016

---

**THE USING OF WASTE SOLUTION OF VACUUM-CARBONATE DESULFURIZATION FOR THE DECOMPOSITION OF AMMONIUM SALTS OF WASTEWATER**

© Skripiy Yu.N., Karenov R.V., Mukina N.V. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"), Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

*The article deals with ways to utilize the vacuum-carbonate desulfurization solution according to two implemented technological methods developed by Coke Production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih" and SE "UKHIN." The pilot tests have shown efficiency and effectiveness of the proposed methods. Combining of these two ways of solution utilizing allows to minimize the influence of the additives at coke quality and at the process of biological treatment of wastewater.*

Keywords: excessive ammonia water, fixed salts, waste solution of desulfurization, wastewater biological treatment.

---

