

热轧板用酸洗缓蚀剂的试验分析

张 辉

(唐山钢铁公司 技术中心,河北 唐山 063016)

摘要:针对唐钢 1#酸洗线热轧板用缓蚀剂,采用失重法、酸碱中和法、浸泡法对 2 种缓蚀剂的缓蚀效果、抑雾效果、对酸洗速度等进行了对比分析。

关键词:热轧板;酸洗;缓蚀剂;试验

中图分类号:TG356.22

文献标识码:B

文章编号:1006-5008(2008)04-0075-03

TEST AND ANALYSIS OF PICKLING INHIBITOR FOR HOT - ROLLING PLATE

Zhang Hui

(Technique Center, Tangshan Iron and Steel Company, Tangshan, Hebei, 063016)

Abstract: Two kinds of inhibitor for hot - rolling plate in 1#pickling line of Tang Steel are compared and analyzed for their inhibiting effect, fog - depressing effect and pickling speed by means of weight - losing method, acid - alkali neutralization and soaking.

Key Words: hot - rolling plate; pickling; inhibitor; test

唐钢新建 1#盐酸浅槽紊流酸洗线调试期间非正常停车事故较多,影响酸洗板的表面质量,需添加缓蚀剂。近年来,随着人们环保意识的增强,缓蚀剂的开发与应用得到越来越多的重视,唐钢 1#酸洗线采用的某国外无泡沫型缓蚀剂成本高,虽然缓蚀率高但其抑雾效果不佳,产生酸雾量较大,经生产实践,对生产设备及车间环境已造成了一定的损坏。国内某缓蚀剂具有成本低、缓蚀率高,抑雾效率较高的特点,属环境友好型缓蚀剂,引起了唐钢的关注。在冷轧实验室首先进行了模拟酸洗线使用状态的试验,比较了两厂家缓蚀剂的性能,为更换缓蚀剂的可行性做了试验方面的工作。

1 盐酸缓蚀剂的防腐蚀机理

盐酸缓蚀剂按其组成和结构分类,可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。热轧板用洗缓蚀剂一般为有机缓蚀剂,有机缓蚀剂的分子结构特征和表面活性剂相似,是由极性基(含孤电子对的 N, O, S, P 等原子)和非极性基的疏水基(烃基)两部分组成的^[1]。其缓蚀机理是由于电子给予体的极性基和金属表层配位络合,形成化学吸附层,使金属表层形成双电层

结构,而非极性基则作定向排列,形成疏水层,从而使腐蚀反应受到抑制。通常在使用缓蚀剂时大都加入表面活性剂以改变其在体系中的界面状态,增加缓蚀剂主组分的功效^[2]。

2 试验方法

2.1 试验方案的制定

唐钢新建 1#盐酸浅槽紊流酸洗线采用三段式酸洗,酸洗原料为唐钢热轧薄板厂的热轧板,厚度为 1.5~4.0 mm,盐酸溶液总酸度范围为 170~220 g/L,目标总酸度控制在 200 g/L,3#槽酸洗液含盐酸浓度控制为 130~160 g/L,2#槽酸洗液含盐酸浓度控制为 70~85 g/L,1#槽酸洗液含盐酸浓度控制为 30~45 g/L。根据缓蚀剂厂家提供的资料并结合酸洗线生产应用的工艺参数,选取 18.2%、9.1% 的 HCl 溶液模拟 1#酸洗线用 3#、2#槽盐酸溶液。由于酸洗线发生停车事故时,在添加了缓蚀剂的情况下,酸液在酸槽中的最大停留时间为 8 min,故检验缓蚀率试验方案中浸泡时间定为 8 min。

2.2 试样的制备

采用厚度为 2 mm 的热轧板,用 380#砂纸将表面磨平后经无水乙醇除油污后晾干,缓蚀和抑雾试

验的试样经盐酸酸洗后除去表面的氧化铁皮,用去离子水冲洗后热风吹干待用,缓蚀和浸泡实验试样尺寸为 50 mm × 50 mm × 2 mm,进行抑雾实验的试样尺寸为 50 mm × 25 mm × 2 mm。

2.3 试验溶液的制备

用去离子水和分析纯的 HCl 配制 9.1%、18.2% 的 HCl 溶液,取 200 mL HCl 溶液,并按所研究的比例加入缓蚀剂,用玻璃棒搅拌使缓蚀剂全部溶解。

2.4 缓蚀率测试

将已制备好的 9.1% HCl 溶液置于恒温水浴锅中加热,调节温度使溶液温度保持在 (80 ± 1)℃ 范围内。将试样精确称重后,2 片试样为 1 组,安放在烧杯两侧,保温 8 min 后取出试样,用去离子水冲洗后热风吹干,精确称重,求出平均失重 Δm ;改变缓蚀剂添加比例重复上述试验,按下式计算缓蚀率:

$$\text{缓蚀率} = (\Delta m_0 - \Delta m) / \Delta m_0 \times 100\%$$

式中, Δm_0 ——没有添加缓蚀剂(空白)时试样在酸液中的失重;

Δm ——添加缓蚀剂时试样在酸液中的平均失重。

2.5 抑雾率测试

将已制备好的 18.2% HCl 溶液置于单孔恒温水浴锅中加热,调节温度使溶液温度保持在 (80 ± 1)℃ 范围内。将试样精确称重后,放置在带双口塞的广口瓶中,旋紧瓶塞后开始计时,用碱液吸收产生的酸雾,20 min 后拔掉玻璃管,用盐酸滴定吸收管内液体至终点,可测得酸雾量 $\Delta \eta$;改变缓蚀剂添加比例重复上述试验,按下式计算抑雾率:

$$\text{抑雾率} = (\Delta \eta_0 - \Delta \eta) / \Delta \eta_0 \times 100\%$$

式中, $\Delta \eta_0$ ——没有添加缓蚀剂(空白)时试样的酸雾量;

$\Delta \eta$ ——添加缓蚀剂时试样的酸雾量。

2.6 氧化铁皮酸洗去除速度测定

根据酸洗机组工艺条件,在一定温度范围内,将热轧板浸入 18.2% HCl 溶液的烧杯中,立即开始计时,观察氧化铁皮逐渐被腐蚀掉的过程,记录热轧板刚刚呈银白色的时间,即完全酸洗时间,平行试样为 5 个,计算其平均值;改变试液的温度重复上述试验,按下式计算延迟率:

$$\text{延迟率} = (\Delta t - \Delta t_0) / \Delta t_0 \times 100\%$$

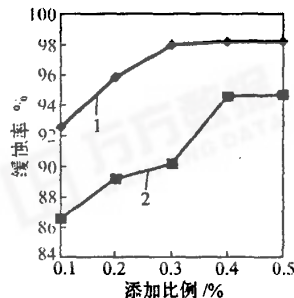
式中, Δt_0 ——没有添加缓蚀剂(空白试液)时试样的去除氧化铁皮时间;

Δt ——添加缓蚀剂时试样的去除氧化铁皮时间。

3 试验结果与讨论

3.1 缓蚀率

从图 1 可以看出,1#酸洗线现用国外缓蚀剂的缓蚀率比较高,最高能保持在 98%,本试验对比用国内厂家的缓蚀剂缓蚀率最高能保持在 92%。



1.1#酸洗线现用的某国外厂家的缓蚀剂;2. 试验用某国内厂家的缓蚀剂

图 1 热轧板试样缓蚀率试验结果

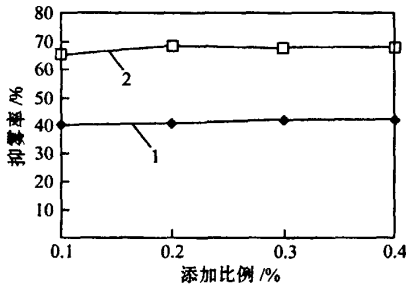
缓蚀率随着缓蚀剂添加比例的增加成正比逐步提高,缓蚀剂达到饱和和添加比例后,缓蚀率维持一定水平,即使增大缓蚀剂的浓度,缓蚀率也不会明显增加,现用国外缓蚀剂的饱和添加比例为 0.3%,对比用国内厂家缓蚀剂的饱和添加比例为 0.4%。试样基体腐蚀为电化学反应,试样中的铁与碳及其它元素组成无数个微小电池,在酸液中反应生成铁盐、亚铁盐及氢气。缓蚀剂通过电化学反应,吸附在微电池的阳极或阴极上,在基体表面形成一层致密的保护层:一方面改变金属基体表面的电荷状态和界面性质,使金属表面的能量状态趋于稳定化,增加了腐蚀反应的活化能,使腐蚀速度减慢;另一方面被吸附的缓蚀剂上的非极性集团,能在金属基体表面形成一层疏水性保护膜,阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质的转移,也使腐蚀速度减慢。缓蚀剂浓度很低时,基体表面不能形成完整的保护膜,因而缓蚀率极低;随着缓蚀剂浓度的增大,保护膜越来越完整,缓蚀率逐步提高;当缓蚀剂达到饱和浓度时,在基体表面已经形成一层完整致密的保护膜,缓蚀率达到最大值;浓度再增大时,对保护膜的性能没有明显影响,缓蚀率维持在最大值范围内^[3]。

1#酸洗线现用国外缓蚀剂生产实际中使用添加比例为 0.1%,缓蚀率达到 90%,经过生产检验能够满足生产需要,1 年内热轧酸洗板没有产生过酸洗板面质量问题。本试验对比用国内缓蚀剂试验中使用添加比例为 0.1%时,缓蚀率能达到 85%,通过和其它钢厂交流得知,使用这种缓蚀剂也能满足酸洗线生产需要,避免了过酸洗缺陷问题。即使热轧板

在酸槽中停留 30 min, 酸洗板表面也不会产生过酸洗缺陷。这间接说明国内厂家的缓蚀剂虽然缓蚀率较低, 但也能保证酸洗线的生产需要。

3.2 抑雾率

1#酸洗线现用国外缓蚀剂为无泡型缓蚀剂, 抑雾率稳定在 40%; 本试验对比用国内厂家缓蚀剂为泡沫型缓蚀剂, 抑雾率稳定在 60% (图 2)。



1. 1#酸洗线现用的某国外厂家的缓蚀剂; 2. 试验用某国内厂家的缓蚀剂

图 2 热轧板试样抑雾率试验结果

对比用国内厂家缓蚀剂中含有起泡剂, 使酸液表面形成细小致密的泡沫层, 吸收氢气逸出时自带的酸液, 从而抑制酸雾的逸出。起泡剂能降低溶液的表面张力, 使泡沫比较容易生成; 还能增加气泡的弹性, 增强泡沫的稳定性; 起泡剂中的表面活性剂分子定向地吸附在液气界面上, 它的亲水基进入水中而非极性基指向气相, 在表面层形成一个亲水的吸附膜。这个吸附膜的形成可以阻止泡沫壁内液体的流动, 同时对气泡起着保护作用^[4]。

3.3 浸泡试验

从表 1 可以看出, 在工作温度范围内的酸液中加入 1#酸洗线现用国外缓蚀剂或本试验对比用国内厂家的缓蚀剂对去除氧化铁皮的时间没有显著影响, 说明加入缓蚀剂不会延迟酸洗速度。

在酸性介质中, 只有在氧化铁皮脱落后, 金属基体表面形成活性表面才能形成良好的屏蔽保护层,

缓蚀剂才能吸附在基体表面形成一层完整致密的吸附膜, 发挥缓蚀作用。因此, 加入这两种缓蚀剂都不会延迟酸洗速度。

表 1 缓蚀剂对去除氧化铁皮时间的影响

缓蚀剂代号	添加比例 / %	温度 / °C	去除氧化铁皮时间 / s	延迟率 / %
空白溶液	0	75	11.52	-
		80	11.08	-
		85	10.54	-
1	0.2	75	12.21	6.0
		80	10.84	-2.2
		85	10.45	-0.8
2	0.3	75	12.13	5.3
		80	10.56	-4.7
		85	10.33	-2.0

4 结论

(1) 缓蚀率随着缓蚀剂添加比例的增加逐步提高, 1#酸洗线热轧钢现用国外某厂家的缓蚀剂达到饱和添加比例 0.3% 后, 缓蚀率维持在 98%, 对比用国内某厂家的缓蚀剂达到饱和添加比例 0.4% 后, 缓蚀率维持在 92%。

(2) 添加缓蚀剂比例为 0.1% 时, 均能满足 1#酸洗线的生产需要, 但用国内某厂家缓蚀剂的生产成本较低, 是现用国外某厂家缓蚀剂的 1/5 左右。

(3) 增加缓蚀剂的添加比例对抑雾率没有显著影响, 添加缓蚀剂不会延迟氧化铁皮的去除时间, 不影响酸洗速度。

参考文献:

- [1] 张玉福, 冯斌. 国内酸洗缓蚀剂研制及应用[J]. 表面技术, 2000, (1): 10-11.
- [2] 许淳淳, 何海平. 钨酸钠与十二烷基苯磺酸钠协同作用研究[J]. 表面技术, 2005, (3): 33.
- [3] 徐桂英, 姜远良, 于媛. 多功能高效酸洗缓蚀剂的研制[J]. 辽宁师范大学学报, 2000, (1): 58.
- [4] 王永飞, 梁成浩, 陈邦义. DY-1 酸洗缓蚀剂的研制与机理研究[J]. 纯碱工业, 2003, (2): 8.