

УДК 665.6/.7:66.013.7:628.1

## СОСТАВ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ГРАДИРЕН НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА И СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ КАЧЕСТВА

Пономаренко Е.А., Яблокова М.А., Ермолаев А.В.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)», Санкт-Петербург, e-mail: kip@technolog.edu.ru

Исследован качественный и количественный состав загрязнений, содержащихся в оборотной воде градирен нефтехимического завода. Выявлено, что основными видами загрязнений являются взвешенные вещества с концентрацией до 50 мг/л, эмульгированные n-алканы (от тридекана до нонадекана) и микроорганизмы (в основном бактерии). Показано, что для сокращения текущих затрат на периодическую очистку резервуара и форсунок градирни, очистку трубной системы теплообменных аппаратов, ремонт насосов, трубопроводов, запорной арматуры и продления тем самым работоспособности оборудования охлаждающей системы требуется снизить содержание в оборотной воде взвешенных веществ и биозагрязнений до минимума. Система обработки воды должна стать неотъемлемой частью водооборотного цикла. Рекомендована очистка оборотной воды от взвешенных веществ на самоочищающихся фильтрах и окислительно-бактерицидная обработка воды озоном.

**Ключевые слова:** нефтехимические производства, оборотная система водоснабжения, градирни, очистка воды от взвешенных веществ, окисление органических веществ озоном, бактерицидная обработка озоном

## THE COMPOSITION OF IMPURITIES IN THE CIRCULATING WATER OF COOLING TOWERS OF A PETROCHEMICAL PLANT AND WAYS TO IMPROVE ITS QUALITY

Ponomarenko E.A., Yablokova M.A., Ermolaev A.V.

Federal State Educational Institution of Higher Education St. Petersburg State Institute of Technology  
(Technical University), St. Petersburg, e-mail: kip@technolog.edu.ru

Qualitative and quantitative composition of impurities contained in the circulating water of cooling towers of a petrochemical plant is investigated. It is revealed that the main types of pollution are suspended solids with concentration up to 50 mg/l, emulsified n-alkanes (from tridecane to nonadecane) and microorganisms (mainly bacteria). It is shown that for reducing of the operational costs on periodic cleaning of the tank and nozzles of the cooling tower, cleaning system, tube heat exchangers, repair of pumps, pipes, valves and extending thereby the efficiency of cooling system equipment it is required to reduce to a minimum the content in recycling water of suspended solids and biopollutions. The water treatment system must be an integral part of the water cycle. Cleaning of circulating water from suspended substances by self-cleaning filters and oxidation-bactericidal treatment of water with ozone are recommended.

**Keywords:** petrochemical plants, circulating water system, cooling tower, purification of water from suspended substances, oxidation of organic compounds with ozone, germicidal treatment by ozone

На Павлодарском нефтехимическом заводе (НХЗ), как и на многих других предприятиях отрасли, для охлаждения технологической воды в системах оборотного водоснабжения используются градирни. Процесс охлаждения в градирнях происходит за счёт частичного испарения циркулирующей воды и теплообмена с воздухом. Потери воды из-за испарения, капельного уноса и продувки системы восполняются подпиточной водой из внешнего источника. В работе градирен наметился ряд проблем, обусловленных забиванием водораспределительной системы и образованием отложений на теплопередающих поверхностях и в трубопроводах. В связи с этим снижается эффективность отвода теплоты и, как следствие, увеличивается расход воды

и электроэнергии для достижения необходимой мощности охлаждающей системы.

Было сделано предположение, что основная причина проблемы – загрязненная вода, циркулирующая в градирнях. Целью настоящей работы являлся поиск путей повышения качества оборотной воды НХЗ. Для достижения данной цели необходимо было провести качественный и количественный анализ состава загрязнений оборотной воды градирен.

### Определение концентрации взвешенных веществ

В рамках данного исследования было проведено измерение содержания взвешенных веществ в пробах оборотной воды стандартным гравиметрическим методом [1].

Результаты анализа проб оборотной воды градирен на содержание взвешенных веществ приведены в табл. 1.

**Таблица 1**  
Результаты экспериментального определения концентрации взвешенных веществ в оборотной воде градирен

Место отбора пробы	Содержание взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>
I система охлаждения градирни № 11	34 ± 10
II система охлаждения градирни № 7	2,7 ± 0,8
II система охлаждения градирни № 8	45 ± 14

В воду, которая циркулирует в градирнях, в принципе, могут попадать различные типы нерастворимых взвешенных веществ. К первой группе относятся осаждаемые твердые частицы песка, глины, ила. Размеры этих частиц достаточно велики, чтобы засорить распылительные форсунки, а их вес позволяет им осесть на дне резервуара градирни. Нерастворимые примеси второй группы – это листья, частички травы, тополиный пух, перья, насекомые и т.д. До тех пор, пока они не осели, их опасность для резервуара градирни невелика; однако потенциально возможна опасность для трубопроводов, теплообменников и запорной арматуры. Третья группа – это накипь и продукты коррозии, образование которых обусловлено процессом теплопередачи и испарения воды в градирне. Последнюю, четвертую группу составляют микроводоросли и бактерии, в числе которых могут быть и патогенные, например *Legionella* [2]. Микроорганизмы обитают на смачиваемых поверхностях, и их слой снижает теплоотдачу и изолирует стенки сооружения от ингибиторов коррозии.

Росту и размножению микроорганизмов в оборотной воде градирен может способствовать ее загрязнение биогенными веществами, поэтому был проведен эксперимент по определению содержания в воде органических веществ.

#### **Анализ оборотной воды градирен НПЗ на содержание органических веществ**

Анализ проб воды с целью определения содержания органических веществ проводился согласно стандартной методике выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в сточных и поверхностных водах газохроматографическим методом с использованием газовой экстракции и универсального многоцветного пробоотборника [3] (данная методика зарегистрирована

в Федеральном реестре методик выполнения измерений под номером ФР 1.31.2004.01273). Она предназначена для определения состава органических и неорганических веществ в объектах, априорная информация о которых недоступна или ограничена. Методы исследования выбираются исходя из предварительной информации о месте отбора пробы, ее внешнем виде и предположительном составе, а также в зависимости от поставленной конкретной задачи.

Согласно предложенному в методических рекомендациях [3] алгоритму анализа пробы неизвестного состава на содержание органических веществ, для извлечения определяемых веществ из пробы воды применялась жидко-жидкостная экстракция.

Затем проводился анализ пробы методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС) [4]. При обнаружении органических веществ осуществлялась идентификация компонентов пробы по библиотекам масс-спектров NIST и Wiley с последующим количественным определением (в случае наличия аттестованных методик выполнения измерения) или полуколичественной оценкой с использованием метода внутреннего или внешнего стандарта (в случае отсутствия аттестованных методик).

Подготовка водных проб к анализу проводилась по схеме для определения полугетучих соединений [5]. Метод основан на жидко-жидкостной экстракции органических соединений из пробы воды гексаном (нефтепродукты) и хлористым метилом (неизвестные органические вещества). После проведения экстракции экстракты осушают сульфатом натрия, концентрируют в токе азота до необходимого объема и анализируют методом ГХ-МС, предназначенным для количественного и качественного анализа широкого круга соединений. ГХ-МС – комбинация двух мощных аналитических инструментов: газовой хроматографии, обеспечивающей высокоэффективное разделение компонентов сложных смесей в газовой фазе, и масс-спектрометрии, позволяющей идентифицировать как известные, так и неизвестные компоненты смеси.

При проведении анализа экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии были найдены n-алканы: тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан и нонадекан. (см. рис. 1). Например, хроматограмма тридекана, зарегистрированная в режиме сканирования полного масс-спектра, приведена на рис. 2. Идентификация органических веществ выполнялась по масс-спектрам. На рис. 3 приведен масс-спектр тридекана. Затем было выполнено количественное определение со-

держания различных органических соединений в воде методом внешнего стандарта (абсолютной калибровки, градуировочного графика). Метод заключался в построении графической зависимости параметра (площади или высоты) пика от количества (концентрации) вещества в смеси.

В качестве внешнего стандарта использовали раствор тридекана в гексане с массовой концентрацией 3,91 мкг/см<sup>3</sup>. Результаты измерения массовой концентрации n-алканов в пробах воды приведены в табл. 2.

Перед хроматографированием экстрактов были получены бланки (холостые пробы) с соблюдением всей процедуры подготовки пробы с использованием тех же реактивов, что и при анализе данных проб воды. Были измерены фоновые концентрации n-алканов, значения которых были вычтены из результатов анализа.

Условия хроматографического анализа гексанового экстракта на нефтепродукты:

Прибор: хромато-масс-спектрометр Focus DSQ II.

Условия газохроматографического анализа:

Колонка капиллярная кварцевая DB-5MS, длина 20 м, внутренний диаметр 0,18 мм, толщина пленки 0,36 мкм.

Начальная температура колонки 70 °С; время изотермического режима 3 мин; конечная температура колонки 270 °С; скорость линейного программирования температуры 10 °С/мин;

время выдержки при конечной температуре 12 мин;

расход газа-носителя 1 мл/мин;

температура испарителя 250 °С;

сканирование по полному ионному току, диапазон масс от 33 до 350;

температура ионного источника 200 °С.

Условия газохроматографического анализа экстракта хлористым метиленом на неизвестные органические вещества:

Колонка капиллярная кварцевая DB-5MS, длина 20 м, внутренний диаметр 0,18 мм, толщина пленки 0,36 мкм.

Начальная температура колонки 40 °С; время изотермического режима 3 мин; конечная температура колонки 220 °С; скорость линейного программирования температуры 15 °С/мин;

расход газа носителя 1 мл/мин;

температура испарителя 250 °С;

сканирование по полному ионному току, диапазон масс от 33 до 350;

температура ионного источника 200 °С.

Найденные в оборотной воде градирен n-алканы являются отличной питательной средой для размножения бактерий. Поскольку указанные органические вещества попадают в воду в ходе проведения основных технологических процессов производства, бороться с этим явлением очень трудно. Так как концентрации найденных в оборотной воде органических веществ не превышают нескольких десятков микрограммов на литр, организовывать специальную очистку от них нецелесообразно. Проще подвергать оборотную воду градирен очистке от взвешенных веществ и бактерицидной обработке.

Владимирским ЗАО «Баромембранные технологии» разработаны надёжные и долговечные фильтры механической очистки воды с самоочистительным механизмом [2]. Комбинация промывки обратным током очищенной воды и одновременной механической очистки фильтрующей поверхности щётками позволяет механически удалять загрязнения со стороны их накопления со всех участков сетки. При этом равномерно очищается вся площадь фильтра, предотвращается уплотнение не отмытых примесей и сокращение активной фильтрующей поверхности. Такой метод позволяет интенсифицировать очистку фильтра от осадка и использовать его для задержания мельчайших взвесей. Самоочищающиеся фильтры хорошо зарекомендовали себя при очистке оборотной воды градирен [2]. Они обеспечивают длительный цикл фильтрации и надёжность очищающего механизма, который позволяет эксплуатировать фильтр в течение многих лет.

Таблица 2

Содержание органических веществ в оборотной воде градирен

Определяемое вещество	Массовая концентрация органических загрязнений, мкг/дм <sup>3</sup>		
	Место отбора проб		
	I система охлаждения градирни № 11	II система охлаждения градирни № 8	II система охлаждения градирни № 7
Тетрадекан	3,7	9,2	19,6
Пентадекан	5,7	14,0	33,5
Гексадекан	5,6	11,6	32,3
Гептадекан	3,2	6,9	14,5
Октадекан	0,7	0,7	1,5
Нонадекан	0,2	0,3	0,4

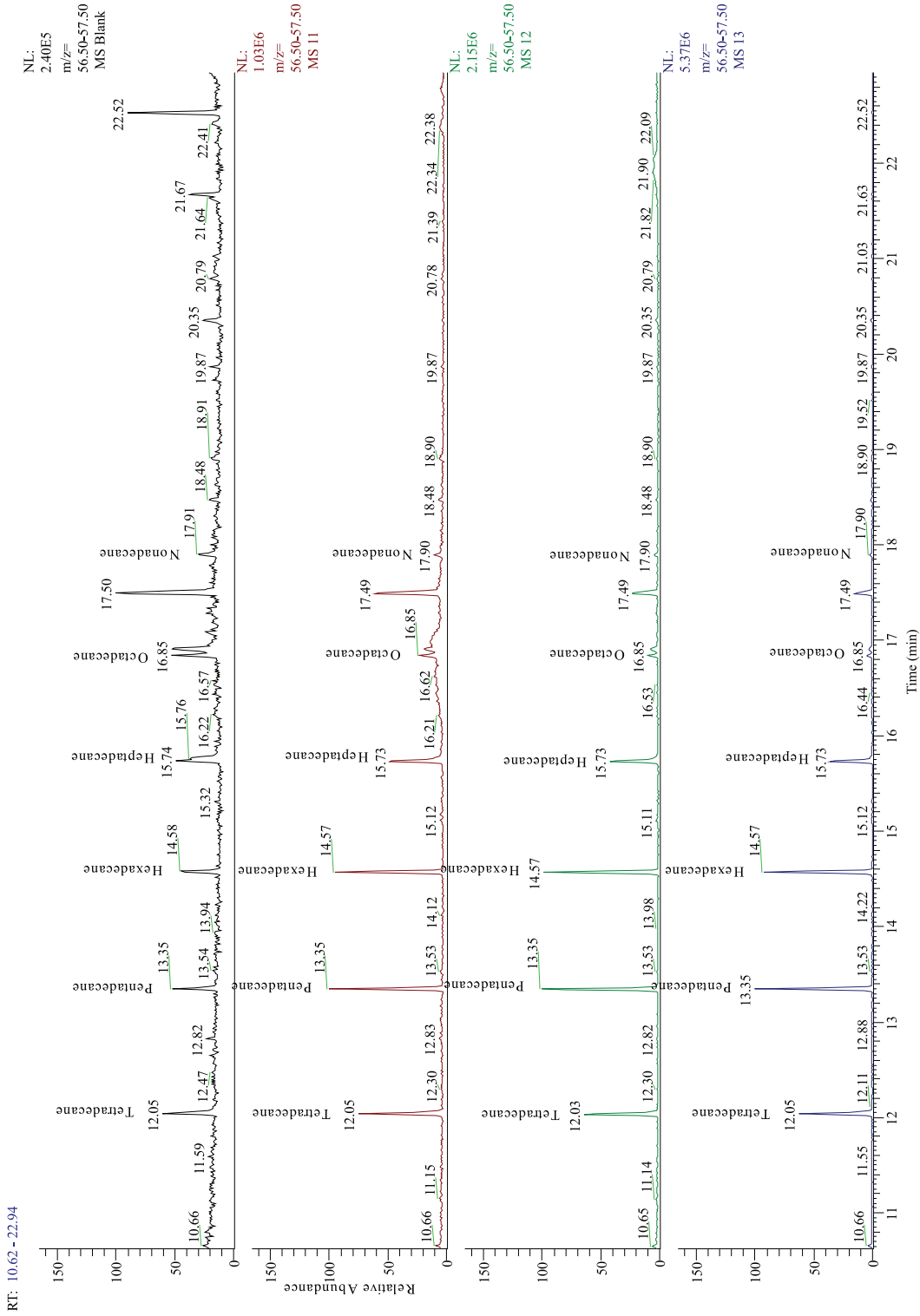


Рис. 1. Общий вид хроматограмм гексановых экстрактов, зарегистрированных в режиме сканирования полного масс-спектра. Первая хроматограмма – бланк



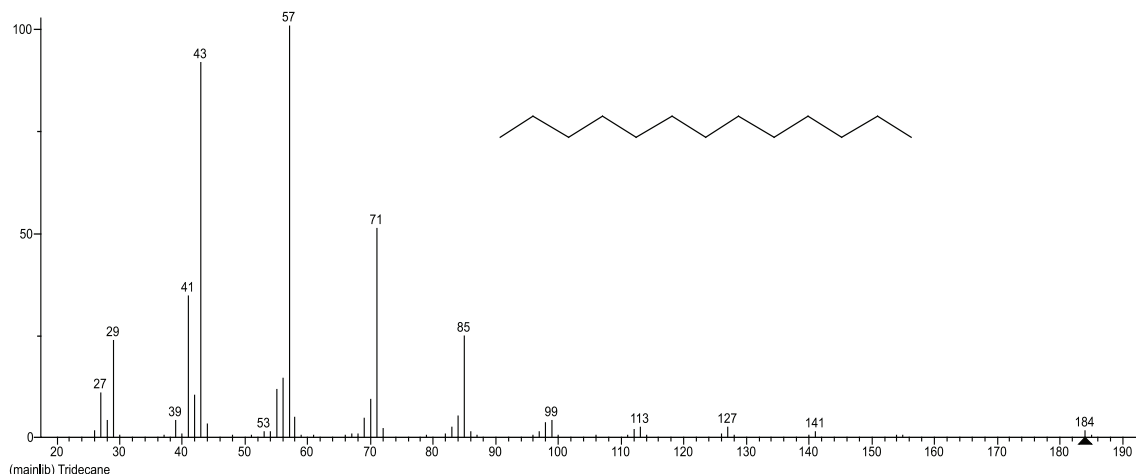


Рис. 3. Масс-спектр тридекана

В настоящее время надежными промышленными методами дезинфекции, прошедшими проверку на крупных действующих сооружениях очистки воды, являются хлорирование, озонирование и ультрафиолетовое (УФ) облучение. Хлор и озон обладают не только обеззараживающим, но и сильным окислительным действием. Хлорирование n-алканов может привести к образованию опасных для здоровья людей галогенпроизводных углеводородов. Озонирование воды, содержащей n-алканы, заканчивается их полным окислением до углекислого газа и воды, поэтому использование озона предпочтительнее [6].

#### Выводы и рекомендации по снижению загрязненности оборотной воды градирен

Необходимость эффективной очистки циркулирующей в градирнях воды становится очевидной при анализе эксплуатационных затрат на поддержание в рабочем состоянии системы охлаждения. Для сокращения текущих затрат на периодическую очистку резервуара и форсунок градирни, очистку трубной системы теплообменных аппаратов, ремонт насосов, трубопроводов, запорной арматуры и продления тем самым работоспособности технологического оборудования охлаждающей системы требуется снизить содержание в оборотной воде взвешенных веществ и биозагрязнений до минимума. Система обработки воды должна стать неотъемлемой частью водооборотного цикла.

Для очистки оборотной воды градирен от взвешенных веществ может быть реко-

мендовано использование отечественных самоочищающихся фильтров Владимирского ЗАО «Баромембранные технологии». Окисление содержащихся в оборотной воде органических загрязнений и бактерицидная обработка могут быть проведены с использованием высокоэффективных недорогих установок озонирования, разработанных в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

#### Список литературы

1. Количественный химический анализ сточных вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – ПНДФ 14.1:2:4.254-2009. – М.: 2009. – 18 с.
2. Очистка воды градирен от взвешенных веществ [Электронный ресурс]. – URL: <http://filter.vladbmt.ru/index.php/2010-01-25-08-36-39/59-bagapplication02.html> (дата обращения: 18.10.2017).
3. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в сточных и поверхностных водах газохроматографическим методом с использованием газовой экстракции и универсального многофазового пробоотборника. – АЮВ 0.005.170 МВИ. – ПНД Ф 14.1:2:144-98. – СПб.: ФГУП «НКТБ «Кристалл», 2007. – 16 с.
4. Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии: методические указания – МУК 4.1.663-97. – М., 1997. – 42 с.
5. Хрипач Н. Применение спектроскопии в органической химии / Н. Хрипач, А. Барановский // Наука и инновации. – 2013. – Т. 3, № 121. – С. 6–9.
6. Пат. 2114069 Российская Федерация, МПК. С02F1/78. Установа для озонирования жидкостей / Яблокова М.А., Соколов В.Н., Петров С.И., Поспелов А.А.; заявитель и патентообладатель СПб гос. технологический институт. – № 97.100520; заявл. 23.01.97; опубл. 27.06.98, Бюл. № 19. – 3 с.