



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104294292 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201410469935. 4

(22) 申请日 2014. 09. 16

(71) 申请人 湖州至诚精密金属科技有限公司

地址 313100 浙江省湖州市长兴县和平镇回  
车岭工业园区湖州至诚精密金属科技  
有限公司

(72) 发明人 汤永和 成天东 莫凌华

(74) 专利代理机构 湖州金卫知识产权代理事务  
所(普通合伙) 33232

代理人 戴心同

(51) Int. Cl.

C23G 1/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

不锈钢材料酸洗综合处理工艺

(57) 摘要

本发明涉及金属表面处理工艺,尤其是对不锈钢材料表面的氧化皮进行综合处理的工艺。本发明不锈钢材料酸洗综合处理工艺包括将不锈钢材料用酸洗液在超声辅助下进行处理酸洗步骤,所述酸洗液是至少由柠檬酸和氨水两种物质经配制而成的 pH 值在 4 ~ 6 之间的一种复合液。采用本发明工艺,不会蓄积污泥,其产物只要经过简单的调整就能分离出来,只要用柠檬酸反调,就会产生沉降,然后利用压滤机就可将这类物质分离出来;因此还能解决现有技术中易溶性的重金属盐难以处理的问题。

1. 不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:包括将不锈钢材料用酸洗液在超声辅助下进行处理,所述酸洗液是至少由柠檬酸和氨水两种物质经配制而成的 pH 值在 4 ~ 6 之间的一种复合液。

2. 根据权利要求 1 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗步骤是在 80 ~ 90℃ 下处理 20 ~ 25min。

3. 根据权利要求 1 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:10 ~ 20。

4. 根据权利要求 1 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:12 ~ 15。

5. 根据权利要求 1 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:13 ~ 14。

6. 根据权利要求 1 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗液中还包含有表面活性剂成分。

7. 根据权利要求 6 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗液中还包含有三聚磷酸钠;三聚磷酸钠的质量分数为 0.2 ~ 0.5%。

8. 根据权利要求 6 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述表面活性剂为脂肪醇聚氧乙烯醚;脂肪醇聚氧乙烯醚的质量分数为 0.2 ~ 0.5%。

9. 根据权利要求 1 所述的不锈钢材料酸洗综合处理工艺,其特征在于:所述酸洗步骤是在 80 ~ 90℃ 下处理 20 ~ 25min,所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:13 ~ 14,所述超声频率在 30 ~ 100KHz,功率在 100 ~ 500W。

## 不锈钢材料酸洗综合处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理工艺,尤其是对不锈钢材料表面的氧化皮进行综合处理的工艺。

### 背景技术

[0002] 对于不锈钢材料表面的氧化皮处理,通常采用酸洗法,而且都是使用硝酸、氢氟酸等高强无机酸,其存在的严重问题是对设备防蚀要求高,环境污染大,工作环境差。为此,迫切需要改进这一传统的处理工艺。

[0003] 申请号为 200510012652.8 的中国发明专利,公开了一种去除热轧镍不锈钢材料氧化皮的方法,包括如下步骤:(1)将不锈钢棒材或板材用化学酸洗液在 5 ~ 95℃ 下浸泡 180 ~ 4 分钟;(2)再将被清洗材料置于水中用超声波发生器超声处理 5 ~ 120 秒钟;材料表面的氧化皮全部脱落;所述酸洗液的组分及重量配比为硫酸或盐酸 5% ~ 25%,无机硫化物 0.5% ~ 15%,其余为水。该方案不使用硝酸、氢氟酸,减少环境污染;清洗下来的氧化皮沉淀在容器底部,很容易分离;生产成本低,易于实现工业化。该方案中,无机硫化物作为还原剂,它的介入首先使高价铁还原成低价铁,然后硫酸将低价铁的氧化物溶解,从而使氧化皮从钢管上剥离下来。然该方案实施会产生大量的污泥,并且会生成大量的生物毒性的可溶性盐;由此产生的酸洗废水处理难度大。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决上述技术问题,从而提供一种不锈钢材料超声酸洗综合处理工艺。

[0005] 本发明解决上述问题的技术方案如下:

不锈钢材料酸洗综合处理工艺,包括将不锈钢材料用酸洗液在超声辅助下进行处理,酸洗步骤,所述酸洗液是至少由柠檬酸和氨水两种物质经配制而成的一种 pH 值在 4 ~ 6 之间的一种复合液。

[0006] 本发明上述技术方案中,不锈钢材料可以是无缝钢管、直缝焊管、钢板、钢丝、钢带等。

[0007] 本发明上述技术方案中,第一层面,柠檬酸可溶解氧化铁、氧化铜等一些金属氧化物的锈垢。但由于反应生成的柠檬酸铁溶解度小,往往呈胶状体附着于金属表面上,成为很难冲洗掉的膜状物质。

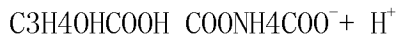
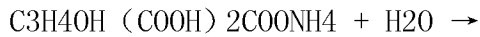
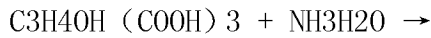
[0008] 第二层面,柠檬酸中加入氨水形成的柠檬酸铵,可将上述膜状物质溶解,生成柠檬酸铁铵和柠檬酸亚铁铵络合物。从而可随清洗液排出系统,达到清洗的目的。这解决了现有技术中容易产生污泥的问题。而对于络合物的处理,就相当简单了。由于络合物不是一种稳定状态的物质,只需改变分散液的酸碱性,如用柠檬酸反调,就会产生沉降,然后利用压滤机就可将这类物质分离出来。因此该技术方案还解决了现有技术中易溶性的重金属盐难以处理的问题。

[0009] 第三层面,在酸性条件下氧化皮中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  可以和柠檬酸铵在 80 ~ 90℃

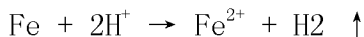
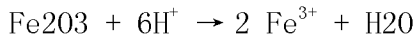
发生螯合反应,形成柠檬酸铁氨螯合物,柠檬酸铁氨螯合物在氨水状态下溶于水,使致密的氧化皮从本体上分离,辅以大功率高频率的超声波作用,可达到迅速去氧化皮的目的。

[0010] 本发明上述技术方案中,具体发生的化学反应原理如下:

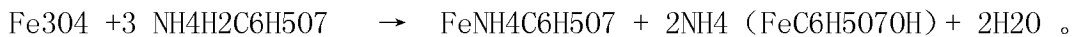
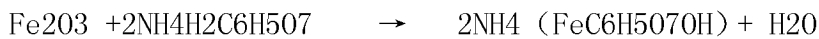
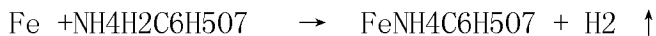
(1) 形成柠檬酸铵:



(2) 与氧化皮反应:



总反应式:



[0011] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗步骤是在 80 ~ 90℃ 下处理 20 ~ 25min。

[0012] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:10 ~ 20。

[0013] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:12 ~ 15。

[0014] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:13 ~ 14。

[0015] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗液中还包含有表面活性剂成分。

[0016] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗液中还包含有三聚磷酸钠;三聚磷酸钠的质量分数 0.2 ~ 0.5%。

[0017] 作为上述技术方案的优选,所述表面活性剂为脂肪醇聚氧乙烯醚;脂肪醇聚氧乙烯醚的质量分数为 0.2 ~ 0.5%。

[0018] 作为上述技术方案的优选,所述酸洗步骤是在 80 ~ 90℃ 下处理 20 ~ 25min,所述酸洗液中氨水和柠檬酸的质量比为 1:10 ~ 20,所述超声频率在 30 ~ 100KHz,功率在 100 ~ 500W。

[0019] 本发明具有以下有益效果:

1、本发明酸洗工艺采用的原料为低酸度的有机酸——柠檬酸和弱碱性氨水,其酸碱度低,对设备腐蚀性小,对环境污染少,使用安全,且其与不锈钢氧化皮生成的有机络合物和螯合物易于清理,进一步消除了环境污染隐患;

2、本发明还采用了超声波配合酸洗的方法,超声波在酸洗液中疏密相间的向前辐射,使液体流动而产生数以万计的微小气泡,存在于液体中的微小气泡(空化核)在声场的作用下振动,当声压达到一定值时,气泡迅速增长,然后突然闭合,在气泡闭合时产生冲击波,在其周围产生上千个大气压力,使锈垢迅速剥离到柠檬酸铵中,从而加速其在 80 ~ 90℃ 下发生的螯合,主要加速第三层面的作用;其次超声波还能加速柠檬酸铁的膜状物质从钢管壁上崩解,使之被柠檬酸铵络合,直接加速第二层面的作用,间接地加速第一层面的作用;因此,超声波对于本发明具有显著地加成作用;

3、本发明符合“(1)、能够反应,以清除氧化皮;(2)、不挥发,不对生产车间造成直接污染;(3)、产物无毒或者易处理”这三大要素,而且只要处理得当就不会蓄积污泥,其产物只要经过简单的调整就能分离出来,如前文所述只要用柠檬酸反调,就会产生沉降,然后利用压滤机就可将这类物质分离出来;因此还解决了现有技术中易溶性的重金属盐难以处理的问题。

### 具体实施方式

[0020] 本具体实施方式仅仅是对本发明的解释,并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读了本发明的说明书之后所作出的任何改变,只要在权利要求书的保护范围内,都将受到专利法的保护。

#### [0021] 实施例一

不锈钢材料酸洗综合处理工艺,包括以下步骤:

- (1) 工件:经轧制、脱脂、退火处理的不锈钢无缝管;
- (2) 处理液配制:氨水和柠檬酸的质量比为 1:10,同时加入三聚磷酸钠的质量分数 0.2%,脂肪醇聚氧乙烯醚的质量分数为 0.2%,处理液 pH 值控制为 4~6;
- (3) 将不锈钢管工件浸入上述处理液池中,控制处理液温度为 80~90℃,并在频率 30KHz 功率 100W 的超声波下处理 20~25min,即去除无缝钢管表面的氧化皮;
- (4) 取出不锈钢管,清洗后送后续整理工序;
- (5) 经多次使用后的处理液送压滤机过滤去固体沉淀物后可返回池内循环使用。

[0022] 本实施例中,酸洗液是一种消耗类物质,生产过程中需要对其补充。并且氨水和柠檬酸的比例不应是一个固定值,上面只是给出了一个参考。当反应速率明显降低或者停滞时,就要考虑柠檬酸或者氨水是否消耗殆尽了,如果酸洗液是浑浊的,说明酸洗液的络合螯合能力在降低,这明显是由于柠檬酸铵消耗殆尽,在体系中出现该原因通常是由于氨水不够用了,此时需要添加氨水;如果酸洗液澄清,那么很可能是柠檬酸消耗殆尽了,此时需要补充柠檬酸;需要补充何种液体,通常还可以通过测 pH 来确定,能够维持酸洗正常进行的 pH 范围通常在 4~6 之间。

#### [0023] 实施例二

不锈钢材料酸洗综合处理工艺,包括以下步骤:

- (1) 工件:经轧制、脱脂、退火处理的不锈钢直缝焊管;
- (2) 处理液配制:氨水和柠檬酸的质量比为 1:14,同时加入三聚磷酸钠的质量分数为 0.3%,脂肪醇聚氧乙烯醚的质量分数为 0.2%,处理液 pH 值控制为 4~6;
- (3) 将不锈钢直缝焊管工件浸入上述处理液池中,控制处理液温度为 80~90℃,并在频率 50KHz 功率 200W 的超声波下处理 20~25min,即去除无缝钢管表面的氧化皮;
- (4) 取出不锈钢直缝焊管,清洗后送后续整理工序;
- (5) 经多次使用后的处理液送压滤机过滤去固体沉淀物后可返回池内循环使用。

[0024] 本实施例中,酸洗液是一种消耗类物质,生产过程中需要对其补充。并且氨水和柠檬酸的比例不应是一个固定值,上面只是给出了一个参考。当反应速率明显降低或者停滞时,就要考虑柠檬酸或者氨水是否消耗殆尽了,如果酸洗液是浑浊的,说明酸洗液的络合螯合能力在降低,这明显是由于柠檬酸铵消耗殆尽,在这体系中出现该原因通常是由于氨水

不够用了,此时需要添加氨水;如果酸洗液澄清,那么很可能是柠檬酸消耗殆尽了,此时需要补充柠檬酸;需要补充何种液体,通常还可以通过测 pH 来确定,能够维持酸洗正常进行的 pH 范围通常在 4~6 之间。

#### [0025] 实施例三

不锈钢材料酸洗综合处理工艺,包括以下步骤:

- (1) 工件:经轧制、脱脂、退火处理的不锈钢钢带;
- (2) 处理液配制:氨水和柠檬酸的质量比为 1:15,同时加入三聚磷酸钠的质量分数 0.4%,脂肪醇聚氧乙烯醚的质量分数为 0.3%,处理液 pH 值控制为 4~6;
- (3) 将不锈钢带工件浸入上述处理液池中,控制处理液温度为 80~90℃,并在频率 90KHz 功率 400W 的超声波下处理 20~25min,即去除无缝钢管表面的氧化皮;
- (4) 取出不锈钢带,清洗后送后续整理工序;
- (5) 经多次使用后的处理液送压滤机过滤去固体沉淀物后可返回池内循环使用。

[0026] 本实施例中,酸洗液是一种消耗类物质,生产过程中需要对其补充。并且氨水和柠檬酸的比例不应是一个固定值,上面只是给出了一个参考。当反应速率明显降低或者停滞时,就要考虑柠檬酸或者氨水是否消耗殆尽了,如果酸洗液是浑浊的,说明酸洗液的络合螯合能力在降低,这明显是由于柠檬酸铵消耗殆尽,在这体系中出现该原因通常是由于氨水不够用了,此时需要添加氨水;如果酸洗液澄清,那么很可能是柠檬酸消耗殆尽了,此时需要补充柠檬酸;需要补充何种液体,通常还可以通过测 pH 来确定,能够维持酸洗正常进行的 pH 范围通常在 4~6 之间。

#### [0027] 实施例四

不锈钢材料酸洗综合处理工艺,包括以下步骤:

- (1) 工件:经轧制、脱脂、退火处理的不锈钢钢板;
- (2) 处理液配制:氨水和柠檬酸的质量比为 1:20,同时加入三聚磷酸钠的质量分数 0.5%,脂肪醇聚氧乙烯醚的质量分数为 0.5%,处理液 pH 值控制为 4~6;
- (3) 将不锈钢板工件浸入上述处理液池中,控制处理液温度为 80~90℃,并在频率 100KHz 功率 500W 的超声波下处理 20~25min,即去除无缝钢板表面的氧化皮;
- (4) 取出不锈钢板,清洗后送后续整理工序;
- (5) 经多次使用后的处理液送压滤机过滤去固体沉淀物后可返回池内循环使用。

[0028] 本实施例中,酸洗液是一种消耗类物质,生产过程中需要对其补充。并且氨水和柠檬酸的比例不应是一个固定值,上面只是给出了一个参考。当反应速率明显降低或者停滞时,就要考虑柠檬酸或者氨水是否消耗殆尽了,如果酸洗液是浑浊的,说明酸洗液的络合螯合能力在降低,这明显是由于柠檬酸铵消耗殆尽,在这体系中出现该原因通常是由于氨水不够用了,此时需要添加氨水;如果酸洗液澄清,那么很可能是柠檬酸消耗殆尽了,此时需要补充柠檬酸;需要补充何种液体,通常还可以通过测 pH 来确定,能够维持酸洗正常进行的 pH 范围通常在 4~6 之间。