

氧化铝循环再生水结垢控制试验研究

朱亚平 刘凡清

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 通过对氧化铝厂循环再生水系统的水垢垢样进行分析, 找出结垢成因, 并结合铝厂现有处理系统, 提出一种简单而有效的解决方案, 保证设备、管道安稳有效运行。

关键词 氧化铝循环再生水 垢样分析 结垢成因

1 问题的提出

西南某氧化铝厂通过技术改革实现工业废水零排放, 生产废水全部回收利用。处理后的循环再生水有三个特点: 温度高, 循环上水温度达 $35\sim 45^{\circ}\text{C}$, 下水温度达 $45\sim 58^{\circ}\text{C}$; 碱度高; 硬度低, 一般为 $7\sim 16\text{ mg/L}$ (以 CaCO_3 计), 因为当地新水硬度较高, 故再生水硬度有时比工业新水还低, 这样的水质遇高硬度补水非常容易造成结垢。整理近几年数据得出氧化铝循环再生水水质见表 1。

表 1 氧化铝循环再生水水质

pH	SS /mg/L	色度 /度	COD_{Cr} /mg/L	碱度 (以 CaCO_3 计)/mg/L	Cl^- /mg/L	硬度 (以 CaCO_3 计)/mg/L	氨氮 /mg/L
>12	38.2	18.5	58.4	1 755.9	161.9	13.2	2.4

注: 由于有热电灰渣水的间接汇入, 导致循环水中含有少量的油、氟化物和较高的硫酸根。

氧化铝厂废水处理系统一期主体为平流沉淀池加高效纤维过滤器的工艺, 二期主体为一体化净水器(集合混凝沉降、斜板沉淀和过滤为一体)的工艺, 工艺流程见图 1。

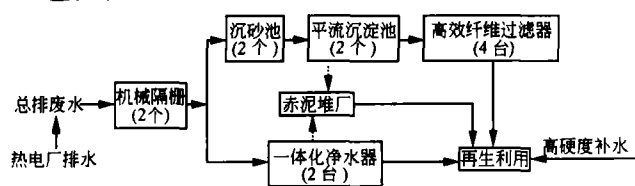


图 1 现行废水处理工艺流程

设计处理水量: 平流沉淀池 $500\text{ m}^3/\text{h}$; 纤维过滤器每台 $200\text{ m}^3/\text{h}$; 一体化净水器每台 $200\text{ m}^3/\text{h}$ 。

从补水方式上就可看出高硬度补水和循环再生水直接混合使用必然会产生沉淀, 造成设备、管道结垢和循环水质的不稳定, 如锅炉结垢不仅浪费原料

且易产生爆炸; 管道结垢造成管径变小, 进出水流量减小, 影响生产。氧化铝厂近三年来, 上水管最厚垢达 50 mm 左右, 下水管道最厚垢达 90 mm 左右, 管道断面均有“卵形化”趋势; 个别严重之处阀门已被垢包围无法打开。由于影响到生产, 有时被迫停产进行管道酸洗, 清除结垢, 不仅耗时耗力, 还增加了维护成本, 有损经济效益。

由于近年实施了废水零排放, 氧化铝厂循环再生水量约占到总用水量的 80% , 在绝大多数场合已代替工业新水做为补水, 加之氧化铝生产有很强的连续性, 循环再生水和生产紧密相关, 停水意味着停产, 除非万不得已, 一般不安排停产。即靠停水大修来解决循环水的结垢不符合生产实际, 一方面生产要求循环水发挥更大的作用; 另一方面, 循环水水质又得不到彻底改善, 结垢等问题越来越严重。

2 垢样分析

结垢使循环下水管道输水量减少, 检查井内水位普遍上升, 水力坡度代替了设计坡度, 管道全线水位升高, 从而又使上游管段流速降低, 进一步加快结垢。近期垢样分析见表 2。测试按 EPA method 6010B—96 等方法进行。

由表 2 知, 垢的主要成分为铝盐和钙盐, 两者占近 50% , 这也是以往酸洗管道可以清除结垢的原因, 此外还有硅酸盐、硫酸盐、碱性物及铁类化合物。

零排放后, 系统补水为工业新水和少部分高硬度补水, 当地新水硬度也较大, 含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 多, 而循环水中可溶性盐多为 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 、 NaOH 和 Na_2CO_3 , 易混合反应, 生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等沉淀, 这在试验室及生产现场都已得到很好的验证。

表2 垢样分析结果

项目	1#立式污水泵出口	#4立式污水管出口	立式泵出口总管	1#一体化净水器进水管	总排进水通道
水份/%	8.04	6.65	2.80	4.98	38.41
900℃灼减/%	40.37	40.35	42.39	41.10	18.69
Na ₂ O/%	0.10	0.17	0.21	0.14	0.44
CaO/%	49.19	49.99	52.58	51.46	20.83
MgO/%	0.37	0.45	0.36	0.42	1.25
Fe ₂ O ₃ /%	0.07	0.09	0.08	0.10	2.09
SiO ₂ /%		0.02		0.09	7.86
Al ₂ O ₃ /%	0.95	0.88	0.68	0.81	7.66
TiO ₂ /%	0.01	0.01	0.02	0.02	1.78
SO ₃ /%	0.20	0.23	0.20	0.20	0.50
P ₂ O ₅ /%	0.33	0.32	0.38	0.33	0.14
钙含量(以CaCO ₃ 计)/%	87.84	89.27	93.89	91.89	37.20

另外,随着循环水的不断浓缩,水中的 Na₂SiO₃ 和 Al(OH)₃ 也会生成不溶性的铝硅酸钠。由于反应是在系统中进行的,容易沉积在管道壁上,堵塞管道。同时,由于悬浮物的存在,和高浓度的铝酸盐溶液(粘性强)粘结在一起,伴随着下沉,系统中的层状垢中层厚者就是这样形成的。

由此判断结垢的根本原因有三:一是氧化铝循环再生水的高碱度;二是高硬度再生补充水;三是系统中悬浮物的存在。

前面分析已指出,废水中含碱是必然的,碱是溶解物质,不易被分离,而且碱本身就是氧化铝生产中的原料之一,完全可以在对其他部门无影响的情况下回用于生产,因此不必将碱度去除。而循环再生水中的悬浮物在增加了高效纤维过滤器和一体化净水器后,含量也被控制在了很低浓度(<40 mg/L)。所以说减缓循环水系统结垢的首要手段和目标是降低循环再生水中由高硬度补水带来的硬度。

3 试验研究

3.1 优化的循环再生水处理流程

鉴于高硬度补水直接汇入氧化铝再生水回用于生产引发的结垢问题,本流程推荐改为集中在氧化铝水处理系统的平流沉淀池前补水,可使 CaCO₃ 在沉淀池中沉淀,然后被去除。为了加强沉淀效果,考虑投加高分子絮凝剂。通过烧杯试验,确定使用阳

表3 PAM最佳投加量试验(PAM为0.1 mg/L)

PAM投加量/mL	硬度(以CaCO ₃ 计)/mg/L	碱度(以CaCO ₃ 计)/mg/L	去除率/%
0	49.1	1 313.8	32.5
5	29.4	1 151.2	59.5
10	20.5	1 126.1	71.8
20	14.3	1 113.6	80.4
30	22.3	1 051.0	69.3
40	29.4	1 013.5	59.5
50	31.2	1 001.0	57.0

离子型 PAM 并确定了其最佳投量如表 3。

根据试验结果,原直接混合水沉淀去除率为 26.4%,通过将高硬度补水集中汇入氧化铝沉淀池处理并投加 PAM,得到最佳沉淀去除率(最佳投量为 20 mL/L)达 80.35%,远高于现有沉淀去除率,且可以将硬度沉淀于沉淀处理系统中,从而大幅度减少管道中的沉淀量,缓解管道、设备的结垢,提高循环水水质。同时需要指出的是,为了进一步提高循环再生水水质,应加强沉淀处理(工业试验中可采用延长沉淀时间等措施),并增加过滤工艺。另外,絮凝剂的实际投加量也应在生产实践中进一步探索确定。优化后的氧化铝循环再生水处理工艺见图 2。

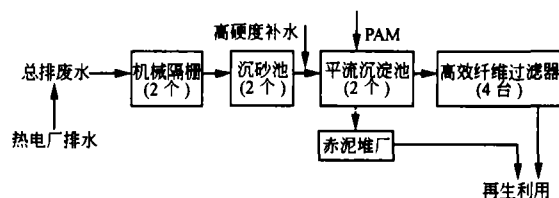


图2 优化的循环再生水结垢控制工艺流程

以上流程结合了十多年的生产实践和改造,构造简单、针对性强,符合实际。

3.2 对工艺流程的几点说明

3.2.1 赤泥回水的预沉

赤泥回水在赤泥堆场沉淀过程中,因短流、异重流现象使赤泥回水中的 SS 经常在 200 ~ 1 000 mg/L,最高达 5 000 mg/L,SS 比较高,所以很有必要在堆场附近设一级沉淀工艺,将 SS 有效地去除,只回用上清液,保证 SS 在 50~100 mg/L,沉下来的泥就近返回堆场,也是一种预沉的做法。

3.2.2 平流沉淀工艺

氧化铝厂生产废水处理采用的工艺流程是两个平流沉淀后加纤维过滤或一体化净水器,废水水质和循环下水相类似(见表4)经过近几年的运行,比较稳定。平流沉淀池耐冲击负荷,对悬浮物浓度的变化适应性强。氧化铝循环水经常遭受生产不正常时的“跑浑”干扰,几小时之内SS上升很快。因其他池型耐冲击就差些。因此,推荐采用大面积、大体积的平流沉淀池,操作简便,效果稳定,缓冲能力强,兼有调节水量的功能^[1]。

表4 生产废水处理系统水质分析

项目	SS /mg/L	硬度 (以CaCO ₃ 计)/mg/L	氟化物 /mg/L	Cl ⁻ /mg/L	pH	SS去除 率/%
进水	275	12.1	4.2	153.7	>12	
出水	3	7	3.5	111.7	>12	89

3.2.3 纤维过滤技术

高效纤维过滤器以纤维束为滤料,若干纤维束以一定的密度排布于过滤器中,构成一松散的滤层,具有过滤精度高、过滤流速快、截污容量大、可调整性强、占地面积小、造价低、自用水耗低、不需更换滤元等优点。高效纤维过滤器自诞生以来以其独特的特点而被广泛应用于电力、石油、化工、冶金、造纸、纺织、食品、饮料等各种工业用水,尤其对废水的回收利用、达到废水资源化有显著作用^[2]。

应用纤维介质目前需克服的是油污染的难题,像纤维球滤料,彗星式滤料等,都遇到过被油污染的难题,曾经有专家探索用一种清洗剂来解决纤维被油污染的问题,也有人通过将纤维表面改性以减少油和纤维之间的粘结力,达到反洗彻底的目的,但效果并不明显。

笔者认为,就当前的纤维过滤技术而言,要解决纤维被油污染的问题,能做到的就是在过滤之前设调节池去除油类,并在沉淀池出水处再拦截一次,将油在进入纤维过滤之前彻底去除。

4 几点建议

4.1 采取措施控制热电厂灰渣水间接进入循环再生水
热电灰渣水中含有较高悬浮物、油类、硫酸根和

氟化物,如果进入氧化铝循环水,必然会影响后者水质,尤其是硫酸根造成的结垢。零排放后废水不允许外排,但可以控制热电再生水形成内循环,使其不进入氧化铝循环再生水。

4.2 必要的辅助措施

即使采纳了上述流程,也难以避免循环水管道不结垢,推荐对循环回水管投加阻垢剂和定期刮管。因氧化铝循环再生水高温高碱,因此应考虑高pH高温下对钙镁离子有较好阻垢效果的有机膦酸类阻垢剂^[3],但尽量不采用氯系杀菌剂,防止因有机膦水解造成PO₄³⁻富集而生成Ca₃(PO₄)₂沉淀。

另外实践证明:对循环回水管道定期刮管,可及时将大而重的块状物清除出来,还可避免管道因结垢太厚而影响管道输水的能力,对保证循环回水管道输水畅通,是一种有效的处理办法。

5 结语

随着氧化铝生产技术和工业用水的紧张,人们越来越认识到氧化铝循环再生水的重要性,不论是各地铝厂都在进行的废水回收利用研究还是本厂已经实现的废水零排放,都在说明一个问题,那就是废水资源化以及效益优化。本文推荐的氧化铝循环水结垢控制的处理工艺流程,以生产实践为基础,具有简单实用的特点,可供各地铝厂和设计单位参考,目的是交流技术,共同探讨,推进氧化铝工业的进步。

参考文献

- 1 张自杰. 排水工程. 第4版. 北京: 中国建筑出版社, 2000. 78~83
- 2 谢世全, 刘凡清, 王德英. 高效纤维过滤器积泥形态学的研究. 过滤与分离. 2002, 12(2): 15~17
- 3 唐受印, 戴友芝等. 工业循环冷却水处理. 北京: 化学工业出版社, 2003. 101~103

☆通讯处: 200092 上海市四平路1239号0520信箱

E-mail: zhuyaping821102@163.com

收稿时间: 2006-10-27

修回日期: 2007-01-15