

文章编号 :1004 - 976X(2002)03 - 0277 - 04

# 高炉循环冷却工业水的水质改进研究\*

冯根生,宋忠平,顾 飞

(北京科技大学冶金学院,北京 100083)

关键词:高炉,循环冷却水,阻垢,缓蚀

中图分类号:TF57 文献标识码:A

摘要:论述了高炉循环冷却工业水的特点及水质改进的重要性,在对国内钢铁企业水质调查的基础上,提出了使用工业水的注意问题及措施,选用了以有机膦酸、聚羧酸为主的复配的阻垢和缓蚀剂,对鞍钢、首钢和石钢的工业水进行了阻垢和缓蚀实验研究,取得了阻垢率和缓蚀率均大于90%的结果。

## The research of the improvement of blast furnace circulating cooling water quality

FENG Gen-sheng, SONG Zhong-ping, GU Fei

(Metallurgy School, UST Beijing, Beijing 100083, China)

**Key words:** blast furnace; circulating cooling water; scale inhibition; corrosion inhibition

**Abstract:** The importance of improving blast furnace circulating cooling water quality was discussed. Based on the survey of water quality of domestic steel enterprise, the built scale and corrosion inhibitors composed of phosphonic acid and the polycarboxylic acid were brought forward in the experiment. The performance tests of Anshan Steel Co., Shoudu Steel Co. and Shijiazhuang Steel Co. Ltd. show that the efficiencies of scale and corrosion inhibition are more than 90 percent.

高炉炼铁是现代冶金生产中的重要环节,延长高炉寿命,进一步提高高炉生产效率,是炼铁工作者追求的目标。从目前高炉生产实践来看,影响高炉寿命的因素越来越集中在炉衬耐火材料、冷却器、冷却介质3大要素。高炉炉衬的作用在于形成高炉工作空间,减少炉子的热损失,并保护炉壳和其它金属结构免受热应力和化学侵蚀。冷却器对炉衬稳定工作的影响是巨大的,冷却器工作良好的部位,不仅能降低耐火炉衬本身的温度,减少炉衬的剥落,给炉体以直接的保护,同时还保护了炉壳等构件的强度,所以高炉的冷却是十分重要的。冷却介质的选择与处理对于提高高炉冷却效率,延长冷却器寿命同样是十分重要的。

水具有化学稳定性好、热容量大、常用温度下体积变化小、流动性好、易于输送和分配、来源广泛、价格低等特点<sup>[1]</sup>,在高炉冷却系统中被广泛使用。

### 1 高炉循环冷却工业水的特点及问题

#### 1.1 工业水的问题

目前高炉循环冷却系统普遍采用的碳钢冷却器,冷却介质主要是工业水。众所周知,工业水是只经过简单沉淀和过滤的天然水,其中含有大量的溶解盐类产生的金属和酸根离子、氧等可溶气体、沉淀物等杂质。工业水在使用过程中由于温差的变化和溶解离子浓度的变化,很容易在换热器表面产生水垢,由于水垢的导热系数不超过1.16 W/(m·K),远远低于碳

\* 收稿日期:2002年07-12

作者简介:冯根生(1963-)男,河北泊头人,北京科技大学高级工程师,主要从事烧结球团及炼铁研究。

钢的导热系数 $45\text{ W} / (\text{m}\cdot\text{K})$ ,因此导热性能极差,严重地影响冷却器的传热效率,造成冷却器的损坏,直接影响到高炉的生产操作和高炉的寿命。

同时,工业水中的溶解氧是饱和的,由于溶解氧的存在和碳钢冷却器表面的不均匀,将产生严重的电化学腐蚀(见图1)。由于工业水中存在的有害离子引起的腐蚀,如 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子会破坏金属的保护膜,尤其是 $\text{Cl}^-$ 离子其半径较小,穿透能力较强,容易穿透保护膜,置换氧离子形成氯化物,加速电化学阳极反应的进行,使得腐蚀加剧。

因此,高炉循环冷却介质使用工业水将面临着2个方面的问题:结垢和腐蚀,这2个问题将直接影响到冷却器的效果和冷却器的寿命,它们将严重地影响高炉操作与生产,对高炉长寿产生不利的后果。

## 1.2 我国高炉循环工业水的水质

目前,国内虽然有部分企业在新建高炉应用了

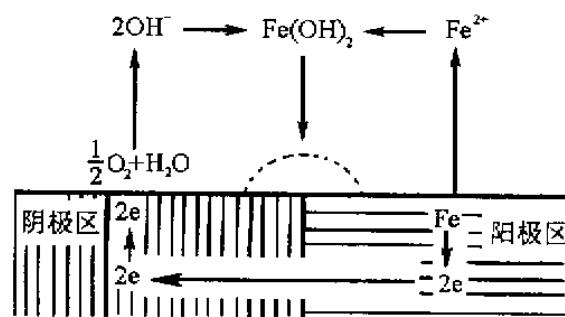


图1 碳钢在含溶解氧水中腐蚀机理

Fig. 1 Corrosion mechanics of simple steel in water dissolved with oxygen

软水密闭循环冷却系统,但还有很多企业的高炉使用工业水作为高炉循环冷却介质。对鞍钢、首钢、包钢、太钢、马钢、广钢、石钢、梅山等钢铁企业高炉的工业水水样进行了分析,结果见表1。

表1 国内部分钢铁企业工业水样分析结果

Table 1 Survey of water quality of some domestic steel enterprises

水样来源	pH值	总硬度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	钙硬度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	镁硬度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	碱度 ( $\text{m}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$c(\text{Cl}^-)$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$c(\text{SiO}_2)$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	腐蚀率 ( $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ )
鞍钢	7.75	156.06	114.17	41.89	2.46	40.53	1.13	0.076 4
首钢	7.60	178.79	106.21	72.58	2.44	71.60	4.20	0.095 4
包钢	7.98	208.75	140.50	68.25	3.65	35.79	2.43	-
太钢	7.50	294.31	210.45	83.86	2.04	32.10	2.66	-
马钢	7.80	92.12	76.66	15.46	1.73	11.54	5.07	-
广钢	7.28	66.00	56.77	9.23	1.05	16.03	2.43	-
石钢	7.00	222.24	162.57	59.67	1.20	67.32	0.32	0.097 9
梅山	7.48	93.88	81.30	12.57	1.77	12.64	2.44	-

根据表1中钢铁企业高炉用循环冷却工业水分析结果,可以明显地看出主要钢铁企业工业水的水质情况,具体表现为:北方企业工业水硬度较高,存在一定的腐蚀问题,南方企业如广钢、马钢、梅钢的工业水硬度较低,水质较好。

通常情况下,可以应用水的饱和指数和稳定指数来判断循环冷却水的水质是属于结垢型还是腐蚀型。但是在高炉冷却水循环系统,有许多不同的温度区域,不可能存在全系统碳酸钙等的溶解平衡,使用饱和指数和稳定指数来判断高炉水质将存在一定的局限性。<sup>万方数据</sup>为此结合高炉炼铁的实际生产条件,我

们提出高炉循环冷却工业水的稳定性概念,我们要求高炉循环冷却工业水的稳定性要好,即水质在温度改变的情况下,基本不发生变化。从循环冷却水的稳定性来看,我国北方地区的工业水在温度超过 $50^{\circ}\text{C}$ 的情况下,稳定性急剧变差,水的剩余硬度急剧下降,将会出现严重的结垢问题。同时由于水中溶解氧的存在,对以碳钢为材料的冷却器存在着一定的腐蚀问题。南方地区的工业水稳定性较好,因此,对于南方水资源丰富地区的冶金企业高炉,不一定全部实现软水密闭循环冷却;对北方冶金企业的高炉要使用工业水作为冷却介质,必须要对循环

冷却工业水进行处理,做到不结垢、无腐蚀,提高冷却效率,延长高炉寿命。

## 2 高炉循环冷却工业水的水质处理

高炉循环冷却工业水的水处理包括阻垢和缓蚀2方面的内容。通常情况下,循环冷却工业水防止结垢的措施主要有(1)加入阻垢剂(2)控制结垢物质的浓度在饱和浓度以下(3)调整pH值(4)磁化处理。

金属腐蚀的控制方法甚多,常用的主要有以下4种(1)添加缓蚀剂(2)提高冷却水的pH值(3)选用耐蚀材料的换热器(4)用防腐涂料涂覆<sup>[2]</sup>。

综合考虑,在工业水中添加具有阻垢及缓蚀作用的水处理药剂进行水质改进处理的方法,工业水的基本性质不发生变化,也不需要特殊附加设备,是一种经济效率较高且适应性较强的冷却器防护措施。

### 2.1 水处理药剂的选择与复配

水处理药剂的选择必须要满足阻垢和缓蚀2方面的要求,在阻垢方面,要求水处理药剂具有消除结晶产生的条件,防止和抑制晶粒的正常生长,减少和阻碍结垢晶体在传热面的附着作用。在缓蚀方面具有能够在金属表面生成稳定的保护膜,阻止金属与溶解氧、有害离子相接触所造成的严重的电化学腐蚀。同时还应该要求水处理药剂用量小、无污染。

水处理原来主要应用在化工、电力等行业,研究起步早,应用广泛,效果比较明显。冶金行业进行水质处理的工作开展较晚,可以根据行业特点,借鉴化工和电力行业的经验,选择适合高炉冷却系统的高效水处理药剂。我们通过分析研究,选择有机膦酸、聚羧酸、多种二价金属盐类等药剂作为高炉循环冷却工业水水处理药剂。

选择的水处理药剂,要进行复配。因为使用单体药剂,水处理效果不能令人满意。复配就是把2种或2种以上的药剂组合成复合的水处理药剂以利用药剂之间的协同作用和增敏作用。复配水处理药剂具有降低药剂的总浓度,使某些易于沉淀的主药剂稳定地保持在冷却水中不析出,减少药剂用量,降低成本,减少污染等优点。

### 2.2 高炉循环冷却工业水的阻垢与缓蚀实验结果及分析

根据水质分析及确定的不同方案的复配水处理药剂,我们选择了北方地区的鞍钢、首钢及石钢的高

炉循环冷却工业水进行了阻垢及缓蚀实验。

#### 2.2.1 考察指标

阻垢实验考察指标为阻垢率,阻垢率的物理意义是与空白时相比较,添加阻垢剂后水中结垢程度降低的百分率。阻垢率的计算公式为:

$$\eta_1 = \frac{C_2 - C_1}{C_0 - C_1} \times 100\% ,$$

式中,C<sub>0</sub>,C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>分别为原水硬度、添加药剂前、后水的剩余硬度。

缓蚀实验采用挂片法<sup>[3]</sup>,考察指标为缓蚀率,缓蚀率的意义是与空白相对比,添加水处理药剂后金属腐蚀速度降低的百分率。计算公式为:

$$\eta_2 = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% ,$$

式中,v<sub>0</sub>,v分别为无、有缓蚀剂时的金属腐蚀速度。

#### 2.2.2 实验结果与分析

实验结果见表2。

表2 阻垢与缓蚀实验结果

Table 2 Experiment test results of scale and corrosion inhibition

单位	方案1		方案2	
	阻垢率 /%	缓蚀率 /%	阻垢率 /%	缓蚀率 /%
鞍钢	96.97	99.05	96.97	100
首钢	95.21	96.51	90.32	99.27
石钢	95.00	98.00	95.00	96.00

从实验结果来看,在不同的方案条件下,实验结果有所不同,但阻垢率与缓蚀率均超过了90%,达到了良好的水处理效果。我们认为取得满意结果的原因与选取的药剂具有良好的针对性有关。

在阻垢方面,有机膦酸、聚羧酸等水处理药剂一方面可以和工业水中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>离子生成稳定的络合物,从而降低了水中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>离子浓度,使得水中析出碳酸钙沉淀的可能性减少,即络合增溶效果。另一方面,可以吸附水垢晶体的活性点,而抑制晶体的正常生成,晶体结构发生畸变,使晶体数目减少,阻止水中沉淀物的生成,达到阻垢的目的。同时可以使晶粒变得圆滑,晶粒增长受到干扰而歪曲,晶粒变得细小,形成的垢层松软,极易被水流洗掉,达到除垢目的。

(下转第287页)

为了降低空气过剩系数,需要改进燃烧器的性能。好的燃烧器可以加强煤气和空气的混合,缩短混合时间,在同样燃烧室高度的情况下,减小了空气过剩系数,进而提高理论燃烧温度和热风温度,这就是开发新型热风炉燃烧器的依据。

## 5 结论

通过对热风炉陶瓷燃烧器燃烧过程的宏观物料平衡和热平衡计算,为进一步通过微分方程对燃烧过程的计算机模拟提供了依据,同时通过平衡计算,可以从宏观上了解各种影响因素对燃烧过程的影响情况,其中包括各种因素对燃烧过程理论燃烧温度的影响。

(上接第 279 页)

在缓蚀方面,有机膦酸、聚羧酸等水处理药剂与二价金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等可以形成稳定性极好的易溶于水的具有 2 个六元环的螯合物。螯合物络合离子分散在腐蚀微电池阴极区表面,形成无定形的能自行修复的保护膜,阻挡水中溶解氧在腐蚀微电池阴极区的还原,抑制了腐蚀的阴极过程,从而抑制了整个腐蚀过程的进行,达到防止腐蚀的目的。同时添加二价金属盐类,一方面是金属离子与氢氧离子生成化合物沉积在阴极区,抑制腐蚀过程的阴极反应而起缓蚀作用。同时二价金属盐类具有生成保护膜迅速而耐久的特点,提高了缓蚀作用<sup>[4]</sup>。

## 3 结论

通过对部分北方钢铁企业工业水水质处理的阻

### 参考文献:

- [1] 翁宇庆.1996 年我国炼铁技术进展与 1997 年的展望[J]. 钢铁,1997,32(5):1-6.
- [2] 炼铁设计参考资料编写组. 炼铁设计参考资料[M]. 北京:冶金工业出版社,1975.
- [3] 张胤. 高炉热风炉陶瓷燃烧器燃烧过程模拟及新型陶瓷燃烧器的开发研究[D]. 北京:北京科技大学,2001.
- [4] 段润心,段中坚. 论热风炉为高炉提供高风温的技术关键[J]. 钢铁,1997,32(4):14-18.
- [5] 张先樟,尹丹模. 自身预热式燃烧器与燃料工业炉的创新[J]. 工业加热,1997(2):19-22.

垢与缓蚀实验,可以清楚的认识到循环水质的稳定和处理是非常重要的,使用化学方法(添加水处理药剂)完全可以解决循环冷却工业水的结垢与腐蚀问题,水质处理简单,药剂用量少,成本低,无污染;水处理的应用对于提高冷却效果,延长冷却器寿命,高炉的长寿是十分必要的。

### 参考文献:

- [1] 周本省. 工业水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
- [2] 陆柱. 水处理技术[M]. 上海:华东理工大学出版社,2000.
- [3] GB 50050-95, 冷却水标准腐蚀测试试片[S].
- [4] 王大中. 工业水处理[M]. 北京:化学工业出版社,1988.