

工业水处理

刘国伟, 应琦琰, 邹婷, 等. 不锈钢在水处理设备中的应用及其酸洗废水处理工艺[J]. 净水技术, 2021, 40(4):96-100,148.

LIU G W, YING Q Y, ZOU T, et al. Application of stainless steel in water treatment facilities and the process of pickling wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(4):96-100,148.



扫我试试?

不锈钢在水处理设备中的应用及其酸洗废水处理工艺

刘国伟¹, 应琦琰¹, 邹婷¹, 胡涛², 陈子豪¹, 陈璟¹, 刘洪波^{1,*}

(1. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082)

摘要 不锈钢作为一种耐腐蚀耐磨的材料, 因其优越的性能在水处理领域中得到广泛使用。我国正处于不锈钢产能调整时期, 不锈钢在水处理领域的应用需要进一步的拓展丰富, 其生产过程也应符合环保标准。不锈钢在水处理领域中的应用主要为管材、容器、机械设备和水处理材料, 一方面应寻求不锈钢应用的新领域, 另一方面需在不锈钢应用的成本、技术和适用性上改进。不锈钢生产过程中产生的酸洗废水须进行无害化、资源化处理, 其处理工艺有待进一步优化改良, 并提高酸洗废水的资源化回收率, 降低处理成本。

关键词 不锈钢 水处理应用 发展方向 酸洗废水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)04-0096-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.04.018

Application of Stainless Steel in Water Treatment Facilities and the Process of Pickling Wastewater Treatment

LIU Guowei¹, YING Qiyan¹, ZOU Ting¹, HU Tao², CHEN Zihao, CHEN Jing, LIU Hongbo^{1,*}

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. State Engineering Center for Development and Utilization of Shanghai Municipal Water Resource, Shanghai 200082, China)

Abstract Stainless steel is widely used in the field of water treatment due to its superior performance as a corrosion-resistant and wear-resistant material. In recent years, the capacity of stainless steel production is under adjustment in China. The application of stainless steel in the field of water treatment has to be expanded and enriched, and its production process shall also meet environmental protection standards. The applications of stainless steel in the field of water treatment are mainly pipes, containers, mechanical equipment and water treatment materials. On the one hand, new fields of stainless steel applications shall be sought, and on the other hand, costs, technology and applicability of stainless steel applications need to be improved. The pickling wastewater generated in the stainless steel production process must be harmless and recyclable. The treatment process needs to be optimized and promote to improve resource recovery rate of pickling wastewater and reduce the treatment cost.

Keywords stainless steel application in water treatment direction of development pickling wastewater

[收稿日期] 2019-12-27

[基金项目] 上海市国际合作项目(STCSM, 18230712300)

[作者简介] 刘国伟(1994—), 男, 硕士, 研究方向为排水理论与新技术, E-mail: 873860072@qq.com。

[通信作者] 刘洪波(1979—), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: Liuhb@usst.edu.cn。

不锈钢具有良好的耐腐蚀性、耐久性、耐高温性能和低温性能, 优良的加工性能和抗冲击性能, 循环利用简单, 但初期成本较高^[1]。我国不锈钢产量节节攀高, 在建筑、石化、汽车等工业及民用领域得到了广泛的使用, 应用前景广阔。不锈钢

在水处理行业的应用较多,但仍有较大空间^[2],且不锈钢生产过程产生的酸洗废水的处置与资源化也是一大难点。总结不锈钢在水处理领域的应用和其酸洗废水的处置,为不锈钢产业升级提供新思路。

1 不锈钢概述

1.1 不锈钢分类

不锈钢发展至今已有许多种类,以钢的组织结构可将其分为如表 1 所示的 5 种类型。不同的不锈钢种类有各自的特性和适用范围,在选用其作为水

表 1 不锈钢的分类及性能^[3-7]

Tab. 1 Classification and Performance of Stainless Steel

类别	组成特点	性能	用途
马氏体不锈钢	有磁性,热处理可调整力学性能;含有较高的铬(12%~19%),和较高的碳量(0.10%~0.45%,个别1.00%)	具有较高的强度、硬度和耐磨性,具有中等程度的耐蚀性以及低于 650 ℃ 的良好耐热性	在我国标准 GB/T 20878—2007 中共列入 38 个牌号;主要用来制作力学性能要求较高、抗腐蚀性要求一般的工件
铁素体不锈钢	有磁性,一般不能热处理硬化,冷加工可轻微强化;含铬(12%~30%)量高,而含碳(小于0.20%)量低	抗大气、抗硝酸盐及盐水腐蚀,塑性和热加工工艺性均好,并具有较好的切削加工性能及一定的冷加工性	18 个牌号;主要用来制作耐蚀性要求较高而强度要求较低的构件
奥氏体不锈钢	无磁性,主要通过冷加工强化。含有较高的铬(12%~25%)、镍(1%~29%)及其他提高耐蚀性的元素(如钼、铜、硅、铌、钛等)	具有良好的耐蚀性,优良的焊接性能,良好的塑性和韧性,加工性能好,硬度高,有晶间腐蚀和应力腐蚀问题	66 个牌号;广泛应用于各工业领域和日常消费领域
奥氏体-铁素体双相不锈钢	兼有奥氏体和铁素体两相组织(其中较少相的含量一般大于 15%),有磁性,可通过冷加工强化	强度较高,导热性良好,节省镍,但冷热加工性能较差,一定程度上兼有奥氏体和铁素体不锈钢的特性	11 个牌号;铬-镍系双相不锈钢,可用于锅炉和压力容器、化工厂和炼油厂的管道
沉淀硬化型不锈钢	基体为奥氏体或马氏体组织,并能通过沉淀硬化处理(又称时效硬化)使其硬(强)化	兼有奥氏体和马氏体不锈钢的优点,即有较高的强度和良好的工艺性,又具有良好的耐腐蚀性能	10 个牌号;主要用作高强度、高硬度而又耐蚀的化工机械设备及零件,如航空工业和一些高技术产业

处理领域材料时需考虑其适用性。

1.2 不锈钢生产现状

从 2001 年—2019 年,中国的不锈钢产量不断发展壮大,如图 1 所示。我国不锈钢生产起步虽晚,

但自改革开放后,不锈钢的产量不断激增,到 2014 年中国不锈钢产量在全球占比已达 52%。中国不锈钢产业已经形成自给为主的格局,成为我国国民经济的重要产业^[8]。

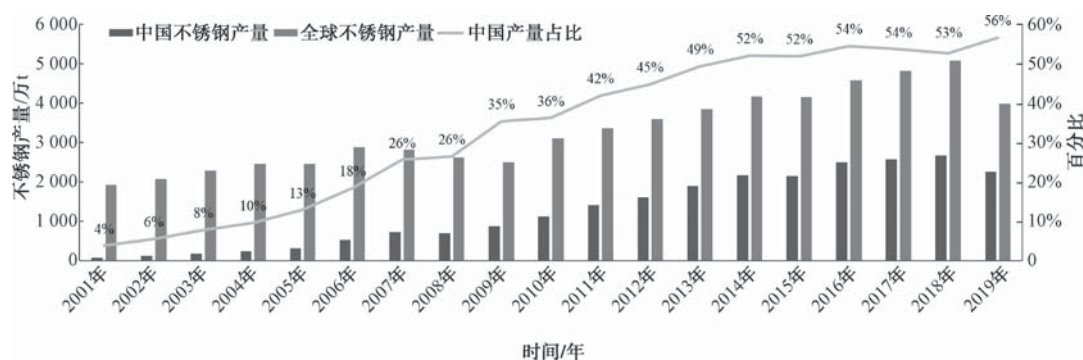


图 1 2001 年—2019 年全球及中国不锈钢产量统计图 [来源:国际不锈钢论坛 (ISSF)]

Fig. 1 Statistics of Stainless Steel Production during 2011—2019 Worldwide (Source: <http://www.worldstainless.org/>)

然而,目前中国不锈钢产量在全球产量中占比过半,我国的不锈钢产业存在结构不均衡以及产能过剩等问题。如图 2(a) 所示,根据我国近年不锈钢进出口量显示,我国每年仍需向国外进口不锈钢产

品,并没有因不锈钢产量的增加而减少,某些不锈钢产品生产仍需依靠国外技术。图 2(b) 表明,消费量一直在缓速增长,增幅不大,说明国内不锈钢需求已经相对稳定,但国家的发展需求及政策扶持将

促使未来不锈钢应用的进一步扩展。由图 2(c) 生产结构可知,不锈钢生产还主要集中在 300 系、200 系,一些优质材料和高端产品还需要进口^[8]。由图 2(d) 消费结构可知,不锈钢在水处理领域的应用偏

重于不锈钢管材,可进一步挖掘其他方面的应用。未来随着对不锈钢新钢种的技术开发,不锈钢在各领域的应用也将不断扩展,在水处理行业的应用也将不断升级。

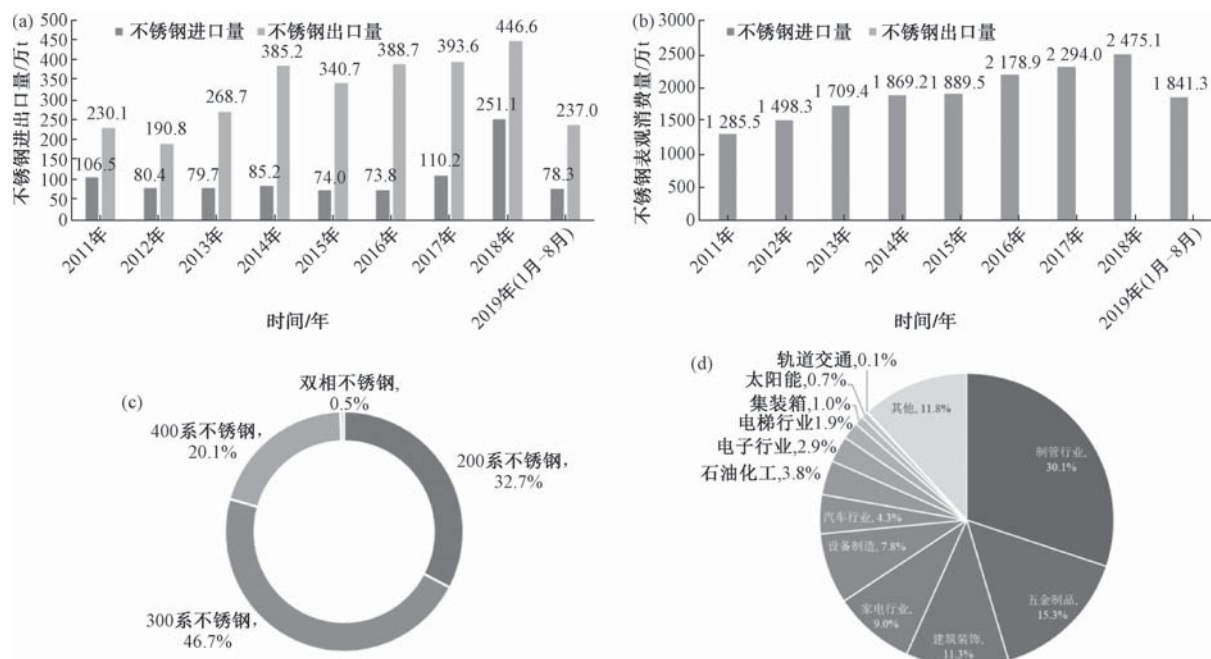


图 2 (a) 2011 年—2019 年中国不锈钢进出口量; (b) 2011 年—2019 年中国不锈钢表观消费量; (c) 2018 年中国各系列不锈钢产量占比; (d) 2018 年中国不锈钢消费结构 [来源: 我的钢铁网 (Mysteel)]

Fig. 2 (a) Imports and Exports of Stainless Steel at Home during 2011—2019; (b) Apparent Consumption of Stainless Steel at Home during 2011—2019; (c) Proportion of Stainless Steel Production of Various Series at Home in 2018; (d) Consumption Structure of Stainless Steel at Home in 2018 (Source: <https://www.mysteel.com/>)

2 不锈钢在水处理中的应用

不锈钢在水处理中的应用大致可分为 4 类, 不锈钢管材、不锈钢容器、不锈钢专用或通用机械设备和不锈钢水处理材料。

2.1 不锈钢管材

不锈钢管材是不锈钢在水处理行业中应用比重最大的部分。市政管网在长距离输水配送或长时间停留的情况下, 容易产生管道结垢、腐蚀、破裂等问题, 影响水质安全和周围环境。白晓慧等^[9] 分析发现, 不锈钢材质表面不利于微生物附着生长, 王薇等^[10] 研究得出不锈钢复合管表面生物膜微生物种群多样性最低, 这些研究都表明不锈钢管道非常适用于供水系统。欧美等发达国家直饮水的供水管网多以不锈钢管为主, 而我国还需加快对供水管网的改造工程^[11]。针对污废水系统, 不锈钢管材的使用需结合不同种类不锈钢的特点与污废水水质特点,

以寻求适用的不锈钢管材。在不锈钢管材应用中, 成本问题是阻碍管网改造的一大原因, 如何控制降低不锈钢管网在修建改造过程中的成本是今后研究趋势。

2.2 不锈钢容器

不锈钢容器一般指不锈钢水箱、不锈钢一体化污水处理设备、不锈钢污水池体等。不锈钢一体化污水处理设备主要应用于工业污水处理中, 其优点是耐腐蚀耐生锈, 且兼具有焊接性好、耐热性好等特点, 在腐蚀性强的环境下使用寿命较长, 但易变形需加固, 造价、运行成本较高。

2.3 不锈钢专用或通用机械设备

不锈钢专用或通用机械设备指拦污设备、除砂设备、潜水搅拌、推流设备等用于水处理的设备。此类机械设备已广泛应用, 但一部分设备因技术原因仍需依赖进口^[2]。因此, 我国急需自主

研发好用、耐用、实用的机械设备,促进不锈钢产业升级转型。

2.4 不锈钢水处理材料

随着技术的发展和环境需求,不锈钢在水处理领域发展出新的应用。比如,不锈钢电极在电化学氧化技术中处理有机废水。熊蓉春等^[12]采用不锈钢电极作为主电极材料,对染料废水处理的降解率可以达到90%以上。崔艳萍等^[13]采用不锈钢作为主电极材料,对含酚废水的去除率可以达到85%。靳捷等^[14]认为,不锈钢网作为微生物电解池(microbial electrolysis cell, MEC)技术的阴极材料,具有价格便宜、性能优异、稳定性好且具有一定强度等优势,可用于催化MEC直接产能或作为基材附着微生物产氢。谢艳艳等^[15]将高效藻类塘系统与滤膜结

合,进行了城市污水处理厂尾水深度净化的试验研究,验证不锈钢膜对于藻类的拦截过滤效果均能达到90%以上。因此,不锈钢在水处理中的应用可在用作水处理材料上进一步挖掘开拓,而不仅仅是作为外体材料。

3 不锈钢酸洗废水处理

不锈钢虽然在水处理领域发挥重要作用,但其生产过程中产生的环境污染问题值得重视。不锈钢生产加工后,表面会形成一层薄而致密的氧化膜,通常使用硝酸、硫酸和氢氟酸混合酸进行酸洗等表面处理来彻底清除这层氧化膜,从而产生酸洗废水^[16]。

3.1 不锈钢酸洗废水组成及危害

不锈钢酸洗废水的组成及危害如表2所示。

表2 典型不锈钢酸洗废水主要污染物组成及危害

Tab. 2 Composition and Hazard of Main Pollutants in Typical Stainless Steel Pickling Wastewater

名称	含量/(g·L ⁻¹) ^[17]	危害 ^[18]
硝酸	150~180	酸腐蚀下水管道和钢筋混凝土等水工构筑物,长时间会造成土质钙化,破坏土层松散状态,影响农作物生长
氢氟酸	60~80	氟元素可引起代谢紊乱,细胞变形、坏死,以及致癌
铁	30~40	在排入水体时会从水中夺氧,破坏水生态
铬	5~10	过量Cr ³⁺ 在人体中易积存引起肺癌;Cr ⁶⁺ 有很大的刺激性和腐蚀性,Cr ⁶⁺ 化合物是常见的致癌物质
镍	3~5	可引起皮炎、气管炎和肺炎等

由表2可知,酸洗废水中的成分都会对环境或人体健康产生危害,必须进行无害化处理,而其含有的大量F⁻和重金属离子也具有很高的资源化利用价值。每酸洗1t不锈钢将产生1~3m³不锈钢酸洗废水^[19]。2018年,全球不锈钢产量达到5072.9万t,即2018年酸洗废水产量高达5050万~15300万m³,酸洗废水的无害化、资源化处理技术亟需突破。

3.2 不锈钢酸洗废水处理方法

不锈钢酸洗废水的处理方法如图3所示。第一类的化学沉淀法是目前国内主要采用的方法,这种方式又叫做中和沉淀法,利用金属氢氧化物在水中溶度积较小,通过加入碱类药剂,使其以金属氢氧化物的形式沉淀出来,从而达到固液分离的效果。酸洗废水中含有不同的金属离子,每种金属离子去除条件不同。对于F⁻的去除,上海某钢铁公司利用电石渣处理含氟污水,电石渣的主要成分为CaO,利用水解的Ca²⁺与F⁻结合成为CaF₂从而与水分离^[20],

这种方式处理效果较好,经济成本低,但污泥产量太大,残余污泥无法资源化利用。对于酸洗废水中含有Cr⁶⁺这种对环境危害极大的金属,一般将废水中的Cr⁶⁺还原为Cr³⁺,并将pH值调到4.3~5.6,再加入熟石灰中和形成沉淀物质,产生的含铬污泥再进行污泥处理^[18]。而Fe³⁺与Ni²⁺的处理方式虽然与Cr³⁺类似,但是所处理酸碱性条件不同。张英勇^[21]通过试验得出,Fe³⁺的沉淀pH值为1.14~3,Ni²⁺的沉淀pH值在7.2~9.2。以上通过添加CaO处理酸化废水的方式统称为一步中和沉淀法,这种方式处理好、投资少、操作简便,但产生的污泥量大,脱水困难,金属含量虽低,也易造成二次污染,且无法回收利用污泥中的资源^[18]。对此,可以探索工艺改造技术和污泥资源化利用技术。柳雨^[22]通过改变中和沉淀药剂,将CaO改为NaOH,使之先与金属反应产生沉淀,再加入CaO与F⁻反应,从而将金属沉淀与氟化物分开处理,以便资源化利用。高亮^[19]采

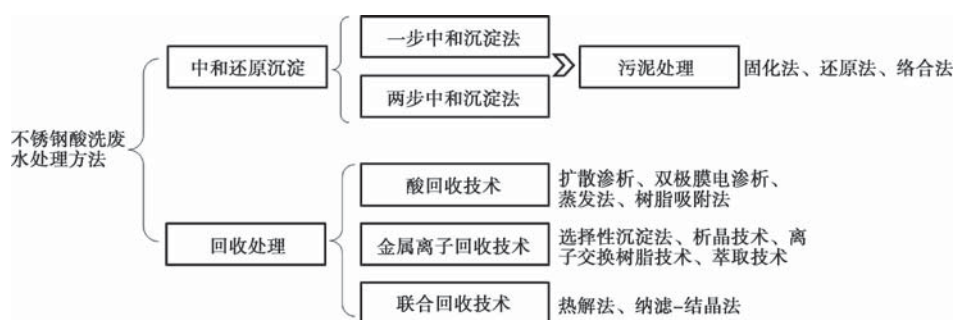


图3 不锈钢酸洗废水处理方法

Fig. 3 Treatment Methods of Stainless Steel Pickling Wastewater

用分步沉淀法,使污泥减量70%以上,处理费用下降50%以上。潘世华等^[23]采用废水源头分流、分段处理和污泥分类回收新工艺,实现了污泥减量、成本降低、分类利用等多重目的。陈志国等^[24]利用“预处理+石灰中和+曝气氧化”法对含酸、含铬废水进行处理,分段处理得到的重金属污泥与氟化物污泥可分别回收利用,提高了污泥综合回收利用率。这种以NaOH代替部分CaO作为中和剂的沉淀方式,称为两步沉淀法,他们均改进工艺并取得了一定的效果,但依旧存在许多为解决的问题。第一,不能将有害重金属污泥分别分离开来,导致铁、镍、镉等重金属掺在一起,不利于资源的回收,容易造成二次污染。第二,中和沉淀法污泥产量太大,不利于回收。若将这些问题解决,中和沉淀法依旧是最适合处理不锈钢酸洗液的方式。

第二类处理方法是酸洗废水的直接资源化回收,主要涉及3种处理方式,即酸回收、金属离子回收、联合回收技术3类^[25-26]。前两种都较为单一地回收物质,具有容易形成二次污染物质、浪费大量的自来水和投入资金庞大的缺点,所以更考虑酸-金属联合回收技术的应用方向。联合回收技术包括热解法和纳滤-结晶法。热解法是在高温状态下,金属氟化物和金属硝酸盐发生热解反应,从而转化为金属氧化物分离,游离酸蒸发^[25]。已有的热解法回收率高、收益好、回收的酸可以重复利用,但目前一次投资较高,关键设备需国外引进,要求提高设备国产化比例以降低投资成本^[27]。纳滤-结晶法可降低化学药剂消耗、减少废物产生量,但结晶器结垢等风险突出,工业化难度较大^[28]。提高回收率并降低投资成本是酸洗废水资源化的方向。赵俊学等^[29]在蒸发法处理中加入10%左右硫酸,能明显提高氢氟酸和硝酸的蒸出效果,提高蒸酸后残液中的有价金

属元素含量。多种回收技术联合也可以提高废水的资源化利用率^[23],但需考虑其投资成本及技术可行性。虽然联合回收技术在一定程度上将能将酸和金属离子回收利用,但技术尚未成熟,关于酸洗废水的无害化、资源化处置方法仍需探索。未来在膜的工艺技术发展下,以膜的高浓缩性为基础,结合结晶方式,不锈钢酸洗废水处理技术会逐渐得到发展。

4 结论

(1) 不锈钢以其优越的耐腐蚀、易焊接等性能在水处理领域发挥巨大作用,主要集中在管材、容器、机械设备的设备上,近几年发展出不锈钢用作水处理材料的新应用,如电极、滤膜等,拓宽了不锈钢在水处理中的应用。

(2) 不锈钢在水处理中的应用受限于成本、技术及适用性问题。不锈钢相较于一般材料成本较高是不锈钢应用时的重要限制因素;国内现有的技术限制导致一些不锈钢设备仍需依靠进口;不锈钢种类繁多,针对不同性质的污废水需选择开发适用的不锈钢材料。

(3) 不锈钢酸洗废水必须进行无害化、资源化处理,技术改造开发需提高回收率并降低投资成本。常用的化学沉淀法虽然成本低廉、操作简便,但难以资源化回收酸洗废水,且产生的污泥难处理;直接回收酸洗废水的酸和金属离子技术更应考虑两者联合回收技术,但成本耗费大,技术应用不成熟,仍需进一步研究。

参考文献

- [1] 王元清,袁焕鑫,石永久,等. 不锈钢结构的应用和研究现状[J]. 钢结构, 2010, 25(2): 1-12, 18.
- [2] 曾裕. 中国不锈钢市场现状、发展趋势及对策[J]. 冶金经济与管理, 2006(5): 35-38.

(下转第148页)

- 2018(6): 361-375.
- [23] 汪雪姣. 氯胺消毒特性及其副产物的生成研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [24] KAVANAUGH M C, TRUSSELL A R, CROMER J, et al. An empirical kinetic model of trihalomethane formation: Applications to meet the proposed THM standard[J]. Journal-American Water Works Association, 1980(10): 578-582.

【编辑推荐】长距离原水输送的供水系统中,为保证输水过程中的水质问题,原水中会增设预加氯环节,从而可能引发进厂水中消毒副产物的风险。文中针对这一类型原水条件的水厂,结合理论分析、小试研究和生产性试验,分别研究了投加吸附剂、多点加氯等手段对消毒副产物的去除和控制,作为更高水质标准管理目标的精准化生产应用实践案例,可为相似条件水厂的生产管理能级提升提供借鉴。

(上接第 100 页)

- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 不锈钢和耐热钢牌号及化学成分: GB/T 20878-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 薄鑫涛. 常用不锈钢种类及特点[J]. 热处理, 2016, 31(2): 5-5.
- [5] 季文华. 不锈钢的分类与选择[J]. 科技信息, 2012(4): 455-455.
- [6] 陈礼斌, 高永春. 不锈钢技术及其发展[J]. 河北冶金, 2011(3): 5-12.
- [7] 岑永权. 不锈钢的分类、开发和展望[J]. 浙江冶金, 2018(2): 10-11, 35.
- [8] 李强. 中国不锈钢产业从“量增”转向“质变”[N]. 现代物流报, 2015-07-05.
- [9] 白晓慧, 蔡云龙, 支兴华, 等. 供水管网不同管材内壁微生物分布的显微观察[J]. 环境科学, 2009, 30(9): 2555-2559.
- [10] 王薇, 任红星, 胡震超, 等. 管材对供水管网生物膜微生物种群多样性的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(3): 699-704.
- [11] 王小勇, 罗家明, 黄乐庆, 等. 浅论不锈钢复合管在市政管网中的应用前景[C]. 北京: 第十一届中国钢铁年会, 2017.
- [12] 熊蓉春, 贾成功, 魏刚. 二维和三维电极法催化降解染料废水[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002(5): 34-37.
- [13] 崔艳萍, 杨昌柱. 复极性三维电极处理含酚废水的研究[J]. 能源环境保护, 2004(1): 23-26.
- [14] 靳捷, 刘奕梅, 邵俊捷, 等. 基于阴极材料优化的微生物电解池研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 595-603.
- [15] 谢艳艳, 吉凯锋, 纪婧, 等. 膜-高效藻类塘工艺处理污水厂尾水[J]. 水处理技术, 2016, 42(6): 67-70, 75.
- [16] 张蒙. 宝钢不锈钢带钢酸洗工艺及废水处理[J]. 江西冶金, 2014, 34(3): 36-39.
- [17] ROSOCKA R M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010(1): 57-69.
- [18] 贺慧, 赵俊学, 马红周, 等. 不锈钢酸洗废水处理技术分析[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(5): 42-46.
- [19] 高亮. 不锈钢酸洗废水处理中的污泥减排技术[J]. 中国给水排水, 2009, 25(10): 83-86.
- [20] 贾燕, 汪洋. 重金属废水处理技术的概况及前景展望[J]. 中国西部科技, 2007(4): 10-13.
- [21] 张英勇. 概论重金属离子废水处理的机理与操作条件[J]. 有色金属加工, 1997(3): 50-53.
- [22] 柳雨. 不锈钢酸洗废液的回收和处理技术[J]. 世界钢铁, 2011, 11(6): 38-42.
- [23] 潘世华, 石磊, 刘金成. 不锈钢冷轧重金属污泥减量与资源化[J]. 钢铁, 2015, 50(12): 129-35.
- [24] 陈治国, 简小龙, 吴栋. 不锈钢冷轧含酸、含铬废水处理重金属污泥回收技术研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(6): 93-95.
- [25] 杨才杰, 刘福强, 侯鹏, 等. 不锈钢酸洗废水资源化处理技术进展与展望[J]. 工业水处理, 2011, 31(11): 1-5.
- [26] 李小明, 李文锋, 王尚杰, 等. 不锈钢酸洗废液的处理与回收技术综述[J]. 化工环保, 2012, 32(6): 511-515.
- [27] 周光升, 俞国安. 冷轧不锈钢酸洗废酸焙烧法回收工艺评述[J]. 宝钢技术, 2003(s1): 1-2, 23.
- [28] BERGSTR M R, FORTKAMP U, TJUS K. Development of a recovery system for metals and acids from pickling baths using nanofiltration and crystallisation[R]. Stockholm: IVL Swedish environmental research institute ltd, 2006.
- [29] 赵俊学, 贺慧, 马红周, 等. 不锈钢酸洗废水蒸酸研究[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(1): 84-87.