

# پیشرفت در تصفیه آب خنک کاری برای صنعت فولاد<sup>۱</sup>

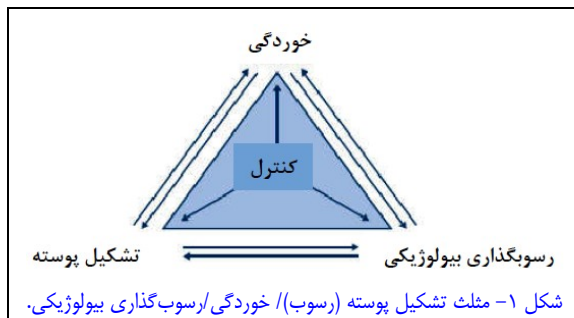
ترجمه: محمدحسین نشاطی

در این مقاله پیشرفت‌های مربوط به تصفیه آب در گردش باز، شامل تغییر از تصفیه با فسفات/فسفونات به مواد شیمیایی تمام پلیمری کنترل پوسته و خوردگی؛ انتخاب بیوسیدهای اکسیدکننده و غیراکسیدکننده برای به حداقل رساندن رسوبات بیولوژیکی؛ و ابزار آنالیتیکی پیشرفته برای کنترل دقیق شیمیایی آب خنک کاری بررسی شده است.

در صنعت فولاد به دلیل تولید بسیار زیاد حرارت و انتقال انرژی در کوره بلند، کوره بازی اکسیژنی (کنورتر) و کوره قوس الکتریکی، فرآیندهای تکمیل کاری فولاد و غیره، آب برای خنک کاری بسیار مهم است. بسیاری از مبدل‌های حرارتی بر خنک کاری به صورت مستقیم یا غیرمستقیم از سیستم‌های گردش باز، یعنی شبکه‌های بر پایه برج خنک‌کننده متکی هستند. پوسته کردن، رسوب گذاری بیولوژیکی و خوردگی در این سیستم‌های خنک کاری می‌توانند مشکلات جدی ایجاد کنند و حتی ممکن است بر تولید کارخانه تأثیر بگذارند. این مقاله به بررسی پیشرفت‌ها و تحولات پیش‌تاز در تصفیه آب خنک کاری با گردش باز، به ویژه در ارتباط با جلوگیری از خوردگی و پوسته می‌پردازد. همچنین تکنولوژی بهسازی شده‌ای برای تصفیه آب بازیافتی از فرآیندهای پاشش (اسپری) مستقیم نیز بررسی شده است. این تکنولوژی می‌تواند صرفه‌جویی قابل توجهی را در هزینه کارخانه ارائه دهد.

## مثال پوسته کردن/خوردگی/رسوب گذاری بیولوژیکی

ناخالصی‌ها و میکرو-ارگانیزم‌های موجود در آب (و در هوایی که وارد برج‌های خنک‌کننده می‌شوند) از طریق مکانیزم‌های متنوعی بر تشکیل پوسته، خوردگی و رسوب گذاری بیولوژیکی تأثیر می‌گذارند. این مسائل مشکل ساز غالباً درهم تنیده‌اند، همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است.

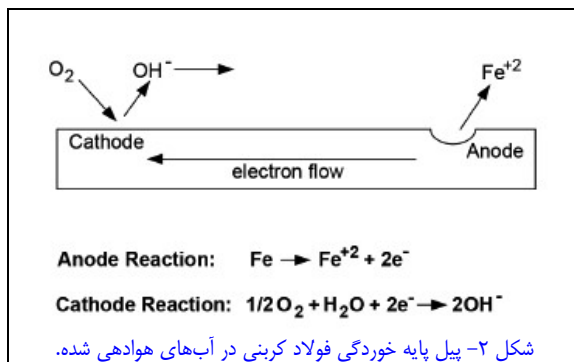


برای مثال، تشکیل پوسته و رسوبات بیولوژیکی، علاوه بر محدود کردن انتقال حرارت، می‌توانند باعث خوردگی زیر-رسوبی و خوردگی شکافی هم بشوند. خوردگی، به نوبه خود، می‌تواند محصولاتی ایجاد کند که ممکن است در جای دیگری رسوب کنند.

## تکامل مهارکننده پوسته/خوردگی

همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد، خوردگی، رسوب گذاری بیولوژیکی و تشکیل پوسته ممکن است تحت تأثیر عوامل دیگری قرار گیرند. روش‌های تصفیه برای کنترل پوسته و خوردگی در مقیاس بزرگی با هم تکامل یافته‌اند که در بخش زیر مورد بررسی قرار خواهند گرفت. مورد مهم این بحث، مرور مختصر اصول اساسی خوردگی است.

تمام مکانیزم‌های خوردگی از نظر ماهیت الکتروشیمیایی هستند، گرچه برخی، همانند خوردگی فرسایشی، تحت تأثیر عوامل مکانیکی نیز قرار دارند. شکل ۲ نموداری از مکانیزم خوردگی اولیه فولاد کربنی در آب هوادهی شده را ارائه می‌دهد.



<sup>1</sup> - Advances in Cooling Water Treatment for the Steel Industry, IRON & STEEL TECHNOLOGY, MAY 2020.

آهن در آند اکسیده می‌شود و به صورت یون آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{+2}$ ) وارد محلول می‌گردد. این فرآیند الکترون‌هایی را آزاد می‌نماید که از طریق فلز به کاتد منتقل می‌شوند، در آنجا الکترون‌ها اکسیژن محلول را به یون‌های هیدروکسیل ( $OH^-$ ) احیا می‌کنند. یون‌های هیدروکسیل سپس با یون‌های آهن حل‌شده برای تکمیل مدار الکتریکی واکنش نشان می‌دهند و محصول اولیه  $Fe(OH)_2$  را تشکیل می‌دهند، که همچنان اکسید می‌شود تا در نهایت زنگ، با فرمول پایه  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  تشکیل شود. خوردگی کنترل نشده اکسیژن می‌تواند باعث آسیب شدید در شبکه‌های لوله‌کشی گردد و همچنین رسوباتی را ایجاد کند که ممکن است به صورت جزئی یا کامل از جریان جلوگیری نمایند. سایر واکنش‌های کاتدیک هم امکان‌پذیر است. یکی از رایج‌ترین آنها خوردگی در محلول‌های اسیدی است، که در آن واکنش کاتدی به صورت زیر است:



این مکانیزم خوردگی را می‌توان در آزمایشگاه با قرار دادن یک میله آهن در محلول اسید هیدروکلریک به راحتی نشان داد. تقریباً بلافاصله، حباب‌های هیدروژن شروع به ظهور می‌کنند در حالی که فلز به سرعت حل می‌شود.



شکل ۳- لوله تقریباً مسدود شده توسط محصولات خوردگی.

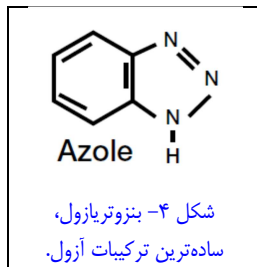
وظیفه مهارکننده‌های خوردگی کند کردن واکنش‌ها در آند، کاتد یا گاهی هر دو می‌باشد. این موضوع اکنون به بحث در مورد یک روش کار بسیار متداول از قرن گذشته کشیده می‌شود که از نظر ماهیت ساده بود اما کنترل خوب پوسته و خوردگی را نیز فراهم می‌کرد. مسائل زیست محیطی مستلزم کنار گذاشتن این تکنیک بود که به تغییر اساسی در روش تصفیه کشیده شد و اکنون با تحول در حال وقوع دنبال می‌شود.

### روزهای خوب گذشته

در سال‌های منتهی به دهه ۱۹۷۰، رایج‌ترین روش برای محافظت در برابر خوردگی از فولاد کربنی بر پایه مواد شیمیایی کرومات با تغذیه اسید سولفوریک برای کنترل پوسته بود. این روش کار پوسته‌کردن کربنات کلسیم ( $CaCO_3$ ) توسط واکنش اسید سولفوریک با یون‌های بی‌کربنات ( $HCO_3^-$ ) برای تبدیل یون‌ها به  $CO_2$  را که به صورت گاز رها می‌شوند و تمایل به پوسته‌کردن محلول را کاهش می‌دهند، مهار کرد. معادله ۲ نماینده این مواد شیمیایی است:



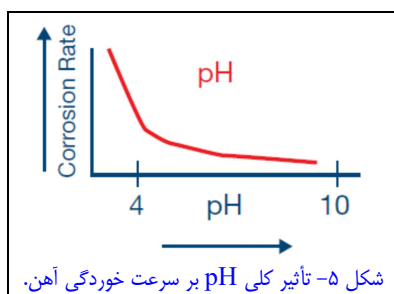
دامنه معمول کنترل pH در حدود ۶٫۵ تا ۷٫۰ بود. ترکیب دوم در فرمولاسیون، کرومات دی سدیم ( $Na_2Cr_2O_7$ )، یون‌های کرومات را فراهم می‌کند که با فولاد کربنی واکنش نشان می‌دهند تا لایه محافظی شبیه فولاد ضد زنگ، به ویژه در آب خنک-کاری اشباع از اکسیژن تولیدشده توسط برج‌های خنک‌کننده ایجاد کند. روش‌های کار با کرومات-اسید در بسیاری از کاربردها عملکرد به شدت خوبی داشتند، و کنترل مواد شیمیایی کاملاً ساده بود.



برای مبدل‌های حرارتی با لوله‌های آلیاژ مس، مواد شیمیایی تکمیلی آزول (azole) برای محافظت از این فلزات رایج بود و هنوز هم هست. این مقاله مواد شیمیایی آزول را به طور عمیقی بررسی نمی‌کند، اما به طور خلاصه آزول‌ها نوعی ترکیبات آلی (حلقه بنزن در هسته) با گروه‌های عاملی نیتروژن هستند.

گروه‌های نیتروژن به مس متصل می‌شوند، با حلقه‌های آلی صفحه مانند، لایه‌ای تک مولکولی را روی سطح فلز برای محافظت آن از محیط تشکیل می‌دهند. انواع آزول، با گروه‌های جانبی مختلفی برای بهبود خواص اتصال و همچنین افزایش مقاومت آزول در برابر تخریب توسط سایر مواد شیمیایی مانند بیوسیدهای اکسیدکننده توسعه داده شده‌اند.

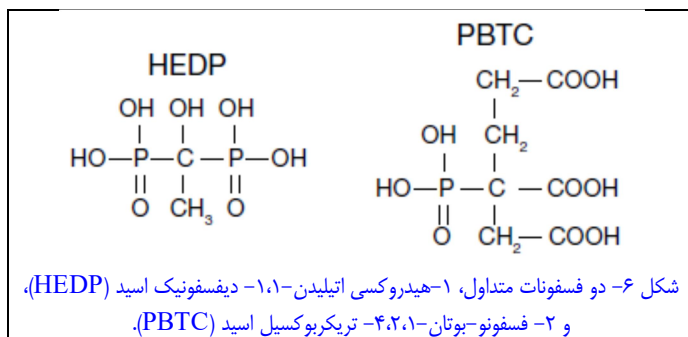
## وداع با کرومات



افزایش شناخت از سمیت کروم شش ظرفیتی، به میزان زیادی ناشی از تلاش‌های ارین بروکوویچ، به ممنوعیت تخلیه کروم به محیط زیست منتهی شد که ضرورتاً عملیات تصفیه با کرومات در سیستم‌های خنک‌کاری باز با آب را حذف کرد. روش کار جایگزین اساساً متفاوت بود، با یک ایده اصلی کار در pH قلیایی برای کمک به کنترل خوردگی.

**ظهور مواد شیمیایی فسفات/فسفونات** - تصفیه به سرعت به مواد شیمیایی بر پایه فسفات برای جلوگیری از پوسته و خوردگی تبدیل شد. در این مورد روش کارها به طور معمول کار کرد pH قلیایی خفیف را دارند، که خوردگی عمومی [یکنواخت] را به حداقل می‌رسانند.

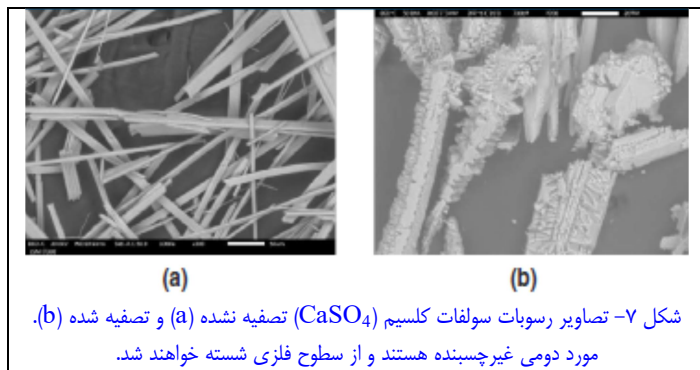
فراتر از جنبه pH، این مواد شیمیایی محافظت اضافی از خوردگی را نیز تامین می‌کنند زیرا فسفات با یون‌های آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{+2}$ ) تولیدشده در محل‌های آندی واکنش انجام خواهد داد تا یک رسوب محدودکننده واکنش ایجاد شود، در عین حالی که فسفات کلسیم  $[Ca_3(PO_4)_2]$  در محیط قلیایی موضعی در محل‌های کاتدیک برای مهار انتقال الکترون رسوب می‌کند. اما، حتی آشفته‌گی‌های کوچک در روش کارهای فسفات می‌تواند باعث رسوب بیولوژیکی (fouling) شدید فسفات کلسیم شود، و هم زمان،



رسوب اضافی  $Ca_3(PO_4)_2$  تقریباً به مسئله‌ای به بزرگی موردی که پوسته‌کردن کربنات کلسیم از قبل داشته تبدیل گردد. از این رو، روش‌های عملیات به روش‌های با قابلیت تحمل بیشتری تبدیل شده‌اند، که در بسیاری موارد ستون فقرات این روش کارها فسفات‌های آلی (فسفونات‌ها) می‌باشند.

فسفونات‌ها به رسوبات در هنگام تشکیل آنها متصل می‌شوند و رشد کریستال و استحکام شبکه کریستالی را مختل می‌کنند.

یک روش کار مشترک عملیات فسفات/فسفونات ممکن است شامل یک یا شاید دو مورد از ترکیبات فسفونات در دوزهای کم برای کنترل اولیه پوسته،  $5-15 \text{ mg/L}$  یا در همین میزان اورتوفسفات برای کنترل اضافی پوسته و محافظت در برابر خوردگی، و احتمالاً  $2.5-5 \text{ mg/L}$  روی باشد. روی با یون‌های هیدروکسیل تولیدشده در کاتدها



برای تشکیل رسوب  $[Zn(OH)_2]$  واکنش می‌کند، محافظت کاتدی اضافی را فراهم می‌سازد. (لازم به ذکر است که تخلیه روی نیز تحت مقررات سخت‌تری قرار می‌گیرد). به طور معمول در این فرمولاسیون‌ها  $5-10 \text{ mg/L}$  پلیمر آلی برای کنترل رسوب فسفات کلسیم گنجانیده شده است.

روش کارهای فسفات/فسفونات ساده نیستند، و تغذیه کمتر از حد نیاز یا بیش از حد نیاز می‌تواند منجر به خوردگی یا تشکیل پوسته شود. حتی با وجود مواد شیمیایی به ظاهر مناسب، رسوبات مهارکننده خوردگی متخلخل هستند، و همچنین ممکن است شسته شده و برطرف شوند. و از لحاظ نگرانی‌های زیست محیطی، تخلیه فسفات مشکلات فزاینده‌ای را به وجود می‌آورد.

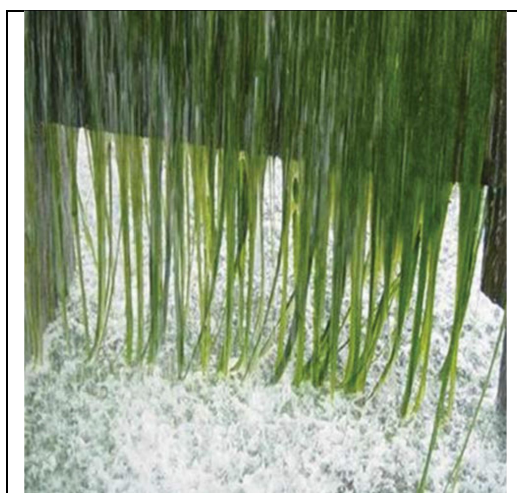
فسفر به همراه نیتروژن و کربن یک ماده مغذی لازم برای رشد و نمو گیاه است که برای همه اشکال حیات ضروری است. جلبک‌ها کربن مورد نیاز خود را از بی‌کربنات و کربنات معدنی استخراج می‌کنند و از انرژی خورشید برای تبدیل کربن معدنی به کربن آلی برای رشد بافت سلولی استفاده می‌نمایند. برخی از گونه‌های جلبک‌ها همچنین قادر به "تثبیت" گاز نیتروژن اتمسفری، با استفاده از آنزیم نیتروژناز برای تبدیل  $N_2$  به آمونیاک و سایر ترکیبات مورد نیاز برای بیوسنتز اسیدهای نوکلئیک و پروتئین‌ها هستند. مورد مشترک بین گونه‌های تثبیت‌کننده فتوسنتزی نیتروژن سیانوباکتری‌ها می‌باشند که معمولاً به آنها "جلبک‌های آبی-سبز" گفته می‌شود. فسفر غالباً ماده مغذی محدودکننده رشد در سیستم‌های آبی به دلیل غلظت بسیار کم آن نسبت به مقدار مورد نیاز گیاهان و میکروارگانیسم‌ها است.



شکل ۸- توده‌های جلبک‌های آبی-سبز در دریاچه اری

سیانوباکتری‌ها به دلیل توده‌های سبز گسترده و بسیار دیدنی خود مشهور هستند. شکل ۸ عکس هوایی از توده‌های سیانوباکتری‌ها در حوضه آبریز کم عمق غربی دریاچه اری (Erie) در سال ۲۰۱۱ را نشان می‌دهد.

رشد ناخوشایند و بدنمای جلبک‌ها در دریاچه اری منجر به سواحل کثیف، کاهش شدید گردشگری و کاهش جمعیت ماهی‌ها شد. جدای از تأثیر حس مضر بودن آنها، سیانوباکتری‌ها همچنین میکروسیستین‌ها و سایر سیانوتوکسین‌هایی را تولید می‌کنند که برای ماهی‌ها، پرندگان و پستانداران سمی هستند. بسیاری از خوانندگان بدون شک از سمی بودن زیاد توده جلبک‌ها در سایر مناطق، از همه قابل توجه‌تر در فلوریدا، آگاه هستند.



شکل ۹- نمونه‌ای از رشد شدید جلبک‌ها در برج خنک‌کننده.

مواد شیمیایی فسفات/فسفونات همچنین فسفر را که یک ماده مغذی ضروری برای رشد میکروبیولوژیکی در برج‌های خنک‌کننده، به ویژه جلبک‌ها می‌باشد را فراهم می‌کنند.

کنترل کافی جلبک‌ها ممکن است نیاز به مصرف قابل توجه میکروبوکس‌ها (میکروبیوسیدها) داشته باشد، که می‌تواند هزینه تصفیه آب خنک‌کاری را به میزان زیادی بالا ببرد.

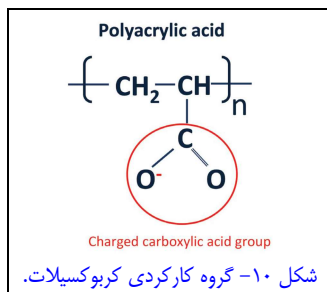
این مسائل در حال منتج شدن به تکامل جدیدی هستند: تصفیه آب خنک‌کاری با پلیمرها و بدون جزء متشکله فسفری (و اغلب بدون روی). کاربردهای موفقیت‌آمیز آنها برای کنترل پوسته از مدت‌ها قبل شناخته شده‌اند، اما اکنون مواد جدیدی برای جلوگیری از خوردگی در حال اثبات موفقیت، از جمله در کارخانه‌های فولاد هستند.

### ظهور مواد شیمیایی پلیمری

فرمولاسیون‌های پلیمری شامل گروه کربوکسیلات با موفقیت برای دهه‌ها در کنترل پوسته کلسیم ( $CaCO_3$ ) در آب خنک‌کاری استفاده شده‌اند.

اما بسیاری از رسوبات دیگر نیز امکان‌پذیر است از جمله سیلیکات‌های کلسیم و منیزیم، سولفات کلسیم، فلوراید کلسیم و دی-اکسید منگنز برخی از متداول‌ترین آنها هستند. نیاز به مبارزه با این مواد و سایر تشکیل‌دهندگان پوسته، توسعه کو-پلیمرها و تر-پلیمرها، حاوی گروه‌های کارکردی جایگزین یا مکمل از جمله سولفونات‌ها ( $-SO_3^-$ )، اکریلامید ( $H_2N-C-O$ ) و سایرین را ایجاد کرده است. پلیمرها توسط دو مکانیزم از تشکیل پوسته جلوگیری می‌کنند: جداسازی یون و اصلاح کریستال.

ولی یک سؤال بسیار مهم دیگر باقی مانده است: "روش کار بدون فسفر برای مهار خوردگی چقدر مؤثر است؟" اولاً، عملیات بدون فسفر برای کار در محدوده pH قلیایی (۷-۹) طراحی شده‌اند، که تمایل برای به حداقل رساندن خوردگی کلی فلزات دارند. اما، با این حال، پیل‌های خوردگی بازهم می‌توانند در یک محیط قلیایی ایجاد شوند. مهم این است که مهارکننده خوردگی سد محافظ مستقیم بر روی سطوح فلزی ایجاد می‌کند. یک محصول نوظهور، FlexPro<sup>®</sup>، گروهی از مواد شیمیایی را تشکیل می‌دهد که "به طور مستقیم با سطوح فلزی برای تشکیل یک کمپلکس مهارکننده واکنش‌پذیر استراچ پلی‌هیدروکسی (RPSI) واکنش می‌کند که مستقل از کلسیم، pH یا سایر ترکیبات شیمیایی آب است" [۱].



اثبات شده که کاربرد در مقیاس کامل این ترکیب شیمیایی بسیار مؤثر است. در نمونه‌ای در یک مجتمع صنعتی بزرگ در جنوب شرقی آمریکا، RPSI جایگزین پلی‌فسفات قبلی و سپس مواد شیمیایی روی شد. سرعت خوردگی فولاد کربنی از ۰,۲۰ تا ۰,۲۵mm در سال به ۰,۰۲۵ تا ۰,۰۷۵mm در سال کاهش یافت. در یک مورد دیگر، تغییر از روی به RPSI تا حدودی تحت تأثیر مشکلات تشکیل شدید جلبک در یک زلال‌ساز (کلاریفایر) و استخر بازیافت در کارخانه بود. حذف فسفات از آب آن مشکل را حل کرد.

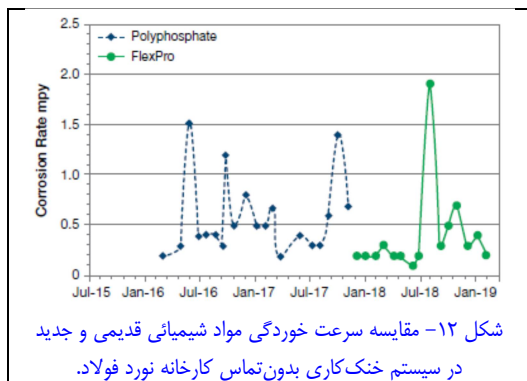
در مثالی دیگر در یک کارخانه بزرگ شیمیایی در ساحل یک خلیج، رضایت‌بخشی استفاده از مواد شیمیایی سنتی فسفات برای کنترل خوردگی اثبات شده بود، اما رسوبات فسفات کلسیم باعث ایجاد رسوبات بیولوژیکی در برخی از مبدل‌های حرارتی "صفحه و قاب" کارخانه می‌شدند. چنین مبدل‌هایی برای مکان‌های کم جریان و انباشت رسوبات بدنام هستند. تبدیل به مواد شیمیایی RPSI محافظت عالی در برابر خوردگی را حفظ کرد و رسوب فسفات را از بین برد. مواد شیمیایی و تکنولوژی‌های تصفیه آب مورد بحث در اینجا برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب است، همانطور که در مثال زیر از یک کارخانه نورد شرکت SSAB به اختصار بیان شده است.



شکل ۱۱- مبدل حرارتی صفحه و قاب پس از تمیزکاری و عملیات بعدی با مواد شیمیایی بدون فسفر.

### تجربه SSAB

در یک کارخانه شرکت SSAB واقع در موبایل، ایالت آلاباما، آمریکا، از مواد شیمیایی FlexPro برای سیستم خنک‌کاری بدون تماس و همچنین سیستم خنک‌کاری اسپری تماس مستقیم کارخانه نورد گرم نوار ورق استفاده شده است. شکل ۱۲ کاهش سرعت خوردگی به دنبال تغییر از مواد شیمیایی فسفات به مواد شیمیایی RPSI را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲- مقایسه سرعت خوردگی مواد شیمیایی قدیمی و جدید در سیستم خنک‌کاری بدون تماس کارخانه نورد فولاد.

همانطور که مشاهده می‌شود، نه تنها سرعت خوردگی کاهش یافته، بلکه کنترل پس از بکارگیری مواد شیمیایی پلیمری پایدارتر شد. حتی در سیستم خنک‌کاری آب خدمات نیز نتایج برجسته‌تری حاصل شد (شکل ۱۳).

کاربردی که مختص کارخانه‌های فولاد است برخلاف بسیاری از صنایع دیگر، محافظت از فلزات خنک‌شونده توسط اسپری‌های مستقیم می‌باشد. نتیجه اجرای بیش از یک سال عملیات با RPSI در کارخانه نورد گرم نوار ورق مذکور، در شکل ۱۴ ارائه شده است.

برای تأکید مجدد، نکته مهم این است که این مواد شیمیایی به جای تکیه بر ترکیبات فسفات برای مهار خوردگی، یک لایه محافظ مستقیم بر روی فولاد ایجاد می‌کنند. تغییر مواد شیمیایی مزایای زیر را برای کارخانه ایجاد کرده است:

- حذف ۱۷۱۰۰۰ پوند (تقریباً ۷۷ تن) دوز فسفات در هر سال. اکنون هیچ مقداری استفاده یا تخلیه نمی‌شود.
- حذف روی (Zn).
- کاهش قابل توجه خوردگی در سه سیستم خنک‌کاری کارخانه.
- انتظار می‌رود بر اساس عملکرد برتر خوردگی، عمر کاری غلتک مورد افزایش یابد.
- هزینه مشابه روش کار فسفات.

### نتیجه‌گیری

پیشرفت‌ها در تصفیه آب خنک‌کاری از منفعت بسیاری از صنایع حمایت می‌کنند که کمترین آنها صنعت فولاد نیست. صاحبان کارخانه‌ها، افراد بهره‌بردار و فنی‌ان‌ها به ابزارهای جدید و پیشرفته‌ای برای کاهش خوردگی و پوسته کردن نه تنها در سیستم‌های آب خنک‌کاری بدون تماس بلکه در کاربردهای اسپری مستقیم نیز دسترسی دارند. پیشرفت‌ها می‌توانند از طریق محافظت از زیرساخت‌ها و افزایش قابلیت اطمینان تجهیزات، هزینه‌های قابل توجهی را در کارخانه‌ها صرفه‌جویی کنند. و تحقیق و آزمایش در خصوص سایر پیشرفت‌های بالقوه فرآیند ادامه می‌یابد.

