

6.СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1986. – 72 с.

7.Канализация населенных мест и промышленных предприятий. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н.И.Лихачев, И.И.Ларин, С.А.Хаскин и др.; Под общ. ред. В.Н.Самохина. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.

8.Внутренние санитарно-технические устройства: в 3-х ч. Ч.1. Отопление. – 4-е изд., перераб. и доп. / В.Н.Богословский, Б.А.Крупнов, А.Н.Сканави и др.; Под ред. И.Г.Старовойта и Ю.И.Шиллера. – М.: Стройиздат, 1991. – 344 с.

9.Мелькумов В.Н., Кузнецов С.Н. Взаимодействие вентиляционных воздушных потоков с конвективными потоками от источников теплоты // Санитарная техника. – 2009. – №1. – С.63-69.

Отримано 27.10.2009

УДК 620.193

С.В.НЕСТЕРЕНКО, канд. техн. наук

Харьковская национальная академия городского хозяйства

В.И.ГРИГОРОВ, Л.Д.КАНЦЕДАЛ

АОЗТ «Харьковский коксовый завод»

ИНГИБИТОРНАЯ И БАКТЕРИЦИДНАЯ ЗАЩИТА ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Приводятся результаты исследований по влиянию ингибиторов коррозии (фосфатно-силикатной смеси) и биоцидов на основе производных роданистоводородной кислоты на коррозионную активность оборотной воды цикла охлаждения коксового газа при использовании очищенных сточных фенольных вод. Использование ингибиторов и биоцидов значительно тормозит коррозионные процессы и это дает возможность значительно сократить использование чистой природной воды за счет утилизации фенольных вод коксохимических производств.

Наводяться результати досліджень по впливу інгібіторів корозії (фосфатно-силікатної суміші) та біоцидів на основі похідних роданистоводневої кислоти на корозійну активність оборотної води циклу охолодження коксового газу при використанні очищених стічних фенольних вод. Використання інгібіторів та біоцидів значно гальмує корозійні процеси і це дає можливість значно зменшувати використання чистої природної води за рахунок утилізації фенольних вод коксохімічних підприємств.

The results of investigation the influence of corrosion inhibitors (phosphate-silicate mixture) and biocide (on the base derivatives of thiocyanate acid) on the corrosion activity of cyclic water of coke gas cooling by using purged run-off water containing phenol are given in this article. Application inhibitors and biocides reduced the corrosion process largely (corrosion of carbon steel proceeds uniformly on the surface) this fact causes the possibility to decrease the using of pure natural water at the expense of utilization water containing phenol of coke chemical plant.

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

Повышенные требования к качеству и количеству сточных вод передаваемых на городские очистные сооружения, а также высокая

стоимость технической воды требуют от предприятий экономичного использования природной воды и перехода водопользования на оборотные системы. Сточные воды коксохимических предприятий по своему составу очень специфичны (табл.1), а их очистка требует широкого применения биологических и физико-химических процессов. В практике работы коксохимических заводов (КХЗ) наиболее широко применимы биологические методы очистки на биохимустановках (БХУ). Однако даже после очистки на БХУ фенольные воды по ряду показателей не могут быть сброшены на городские очистительные установки без дополнительной очистки. Практически на всех коксохимических заводах в той или иной степени эти воды используются для пополнения оборотной системы охлаждения первичных газовых холодильников (ПГХ). При использовании фенольных сточных вод в оборотном водоснабжении необходимо широкое использование ингибиторов коррозии и биоцидов, которые тормозят процессы коррозии и биоценоз микроорганизмов [1-3].

Таблица 1 – Нормативные и фактические показатели качества очищенных фенольных вод

| Загрязняющие вещества | Содержание, мг/л | | | |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | норматив по «ПТЭ» для | | среднеотраслевой показатель | |
| | I ступенчатой очистки | II ступенчатой очистки | I ступенчатая очистка | II ступенчатая очистка |
| Фенол | < 2,0 | < 2,0 | 1-2 | < 1 |
| CNS | | < 10,0 | 200-600 | 5-20 |
| Смолы и масла | < 35 | < 20 | 20-30 | 15-20 |
| H_2S | - | - | 20-30 | 10-20 |
| CN | - | < 5 | 5-15 | 5-8 |
| XПК | < 1000 | < 500 | 300-1500 | 200-600 |

Целью данной работы является разработка методов ингибиторной и бактерицидной защиты теплообменного оборудования коксохимического производства (ПГХ) при использовании в оборотном водоснабжении фенольных сточных вод.

Коррозионную активность оборотных вод оценивали потенциостатическим методом при помощи установки, моделирующей условия теплопередачи. Исследование процессов коррозии в промышленных условиях проводили с помощью измерителя скорости коррозии P5126, а также гравиметрическим методом. На испытательном стенде моделировали: температуру среды 50-55 °С, гидродинамические условия, добавки ингибиторов коррозии, условия теплопередачи. При испытании различных ингибиторов коррозии был определен защитный эффект ингибиторов при концентрации их в воде 100-200 мг/л. Результа-

ты электрохимических исследований влияния ингибиторов на коррозионный процесс приведены в табл.2 и на рис.1. Анализ анодных и катодных поляризационных кривых (рис.1) показывает, что ввод ингибиторов коррозии жидкого стекла и фосфата натрия приводит к торможению электрохимических процессов коррозии. На основе электрохимических исследований было установлено, что наиболее эффективной, доступной и технологической композицией для снижения коррозионной активности оборотной воды является, композиция жидкое стекло - ортофосфат натрия при соотношении (5:1).

Таблица 2 – Влияние ингибиторов коррозии на коррозионную активность оборотной воды

| Ингибиторы | Концентрация ингибитора, мг/л | Защитное действие, % | Скорость коррозии, г/м ² ч |
|----------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Бензоат натрия | 100 | 30 | 1,53 |
| Na_3PO_4 | 100 | 55 | 0,85 |
| | 200 | 60 | 0,72 |
| Na_2SiO_3 | 100 | 45 | 0,95 |
| | 500 | 58 | 0,78 |
| Na_2SiO_3 | 100 | 83 | 0,21 |
| Na_3PO_4 | 200 | 89 | 0,11 |

Анализ химического состава оборотной воды при использовании фенольных сточных вод показал, что:

- 1) содержание активаторов коррозии в оборотной воде составляет соответственно: хлоридов – 1200-1800 мг/л; роданидов – 500-800 мг/л;
- 2) pH оборотной воды составляет 6,5-6,9 ед.;
- 3) содержание общего аммиака – 700-1200 мг/л;
- 4) температура воды – 50-52 °С;
- 5) коэффициент упаривания – 2,2-2,4;
- 6) установлено значительное 10^{10} - 10^{12} кл/мл количество (тионовых и сульфатвосстанавливающих) бактерий.

Гравиметрические испытания образцов-свидетелей из углеродистой стали в оборотной воде показали, что коррозионная активность воды по отношению к углеродистой стали достигает 2,2-2,4 мм/год, при неравномерном характере разрушений, достигающих в язвах 1,5-2 мм (время испытаний образцов один месяц). Необходимо отметить, что образцы стали покрыты сульфидной пленкой FeS (рис.2, а). Определение коррозионной активности выполнено ускоренным потенциостатическим методом. Коррозионная активность оборотной воды

очень высокая и достигает 3,5-4,2 г/м² ч при неравномерном характере разрушений. Количество взвешенных частиц составляет 500 - 600 мг/л, что указывает на то, что в оборотной воде протекает значительный биоценоз микроорганизмов и унос активного ила с биохимустановки. При комплексном обследовании оборотной системы установлено, что оборотные воды ПГХ при использовании фенольных сточных вод обладают высокой коррозионной активностью. Содержание общего железа – 16-20 мг/л. Установлено полное отсутствие накипных отложений на теплообменных поверхностях, что обусловлено присутствием в воде аммонийных солей NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4CNS , которые разлагают бикарбонат кальция и магния по реакциям:

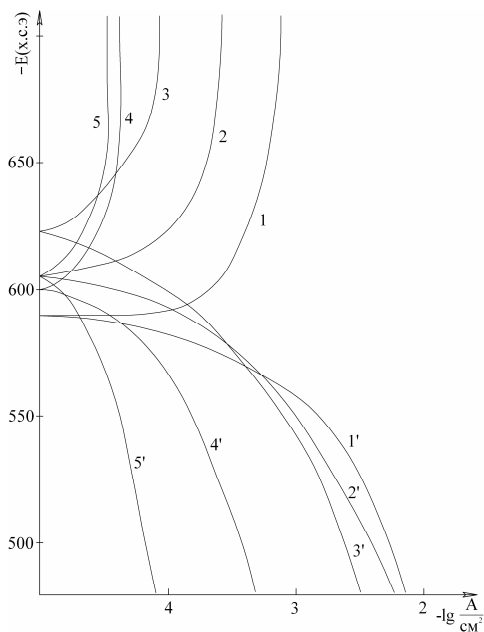
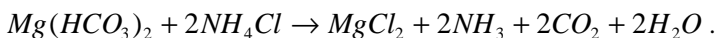


Рис.1 – Поляризационные кривые углеродистой стали Вст3 в оборотной воде Харьковского коксового завода при добавлении ингибиторов коррозии:

1, 1' – без добавлений ингибиторов коррозии; 2, 2' – с добавкой силиката натрия 50 мг/л; 3, 3' – с добавкой силиката натрия 100 мг/л; 4, 4' – с добавкой силиката натрия и полифосфата натрия в соотношении 5:1 при концентрации 50 мг/л; 5, 5' – то же при концентрации 100 мг/л.



Рис.2. – Виды образцов углеродистой стали после испытаний в оборотной воде Харьковского коксового завода (время испытаний – 720 ч):

а – до подачи ингибитора; *б* – при дозировании ингибитора коррозии.

Количество растворенного кислорода очень мало из-за восстановления его фенолами, которые присутствуют в оборотной воде.

Для четкого количественного определения действия биоцидов проводился высеv исследуемых образцов на питательные среды по известным методикам [4]. Результаты исследований приведены в табл.3, 4.

Таблица 3 – Определение бактерицидного действия 3-формилизопертиацианат (ТФ) и ксантановый водород (КВ) на общую численность бактерий воды оборотного водоснабжения Харьковского коксового завода

| Варианты опыта | Количество живых клеток микроорганизмов в 1 мл | | Микробное число | Выживаемость, % | Гибель, % |
|-----------------------------------|--|------|-----------------|-----------------|-----------|
| | 1024 | 1040 | | | |
| 1. Оборотная вода КХЗ без добавок | 1024 | 1040 | $1 \cdot 10^3$ | 100 | 0 |
| 2. Оборотная вода КХЗ+КВ | 6 | 8 | 7 | 0,8 | 99,2 |
| 2. Оборотная вода КХЗ+ТФ | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

Таблица 4 – Определение бактерицидности ТФ и КВ на бактерии кишечной палочки

| Варианты опыта | Коли-индекс | Коли-титр | Санитарная оценка воды по бактериологическим показателям |
|--------------------------------|------------------|---------------|--|
| | | | |
| 1. Оборотная вода без добавок | $5 \cdot 10^5$ | менее 0,00001 | Очень загрязнена |
| 2. Оборотная вода КХЗ+КВ 0,01% | $2,5 \cdot 10^2$ | менее 0,2 | Умеренно загрязненная |
| 2. Оборотная вода КХЗ+ТФ 0,01% | менее 3 | более 333 | Очень чистая |

Из данных табл.4 видно, что количество кишечных палочек, которое является косвенным санитарно-бактериологическим показателем возможности загрязнения воды патогенными микробами и прямым показателем фекального загрязнения, без добавок велико: в 1 мл содержится 50000 клеток. Такая вода по санитарно-бактериологическим показателям может быть отнесена к очень загрязненным водам, требующим обеззараживания. Добавление к оборотной воде КВ значительно снижает количество бактерий кишечной группы, и вода по их содержанию может быть отнесена к малозагрязненным, а добавление к оборотной воде ТФ убивает все жизнеспособные клетки микроорганизмов.

На основании лабораторных исследований был разработан технологический регламент по применению ингибиторов коррозии и бактерицида (ТФ) для снижения коррозионной активности оборотной воды цикла ПГХ при использовании фенольных сточных вод в оборотном водоснабжении. Для определения полифосфатов и ортофосфатов в оборотной воде КХЗ была разработана соответствующая методика. Подача ингибиторов полифосфата натрия и жидкого стекла осуществляется с помощью дозаторов, смонтированных в цехе улавливания КХЗ. Контроль над содержанием ингибиторов в оборотной воде, взвешенных частиц осуществляется постоянно. Результаты мониторинга состава коррозионной среды приведены в табл.5. Коррозионную активность оборотной воды при дозировании ингибиторов коррозии осуществляли гравиметрическим методом. Образцы-свидетели были установлены с помощью специального крепежа на тефлоновых стержнях в виде кассет в оборотную воду на выходе из ПГХ. Результаты коррозионных испытаний образцов-свидетелей в оборотной воде при подаче ингибиторов коррозии приведены в табл.5 и на рис.2, б.

Таблица 5 – Исследования оборотной воды при испытании ингибиторов коррозии

| Параметры | Д а т а | | | | | |
|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| | 13.11.07г. | 14.12.07г. | 05.01.08г. | 06.01.08г. | 9.02.07г. | 19.02.09г. |
| рН | 7,1 | 7,1 | 7,0 | 7,2 | 6,8 | 7,0 |
| Роданиды, мг/дм ³ | 3,6 | 4,0 | 3,6 | 5,0 | 13,5 | 5,9 |
| Взвеш. в-ва, мг/дм ³ | 445 | 354 | 250 | 125 | 70 | 87 |
| Силикаты, мг/дм ³ | - | 407 | 83 | 127 | 80 | 86 |
| Фосфаты, мг/дм ³ | - | 3,6 | 12,6 | 18,2 | 13,5 | 11,8 |
| Хлориды, мг/дм ³ | 1564 | 1520 | 1542 | 1456 | 1345 | 1520 |
| Железо, мг/дм ³ | 18,4 | 5,2 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 1,3 |
| Скорость коррозии, мм/год | 3,4 | 0,4 | 0,18 | 0,23 | 0,16 | 0,31 |

Таким образом, установлено, что применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов) совместно с бактерицидами (производные ксантанового водорода [5]) позволяет снизить скорость коррозии углеродистой стали до допустимых пределов 0,2-0,3 мм/год при равномерном характере процесса коррозии, а также уменьшить количество взвешенных частиц в оборотной воде (100-120 мг/л). Это дает возможность использовать очищенные сточные воды после БХУ в оборотном водоснабжении коксохимического завода. Применение данных вод в оборотном водоснабжении завода позволяет практически полностью перейти на замкнутое техническое водопользование завода, с использованием пирогенетической влаги угля, что позволяет уменьшить использование свежей технической воды в 2-3 раза.

1.Винарский Н.С., Костенко В.Ф. и др. Особенности подготовки подпиточной воды и охладительной системы оборотного водоснабжения при использовании фенольных сточных вод коксохимпроизводства // Тез. докл. междунар. конф. «Экология и здоровье человека». – Бердянск, 2002. – С.624-628.

2.Пантелей Г.С., Слепцов Г.В., Лисогор Е.С., Рубчевский В.Н. Внедрение технологии бессточного замкнутого оборотного водоснабжения ОАО «Запорожжкокс» // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – №12. – С.13-14.

3.Пантелей Г.С., Лисогор Е.С. Кондиционирование промышленно-ливневого стока коксохимических предприятий с целью использования его в замкнутых оборотных системах // Вісник Донбаської держ. акад. будівництва і архітектури. Вип.99-3(17). – Макіївка, 1999. – С.21-22.

4.Нестеренко С.В., Игнатов И.И. Бицидные ингибиторы коррозии // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып.45. – К.: Техніка, 2002. – С.130-132.

5.Пат. России №2019519; C02F 1/50 / Способ подавления роста сульфат восстанавливающих бактерий: Пат. 2019519; C02F 1/50 / Нестеренко С.В., Стасенко С.П., Бондаренко В.М.; УХИН, – № 4789989/27; Заявл. 21.11.89; Опубл. 20.04.96, Бюл. №11. – 7 с

Получено 12.11.2009

УДК 628.1.147

Г.И.БЛАГОДАРНАЯ, А.В.КОВАЛЕНКО, кандидаты техн. наук
Харьковская национальная академия городского хозяйства

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ СИСТЕМ ВОДОПОДГОТОВКИ

Рассматривается состояние действующей системы очистки воды. Оценены основные недостатки существующих методов очистки воды, определены приоритетные направления в технологии водоподготовки.

Розглядається стан діючої системи очистки води. Оцінено основні недоліки існуючих методів очистки води, визначено пріоритетні напрямки в технології водопідготовки.

In article the condition of working water treating system is considered. The basic disadvantages of existing water treating methods are appreciated, priority directions in technology of water-preparation are determined.