- 2. Nesterenko S.V. Reducing the Corrosion Losses of Metals when Using Phenolic Wastewater in Coke Plant Cooling Systems / S.V.Nesterenko, V.A.Tkachev, E.P.Smilka // Coke and Chemistry, 2013, Vol. 56, No. 8, pp. 286–291.
- 3. Smilka O. The Complex Approach to Corrosion Protection of Steel in Coke-Plant Cooling Systems Chemistry Journal: American Institute of Science. USA, Vol. 1, No. 4, 2015, pp. 124-132
- 4. Пат. 109035 України на винахід МПК С23F 11/18, С02F 1/50. Композиція для запобігання корозії металів в оборотних системах та спосіб утилізації стічних вод промислових підприємств, які містять амонійний азот / Нестеренко С.В., Смілка О.П., Григоров В.І., Канцедал Л.Д., Банніков Л.П., Ткачов В.О.; заявник і власник ХНУМГ ім. О. М. Бекетова; заявл. 12.06.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.

СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ПЕРВИЧНЫХ ГАЗОВЫХ ХОЛОДИЛЬНИКОВ ОАО «ДОНЕЦККОКС» ОЧИЩЕННЫМИ ФЕНОЛЬНЫМИ ВОДАМИ

С.В. НЕСТЕРЕНКО, канд. тех. наук

Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова,

Куликовский спуск, 12, г. Харьков, 61002, Украина

e-mail: nester.hnamg@mail.ru,

Л.П.БАННИКОВ, канд. тех. наук. В.В.КОРЧАКОВА

ГП "Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)"

ул. Веснина, 7, г. Харьков, 61023, Украина

e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

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.

Ранее ГП "Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)" 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:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$
 (1)

$$Ca(HCO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$
 (2)

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NH_4CNS \rightarrow Ca(CNS)_2 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$
(3)

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:

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \tag{4}$$

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 использование фенольных вод показывает, что это приводит к резкому увеличению коррозионной активности оборотной воды, закислению воды, увеличенному количеству взвешенных частиц, которые образуются за счет активации процессов нитрификации.

Целью данной работы является разработка эффективного метода стабилизации воды оборотных циклов водоснабжения с помощью очищенной фенольной воды, а также ингибированной защиты теплообменного оборудования от коррозионных разрушений.

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/дм³ и щелочность 4-5 мг-экв/дм³. Периодические осмотры теплообменной аппаратуры показывают на наличие значительного слоя накипных отложений 4-7 мм на поверхности. В связи с этим предприятием ПАО «ДОНЕЦККОКС» было принято решение о подаче очищенной сточной воды после БХУ в оборотный цикл ПГХ в качестве подпитки.

В таблице 1 приведены показатели качества оборотной воды. Анализ вод показал достаточно большое содержание хлоридов, сульфатов, а также высокое содержание плотного остатка и взвешенных веществ.

Таблица 1 – Качество оборотной воды предприятия ПАО «ДОНЕЦККОКС»

| Показатели | Единица измере- ния | Вода | Цикл ПГХ (оборотное водоснабжение) | | Очищенная вода |
|-----------------|---------------------------|------|--|------|-------------------|
| | Eò us | 'ορ | февраль | март | после БХУ |
| 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 | 1 | _ | | 11,0 |
| Жесткость общ. | мг-экв/л | 9,0 | 22,7 | 23,2 | _ |
| Жесткость | мг-экв/л | 6,0 | 16,7 | 16,4 | _ |
| кальциевая | | | | | |
| Жесткость | мг-экв/л | 3,0 | 6,0 | 6,8 | _ |
| магниевая | | | | | |

| Показатели | Единица измере- ния | Вода | Цикл ПГХ (оборотное водоснабжение) | | Очищенная вода после БХУ |
|-----------------|---------------------------|------|--|------|--------------------------------|
| | E | 90 | февраль | март | HOCHE BAS |
| 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 |

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 0,6 и 0,5 г/(м²-час), а скорость накипеобразования 4 и 0,8 мм/год.

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.

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.

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

Применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов) позволяет снизить скорость общей и коррозии углеродистой стали до допустимых пределов 0,15-0,22 мм/год при равномерном характере процесса коррозии. Это дает возможность для подпитки систем оборотного водоснабжения использовать промышленные сточные воды коксохимического производства.