

盘条酸洗磷化及酸雾净化工艺研究

徐典伟 (天津钢铁有限公司,天津 300301)

[摘要] 通过酸洗和磷化机理的研究确定酸洗、磷化工艺,达到可以满足钢丝拉拔和防锈的目的。酸洗磷化工艺是环保减排的工作重点,酸雾经过中和和喷淋处理可以达到国家排放标准,满足环保要求。

关键词 酸洗 磷化 酸雾 净化 工艺

1 前言

金属制品是重要的冶金产品,主要原料是金属材料制成的盘条。由于热轧过程中产生表面氧化物,严重影响盘条的冷加工工艺。盘条表面的预处理是应用最广泛的一种生产工艺,主要工艺为酸洗、水洗、涂灰、干燥。有关这方面的实验早在 19 世纪的初期国外已经开始了,从 20 世纪 40 年代开始,国际上开始研究高碳钢的表面磷化工艺,20 世纪 70 年代得到更新的完善,并广泛引用于汽车制造行业。我国在 20 世纪 20 世纪 70 年代开始应用于金属制品行业,起初由金属制品厂自行配制,工艺各有所长,20 世纪 80 年开始有了专业化的生产厂,磷化工艺才广泛应用于金属制品行业,但都是采用浸泡式磷化工艺,浸泡时间大约 3~5 min,磷化膜均匀,拉拔速度稳定。20 世纪 90 年代末开始应用快速磷化工艺,并能实现在 20~30 s 内完成全部工艺,但磷化膜的厚度均匀性差,影响拉拔速度,应用效果较差。在实际生产中产生大量的酸雾对环境造成污染,酸雾的回收、净化问题成为各企业难以解决的大问题。为此,天津钢铁有限公司在新投产的预应力钢绞线预

处理工序上,通过对高碳钢盘条表面磷化工艺的理论研究与分析,提出了适宜的酸雾净化工艺方法,经实际应用取得了很好的效果。

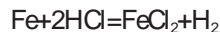
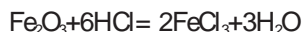
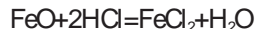
2 主要研究内容

2.1 盘条氧化皮的组成及特性

经过热轧的盘条表面形成一层氧化皮,主要成分是从内到外 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 完全溶于酸,具有很高的脆性,严重影响冷加工工艺; Fe_3O_4 不溶于酸,且具有磁性; Fe_2O_3 溶解速度很慢,具有很好的润滑效果。

2.2 酸洗磷化反应机理

2.2.1 氧化物及金属与酸的反应



2.2.2 磷酸和磷酸盐

正磷酸 H_3PO_4 是一种三价酸,即有三个可置换的氢离子,能与金属形成三种盐。根据有关资料提供的氢原子在 25 时的离解常数,只有第一个氢原子容

试样),多个试样参照加热保温时间经验公式 $T=\text{ADK}$ 测算。

4.3 冷却介质: N32 机械油,油温控制在 40 ~60 为宜。

4.4 回火温度: 520 ± 10 ,保温时间应保证足够长,单个试样的保温时间以不低于 60 min 为宜。

(收稿 2008-7-17 责编 崔建华)

参考文献

[1] 叶卫平,张肇轶.热处理实用数据速查手册[M].北京:机械工业

出版社,2006.22.

[2] 樊东黎,徐跃明,佟晓辉,等.热处理技术数据手册[M].北京:机械工业出版社,2006.272.

[3] 牛士珍.40Cr 棒钢材力学性能的研究[J].河北冶金,2006,(1):26~27.

[4] 上海市机械制造工艺研究所.金相分析技术[M].上海:上海科学技术文献出版社,1987.

作者简介

苏春昌,男,大学学士,工程师,从事实金属物理性能分析。

www.chitjm.com
tjyj@tjyj.com

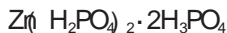
生产工艺研究

www.tjyjqk.com
tjyzz@tjyj.com

易发生离解,一价金属形成 MH_2PO_4 金属盐,属于一代磷酸盐,随着温度的变化还会形成二代、三代磷酸盐,还有其它形式的酸式盐和碱式盐。

金属的表面晶体状磷化膜的形成取决于铁、锰、锌磷酸盐的溶解特性。一般来说,这些金属的一代磷酸盐溶于水,二代磷酸盐呈不稳定性或不溶解性,三代磷酸盐不溶于水。

锌系磷酸盐的分子式:



锰系磷酸盐的分子式:

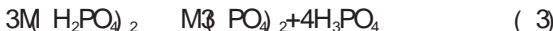
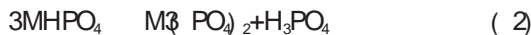
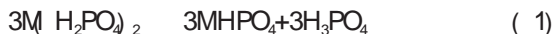


铁系磷酸盐的分子式:



2.2.3 磷化膜的形成

磷化膜的形成机理是相当复杂的,但对于重金属磷酸盐溶液的工艺是一代磷酸盐 三代磷酸盐,一代磷酸盐的溶解会形成二代和三代磷酸盐及游离酸,随着 pH 值和温度的升高影响更为严重。



温度愈高,反应式 1) 和 3) 的平衡愈由左向右。如果有金属 M 与一代盐溶液接触,将会与磷酸发生以下反应:



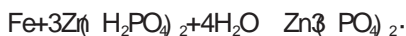
由于此反应的发生,磷酸的消耗促使 1) 和 2) 式平衡转向右边,不溶性二、三代磷酸盐沉积在金属表面,并形成化学结合,产生少数渣渣。

在重金属一代磷酸盐中,必须保证始终存在一定的游离酸,以抑制水解反应,保证槽液的稳定。温度升高会增加离解度,因此,要有较高的游离酸存在,保证不产生大量的三代磷酸盐沉淀。

离解的平衡还取决于浓度,浓度越低离解度越高。游离酸太高,中和这些游离酸需要时间越长,同时从工件上溶解下的金属超出了所需要的量。因此,浓度设计要恰好达到在工作温度和浓度下的离解平衡。

铁在一代磷酸锌中进行磷化处理时, $Zn(H_2PO_4)_2$ 会与少量的铁磷酸盐一起进入磷化膜。大致反应过程

如下:



对于钢铁的锌盐磷化膜来说,由于膜中铁的影响使内在的抗腐蚀能力比锰、铁盐磷化膜低,少量的铁离子可提高抗腐蚀性。当膜中铁离子达到 30%~40% 时,抗腐蚀能力大大下降,磷化液不能再用。但锌盐磷化膜塑性好,适合于加工,因此,金属制品行业采用了锌盐磷化工艺。磷化实质上是一种化学反应,在磷化过程中,微阳极发生金属溶解,而微阴极释放出氢气,并随之出现不溶性磷化盐沉积。



锌盐的磷化过程中出现下列反应:



在阳极上发生下列反应:



铁的进一步阳极溶解能穿过磷酸锌铁层,并促进附加膜的生长。在微阳极区,酸度下降, $ZnPO_4$ 浓度增加, $Zn_3(PO_4)_2$ 的沉积超过溶解的速度,沉积物形式为 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (磷铁矿)。磷化反应过程见图 1。

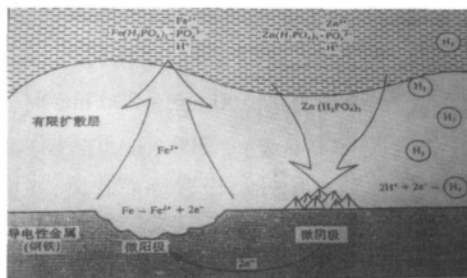


图 1 磷化反应过程图示说明

图 2 磷化过程各阶段: A、电化学腐蚀; B、非结晶沉积; C、结晶及晶体生长; D、晶体重新排布。

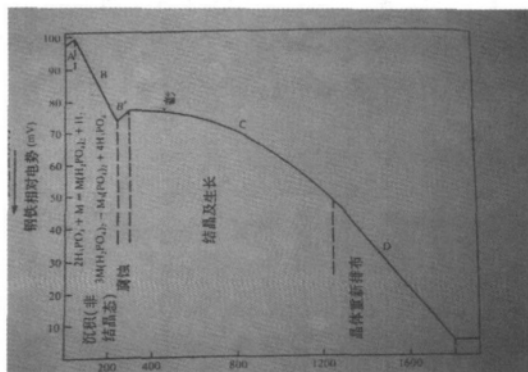


图 2 磷化时间

2.2.4 酸洗磷化表面处理工艺

根据上述理论研究与分析, 确定酸洗磷化表面处理工艺流程为: 配制 $W=10\% \sim 20\%$ 盐酸酸洗 中水漂洗 高压水喷淋 热水漂洗 高温锌盐磷化 热水漂洗 涂脂。

经过盐酸酸洗后的盘条, 表面带有大量的残余酸及氯化亚铁, 经过中水漂洗可洗掉残余酸及氯化亚铁, 再经过高压水洗, 可将吸附于盘条表面的难溶于酸的 Fe_2O_3 带磁性不溶于酸的 Fe_3O_4 及氯化亚铁冲洗掉, 热水漂洗目的是为了预热盘条及加快残余氢的排出, 减少酸洗后的氢脆现象, 以便于增加磷化膜厚度和加快磷化速度, 涂脂目的在于增加润滑效果。

2.3 酸雾污染及净化措施

盘条预处理过程中主要存在酸雾的挥发问题, 由于盐酸具有高的挥发性, 严重污染环境, 人们曾经设想用表面覆盖剂来抑制氯化氢的挥发, 在生产过程中, 盘条的进出对酸液表面覆盖剂膜的破坏, 存在大量的氯化氢挥发, 仍造成较重的环境污染。

20 世纪 80 年代开始, 在我国研究酸雾净化工艺, 应用最多的工艺是侧吸风工艺, 但由于酸洗池长宽太大效果不明显, 工作环境恶劣。针对实际生产情况, 我们根据酸洗磷化工艺的技术特点, 据美国技术吹吸式除酸雾净化工艺技术介绍, 采用单槽排气, 在酸洗槽边设置排风装置, 槽宽为 500 mm~800 mm 时, 设置单侧排风; 槽宽为 800 mm~1 200 mm 时, 设置双侧排风; 槽宽大于 1 200 mm 时, 设置一面吹风, 一面吸风, 由于我公司预处理酸槽大于 3 000 mm, 为解决酸洗磷化后的酸雾污染问题, 具体采用以下方法。

2.3.1 酸雾的排出

酸洗池采用一面吹风、一面吸风的装置, 吹风口设在池边, 吸风墙高出池边 2 m (根据工件大小确定), 使酸池挥发的酸雾及工件带出的酸雾通过吸风墙排除

到吸收塔, 保持车间良好的工作环境。

2.3.2 酸雾的净化

排除的酸雾通过碱液喷淋中和处理, 为节约用水, 可采用 $w=5\% \sim 10\%$ 的氢氧化钠溶液吸收中和处理酸雾。排出浓度在 $300 \sim 400 \text{ mg/m}^3$ 的酸雾, 中和法采用的净化设备有喷淋塔、填料塔, 废气喷淋水量为 $0.5 \text{ kg} \sim 1.5 \text{ kg/m}^3$ 。净化后可由风机排入大气, 净化效率可达 95%。主要反应式: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ 。

2.3.3 喷淋水处理

酸洗处理过程中产生大量的酸性废水, pH 值大约为 3~4, 排放不符合标准, 还会造成环境污染, 大量的水资源浪费, 因此, 在工艺中考虑综合治理, 采取吹压压缩空气搅拌氧化 $10\% \sim 20\%$ 氢氧化钠中和 搅拌沉淀溢流 斜板沉淀 沙滤 活性炭过滤 循环回用。主要反应式: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$



3 结论

3.1 酸洗磷化工艺可以满足钢丝拉拔及产品防锈的需要。

3.2 酸雾经过中和喷淋处理可达到国家排放标准。

3.3 废水经过中和—沉淀溢流—斜板沉淀—沙滤—活性炭过滤处理 pH 值大于 6 小于 9 可达到 100% 回用, 无排放污染。

3.4 由于整个处理过程水的蒸发需补新水 10%。

(收稿 2008-7-17 责编 崔建华)

作者简介

徐典伟 1961 年生, 高级工程师, 天津钢铁有限公司金属科技公司副总经理。多年来一直从事金属制品工艺技术研究、设备运行与管理、环保工艺研究等方面工作, 在国内刊物上发表多篇论文。

应用新技术收获大效益自润滑技术在 360 m² 烧结机试验成功

天钢炼铁厂与设备处上下结合, 为保证 360 m² 烧结机设备安全运行, 吸收引进自润滑技术应用, 4 部台车先进行研试, 经过 3 个月的运行、比较。4 部台车运行的运行质量明显提高, 研试获得了成功。经过可实施性的评价, 此项目的实施效益显著。尤其在 3 月 23 日烧结机年修的两天时间里, 集中检修人员, 将台车移到烧结车间外, 并且把机修设备移到现场, 加快进度, 以保证项目的顺利完成。据介绍, 此项新技术在整台机上应用后, 每年节约检修费用就达 50 万元以上。

烧结机台车是烧结机的重要组成部分, 360 m² 烧结机共有 148 部台车, 而每部台车又有 4 个车轮, 如此多的运行点位处在高温、粉尘的恶劣环境中, 对本身的部件和润滑提出了更高的要求, 自润滑技术的成功应用可以解决台车车轮铜套高温区油脂流失、烧焦、注油困难等问题, 改善了车轮轴承的润滑效果, 提高其使用寿命。并使烧结机综合性能提高明显。

(供稿: 王子良)

www.chitjm.com
tjyj@tjyj.com

——生产工艺研究——

www.tjyjgk.com
tjyjzz@tjyj.com

信息
博览



ABSTRACTS

TIANJIN METALLURGY

Feb . 2008 No . 4 Total No . 148

Implementing Low Cost Strategy, Promoting Enterprise Sustainable Development

Pan Yifang

Implementing Innovative Management of Recreating Enterprise Value Aiming at Constructing First Class Modern Iron and Steel Enterprise

Yin Quansheng

Development and Application of Round Billet Continuous Casting M-EMS Technology

Gong Wenxu, Wu Bo, He Jianzhe

Abstract: The author establishes a mathematical model for round billet M-EMS technology in TISC and puts forward the M-EMS process parameters for typical steel grades such as 82B, 37Mn5, etc. The said model can optimize casting process and M-EMS system, improve as-cast structure, central segregation, central porosity and central shrinkage. Central carbon segregation index is less than 1.10 and the billet internal quality is improved obviously.

Key words: round billet, EMS, mathematical model, improve, internal quality

Study and Production of Grade Q390E Low Alloy High Strength Structural Steel Plate

Luo Chunmin, Dong Tianzhen

Abstract: TISC Plate Rolling Mill successfully produces grade Q390E steel plate which adopted two different composition design of Nb-Ti combination microalloy or V microalloy by 3,500 mm rolling mill with TMCP process. The mechanical properties and low temperature impact properties of the rolled grade Q390E steel plate are inspected while its microstructure, inclusion and grain size are analyzed. The results show that the mechanical properties of the produced grade Q390E steel plate meet GB/T1591-94 requirements and its low temperature impact toughness is fairly good.

Key words: plate, composition, microalloy, TMCP, microstructure, impact toughness

Ø50 mm BS (British Standard) Rebar Development and Production

Dong Tianzhen, Wang Bingxia, Liang Yunke

Abstract: Tianjin Iron and Steel Company Limited applies LTR quench cooling process to substitute QTB waste heat treatment process and succeeds in producing 460B BS rebar (50 mm) in bar production line in a large scale for the first time. Its microalloy composition is designed on the basis of china national

standard HRB335. Good metallographic structure is obtained by means of LTR quench cooling process and the property requirement of 460B BS rebar is met.

Key words: rebar, microalloy, quench cooling, aging, explore Production and Practice of Clean Steel Melting Process in TISC

Wang Baoming, Hou Kui, Wang Wenhui, Hu Guangwen

Abstract: The paper demonstrates some activities in aspect of clean steel melting process since TISC started production, focusing on converter process control, LF refining process optimization and reoxidation prevention in CCM. Relevant processes and measures are taken to further reduce the oxygen content in liquid steel. Consequently, the cleanliness of the liquid steel is increased and the product quality is further improved.

Key words: melting, clean steel, total oxygen in liquid steel, inclusion, reoxidation

Heat-treatment Process Optimization for 40Cr Bar Specimen for Batch Inspection

Su Chunchang

Abstract: In order to ensure a stable and reliable heat-treatment process in 40Cr bar batch inspection, the author analyses process parameters and affecting factors of 40Cr heat-treatment and proposes a heat-treatment system suitable to batch inspection in steel-making plant according to the characteristics of great fluctuation in sample quantity and chemical composition in batch inspection in steel-making plant.

Key words: steel bar, heat treatment, process parameter, mechanical property

Study on Pickling and Phosphorization Process and Acid Mist Purification Process for Wire Rod

Xu Dianwei

Abstract: By studying the pickling and phosphorization mechanism, the author concludes that the pickling and phosphorization process can fulfill the objectives of wire drawing and antirust. The pickling and phosphorization process bears an important task in environmental protection and emission reduction. The acid mist can reach state discharging standard and meet environmental protection requirement after neutralization and spray treatment.

Key words: pickling phosphorization, acid mist, purification, process

On-line Measurement of Material Trajectories in Bell-less Top Charging of BF