

• 给排水 •

不锈钢混酸酸洗工艺浅析

李丽娟

(中冶赛迪公司给排水设计室, 重庆 400013)

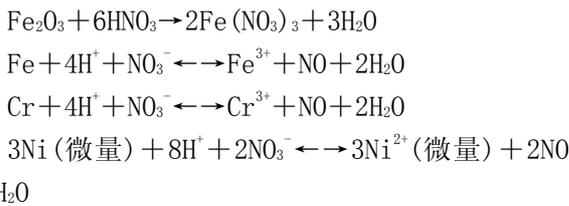
[摘 要]对不锈钢 HNO₃+HF 的混酸酸洗工艺从基本原理、工艺过程控制、污染物的治理等几个方面进行了简要的介绍和分析。

[关键词] 不锈钢 混酸酸洗 工艺分析

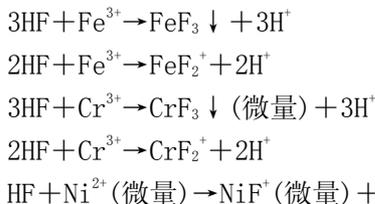
不锈钢酸洗就是使用酸溶液对不锈钢制品进行进一步的表面处理, 以去除退火过程中形成的氧化铁皮和金属表面的贫铬区域, 它是在不锈钢表面形成防锈膜的最后一道工序。至目前为止最为成熟的不锈钢酸洗工艺是 HNO₃+HF 的混酸酸洗工艺。下面对该工艺的原理、控制要求、以及产物处理进行简要的分析。

1 混酸酸洗基本原理

当不锈钢制品经过混酸酸洗槽时, HNO₃ 与其表面 Fe₂O₃、Fe、Cr、Ni (微量) 等物质发生化学反应, 生成各种溶解性的金属盐类:



而 HF 与溶液中的各种金属离子发生反应, 生成一些可溶或难溶的金属氟化物:



此时, 在酸洗槽内存在的化学成分主要包括: H⁺、NO₃⁻、HF、Fe(NO₃)₃、Cr(NO₃)₃、Ni(NO₃)₂、FeF₃、FeF₂⁺、CrF₃、CrF₂⁺、NiF⁺ 等等。

可见, 在混酸酸洗工艺中, 发挥作用的主要是

HNO₃。使用 HNO₃ 的目的主要是: 1) 利用其酸性, 为反应的进行提供 H⁺; 2) 利用其强氧化性, 氧化产品表面不均匀的金属层; 3) 实际工作中还可使得酸洗后的产品看上去更加光亮。而使用 HF 的目的主要是: 1) 利用其酸性, 为反应的进行提供 H⁺; 2) 促进氧化反应的进行, 使金属离子沉淀, 特别是与 Cr³⁺ 的反应较快。而且, HNO₃ 与 HF 在酸洗中的比率是很重要的参数, 不同的钢号采用的比率也不尽相同。

与一般的化学反应进程相同, 随着溶液中各种化学成分含量的变化, 酸洗的效率随之发生很大的变化, 下面就简单对比一下酸洗各个阶段溶液成分的组成与酸洗效果之间的关系。

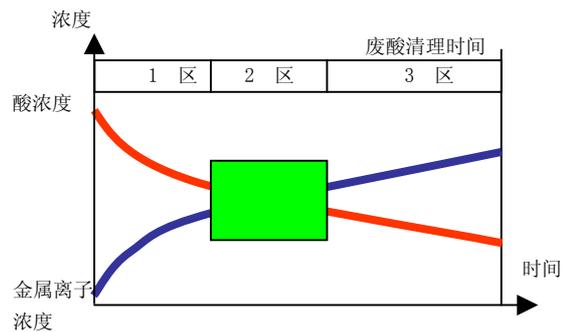


图 1 酸、金属离子浓度随酸洗时间变化示意图

2 无控制的酸洗过程

从图 1 中可以看出, 在 1 区内, 也就是酸洗刚开始的时候, 由于酸含量高, 化学反应强烈, 溶液中金属离子的浓度迅速升高, 金属损耗过大, 而酸的浓度迅速降低, 原料浪费较大。更为严重的是,

此时通过酸洗液的产品表面可能会出现过酸洗的现象。从微观结构金相图可以看出,由于过多的混酸还附在晶粒及晶粒边界,使钢表面钝化,无光泽(见图2)。

在2区内,随着酸浓度的降低,化学反应进入了一个相对稳定的阶段,金属离子与酸的浓度变化幅度不大,原料利用充分,钢表面的氧化铁皮层及贫铬层被除去,产品表面质量统一。此时的酸洗被认为是最为恰当的(见图3)。

在3区内,酸浓度继续降低,不能再给化学反应提供充足的原料,钢表面的氧化铁皮及贫铬层无法被完全除去。随着金属离子浓度的不断增加,金属沉淀物开始析出,酸性污泥逐渐沉积在酸槽底部。此时通过酸洗的产品表面质量差,金属表面还明显的覆盖着一层氧化铁皮。最后,酸浓度降低至无法进行反应,酸泥沉积过多,此时就须将废酸全部排放,并清除酸洗槽中的酸泥(见图4)。

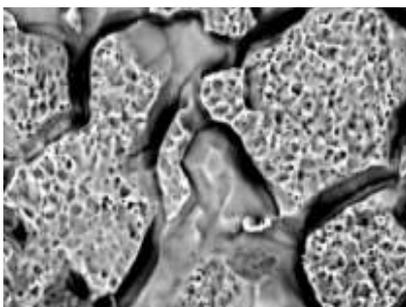


图2

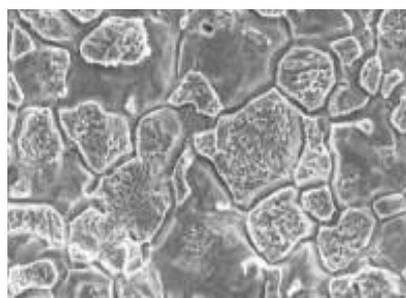


图3

从以上简要的分析可以看出,无控制的酸洗定会产生很多意想不到的问题,如产品表面质量不稳定、原料成本无法控制、酸泥量多对环境污染严重等。因此,要提高酸洗的效率也就必须要对酸洗的进程加以控制。

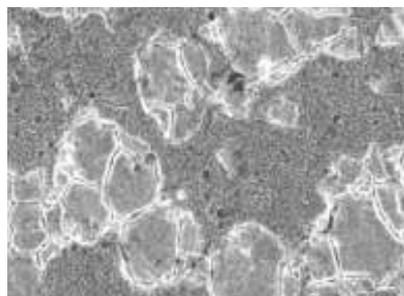


图4

3 有控制的酸洗过程

从图1中可以看到,在2区内的酸洗效果是最好的,为此,必须首先确定出酸槽中游离酸与金属离子的最佳浓度范围。根据瑞典不锈钢酸洗专家Sven-Eric Lunner 30多年的经验,会达到如下数值(表1)。

表1 槽内最佳浓度范围(瑞典专家经验值)

最佳酸洗状态	Me ⁿ⁺ (g/l)	冷线		热线	
		HNO ₃ (g/l)	HF (g/l)	HNO ₃ (g/l)	HF (g/l)
浓度高值	40	150	35	180	45
浓度低值	30	100	20	150	25

随着酸洗的进行,游离酸浓度降低,为了使其浓度维持在最佳范围内,就需要根据测定数据进行计算,及时的添加新酸。目前世界上已有各种手动、半自动及全自动分析仪可以准确的测定出酸槽中游离酸及金属离子的浓度,并且半自动和全自动分析仪还可以自动精确计算出需要补充的新酸量,全自动分析仪还有自动投加新酸的功能。在混酸酸洗的实际应用中,用户可以根据需要选择合适的设备。

除了新酸的补充,金属离子的去除目前普遍采用酸回收的技术加以解决。酸回收主要分两个步骤进行:第一,酸过滤。酸液经过过滤器,除去了其中的固态杂质颗粒,既为下续的酸回收做好准备,又可以使酸洗槽中的酸泥量大为减少。酸槽中酸泥量的减少使酸槽的维护周期拉长,与不采用酸过滤相比,维护周期可以延长五倍的时间。第二,酸回收。经过过滤的酸液通过阴离子树脂床,游离酸被吸附,金属盐被排出,再用清水通入树脂床洗出游

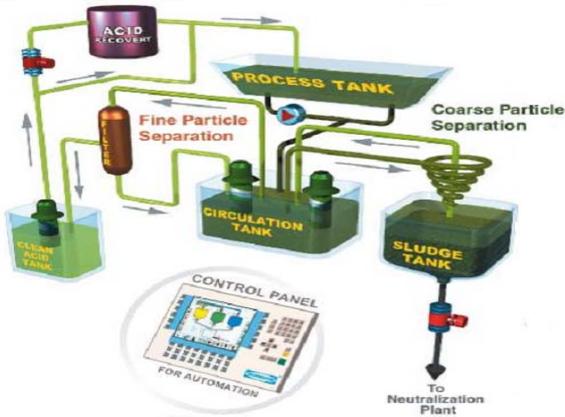


图 5 一种简单的酸回收系统构成

离酸，生成可回用的再生酸。图 5 所示为一种简单的酸回收系统示意图。

通过对酸洗过程有目的的控制，可以回收游离酸，降低化学品消耗量。HNO₃ 与 HF 都是价格昂贵的原料，两者消耗量的减少，使得生产成本大幅降低。而且，整个系统产生的酸泥量可减少约 80%，既减少对环境的污染又降低了酸泥填埋的费用。最为重要的是，对酸洗过程的有效控制保证了产品品质的稳定，大幅提高生产效率。

4 酸洗中间产物的治理措施

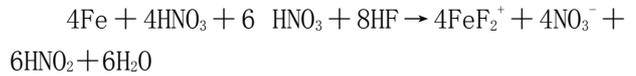
对酸洗过程进行有目的的控制，可以提高酸洗质量和效率，减少污染物的排放，但却不能避免污染物的生成。故不论酸洗有无控制都必须对其中间产物进行严格的处理。酸洗产生的污染物主要有：可溶性金属盐、金属固态物、氮氧化物气体等。

对于可溶性金属盐，目前普遍采用前面所述的酸回收系统加以剔除。使其转化为金属的氢氧化物沉淀，具有了稳定的化学性质，可以直接压成泥饼后掩埋。

对于金属固态物的去除，主要还是采用机械或离心分离的方式进行。但要注意的是，反应中 FeF₃ 沉淀物的问题。酸洗过程中生成的 FeF₃ 沉淀极易附着在酸洗槽内部，通过水流冲刷难以剥离，即使在人工清洗酸槽时也不易去除，对酸槽的寿命有很大

的影响，故应在反应中尽量避免 FeF₃ 沉淀的生成。当温度 > 60℃，且 (Fe³⁺) > 40~45 g/l 的条件下，FeF₃ 沉淀会大量生成，酸洗中必须加以控制。

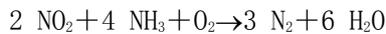
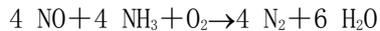
氮氧化物气体 NO_x 的生成主要是基于以下反应 (以 Fe 为例)：



以及可逆反应：



酸洗液中大约能溶解的 NO_x 为 3 kg/m³，其余 NO_x 均逸出。为了解决 NO_x 的污染问题，可以从两方面着手。一是在酸液中添加 H₂O₂，使之与 HNO₂ 反应生成 HNO₃，既可以减少约 85% NO_x 气体的排放，又可以节约 20%~25% 的 HNO₃ 耗量。但应注意，这种方式只适于中小型工艺，因为 H₂O₂ 的价格昂贵。二是收集逸出的 NO_x 气体，进行集中的脱硝处理。当前发达国家使用最多的是 SCR 催化还原反应脱硝法，通过投加尿素，生成 NH₃ 气体，然后与收集的废气一起通过一个催化反应器，发生以下反应：



以实现废气的达标排放。

5 结语

不锈钢酸洗工艺除了 HNO₃+HF 酸洗，还有其它的很多方法。比如在英国，就用 H₂SO₄+HF+H₂O₂ 进行不锈钢钢丝的酸洗；在法国也有采用 H₂SO₄+HF 酸洗工艺的。虽然 HNO₃+HF 酸洗工艺仍有一些无法解决的缺陷，比如 NO_x 的排放、废水中存在大量的 NO₃⁻ 盐、需要填埋的污泥、价格昂贵且使用较危险的 HF 等。(目前已有回收 NO₃⁻ 盐、回用金属盐和 HF 的全回收系统，但因其价格过于昂贵，只适合于 100 万吨以上规模的企业使用，且回收投资年限约 15 年左右，故难以大面积推广。)但国际上最为广泛使用、并长期证实有效的还是 HNO₃+HF 酸洗工艺，就前面的介绍而言，可靠的理论基础、易于控制的工艺参数、良好且稳定的产品表面质量使它成为了不锈钢酸洗的主要工艺。

(收稿日期：2005-07-19)