

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЧИЩЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД В ВОДОСНАБЖЕНИИ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

© И.В. Гапонова

*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ), 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина**Гапонова Ирина Васильевна, начальник отдела водоснабжения и технологических коммуникаций, e-mail: ovk.gpk.ua@gmail.com*

На коксохимических предприятиях фенольные сточные воды – это самые токсичные и вредные сточные воды, поэтому одной из важнейших задач является их очистка и дальнейшая утилизация. В статье приводится анализ существующего положения по использованию очищенных фенольных сточных вод, особенно в условиях использования на предприятиях установок сухого тушения кокса (УСТК).

Ключевые слова: фенольные сточные воды, очистные сооружения, мокрое тушение кокса.

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-2-18-24

Сточные воды коксохимического производства – один из наиболее опасных источников загрязнения водоемов и подземных вод. Действующие на коксохимическом производстве установки биохимической очистки позволяют удалить из сточных промышленных вод фенолы, роданиды, смолы и масла. На некоторых установках производится биохимическое разложение аммиака методом нитрификации-денитрификации.

В настоящее время большинство коксохимических заводов используют очищенные фенольные воды для выполнения цикла мокрого тушения кокса, тем самым предотвращая сброс фенольных сточных вод за пределы предприятия и исключая их аккумуляцию на предприятии.

С учетом периодически образующихся фенольных стоков и их объем на коксохимическом производстве достигает в среднем 0,5 м³/т кокса при потребности в воде для мокрого тушения 0,55-0,6 м³/т кокса, то есть образующиеся фенольные и стоки атмосферных осадков полностью могут быть использованы для мокрого тушения кокса. Недостающий объем воды для тушения составляет 0,05-0,1 м³/т кокса.

Кроме фенольных и дождевых вод в балансе коксохимических предприятий участвуют продувочные воды оборотных циклов, хозяйственно-бытовые и шламовые сбросы, а также дренажные воды.

Хозяйственно-бытовые сточные воды коксохимических предприятий передаются для очистки на городские очистные сооружения, шламовые воды замыкаются в отдельный оборотный цикл, а вот продувочные и дренажные воды оказывают существенное влияние на формирование избытка воды, который необходимо утилизировать. Долевой объем этих вод составляет 0,2-0,3 м³/т кокса, что значительно больше того недостающего количества 0,05-0,1 м³/т кокса, которое еще может быть использовано в процессе мокрого тушения кокса. Поэтому продувочные воды в объеме 0,15-2 м³/т кокса на всех коксохимических заводах сбрасывается без очистки в ливневую канализацию.

На заводах с низким уровнем технологической дисциплины в фенольную канализацию сбрасывается много конденсата пара.

При строительстве установок сухого тушения кокса (УСТК) сокращается возможность утилизации очищенных фенольных вод на мокрое тушение кокса. Кроме того, добавляются продувочные засоленные воды котельных. В результате появляется дебаланс сточных вод, возникает необходимость утилизировать эти воды на территории коксохимического производства, так как передавать их на доочистку совместно с хозяйственно-бытовыми водами не всегда представляется возможным из-за недостаточной мощности городских очистных сооружений.

Идея использования очищенной фенольной воды на территории коксохимического производства в системах оборотного водоснабжения появилась давно, но в промышленных масштабах реализовывалась очень медленно.

В основном это связано с недостаточной изученностью механизма коррозионного воздействия фенольных сточных вод. К числу основных недостатков использования очищенных сточных вод в системах оборотного водоснабжения следует отнести их высокую цветность, которая создает визуальное неблагоприятное впечатление.

В настоящее время использование очищенных сточных вод на коксохимических предприятиях РФ распределяется следующим образом: очищенные фенольные сточные воды наряду с передачей на мокрое тушение, используются на грануляцию доменного шлака. На некоторых заводах до 60 % очищенных сточных вод используется для систем очистки пылегазовых выбросов углефабрик, аппаратов углеподготовки и коксовых цехов. На некоторых заводах после доочистки, или шламонакопителя очищенные сточные воды подаются в оборотный цикл охлаждения первичных газовых холодильников.

Очищенные фенольные воды в связи с отсутствием УСТК на большинстве заводов представляется возможным использовать на тушение кокса.

На Авдеевском коксохимическом заводе (КХЗ), где имеются свои очистные сооружения хозяйственно-бытовых вод и пруд-накопитель объемом 3,8 млн м³, фенольные воды предварительно очищают на двух

биохимустановках, затем подают для совместной очистки с хозяйственно-бытовыми водами на городские очистные сооружения и далее в пруд-накопитель. Пруд-накопитель, принимающий все сточные воды после очистки на внеплощадочных очистных сооружениях, стал вторым основным источником водоснабжения завода. В результате потребление технической воды из внешнего источника сократилось примерно в два раза.

На ПАО «Алчевсккокс» очищенные фенольные воды используют для тушения кокса, а продувочные и дождевые воды направляются в золошламонакопитель меткомбината.

Пополнение оборотной системы очищенной фенольной водой выполнялось на «Харьковском коксохимическом заводе» при участии ученых Харьковской национальной академии городского хозяйства.

Требования к качественному составу оборотных вод для охлаждающих систем по разным данным представлены в табл. 1.

Таблица 1

Качественный состав оборотных вод для охлаждающих водооборотных систем металлургических и коксохимических предприятий

Показатели качества	По данным ВНИИВОДГЕО	По данным ГИАП	По данным металлургических и машиностроительных заводов
Взвешенные вещества, мг/дм ³	20-30	20-30	9-28
Масла и смолообразные продукты, мг/дм ³	10-20	0,3	3-66
pH	7,2-8,5	6,5-8,5	6,9-8,0
Жесткость общая, ммоль/дм ³	≤ 7,0	1,5-2,5	2,0-5,0
Жесткость карбонатная, ммоль/дм ³	≤ 3,5	-	-
Щелочность, ммоль/дм ³	≤ 4,0	-	-
Общее соледержание, мг/дм ³	1300-2000	До 1200	-
Хлориды, мг/дм ³	150-300	До 350	34-52
Сульфаты, мг/дм ³	350-500	До 500	61-90
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³	10-15	До 15	-
БПКп, мгО ₂ /дм ³	До 15-20	15-20	-
Fe ²⁺ , мг/дм ³	-	0,5	4,0-12,3

Действующие на коксохимических предприятиях Украины очистные сооружения биохимической очистки фенольных сточных вод обеспечивают степень очистки фенольных сточных вод в соответствии с отраслевыми нормативами для пополнения циклов мокрого тушения кокса (табл. 2).

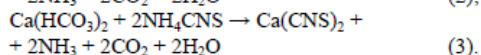
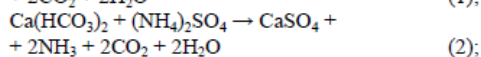
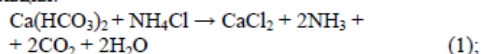
Для использования очищенных сточных вод есть два направления: доочистка до нормативных требований к качеству подпиточной воды (довольно дорогостоящее мероприятие) или использование воды с имеющимся качеством при соответствующей обработке ингибиторами коррозии.

Таблица 2

Технологические нормы Украины по качеству воды, подаваемой на мокрое тушение кокса, не более:

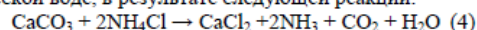
Наименование показателя	Действующие установки	Новые установки
Фенолы	5 мг/дм ³	1 мг/дм ³
Сероводород	10 мг/дм ³	1 мг/дм ³
Аммиак летучий	100 мг/дм ³	50 мг/дм ³
Цианистый водород	10 мг/дм ³	1 мг/дм ³
Взвешенные вещества	50 мг/дм ³	25 мг/дм ³

Опыт эксплуатации показал, что при использовании в качестве подпитки водооборотного цикла очищенных фенольных вод образование карбонатных отложений на поверхности теплообмена отсутствует. 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 водооборотных циклов солями аммония в тепло-

обменной аппаратуре происходит растворение накипи, образующейся при длительной работе систем на технической воде, в результате следующей реакции:



Ученые Харьковской национальной академии городского хозяйства проводили эксперименты с различными ингибиторами коррозии по использованию воды существующего качества для оборотного водоснабжения без доочистки [1].

Как показали испытания, различные ингибиторы начинают проявлять выраженный защитный эффект когда их концентрация в оборотной воде достигает 100-200 мг/дм³. Результаты влияния ингибиторов на коррозионный процесс приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние ингибиторов коррозии на коррозионную активность оборотной воды

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

Ввод ингибиторов коррозии – жидкого стекла и фосфата натрия – приводит к торможению электрохимических процессов коррозии. Наиболее эффективной, доступной и технологически приемлемой композицией для снижения коррозионной активности оборотной воды является композиция жидкое стекло (Na₂SiO₃) + полифосфат натрия (NaPO₃)₆ при соотношении компонентов 10:1. Скорость коррозии углеродистой стали в оборотной воде поддерживается на уровне 0,2-0,3 мм/год. Но это может быть приемлемо только для сравнительно небольшого коксохимического завода, где объемы оборотной воды малы по сравнению с объема-

ми оборотной воды на большинстве коксохимических предприятий, которые составляют 2000-10000 м³/час.

На некоторых коксохимических заводах при использовании до 10 м³/ч обесфеноленных вод в цикл первичных газовых холодильников и объеме оборотного цикла порядка 2500 м³/ч, пополнение возможно без применения ингибиторов коррозии.

На ПАО «Северсталь» (Россия) были опробованы различные варианты использования очищенных сточных вод:

– на пополнение оборотных циклов первичных газовых холодильников;

– для подпитки оборотного цикла конечного охлаждения газа бензольного отделения цеха улавливания химпродуктов № 2;

– передача в шламонакопитель.

В результате в оборотной воде, включающей добавку биохимически очищенной воды, возросли содержание и количество взвешенных веществ; в грязном оборотном цикле конечного охлаждения газа ухудшилось отстаивание воды от масел, что объясняется наличием в очищенных водах поверхностно-активных веществ (гуминовых и фульвокислот); расход воды, подаваемой в шламонакопитель комбината, достигал 100 м³/час, но подача была прекращена после превышения в стоках в реку Кошта роданидов. Следует отметить, что концентрация роданидов в воде после БХУ составляет 0,03 мг/дм³, а настоящий источник загрязнения шламонакопителя комбината роданидами не был выявлен.

Для ПАО «Северсталь» с целью удаления из сточных вод взвешенных веществ перед подачей в оборотный цикл ПГХ в комплексе батарей № 7 и цех улавливания № 2 ГИПРОКОКСом в 2008 г. была запроектирована фильтровальная установка с микрофильтрами. Однако до настоящего времени данная установка не построена, и сегодня очищенные сточные воды пере-

даются на доочистку на городские очистные сооружения.

Самый ценный опыт по использованию очищенных фенольных вод накопил ОАО «Алтай-кокс» (Россия) [2], потому что в его условиях была невозможна их передача на городские сооружения в связи с незначительными объемами хозяйственно-бытовых вод, так как при последующем сбросе смеси очищенных производственных и бытовых стоков в реку Чумыш не могло быть обеспечено соблюдение ПДК ряда компонентов в водоеме рыбохозяйственного назначения.

В настоящее время очищенные фенольные воды в количестве ~ 90 м³/ч передают на тушильные башни батарей № 1-2. Около 150 м³/ч осветляются в шламонакопителе № 1а с противофильтрационным экраном, после чего их подают на пополнение цикла закрытой теплообменной аппаратуры. Продувка цикла осуществляется подачей воды на тушильные башни батарей № 1-2 через оборотный цикл КГХ.

Использование шламонакопителя № 1а объемом 329000 м³ в качестве естественного пруда-осветлителя позволило получить воду следующего качества, которое отличается от требований к воде на пополнение оборотных циклов (табл. 4).

Таблица 4

Качество очищенной фенольной воды на ОАО «Алтай-кокс»

Показатели	После БХУ	После шламонакопителя
рН	6,5	6,8
Аммиак летучий, мг/дм ³	9,5	-
Аммиак общий, мг/дм ³	760	520
Фенол, мг/дм ³	2,1	-
Роданиды, мг/дм ³	1,9	0,22
Цианиды, мг/дм ³	0,25	0,07
Смола, мг/дм ³	14	-
ХПК, мг/дм ³	545	475
Взвешенные вещества, мг/дм ³	205	75

Рекомендации, выданные ВУХИНОм в 1988 г. по снижению коррозионной активности воды путем ее обработки силикатом натрия, эффекта не дали. Поэтому было принято решение о прекращении подачи жидкого стекла в оборотный цикл. По данным, полученным от завода, на сегодняшний день реагентов в оборотные циклы не подают.

Подача обесфеноленных вод в оборотные циклы вызывает не только усиление коррозии теплообменного оборудования, но и резкое ухудшение технического состояния градирен. Происходит разрушение железобетонных конструкций градирен и усиленная коррозия диффузоров. По лабораторным исследованиям ЧАО ХАРЬКОВСКИЙ ПРОМСТРОЙНИИПРОЕКТ образец бетона из градирни имеет пониженную плотность, а степень карбонизации, содержание хлоридов прибли-

жается к предельному. Все это свидетельствует о коррозионных процессах в бетоне.

В результате на ОАО «Алтай-кокс» были отремонтированы все градирни с заменой железобетонных конструкций на металлоконструкции из нержавеющей стали. В комплексе коксовой батареи № 5 построены две новых градирни на сульфатостойком цементе с закладными из нержавеющей стали. Грубая решетка ПГХ при осмотре была в хорошем состоянии без видимых следов коррозии. Однако ГИПРОКОКС считает, что процессы коррозии закрытой теплообменной аппаратуры требуют дополнительных исследований. Для этого надо проводить определенные исследования, для которых нужны время и средства.

На коксохимическом производстве АО ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлур-

гический комбинат (ЕВРАЗ ЗСМК) биохимически очищенную фенольную воду использовали взамен технической при очистке от коксовой пыли [3, 4].



Рис. 1 Балансовая схема использования биохимически очищенной воды в водоснабжении цехов КХП АО «Евраз «ЗСМК» (Россия)

Очищенная фенольная вода подавалась в коксовые цеха на орошение циклонов-промывателей типа СИОТ (на коксосортировки, УСТК, бункера мелкого и крупного кокса, перегрузочные станции) и на скрубберы мокрой очистки дымовых газов сушильного отделения углеобогадательного цеха.

Очищенная фенольная вода после использования на аспирацию передавалась на флотацию угольного шлама.

Физико-химический состав свежей технической и биохимически очищенной воды представлен в табл. 5.

Использование биохимически очищенной воды взамен технической положительно влияет на эффективность работы циклонов-промывателей и скрубберов при очистке от коксовой и угольной пыли, что приведено в табл. 6.

Степень очистки отходящих газов при использовании биохимически очищенной воды по сравнению с технической водой повышалась в среднем на 23-26 %.

Таблица 5

Физико-химический состав свежей технической и биохимически очищенной воды

Наименование показателя	Техническая вода	Биохимически очищенная вода
рН	8,3	7,4
Жесткость общая, мг-экв/л	2,2	6,4
Взвешенные вещества, мг/дм ³	7,0	300,0
Щелочность общая, мг/дм ³	1,6	6,6
Хлориды, мг/дм ³	12,2	117,0
Сульфаты, мг/дм ³	29,9	973,0
Солесодержание, мг/дм ³	151,0	1834,0
ХПК, мг/дм ³	10,6	628,0
Аммоний-ион, мг/дм ³	0,1	507,9
Нитриты, мг/дм ³	0,1	32,1
Нитраты, мг/дм ³	2,3	20,7
Аммиак общий, мг/дм ³	Не опр.	475,0
Роданиды, мг/дм ³	0,0	1,8
Цианиды, мг/дм ³	0,0	1,8

Кроме того, на аспирационных системах коксового цеха происходила доочистка воды по летучему аммиаку на 25 %, по роданидам на 60,5 %, по цианидам на 84,6 %, по фенолам на 18,7 %.

При использовании биохимически очищенной воды на скрубберах мокрой очистки дымовых газов сушильного отделения углеобогадательного цеха взамен технической происходила доочистка воды по аммиаку на 4,8 %, по ХПК на 21,4 %, по фторидам на 21,2 %.

При использовании технической воды для аспирации передача шламовой воды на значительные расстоя-

ния приводит к отложениям на стенках трубопроводов коксовой пыли, цементированной карбонатом кальция и другими солями жесткости. Для удаления отложений в КХП не существует простой, дешевой, экономичной и безопасной технологии. Высокопрочные отложения на стенках трубопроводов уменьшают проходное сечение, увеличивают гидравлическое сопротивление, в результате чего значительно увеличивается расход электроэнергии на перекачивание пульпы, сокращается срок службы трубопроводов до 1 года.

Таблица 6

Физико-химический состав биохимически очищенной воды до и после циклонов-промывателей коксовых цехов

Показатель	Содержание компонентов, мг/дм ³		Эффект: «+» – увеличение «-» – снижение, %
	до	после	
рН	7,1	7,8	
Жесткость общ., мг-экв/л	5,86	6,35	+8,4
Щелочность, мг-экв/л	7,39	9,03	+22,2
Хлориды, мг/дм ³	83,3	88,2	+5,9
Сульфаты, мг/дм ³	1086,0	1377,0	+26,7
Солесодержание, мг/дм ³	1997,0	1962,0	-1,8
ХПКО ₂ , мг/дм ³	953,8	1415,0	+48,4
Нитриты, мг/дм ³	86,0	104,0	+20,9
Нитраты, мг/дм ³	6,2	4,2	-32,3
Аммиак общий, мг/дм ³	597,0	580,0	-2,8
Аммиак летучий, мг/дм ³	68,0	51,0	-25,0
Роданиды, мг/дм ³	0,76	0,3	-60,5
Цианиды, мг/дм ³	1,3	0,2	-84,6
Фенол, мг/дм ³	1,6	1,3	-18,7

Проведенными в коксовых цехах исследованиями [4] установлено, что при использовании очищенной сточной воды взамен технической воды в течение 1,5-2 месяцев трубопроводы интенсивно очищались от карбонатных отложений в результате воздействия солей аммония, содержащихся в воде после БХУ. При этом увеличивается срок службы трубопроводов, сокращаются затраты на проведение текущих ремонтов шламопроводов.

Использование биохимически очищенной воды в технологическом процессе флотации угольного шлама существенно не сказалось, но позволило утилизировать сточную воду и достичь дополнительной очистки по некоторым компонентам, а также снизить расход осветленной воды на шламохранилище.

Таким образом, использование очищенной воды БХУ в циклонах-промывателях, скрубберах при очистке отходящих газов от угольной и коксовой пыли взамен технической воды увеличило эффективность пылеулавливания, предотвратило зарастание шламопроводов и позволило использовать 100 % очищенной воды БХУ в производственно-техническом водоснабжении КХП. Это позволило достичь экономии свежей технической воды в количестве 2,1 млн м³/год на газоочистном оборудовании коксохимического производства и дополнительной очистки биохимически очищенной воды от вредных компонентов. Утилизация биохимически очищенной воды в процессе флотации угля позволяет обеспечить еще и дополнительную очистку стоков в среднем на 15 %, а также сэкономить 2,1 млн м³/год оборотной воды в углеобогательном цехе.



а) техническая вода



б) вода после биохимической очистки

Рис. 2 Сечение трубы шламопровода аспирационной системы

Что касается очистки и использования очищенных фенольных сточных вод на коксохимических предприятиях дальнего зарубежья (после физико-химической и биохимической очистки методом нитрификаци-денитрификации) самым распространенным на сегодняшний день остается их использование на пополнение цикла мокрого тушения, а после доочистки – мембранной или адсорбционной – сброс в водоемы. Доочищенные сточные воды с ХПК до 100 мг О₂/дм³ рекомендуются в качестве возможного заменителя свежей технической воды. Положительный опыт промышленного использования очищенных фенольных вод в оборотных циклах охлаждения на заводах дальнего зарубежья неизвестен.

В информации о лучших технологиях за три последних года использование очищенных сточных вод описывается только для мокрого тушения кокса как оптимальное.

Выводы

1. Для возможности использования очищенных фенольных сточных вод на территории коксохимического производства необходимо стремиться не только к увеличению глубины очистки, но и к минимизации количества сточных вод для возможности их использования в максимальной степени на тушение кокса.

2. Для улучшения баланса сточных вод на коксохимических предприятиях должно применяться оборудование и технологии с минимальным образованием сточных вод.

3. Утилизацию солевых вод продувки котлов и химической водоочистки следует предусматривать на

месте их образования, так как данные воды не очищаются биохимическим путем.

4. При использовании сточных вод в оборотных системах охлаждения теплообменного оборудования следует использовать коррозионностойкие материалы для теплообменного оборудования и градирен.

5. Сточную воду, передаваемую в оборотные циклы, необходимо очищать от связанного аммиака для уменьшения коррозии и количества взвешенных веществ.

Библиографический список

1. Бабаев В.Н. Использование фенольных сточных вод коксохимического производства в оборотных системах водоснабжения / В.Н. Бабаев, С.В. Нестеренко, В.А. Ткачев, Е.П. Смирка // Экология и промышленность. – 2013. – № 1. – С. 65-69.

2. Куркин В.В. Использование биохимически очищенной воды в оборотном техническом водоснабжении коксохимического производства / В.В. Куркин, В.В. Кочкин, А.В. Шаламов // Кокс и химия. – 2001. – № 11. – С. 40-43.

3. Павлович Л.Б. Использование биохимически очищенной воды в производственно-техническом водоснабжении коксохимического производства / Л.Б. Павлович, Н.Н. Назаров, В.П. Долгополов, А.В. Калинина, Т.А. Булис, Д.В. Бальцер, В.П. Константинов // Кокс и химия. – 2008. – № 7. – С. 34-40.

4. Павлович Л.Б. Использование очищенных фенольных сточных вод в водоснабжении коксохимического производства / Л.Б. Павлович, Д.В. Бальцер // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – № 12. – С. 52-58.

Рукопись поступила в редакцию 18.01.2019

USING TREATED PHENOLIC EFFLUENTS IN WATER SUPPLY OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS

© I.V. Haponova (SE «GIPROKOKS»)

Phenolic effluents at coke oven and by-product plants are the most toxic and hazardous effluents, therefore their treatment and further disposal is one of the most important tasks.

The article contains analysis of the current situation with using treated phenolic effluents, especially under conditions of using coke dry cooling plants (CDCP) at the enterprise.

Keywords: treatment facilities of phenolic effluents, coke wet quenching, CDCP.

ВИКОРИСТАННЯ ОЧИЩЕНИХ ФЕНОЛЬНИХ СТОКІВ У ВОДОПОСТАЧАННІ КОКСОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

© І.В. Гапонова (ДП «ГІПРОКОКС»)

Фенольні стічні води на коксових і побічних підприємствах є найбільш токсичними та небезпечними стоками, тому їх обробка та подальше утилізація є одним з найважливіших завдань. У статті проаналізовано сучасну ситуацію з використанням очищених фенольних стоків, особливо в умовах використання коксохімічних установок на підприємстві.

Ключові слова: фенольні стічні води, очисні споруди, мокре гасіння коксу.