

3. Аналіз надзвичайних ситуацій в Україні у 2007 році / Сайт www.mns.gov.ua.
4. Постанова №368 Кабінету Міністрів України від 24.03.2004 р. «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру за їх рівнями» / Сайт zakon.rada.gov.ua.

УДК 628.387

*Андронов В.А., д-р техн. наук, нач. факультета, УГЗУ,
Данченко Ю.М., канд. техн. наук, доц., ХГТУСА*

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

Для обеспечения безопасного функционирования систем оборотного водоснабжения коксохимических предприятий, проанализирована возможность использования некоторых ингибиторов коррозии. Предложен в качестве эффективного ингибитора триполифосфат натрия

Постановка проблемы. В настоящее время на техногенно опасных предприятиях коксохимической отрасли образуется около 20 млн. м³/год сточных вод, загрязненных фенолами, цианидами, роданидами, аммонийными солями и другими токсичными веществами. Из них количество фенольных и дождевых сточных вод, которые образуются на коксохимических заводах и используемых вторично, составляет 0,5 м³ на 1 тонну коксованного угля, что для завода с объемом производства около 3 млн. тонн/год составляет 1,5 млн. м³/год. Таким образом, около 18,5 млн. м³/год чрезвычайно токсичных сточных вод предприятия только этой отрасли сбрасывают в поверхностные источники и в систему канализации. Одним из решений этой проблемы является создание замкнутых, полностью или частично, систем водоснабжения.

Существующие системы оборотного водоснабжения, использование которых позволяет значительно сократить количество

сбрасываемых токсичных сточных вод, работают с продувкой, что составляет около 10 % от всей циркулирующей в системах воды.

Исходя из вышесказанного, научное обоснование и разработка техногенно безопасных систем водоснабжения коксохимических предприятий, которые полностью или частично исключают сброс загрязненных сточных вод в водные объекты, является актуальной и своевременной проблемой.

Анализ последних исследований и публикаций. Авторы всех последних публикаций единодушны во мнении, что повышение техногенной и экологической безопасности систем водоснабжения коксохимических заводов может быть обеспечено, прежде всего, за счет снижения объемов сбрасываемых сточных вод [1-3].

Постановка задачи и ее решение. При разработке оборотных систем водоснабжения необходимо учитывать тот факт, что решение этой комплексной проблемы может быть обеспечено при условии рассмотрения целого ряда задач, среди которых предотвращение коррозионного изнашивания металлических трубопроводов и емкостей.

Одним из наиболее перспективных методов защиты металлов от коррозии в водных средах является применение ингибиторов коррозии различной химической природы [4-9].

Учитывая, что разрушение металлов в электролитах является результатом действия двух взаимно связанных электрохимических процессов – анодного, заключающегося в переходе ионов металла в раствор с освобождением электронов, и катодного, связанного с разрядом ионов водорода или ассимиляцией электронов кислородом или другим деполяризатором, то ингибитор может изменить скорость коррозии, тормозя один из этих процессов или оба одновременно.

В лабораторных условиях было проведено исследование сравнительного действия ингибиторов фосфатного типа. Эксперименты проводились в стаканах емкостью 450 мл в течение 160 часов в условиях сравнительно высокого содержания (9000 г/м³) и пропускания через раствор газообразного СО₂. В качестве ингибиторов коррозии использовались Na₂HPO₄, Na₂H₂PO₄, Na₅P₃O₁₀, Na₃PO₄, (NaPO₃)₆.

Доза введенных реагентов в расчете на P₂O₅ одинакова во всех случаях и составляла 40 г/м³. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Сравнительная эффективность ингибиторов фосфатного типа

№№ п.п.	Ингибитор	Средняя скорость коррозии, мм/год		Эффективность ингибирования, %
		Без ингибитора	В присутствии ингибитора	
1	Гексаметафосфат (NaPO_3) ₆	0,3700	0,087	76,5
2	Триполифосфат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0,3700	0,0399	89,2
3	Фосфат Na_3PO_4	0,3700	0,3100	15,5
4	Дигидрофосфат NaH_2PO_4	0,3700	0,3508	5,2
5	Гидрофосфат Na_2HPO_4	0,3700	0,3582	3,2

Из табл. 1 следует, что фосфаты натрия (как кислые так и средние соли) не оказывают существенного влияния на коррозионную стойкость образцов из Ст. 3. Лучшие результаты получены при применении гексаметафосфата и триполифосфата натрия (ТПФН). Это связано с тем, что вместе с замедляющим влиянием этих солей на катодный процесс электрохимической коррозии, их анионы, адсорбируясь на центрах коррозии, ограничивают доступ к ним молекул и ионов окислителей.

Выполнена проверка ингибирующего действия триполифосфата натрия на сварные образцы из Ст. 3 при температуре 60°C. Эксперимент проводился при солесодержании, соответствующему прогнозируемому составу оборотной воды 9,6 кг/м³ в отсутствие подачи углекислоты. Электрокинетические исследования проводились в атмосфере воздуха. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что скорость коррозии сварных образцов из Ст. 3 уменьшается через 8 часов в 2 раза, а через 100 часов в 10 раз в присутствии триполифосфата натрия. Эффективной дозой при этом является доза 8 г/м³. Дальнейшее увеличение дозы ТПФН не приводит к снижению скорости коррозии.

Наряду с ингибиторами фосфатного типа проверено влияние свежесаженного гидроксида железа на скорость коррозии образцов Ст. 3.

Таблица 2 – Влияние концентрации триполифосфата натрия на скорость коррозии при 60°C

Доза, г/м ³ (P ₂ O ₅)	Скорость коррозии, мм/год					
	8	24	33	48	64	100
Время, час						
0	1,48	1,34	1,28	0,87	0,54	0,22
8	0,75	0,52	0,43	0,21	0,07	0,02
16	0,74	0,51	0,43	0,20	0,06	0,02

Гидроксид железа обладает восстановительными свойствами и может уменьшать концентрацию кислорода в коррозионно-агрессивной среде. Доза гидроксида железа составляла 5 г/м³ в расчете на Fe.

Все проверенные до сих пор ингибиторы относятся к реагентам неорганического происхождения. Опробовано также органическое соединение алкилметиламмоний хлорид при дозе 5 г/м³ 100% - основного вещества.

Сравнительные результаты реагентов приведены в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3 следует, что гидроксид железа уменьшает скорость коррозии приблизительно на 33%, алкилметиламмоний хлорид - менее чем в два раза.

Таблица 3 – Сравнительные результаты защитного действия различных ингибиторов

№№ п.п.	Ингибитор	Средняя скорость коррозии, мм/год		Эффективность ингибирования, %
		Без ингибитора	В присутствии ингибитора	
1	Свежеосажденный Fe(OH) ₂	0,3700	0,2490	32,7
2	Алкилметиламмоний хлорид R [H ₂ N-CH ₃] ⁺ Cl ⁻	0,3700	0,2269	38,7

Таким образом, из исследованных ингибиторов в среде с высоким солесодержанием и барботаже углекислым газом наиболее

эффективное действие оказывает триполифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) и гексаметафосфат натрия (NaPO_3)₆.

Электрокинетические исследования, проведенные для растворов с солесодержанием $9,6 \text{ кг/м}^3$ в присутствии кислорода воздуха и добавлении триполифосфата натрия, показали, что ингибитор оказывает тормозящее влияние на катодный процесс (рис. 1) и уменьшает скорость коррозии металла (проницаемость).

Одновременно с изучением ингибирующего действия определена способность таких реагентов, как триполифосфат натрия и гексаметафосфат натрия гидролизоваться в водных растворах.

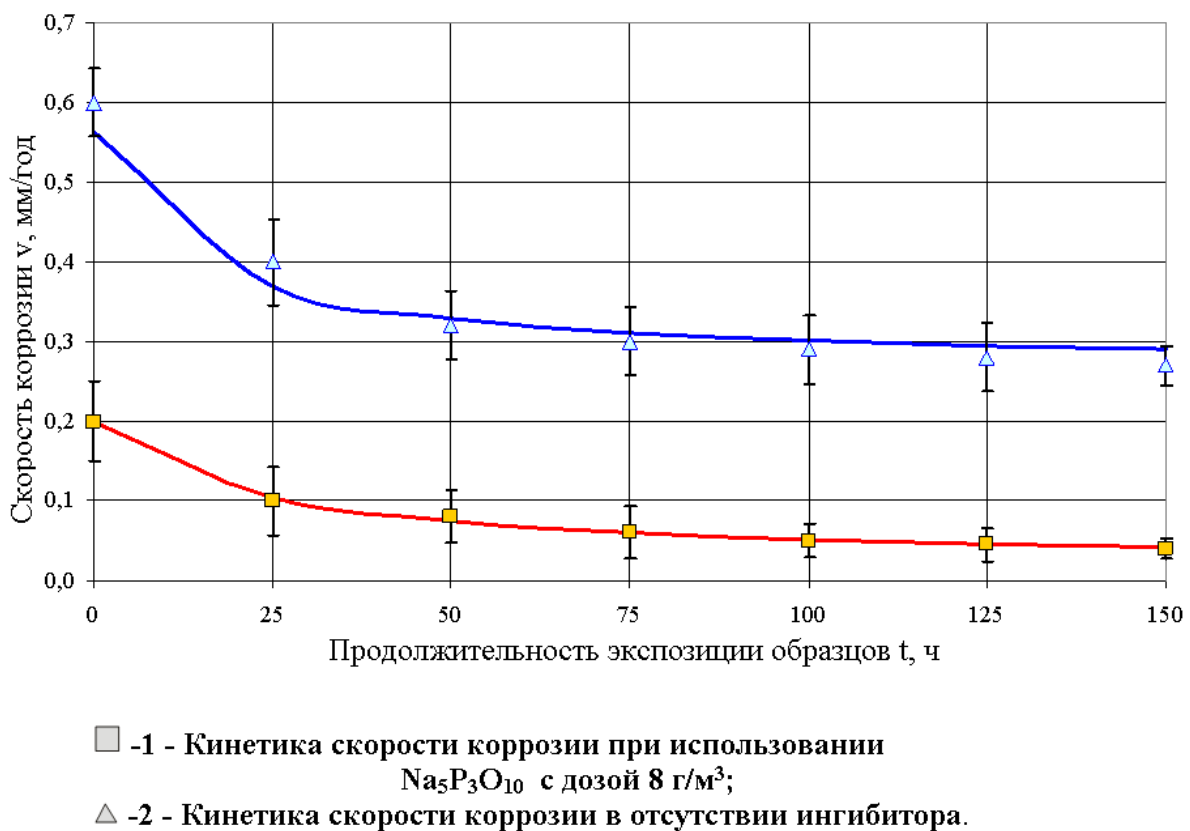


Рис. 1 – Зависимость скорости коррозии от времени:

$$V = 0,0175 + \frac{4,11}{22,6 + t} \text{ для 1-ой кривой;}$$

$$V = 0,267 + \frac{3,89}{13,1 + t} \text{ для 2-ой кривой.}$$

В литературе [6-9] неоднократно указывается на способность гексаметафосфата распадаться на простые фосфаты, что является неблагоприятным явлением, так как в системах водоснабжения с достаточно высокой концентрацией ионов кальция, может проис-

ходить випадение фосфатов кальция в виде шлама, то есть концентрация полифосфатов будет снижаться. Кроме того, образование шлама может стимулировать коррозию. Были проведены исследования по изменению степени гидролиза триполифосфата натрия и гексаметафосфата натрия в течение 7 суток при 25°C. Определялось изменение концентрации PO_4^{3-} в растворе с течением времени при исходной концентрации полифосфата в растворе 8 г/м³ в пересчете на PO_4 . Результаты исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Влияние времени на гидролиз триполифосфата и гексаметафосфата натрия

Время, сутки	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$		$(\text{NaPO}_3)_6$	
	Концентрация PO_4^{3-} , г/м ³	Степень гидролиза, %	Концентрация PO_4^{3-} , г/м ³	Степень гидролиза, %
0	0,02	0,25	4,4	55
	0,04		4,2	
1	0,12	1,5	4,1	52
	0,08		4,3	
2	2,66	31,2	4,98	62
	2,44		4,98	
5	3,54	43	4,98	62
	3,54		5,00	
7	3,54	43	4,90	62

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что гексаметафосфат натрия даже при комнатной температуре обладает способностью гидролизаться. Так, уже к моменту его растворения в воде свыше 50%, гексаметафосфат распадается на ортофосфаты. Триполифосфат натрия значительно меньше подвергается гидролизу, чем гексаметафосфат. Количество продуктов гидролиза составляет через 1 сутки 1,5%, через 2 суток – 31%, а через 5 суток – 43%. Поэтому, несмотря на то, что скорость коррозии в присутствии триполифосфата и гексаметафосфата составляет примерно одну и ту же величину, предпочтительней использовать в качестве ингибиторов коррозии триполифосфат натрия.

Учитывая, что в системах оборотного водоснабжения температура воды может достигать 40-60°C, в лабораторных условиях

была проверена склонность к гидролизу триполифосфата натрия при температуре около 60°C. Испытания проводили в течение 2 суток. Результаты исследования показали, что повышение температуры до 60°C не оказывает существенного влияния на результаты, полученные при комнатной температуре.

В существующих системах оборотного водоснабжения коксохимических заводов сточные воды загрязнены взвешенными веществами, очистка от которых осуществляется в отстойниках. Так как высадившаяся в отстойнике взвесь выводится из системы в виде шлама, то вместе с ним может выводиться и триполифосфат натрия в том случае, если он обладает способностью адсорбироваться в шламе. В связи с этим была проверена адсорбируемость триполифосфата натрия на шламе.

Дозу триполифосфата натрия, величина которого составляла 40 г/м³, смешивали с равными объемами (1000 г/м³) дистиллированной воды, солевого раствора, имеющего сухой остаток 9 г/м³ и солевого раствора со шламом, концентрация которого составляла 3 кг/м³. После минутного перемешивания указанных растворов проводили отстаивание в течение 120 минут. После этого определяли остаточную концентрацию триполифосфата натрия колориметрическим методом. Результаты исследований приведены в табл. 5.

Как видно из данных, представленных в табл. 5, остаточная концентрация натрия в пересчете на P₂O₅ составляет ту же величину, что говорит об отсутствии адсорбции ингибитора на взвеси, поступающей в воду. В связи с этим можно считать, что триполифосфат натрия из системы оборотного водоснабжения выводиться со шламом не будет и для поддержания его заданной концентрации необходимо осуществлять пополнение только с подпиткой.

Таблица 5 – Влияние на концентрацию триполифосфата натрия в растворе

Остаточная концентрация Na ₅ P ₃ O ₁₀ в расчете на P ₂ O ₅		
дистиллированная вода, г/м ³	солевой раствор, г/м ³	солевой раствор со шламом, г/м ³
36,5	36,5	34,3
35,8	36,5	36,5
35,1	35,1	35,8
35,1	35,1	35,1

Вывод. Таким образом, результаты лабораторных исследований, выполненных в объеме настоящей работы, позволяют рекомендовать триполифосфат натрия для защиты от коррозии. Концентрация триполифосфата в оборотной воде при этом должна составлять величину 8-10 г/м³ в пересчете на P₂O₅. Можно также утверждать, что при условии использования рекомендованного ингибитора коррозии в значительной степени увеличивается срок эксплуатации металлических трубопроводов в системах оборотного водоснабжения. В то же время уменьшается риск аварийного выхода из эксплуатации этих трубопроводов вследствие коррозионного износа. Эти два фактора, безусловно, обеспечивают техногенную и экологическую безопасность систем оборотного водоснабжения на коксохимических предприятиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грабко В. В. К вопросу о совершенствовании охраны окружающей среды в химических цехах коксохимических заводов Украины // Углекимический журнал, 2007. - №6. – С.64-67.
2. Толстой А. П., Ковалев Е. Т., Рудкевич М. И. Экологический контроль на коксохимических предприятиях США// Углекимический журнал, 2004. - №1-2.- с. 49-56.
3. Борисенко А. Л. Экологические проблемы коксохимических предприятий и пути их решения// Углекимический журнал, 2006. - №3-4. – с.60-65.
4. Яковлев Д.Г. Опыт защиты стали от коррозии в закрытой системе оборотного водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. - 1975. - № 6.- С. 31.
5. Розенфельд И.Л., Вашков О.И. Электрохимическое поведение металлов в размещаемых нейтральных электролитах // Защита металлов. - 1965.- Т.1. - № 1. - С. 70-76.
6. Лебедев А.Н., Поляк Э.А. О лимитирующих стадиях коррозии углеродистой стали в нейтральных растворах хлоридов при повышенной температуре // Защита металлов. - 1976. - № 2. - С. 42-44.
7. Пантелят Г.С., Редько Н.М., Холодный В.А., Хвостак Л.Л. Зависимость коррозии углеродистой стали от солевого состава оборотной воды // Защита окружающей среды от выбросов предприятий черной металлургии. – М.: Металлургия, 1981.- С.26-28.

8. Пантелят Г.С., Редько Н.М., Хвостак Л.Л., Шуб В.Б. Коррозия в скрубберах высокого давления металлургических заводов // Водоснабжение и санитарная техника. - 1984.- № 3.- С. 23-24.
9. Пантелят Г.С., Аббуд Мазен. Исследование интенсивности солевых отложений и коррозии в оборотных циклах водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. - 1993. - № 12. - С. 35-36.

УДК [556.114:574.63] (285.33)

*Андронов В.А., д-р техн. наук, нач. факультету, УЦЗУ,
Пономаренко Р.В., ад'юнкт, УЦЗУ*

МОЖЛИВОСТІ ВИНИКНЕННЯ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТЕХНОГЕННОГО ХАРАКТЕРУ, ПОВ'ЯЗАНИХ ІЗ АНТРОПОГЕННИМ ВПЛИВОМ НА ПОВЕРХНЕВІ ВОДОЙМИ

(представлено д-ром техн. наук Соловйом В.В.)

Проведено порівняльний аналіз зміни вмісту загального заліза та мангану, в водах Київського та Карачунівського водосховищ, які мають нез'єднанні басейни, внаслідок антропогенного впливу. Встановлені основні причини зростання їх концентрацій від сезонних коливань складу інших домішок та загальні закономірності погіршення якості поверхневих джерел водопостачання

Постановка проблеми. Постійні природні та техногенні навантаження на поверхневі джерела водопостачання підвищують рівень їх забруднення, що в свою чергу призводить до зниження якості питної води. Неякісна вода є однією з причин того, що за останні роки в Україні спостерігається поширення різних хвороб. Тільки за останні 10 років зафіксовані численні випадки захворювання, що пов'язані з погіршенням якості питної води [1, 2].

У системах центрального водопостачання загальна кількість проб води з відхиленнями від стандартів по санітарно-хімічним (9-12%) і бактеріологічним (4-5,5%) показникам в останні роки постійно зростають [3]. Вміст у воді річки Дніпро, як основного джерела питної води для населення України, заліза та мангану перевищують допустимі норми визначені санітарно-гігієнічними нор-