

钢铁废水再生回用作循环冷却补水的试验研究

李剑波¹, 张焕祯², 周琪¹, 赵星洁³

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092 2 中国地质大学 水资源与环境学院, 北京 100083 3 河北科技大学 河北省分析测试中心, 河北石家庄 050018)

摘要: 将钢铁废水处理后回用作循环冷却水系统的补水是钢铁企业水资源优化配置的重要途径。运用水质稳定理论, 通过实验室静态试验和中试有针对性地研究了典型水质稳定剂的缓蚀与阻垢性能, 筛选出了经济、高效、环境友好的水质稳定剂配方——HB-901、HEDP 和 TS-801, 其质量比为 5:4:1。该水质稳定剂有效地解决了高浓缩倍数下循环水系统的腐蚀、结垢和微生物滋生问题, 实际应用效果良好。

关键词: 钢铁废水; 水资源优化配置; 循环冷却水; 水质稳定剂

中图分类号: TU991.27 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)21-0078-04

Study on Treated Iron and Steel Production Wastewater Reuse as Recirculating Cooling Water

LI Jian-bo¹, ZHANG Huan-zhen², ZHOU Qi¹, ZHAO Xing-jie³

(1. State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Water Resource and Environment, China University of Geoscience, Beijing 100083, China; 3. Hebei Province Research Center of Analysis and Testing, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract The reuse of pre-treated wastewater from iron and steel production as make-up water for open industrial recirculating cooling systems is a crucial step towards optimal allocation of water resource. According to the theory of water quality stabilization, typical water quality stabilizers were pointedly studied through laboratory captive tests and pilot plant studies. A new economical, effective and environmental-friendly formula was developed. The formula is blended from hydroxy ethylidene diphosphonic acid (HEDP), HB901 (acrylate copolymer), and quaternary ammonium salt (mass ratio 4:5:1). Corrosion, scale deposition, bacterial growth and other problems within the recirculating cooling water systems don't anticipate to cause technical difficulties when cycles of concentration raise from 1.5 to 2.0.

Key words iron and steel production wastewater; optimal allocation of water resource; recirculating cooling water; water quality stabilizer

钢铁工业是我国五大耗水行业之一, 其用水量占工业用水总量的 20%。钢铁工业也是废水排放大

户, 其废水排放量约占工业废水排放总量的 11.3%。钢铁工业中循环冷却水的用量最大, 对水质要求不如

基金项目: 河北省科技厅重点科技攻关课题 (02212221D)

其他使用对象那样严格,因此将处理后的钢铁废水回用于循环冷却水是钢铁企业水资源优化配置和节水减污的一项重要举措^[1-4],但这也带来结垢、腐蚀和微生物滋生等一系列潜在危害,因此必须采取水质稳定措施以减轻或消除这些危害,从而保证生产设备长期、稳定、安全地运行。笔者研究了典型水质稳定剂在循环冷却水系统中的缓蚀与阻垢性能,筛选出经济、高效、环境友好的水质稳定剂配方,为钢铁废水资源化技术的工业实施提供重要依据。

1 钢铁废水的处理

石家庄钢铁有限责任公司(以下简称“石钢”)的总排水口所汇集的生产废水和生活污水共约 400 m³/h,采用“混凝—沉淀(气浮)—过滤”为主体单元的处理工艺,流程如图 1所示。

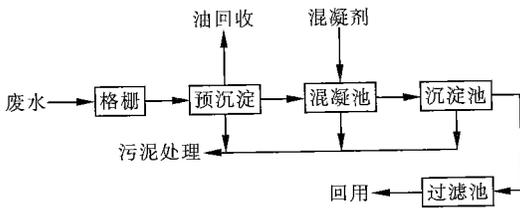


图 1 工艺流程

Fig 1 Flow chart of wastewater treatment processes

处理前后的进、出水水质见表 1。

表 1 进、出水水质和循环水水质要求

Tab 1 Water quality of influent and effluent and requirement of the recirculating water

项目	进水	出水	循环水要求
水温 /℃	27	25	< 35
pH	7.6	7.8	7.0~9.2
油 / (mg·L ⁻¹)	7.0	2.7	< 5
SS / (mg·L ⁻¹)	85	12.5	< 20
COD / (mg·L ⁻¹)	107	31.7	< 60
Ca ²⁺ (CaCO ₃) / (mg·L ⁻¹)	276	256	75~500
Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	61.6	60.5	< 300
SO ₄ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	193	200	< 300
总碱度 (CaCO ₃) / (mg·L ⁻¹)	228	201	< 500
Fe ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	0.276	0.124	< 0.5

利用 Langlier饱和指数 (LSI)理论对处理后的水及浓缩水进行分析,发现补水本身有较强的结垢趋势,在循环水系统受热浓缩时,结垢特性被强化,因此,筛选防垢的水质稳定剂是关键。

2 材料与方

2.1 装置与材料

RCC- 型旋转挂片腐蚀试验仪; pHS-3C型酸度仪; 电光分析天平(精确至 0.0001g); 型 A3 碳钢标准挂片。

预膜剂: 100 mg/L 硫酸锌 (ZnSO₄·7H₂O)溶液和 500 mg/L 六偏磷酸钠。阻垢剂: 聚丙烯酸酯类 HB-901、HB-903、PMA, 有效成分均为 30%; 有机膦酸盐类 ATMP 和 PBTCA, 有效成分均为 50%。缓蚀剂: 有机膦酸盐类 HEDP、ATMP、PBTCA, 有效成分均为 50%。

试验用水: 处理后的石钢综合废水。

2.2 试验方法

阻垢剂的筛选采用极限碳酸盐法^[5,6]。将装有 2000 mL 试验用水(含不同浓度的阻垢剂)的烧杯置于温度为 (50±1)℃ 的多孔恒温水浴锅中蒸发浓缩。蒸发过程中不断补充试验用水以维持液位恒定,同时定时取样进行分析,以监测水样中各组分的变化情况。分析项目为 pH、Ca²⁺、Cl⁻、碱度。分析方法参照国家环保局和中国石化总公司标准方法进行^[7,8]。取样分析后,需补加等体积、等浓度的试验用水。按公式(1)计算浓缩终点,以阻垢剂浓度为横坐标,浓缩倍数和 Ca²⁺ 浓度为纵坐标,绘制曲线。

$$\frac{[Cl^-]_{浓缩}}{[Cl^-]_{原}} - \frac{[Ca^{2+}]_{浓缩}}{[Ca^{2+}]_{原}} \approx 0.2 \quad (1)$$

缓蚀剂的筛选采用旋转挂片失重法^[9]。挂片使用前在 pH 值为 5.5 转速为 45 r/min 的条件下常温预膜 36 h。试验方法、腐蚀率(三个挂片的均值)和缓蚀率的计算方法均参照 GB/T 18175-2000 进行,试验过程中的浓缩倍数控制在 2.0±0.2 左右。

3 结果与讨论

3.1 阻垢剂的筛选

5种阻垢剂的阻垢性能如图 2所示。

由图 2可见,阻垢剂的阻垢性能随其浓度的增加而提高。当阻垢剂浓度 > 4 mg/L 后,即使阻垢剂浓度再增加其阻垢性能也不会有显著变化。相同浓度下,ATMP 和 PBTCA 的阻垢性能最好,HB-901 次之,而 HB-903 和 PMA 的不太理想。当 ATMP、PBTCA 浓度达 4 mg/L 或 HB-901 浓度达 5 mg/L 时,均可满足循环水系统在浓缩倍数 2.0 以上运行时的阻垢要求,但为尽量减少溶液中的正磷酸盐浓

度, 兼顾阻垢剂与缓蚀剂的协同效应及投加成本等因素, 决定选用聚丙烯酸酯类 HB-901 作为水质稳定剂配方中的阻垢剂。

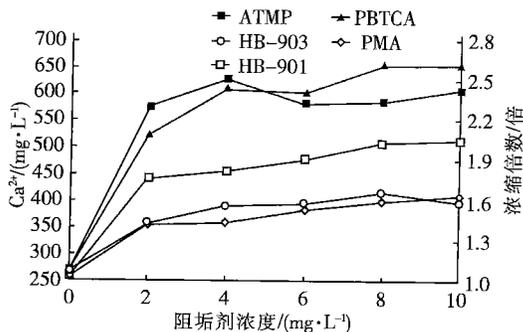


图 2 5 种阻垢剂的阻垢性能比较

Fig 2 Performance of scale inhibitors under different concentrations

3.2 缓蚀剂的筛选

为准确评定缓蚀剂的缓蚀性能, 防止垢下腐蚀对试验结果的影响, 在试验用水中预先投加了有效浓度为 5 mg/L 的 HB-901。对 HEDP, ATMP 和 PBTCA 缓蚀性能的比较见图 3。

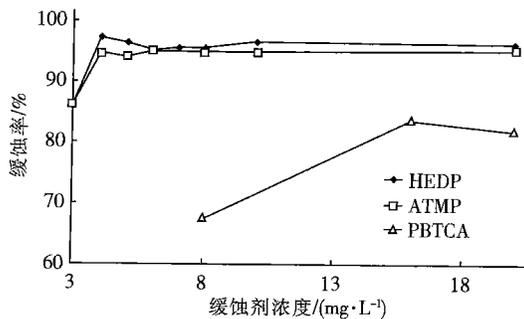


图 3 不同缓蚀剂缓蚀性能比较

Fig 3 Performance of corrosion inhibitors under different concentrations

由图 3 可见, 相同浓度下, HEDP 的缓蚀性能最好, ATMP 次之, 而 PBTCA 只有在较高浓度下才具有较好的缓蚀性能。当浓度 > 4 mg/L 时, ATMP 和 HEDP 的缓蚀率随其浓度的增长无显著变化, 腐蚀率远远小于国标要求 (< 0.125 mm/a), 故选用 HEDP 作缓蚀剂, 投加浓度为 4 mg/L。

图 4 比较了分别使用 5 mg/L 的 HB-901 和 4 mg/L 的 PBTCA 作阻垢剂时对 HEDP 缓蚀性能的影响。

由图 4 可知, 两种阻垢剂对 HEDP 缓蚀性能无明显影响, 但从经济角度考虑, PBTCA 价格较 HB-901

高, 故选用 HB-901 作阻垢剂, 投加浓度为 5 mg/L。

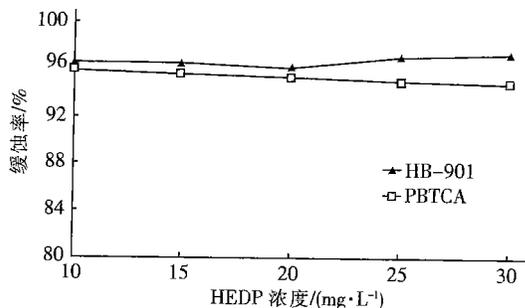


图 4 不同阻垢剂对 HEDP 缓蚀性能的影响

Fig 4 Scale inhibitor influence on corrosion efficiency of HEDP

3.3 杀生剂的选择

石钢的循环水系统目前采用季铵盐类杀生剂, 它除具有较好的杀菌灭藻和粘泥剥离作用外, 还具有低毒、高效、经济的特点, 因此新的水质稳定配方中继续使用季铵盐作为杀生剂。

3.4 水质稳定配方缓蚀阻垢机理探讨

通过上述药剂成分和浓度的优化筛选试验, 确定新的水质稳定剂配方由有机膦酸盐类缓蚀剂 HEDP 聚丙烯酸酯类阻垢剂 HB-901 和季铵盐杀生剂 TS-801 组成, 各成分的质量比为 HEDP : HB-901 : TS-801 = 4 : 5 : 1。

图 5 是稳定剂投加前、后碳酸钙垢的电镜扫描照片。

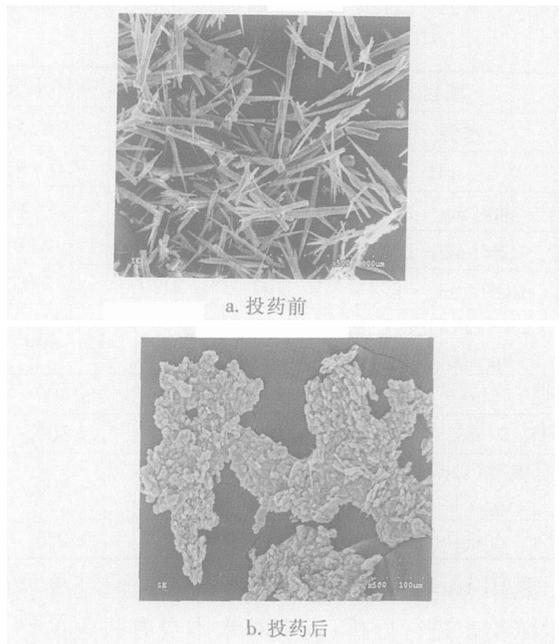


图 5 稳定剂添加前、后碳酸钙垢电镜扫描结果

Fig 5 SEM micrographs of calcium carbonate scale

图 5 表明,由于有机膦酸盐类缓蚀剂具有“晶格畸变”作用和“槛值效应”,其与阻垢剂的协同作用使水质稳定配方显现出优良的阻垢分散能力。添加稳定剂后形成的钙垢晶型细小,附着管壁能力降低,从而减少了 CaCO_3 沉淀的可能性。丙烯酸共聚物的阻垢分散机理与共聚物的结构和性能关系密切,共聚物中含有的羧基、羟基和磺酸盐一类亲水基团所产生的增溶作用、静电斥力作用和晶体畸变作用能有效防止胶凝作用。

图 6 给出了水质稳定配方的缓蚀效果。

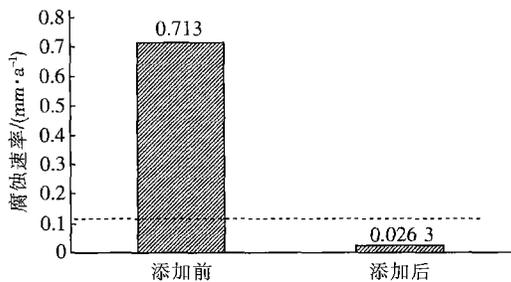


图 6 水质稳定剂添加前、后碳钢腐蚀速率变化

Fig 6 Comparison of corrosion rate before or after adding water quality stabilizers

图 6 表明,投加水质稳定剂后,对碳钢的腐蚀速率远远小于国标要求 (0.125 mm/a)。药剂之所以能显现出优良的缓蚀性能,主要与有机膦基团的结构有关,其分子结构中含有比较牢固的碳—磷键,缓蚀作用主要是其与水中金属离子螯合后在腐蚀电流的推动下沉积于金属表面形成一种螯合膜,将水与金属隔离,抑制了溶解氧在阴极的还原反应,从而抑制了金属在水中的腐蚀。

4 工程应用效果

经实验室静态和动态模拟研究后,首先将该水质稳定剂配方应用于石钢的转炉净环和浊环系统,结果表明,新的水质稳定剂使净环水系统的浓缩倍数由 1.5 提高到 2.0 浊环水系统的浓缩倍数由 1.7 提高到 2.3 投入运行以来,两个系统运行正常,挂

片的污垢热阻和腐蚀率均满足国标要求,并且未发现微生物的滋生。

5 结论

通过试验筛选出了经济、高效、环境友好的水质稳定剂配方,其中阻垢剂为聚丙烯酸酯类 HB-901,缓蚀剂为有机膦酸盐类 HEDP,杀生剂为季铵盐类 TS-801,各成分的质量比为 5:4:1。

该水质稳定剂的实际工程应用结果表明,它可有效提高循环水系统的浓缩倍数,有效地解决了高浓缩倍数下循环水系统的腐蚀、结垢和微生物滋生等问题。

参考文献:

- [1] 王正卫,张瑞红. 外排焦化废水的回用经验 [J]. 燃料与化工, 2001, 32(1): 40
- [2] 许东海,陆梅,马力. 焦化废水处理回用技术应用实例 [J]. 江苏环境科技, 2003, 16(3): 22-23
- [3] Wijesinghe Bandupala Kaye Ralph B, Fell Christopher Joseph. Reuse of treated sewage effluent for cooling water make up—a feasibility study and a pilot plant study [J]. Water Sci Technol 1996 33(10-11): 363-369.
- [4] 兰淑澄,司亚安,冉廉. 城市污水回用于钢铁工业的实践 [J]. 给水排水, 1997, 23(1): 31-34
- [5] 牛丽,刘金武,牛宁一. 用极限碳酸盐硬度法筛选水处理用阻垢剂 [J]. 大氮肥, 2002, 25(3): 210-212
- [6] 张曙光,雷武,陈卓,等. 极限碳酸盐硬度法评定阻垢剂的阻垢性能 [J]. 工业水处理, 2004, 24(4): 27-30
- [7] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 (第 3 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [8] 中国石油化工总公司. 冷却水分析和试验方法 [M]. 北京: 石油出版社, 1993
- [9] GB/T 18175-2000. 水处理剂缓蚀性能的测定——旋转挂片法 [S].

电话: (021) 65985839

E-mail: ljblbr@163.com

收稿日期: 2006-06-12