

# 超导用无氧铜管流动酸洗工艺及设备研究

贾庆功, 杨金祥, 任源

(西部超导材料科技有限公司, 西安 710021)

**[摘要]** 对无氧铜包壳管内表面酸洗进行了探究, 在研究管内表面洁净情况的充要条件及流速速度分布的基础上, 提出了洗效好、工效高、工艺适应性强、环境优、循环用液、自动清洗机组的基本形式, 研制成功铜管内表面流动清洗设备。改善了无氧铜管道清洗工艺, 提高了工作效率和清洗效果, 减少了环境污染与材料浪费, 且有助于推进管道的自动化清洗进程。

**[关键词]** 无氧铜; 管道清洗; 流动酸洗; 紊流; 管道干燥

**[中图分类号]** TG155.4<sup>+</sup>2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0080-03

## Research on Process and Device of Pickling for OFC Pipeline Internal Surface

JIA Qing-gong, YANG Jin-xiang, REN Yuan

(Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710021, China)

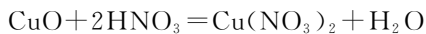
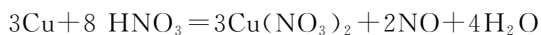
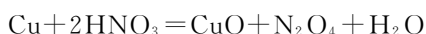
**[Abstract]** The pickling methods about the metallic conduit pipeline were discussed, flow velocity distribution in turbulence condition was simulated too, then the flow acid-cleaning of inner surface was introduced, basic structure of the pickling sets were designed as well. The methods and equipment can improve working efficiency and contribute to automatic process of pickling with less environmental pollution.

**[Key words]** oxygen-free cooper; cleaning pipeline; flow acid-cleaning; turbulence; pipeline drying

无氧铜无氢脆现象, 导电率高, 加工性能和焊接性能、耐蚀性能和低温性能<sup>[1-3]</sup>均好, 且与铌的相容性较好, 所以在超导产业中被用作超导芯材的稳定基体<sup>[4-6]</sup>, 无氧铜包壳管内表面质量将对超导产品加工及最终性能有至关重要的影响。目前, 有色金属管道内表面清洗, 主要还是浸泡洗或手动拉擦洗, 只能适用于小批量或者实验室作业。随着工业技术的飞速发展, 及市场对有色金属管道需求的不断扩大, 对管道内表面酸洗提出了机械化、自动化的批量生产的技术革新要求。为得到无酸渍、水渍, 无氧化斑点的管道干燥内表面, 本文对无氧铜包壳管内表面流动酸洗技术进行了研究。

表面质量最均匀和光亮, 抗氧化能力最强, 但因为铬酐有剧毒, 对人身安全和环境危害巨大, 目前也没有较优的处理方案, 所以该工艺没有被用于生产, 后来经过反复试验, 确定 30% 硝酸强酸洗 + 6% 硝酸稀酸洗 + 去离子水冲洗作为清洗介质为适合生产的最优方案。该配方在清洗中虽然会产生氮氧化物气体, 不过可以排入配套的吸收塔<sup>[12-13]</sup>内进行净化处理。

铜在硝酸中的清洗反应有如下 5 种:



根据反应方程式, 可以清楚的看到, 铜与硝酸的反应与硝酸的浓度、纯度和外界的温度都有密切的关系。在某种浓度内, 会生成氧化铜和剧毒的四氧化二氮, 这样不但无法清洁表面, 反而会致使铜管表面发黑出现重度污染。可见控制硝酸浓度及温度需要十分谨慎的, 在清洗作业中要不断对清洗液进行化验分析, 根据

## 1 酸洗原理及工艺过程

### 1.1 清洗介质

对铜管的化学处理称为化学抛光或者光亮酸洗。参考传统清洗无氧铜的介质<sup>[7-11]</sup>, 又对不同清洗液采用不同配比进行了大量的实验, 其中 60 g/L 铬酐 + 50 mL 硫酸 + 1000 mL 水的配比工艺, 洗净后的铜

**[收稿日期]** 2009-12-17; **[修订日期]** 2010-01-23

**[作者简介]** 贾庆功(1980—), 男, 山东人, 硕士, 工程师, 主要从事材料加工、冶炼及化工设备研发与管理。

经验,当清洗液中铜离子含量达到 10 g/L 时,酸洗速度就大为减缓。配制光亮剂的目标是既要去除掉表面的氧化层及其他附着物,又要避免无氧铜被过度腐蚀。

## 1.2 酸洗工艺过程

传统酸洗工艺为:酸洗—水冲洗—烘干。根据生产实践及试验经验,改进了酸洗工艺,具体工艺过程见图 1。在强酸洗及水冲洗中间增加了弱酸洗工艺。弱酸溶液物理性质介于强酸溶液及水之间,工艺的增设,可以有效避免残留的强酸继续反应产生局部酸痕,保证了管件内表面质量均匀,且放宽了对工艺转换时间的限制,更加有利于操作,这样也就降低了对阀门及电气元件的性能要求,适合工业自动化生产。

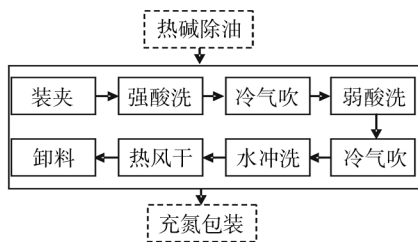


图 1 无氧铜包壳管清洗工艺

Fig. 1 Cleaning process of oxygen-free cooper pipe

完成强酸洗后,在进行弱酸洗工序时,管道内必然遗留了部分强酸,因为在时间上不允许管道内残留酸液通过自流方式排净,也不允许强酸洗后管道长时间暴露在空气中,如果直接进行弱酸洗,那么强酸就会被冲刷到弱酸洗槽,造成了强酸的浪费。同样,在弱酸洗至水冲洗过程中,残留管道内的弱酸如果直接被水冲走又造成了弱酸的浪费,且为后续的废水处理带来了一定的压力。考虑上述问题,在该主要工序中增加了洁净压缩冷空气吹扫的工艺,各工序产生的残液就被尽快的排放到各自的储槽。

## 2 流动酸洗装备研制

### 2.1 紊流清洗

管内流体流动时存在 2 种状态:层流和紊流<sup>[14-15]</sup>。当流体流动速度较低时,流体沿着管道轴向流动,为层流状态,当流速增大到一定程度时,管内流动不仅有轴向运动,而且还伴有剧烈的横向运动,这种状态称为紊流状态。只有保证管道内酸液流动为紊流时,才能收到良好的酸洗效果。

通常以雷诺系数作为流动状态的判据:

$$Re = \frac{4q_v}{\pi d v}$$

式中: $q_v$  为管内流体流量, $d$  为管道内径, $v$  为管内流体的运动粘度。

通常可以认为, $Re = 2\,320$  是管内流动从层流状态转变为紊流状态的临界判据。当流体的  $Re$  小于该数值时,流动处层流流动状态;流体的  $Re$  大于该数值则,流动就开始转变为紊流流动状态。

当管内流动为紊流状态时,管内半径方向上的速度分布为:

$$u_x = u_{\max} \left(1 - \frac{r_x}{R}\right)^{\frac{1}{n}}$$

式中: $u_x$  为距管道中心距离为  $r_x$  的流速, $u_{\max}$  为管中心处的最大流速, $r_x$  为距管中心线的径向距离, $R$  为管内半径, $n$  为随流体雷诺系数  $Re$  变化的系数。

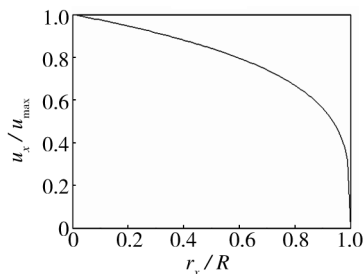


图 2 圆管内流体径向流速分布曲线

Fig. 2 The radial velocity distribution curve of flow inner pipe

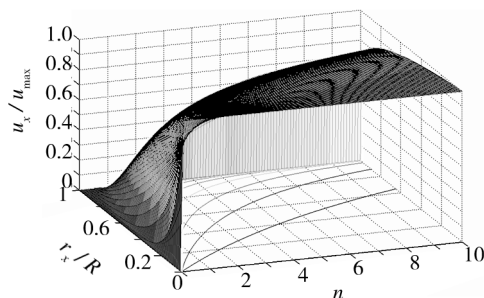


图 3 管内流体径向速度曲面图

Fig. 3 The surface graph of radial velocity of flow inner pipe

由图 2 可明显看出,管道内流体径向流速成指数曲线形式,由于流体与管壁的摩擦、流体内部的相互摩擦,流速在由管中心线至管壁呈指数减小的趋势。根据图 3 中的曲面图及等高线,可看出和图 2 一样的趋势,且能明确显示:管道内的同一点处的流速随系数  $n$  的增大而增大,也就是说明,雷诺系数愈大,管道内径向流速也会愈大,紊流状态则越明显,清洗效果自然较好。

为了实现良好的清洗效果,又要避免管道出现大的振动,在选择合适的雷诺系数的时候,管道的固定装夹结构设置就显得十分必要。

### 2.2 热空气风干

管道纯净水冲洗后,通过洁净冷空气吹扫,将管道内残留的水珠均被带走,此时管道内壁仍会残留一层均匀的水膜,用通过加热器加热后的干空气连续低压吹冲洗后的管道,残留在管内壁液态水膜将逐渐蒸发

成水汽被热的干空气吸收并随气流排出管外。干空气的水汽分压低于管内液态水在所处温度下的饱和蒸气压,构成推动干燥过程所需动力,差值越大,干燥速度越快。不断向干燥段通入的干空气,在出口的绝对含水量与进口处相等时,表明干燥段内已无液态水存在,干燥过程完毕。

据管道内壁的液膜与蒸汽中的运用质量守恒原理<sup>[16-27]</sup>得到其动态模拟方程为:

$$A\rho\frac{\partial C}{\partial t} = -MA\rho\frac{\partial C}{\partial x} + \pi DN_A$$

式中: $A$ 为管道横截面积( $\text{m}^2$ ), $C$ 为水蒸气质量与干空气的质量比, $D$ 为内径( $\text{m}$ ), $M$ 为干空气质量流量( $\text{kg/s}$ ), $\rho$ 为气体密度( $\text{kg/m}^3$ ), $N_A$ 为管道内壁单位面积在单位时间内水的蒸发率 $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ , $t$ 为时间( $\text{s}$ )。

## 2.3 酸洗机组及其原理

流动酸洗系统原理见图4。

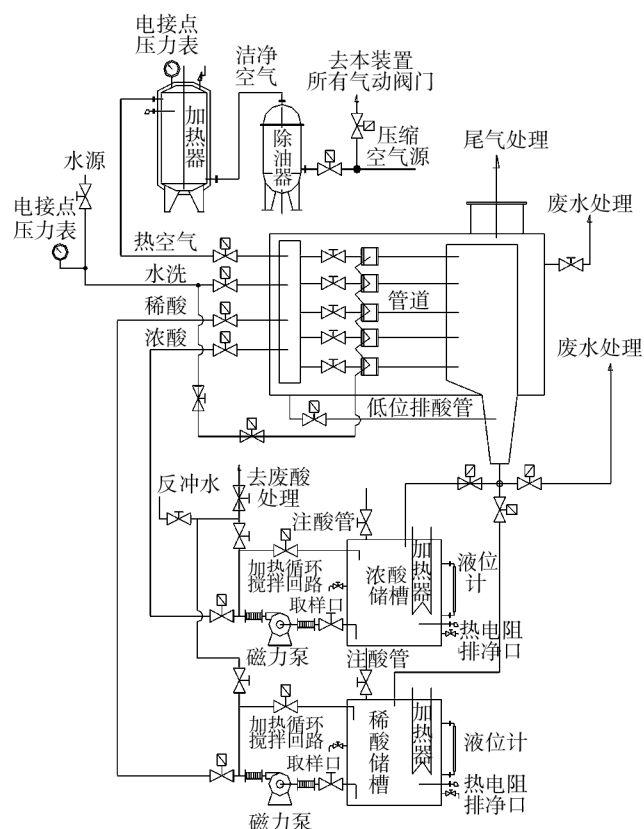


图4 管道流动酸洗机组原理图

Fig.4 Schematic diagram of pickling line

清洗机本体,由清洗槽体及其上的可方便更换不同规格清洗物的密封装夹、定位固定装置,清洗液的收集、防溅与分类快速回流装置,酸气汇集密封与排气管装置,汇集密封盖开启与关闭的气动机构等组成。因采用有洁净气体吹扫工艺,试验中发现洗槽内会出现液体喷溅和大量的液雾,液体回流区及工件装夹区采

用多层防浪涌折流板,喷溅返回的酸雾、水汽经过各折流板的层层碰撞最终形成液滴,回流至储液槽,阻止酸雾返回至工件装夹区,影响工件外表面清洗质量。

酸液输送与回流系统,由可预热的酸槽、耐酸泵、阀及满足工艺实现自控的阀系与管路组成<sup>[18]</sup>。酸回流至酸槽循环使用。酸槽设有液位计、分析检验酸液的取样口、可控可调预热加热器、温度检测与显示装置。酸槽中的废酸或清洗水能用本身的泵分别打入酸或水的处理系统,酸槽及其管路系统考虑酸能排净、水能排空并设有水反冲洗装置,以实现换酸、清洗、检修的方便性和安全性。

压力冲洗水输送与回流系统,是一个能满足工艺、实现自控的阀系与管路,本机来水接口接入压力冲洗水水源接口,本机排水口与外围水处理与排放系统相连。

压缩空气过滤、加热与输送系统,将压缩空气源接至本机的过滤与输送、加热装置及满足工艺实现自控的阀系与管路系统。系统采用冷干机进行除油干燥,冷干机<sup>[19]</sup>利用制冷技术将压缩空气温度降低到压力露点以下,从而使其中的油雾、水蒸汽冷凝成液体,经过处理使其与空气分离并由排水器排出。

电气及控制系统,可以实现自动操作和手动操作,控制系统采用PLC控制,自动、手动操作均在触摸屏上进行操作。自动操作,是指清洗管手动装卡后,通过各工序间的自动切换,实现自动、依次、连续完成对管内表面各工步的流动清洗;手动操作,是指清洗管手动装卡后,各工序间或某个工序采用手动切换来完成清洗工作。通过创建配方,可以实施各种清洗工艺。

## 3 结论

采用优化的清洗工艺过程,可以得到无酸渍、无水渍、无氧化斑点的管道干燥内表面,且冲洗之后的低酸废水通过RO反渗透处理系统<sup>[20]</sup>调节pH、过滤金属离子后可制成纯水,机组可循环使用,适用于工业生产。

流动酸洗法设置的冷风吹扫工艺,在批量化自动化生产中将大大节约酸的使用量,且能减小后续废水处理的难度。

流动酸洗法可以精确控制清洗液温度、浓度调节、清洗时间等工艺参数,大大提高了工作效率,减轻了工人的劳动强度,同样兼顾了人身安全和环境保护,是管道酸洗的相对先进的清洗方式,通过数据处理的自学习功能,可以使清洗工艺更加优化,并方便在PLC内进行设定。

(下转第99页)

## 4 结 论

通过对各种常见的金属涂层缺陷产生的原因及防治方法的分析总结,采取相应的防治措施,确保有效控制电弧喷涂层的质量,即保证了涂层的外观和防腐蚀效果,又可以提高防腐施工的效率、减少不必要的返工

及维护费用,增加钢结构建造物使用寿命和经济效益。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 易春龙. 电弧喷涂技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 任必年. 公路桥梁腐蚀与防护[M]. 北京: 人民交通出版社, 2002.

(上接第 82 页)

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 钟卫佳. 高品质无氧铜的生产[J]. 世界有色金属, 2003, (9): 8—11.
- [2] 于清秀. 无氧铜的制备及电子铜的发展趋势[J]. 电工材料, 2006, (1): 10—13.
- [3] 王艳辉. 国外无氧铜管材组织与性能分析[J]. 湖南有色金属, 2002, 18(4): 29—32.
- [4] 岩石. Cu/Nb-Ti 超导线材常温抗拉试验方法[J]. 等离子体应用技术快报, 1999, (11): 18—20.
- [5] Stuart W. 超导体对铜市场的影响[J]. 有色金属技术经济研究, 1989, (5): 12—18.
- [6] 宁兴龙. 磁体用超导材料[J]. 稀有金属快报, 2003, (3): 3—4.
- [7] 雷光勇. 铜及铜合金酸洗工艺探讨[J]. 表面技术, 1991, 20(1): 40—43.
- [8] 钟卫佳. 铜与铜合金加工实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [9] 曾祥德. 铜制件光亮酸洗钝化无污染工艺[J]. 中国表面工程, 1996, (3): 39—42.
- [10] 吴祖昌. 铜及铜合金零件无黄烟光亮酸洗工艺研究与应用[J]. 表面技术, 2001, 30(3): 9—11.
- [11] 曾祥德. 铜及铜合金的无黄烟光亮酸洗工艺[J]. 材料保

护, 2003, 36(8): 20—23.

- [12] 杨飏. 氮氧化物减排技术及烟气脱硝工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [13] 张卯均. 三废治理与利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [14] 苏彦勋. 流量计量与测试[M]. 北京: 中国计量出版社, 1982.
- [15] 谭天恩. 化工原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [16] Ahmed Syed Younus, Asan Grandhid P, Al\_farayedhi A. Pipeline Drying Using Dehumidified Air with Low Dew Point Temperature[J]. Applied Thermal Engineering, 1998, 18(5): 231—244.
- [17] Battarra Viliam, SANDRO Selandari, Ardo Ugobil. Mathematical Model Predicts Performance of Pipeline Drying with Air[J]. Oil & Gas Journal, 1984, 82 (24): 114—116.
- [18] 于国琮. 化工机械工程手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [19] 黄虎. 压缩空气冷冻干燥系统工作过程热力计算及实验验证[J]. 南京师范大学学报, 2004, 4(1): 5—7.
- [20] 邹家庆. 工业废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

(上接第 92 页)

- [4] 傅戈雁, 石世宏, 欧阳八生, 等. 覆层零件多冲碰撞试验与失效特征[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(2): 216—219.
- [5] 高镇同, 蒋新桐, 熊峻江. 疲劳性能试验设计和数据处理: 直升机金属材料疲劳性能可靠性手册[K]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999.
- [6] 何仁斌. MATLAB6 工程计算及应用[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2001.

- [7] 韩於羹. 应用数理统计[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002.
- [8] 金星, 洪延姬. 可靠性数据计算及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [9] 邓勃. 分析测试数据的统计处理方法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- [10] 《数学手册》编写组. 数学手册[M]. 1 版. 北京: 高等教育出版社, 1979.