

PRO-pHx 酸活剂在电镀零件酸洗中的应用研究

刘梦兰, 向可友, 王建华, 徐良

(珠海市玛斯特五金塑胶制品有限公司, 广东珠海 519175)

摘要: 目的 研究 PRO-pHx 酸活剂对酸洗过程及酸洗质量的影响, 达到节酸、减排、降低成本的目标。方法 通过添加 PRO-pHx 酸活剂, 对比分析酸洗溶液更换周期, 以及不同的使用酸周期的成本。结果 PRO-pHx 酸活剂体积分数在 1% 以下, 即可长期保持钢铁零件酸洗液的活性以及零件的表面酸洗质量和电镀层质量, 同时减少酸液废弃量。其中, 1200 L 的硫酸酸洗槽加入体积分数为 1% 的 PRO-pHx 酸活剂, 到第 30 个使用周期成本节约了 33.6%, 且随周期延长酸洗成本会进一步降低。结论 PRO-pHx 酸活剂添加到酸洗溶液中, 在保证钢铁零件表面酸洗质量和电镀层质量的前提下, 实现了节酸、减排、降低成本。

关键词: PRO-pHx 酸活剂; 零件酸洗; 节酸; 降低成本

中图分类号: TQ639.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)11-0134-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.11.021

Application of PRO-pHx Acid Active Agent in Pickling of Electroplating Parts

LIU Meng-lan, XIANG Ke-you, WANG Jian-hua, XU Liang

(Master Co. LTD, Zhuhai 519175, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to study the effect of PRO-pHx acid active agent on the pickling process and pickling quality, and to reach the goals of saving acid, reducing emission and decreasing cost. **Methods** The PRO-pHx live agent was added, and the replacement cycle of acid pickling solutions was comparatively analyzed, as well as the costs of different acid usage cycles. **Results** A concentration of 1% or less of PRO-pHx acid activating agent could maintain the activity of galvanized parts pickling solution for a long time, as well as the surface pickling quality of steel parts and electroplating quality, meanwhile, the amount of waste acid was reduced. Adding 1% PRO-pHx acid active agent in a 1200 L sulfuric acid pickling tank could reduce the cost by 33.6% at the 30th cycle, and the costs would be further reduced with the extension of the pickling cycle. **Conclusion** Adding PRO-pHx acid active agent in acid pickling solution realized acid conservation, emissions reduction and cost reduction on the premise of the good quality of surface pickling of steel parts and electroplating coating.

KEY WORDS: PRO-pHx acid active agent; pickling of electroplating parts; saving acid; reduce costs

电镀是一种常见的对零件进行表面处理的方式^[1-5], 在零件电镀前除了除去表面的油污之外, 还要对零件表面的氧化皮或者锈蚀产物进行去除, 才能保证电镀层的结合力和表面质量, 通常去除氧化皮或

者锈蚀的方法是用盐酸或者硫酸对零件进行活化清洗^[6-7]。经过一定时间的酸洗活化后, 盐酸和硫酸的含量降低, 当酸洗溶液中杂质积累到一定程度时, 酸洗溶液就会失效而被废弃。这种废弃的酸液还需要

收稿日期: 2015-09-17; 修订日期: 2015-11-01

Received: 2015-09-17; Revised: 2015-11-01

作者简介: 刘梦兰(1966—), 女, 四川人, 硕士, 高级工程师, 主要从事材料表面处理研究。

Biography: LIU Meng-lan(1966—), Female, from Sichuan, Senior engineer, Research focus: surface processing of materials.

大量的碱中和后才能排放^[8-10]。

实际上除了电镀之外,我国每年在钢铁冶金、金属表面热浸等行业也会大量使用酸洗、酸浸,表面活化等工艺^[11]每年的工业酸用量超过上万吨。传统的废酸净化处理技术包括蒸馏浓缩法、离子滞留法、结晶法和扩散渗析(膜处理)法^[12-13]。

通过加入酸洗添加剂改善酸洗工艺的研究一直备受关注, CBF 9105A 型酸洗添加剂已投入使用^[14-16]。由美国环境科学研究所于 2000 年研制开发的用于金属材料制品的酸处理工艺^[17],是一种简易的在线处理技术,只需往电镀前处理的酸洗槽内加入少量的酸活添加剂(PRO-pHx 酸活剂),并在酸洗槽上加循环过滤装置,就可在零件酸洗过程中实时地清除产生的各种金属离子及有机物杂质,从而保持酸的活性,而不需整槽酸液更换、排放、处理,使酸洗溶液长期使用,既可以大幅度降低废水处理费用,同时也体现了节能减排环保的理念。

目前该添加剂产品已在航空/航天、电镀、阳极化、印刷电路等行业应用,笔者所在公司经过 2 年来的应用也取得了很好的效果。

1 试验

以电镀生产线中的 4 个酸洗槽进行酸活剂应用试验,4 个酸洗槽分别是:2 个 1000 L 的硫酸酸洗槽、1 个 2000 L 的硫酸酸洗槽、1 个 4500 L 的盐酸酸洗槽。由于酸洗零件的量不同,酸洗槽中酸消耗的程度也不同,在不添加酸活剂的情况下,1000 L 的硫酸酸洗槽 3 d 需要更换,2000 L 的硫酸酸洗槽 7 d 需要更换,4500 L 的盐酸酸洗槽和另外一个 1000 L 硫酸酸洗槽 15 d 需要更换。

在应用酸活剂的 1 年的时间里,4 个酸洗槽基本没有倒槽,只是补充一定的硫酸或者盐酸,而且钢铁零件的表面酸洗质量及电镀铜、电镀镍的质量一直很好。

使用酸活剂的成本如下:酸活剂 200 元/升,95% (质量分数)工业硫酸 700 元/吨,31% (质量分数)工业盐酸 650 元/吨,90% (质量分数)工业碱平均价格 2.4 元/公斤。

2 酸活剂的作用与特点

酸活剂是一种无色无毒、不挥发、不燃的液体,也是一种螯合絮凝剂,加入 1% 的酸活剂到硫酸或者盐酸酸洗槽中,通过特殊的催化反应,将酸洗槽内溶解的金属离子聚集成大分子团,通过循环泵的滤芯,将这些大分子团吸附并沉淀过滤出来,再通过定期更换滤芯,便可达到净化酸洗槽液的目的。

另外,由于酸活剂的应用,可以使酸洗槽内酸洗下来的金属离子含量恒定在较低的水平,酸洗液始终维持原有的活性,保持后续电镀工艺的质量,不用整槽倾倒废酸更换新酸。

实际上, PRO-pHx 酸活剂添加入酸洗槽后,并不直接参加化学反应,而是将酸槽中分散的金属离子团聚,再通过过滤保持酸洗溶液的活性,酸洗去除零件表面的锈蚀或者氧化皮,然后进行电镀处理。酸洗液中加入酸活剂的体积分数初期为 1%,经过 2 个周期后,可以使酸活剂的含量降低到 0.6% ~ 0.8%,这样既可以保证酸洗质量,又进一步降低了生产成本。

3 使用效果及成本核算

生产实践表明,酸活剂的加入,没有影响钢铁零件的酸洗活化效果,反而使得酸洗溶液具备了一定的微除油能力,对电镀产品品质有好处,提高了电镀产品的良率。

除了电镀零件的品质提高之外,在电镀生产成本上使用酸活剂也有一定的优势,见表 1。

表 1 使用 PRO-pHx 酸活剂的硫酸和盐酸酸洗槽液的成本核算
Tab.1 The cost accounting of pickling bath using the PRO-pHx acid activator of sulfuric acid and hydrochloric acid

| Pickling bath and volume (L.) | Concentration /% | Replacement period /day | Initial acid amount /kg | Amount of added acid everyday/kg | Costing of Using PRO-pHx per month/yuan | Costing of Without PRO-pHx per month/yuan | remark: Part quality(treat with PRO-pHx) |
|-------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|---|---|--|
| 1000 vitriol | 20 | 3 | 200 | 20 | 3420 | 7114. 28 | qualified |
| 2000 vitriol | 20 | 7 | 400 | 30 | 3630 | 14228. 5 | qualified |
| 4500 hydrochloric acid | 50 | 15 | 2250 | 120 | 5520 | 20650. 0 | qualified |
| 1000 vitriol | 20 | 15 | 200 | 20 | 3420 | 1422. 85 | qualified |

表 1 是 4 个不同的酸洗槽使用 PRO-pHx 酸活剂的成本核算结果,需要说明的是由于酸洗零件不同,在不加酸活剂的情况下,2 个 1000 L 的硫酸酸洗槽液分别在 3,15 d 后更换酸液,2000 L 的硫酸槽则于 7 d 后更换酸液,4500 L 的盐酸酸洗槽液 15 d 后更换新液。加入酸活剂后则不需要更换整槽的酸洗液,只是每日补充一定的酸量(分别为 20,20,30,120 L)。酸洗废液必需处理,使用此种酸活剂后废液处理成本也大大降低。

从表 1 可以看出,在酸洗零件质量满足生产要求的前提下,不同的酸洗槽的使用成本是不同的,如果酸洗液的更换周期长,酸浓度又低,同时带出量大的

话,使用酸活剂的成本会略高于不用酸活剂的酸洗液成本;更换周期短的酸洗槽使用酸活剂后在成本上具有明显的优势。另外,使用酸活剂可以降低劳动强度,节能减排,从源头减少了酸及废酸的用量。

表 2 是以 1200 L 的硫酸酸洗槽经过不同使用周期的成本核算表。可以看出,由于硫酸酸洗槽液中添加了酸活剂,在前几个使用周期,酸洗成本会增加;但是到第 9 个周期后,使用酸活剂的酸洗槽液成本与不加酸活剂的酸洗成本基本持平;到第 30 个周期,普通硫酸酸洗的成本需要 21780 元,而加入酸活剂的硫酸酸洗成本只有 14464 元,节约了 33.6%。随着使用时间的进一步延长,酸洗成本会进一步降低。

表 2 1200 L 硫酸酸洗槽中经过不同使用周期的成本核算比较

Tab. 2 Comparison of cost accounting for different using cycles in 1200 L sulfuric acid pickling bath

| Pickling process | Cost of the first cycle /yuan | Cost of the second cycle /yuan | Cost of the third cycle /yuan | Cost of the fourth cycle /yuan | Cost of the fifth cycle /yuan | Cost of the sixth cycle /yuan | Cost of the seventh cycle /yuan | Cost of the eighth Cycle /yuan | Cost of the ninth cycle /yuan | Cost of the tenth cycle /yuan |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Sulfuric acid pickling process | 726 | 1452 | 2178 | 2904 | 3,630 | 4,356 | 5,082 | 5,808 | 6,534 | 21,780 |
| Add PRO-pHx pickling process | 3,328 | 3,712 | 4,096 | 4,480 | 4,864 | 5,248 | 5,632 | 6,016 | 6,400 | 14,464 |

4 使用中需要注意的事项

在初次开缸的酸洗溶液中加入相当于总酸液容量的 1% 的酸活剂,如 1000 L 的酸洗槽需加入 10 升酸活剂用以维持酸的活性。

过滤是使用酸活剂的酸洗溶液要具备的必要条件,一般保持每小时循环 0.5~4 次,如果在过滤中发生经常堵塞的现象,需要使用孔径较大的滤芯(30~70 μm);如果过滤中不容易堵塞,则可以用孔径较小的滤芯(5 μm 或更小)。

在补充酸洗液中的酸时,也要补充添加相当于加入酸量 1% 的酸活剂,可以保持酸洗溶液的的稳定和酸洗零件质量。

注意在每日停工后,用一根塑料管连接空压机,使用压缩空气吹除沉降在酸洗槽底部的氧化皮等杂质,同时开动过滤机及时清理,这样可以减少酸的浪费,保持酸洗槽液的清洁。

5 结论

PRO-pHx 酸活剂加入到盐酸或者硫酸活化酸洗

溶液中,在保证钢铁零件酸洗质量、电镀品质的前提下,既可以明显节约酸资源,降低电镀生产成本,又可以促进表面处理行业的清洁生产。

参考文献

- [1] 王薇,周永璋. 环保型常温快速除氧化皮酸洗配方优选[J]. 材料保护,2005(11):65—66.
WANG Wei, ZHOU Yong-zhang. Environmental Temperature Rapid Oxide Skin Removal Pickling Optimized Formulation[J]. Material Protection, 2005(11):65—66.
- [2] 陈建秋,王铎,汪东. 钢铁氧化层酸洗液配方的研制[J]. 表面技术,2005(2):69—70.
CHEN Jian-qiu, WANG Ze, WANG Dong. The Development of the Iron Oxide Layer Pickling Solution Formula[J]. Surface Technology, 2005(2):69—70.
- [3] 吴双成. 钢铁常温除油除锈液[J]. 表面技术,1997(6):48.
WU Shuang-cheng. Steel Degreasing Cleaning Fluid at

- Room Temperature[J]. Surface Technology, 1997(6):48.
- [4] 王丰万,周永璋. 常温快速除氧化皮酸洗工艺[J]. 材料保护, 2004(4):18—19.
- WANG Feng-wan, ZHOU Yong-zhang. Rapid Oxide Skin Removal Pickling Process at Room Temperature[J]. Material Protection, 2004(4):18—19.
- [5] 李明,李敏伟,马英,等. 电镀 Cd 层在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1):33—37.
- LI Ming, LI Min-wei, MA Ying, et al. Study of Cadmium Electroplated Corrosion Behavior in Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1):33—37.
- [6] 高元成. 酸洗除锈技术[J]. 表面技术, 1990(2):43—46.
- GAO Yuan-cheng. Pickling for Rust Removal Technology[J]. Surface Technology, 1990(2):43—46.
- [7] 王宗雄. 钢铁零件去灰膜酸洗工艺[J]. 表面工程资讯, 2010(3):11.
- WANG Zong-xiong. Steel Parts Removal Grey Film Pickling Process[J]. Surface Engineering Information, 2010(3):11.
- [8] 刘苗. 金属酸洗废液资源化处理技术研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013.
- LIU Miao. Technology Research of Metal Pickling Liquid Waste Resources Treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [9] 隋洁,鲁毅强,石健. 钢铁酸洗废液的资源化处理技术[J]. 工业用水与废水, 2003(34):36—39.
- SUI Jie, LU Yi-qiang, SHI Jian. Steel Pickling Liquid Waste Resource Recovery Treatment Technology[J]. Industrial Water & Wastewater, 2003(34):36—39.
- [10] 石华前. 典型金属酸洗废液资源化及其应用研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2006.
- SHI Hua-qian. Research of Typical Metal Pickling Waste Resource Recovery and Application[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.
- [11] 李福军,于久灏,胡明星,等. 型钢构件表面酸洗试液配方研制[J]. 黑龙江工程学院学报, 2007(1):31—33.
- LI Fu-jun, YU Jiu-hao, HU Ming-xing, et al. The Development of Steel Members Surface Pickling Solution Formula[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Technology, 2007(1):31—33.
- [12] 郑隆鳌,刘文夫. 钢铁酸洗废液的处理技术及其评价[J]. 钢铁研究, 1997(1):58—62.
- ZHENG Long-ao, LIU Wen-fu. Steel Pickling Liquid Waste Treatment Technology Evaluation[J]. Research on Iron and Steel, 1997(1):58—62.
- [13] 刘翠霞,殷军港,邓昌亮,等. 电镀酸洗液(H_2SO_4 酸洗)的闭路循环及综合利用工艺研究[J]. 山东化工, 1995(3):13—18.
- LIU Cui-xia, YIN Jun-gang, DENG Chang-liang, et al. Technology Research about Closed-loop of Plating Pickling Solution (H_2SO_4) and Utilization[J]. Shandong Chemical Industry, 1995(3):13—18.
- [14] 李毅,俞何萍,林海刚. CBF-9105A 型添加剂在带钢酸洗中的应用及研究[C]//2010(贵阳)低碳环保表面工程学术论坛论文集, 2010.
- LI Yi, YU He-ping, LIN Hai-gang. Research and Application of CBF-9105A Additives in the Pickling[C]//2010 (Guiyang) Low Carbon Surface Engineering Academic Forum Proceedings, 2010.
- [15] 胡文进. CBF-9105A 型酸洗添加剂的应用[J]. 涂装与电镀, 2009(3):36—37.
- HU Wen-jin. Application of CBF-9105A Additives[J]. Painting and Electroplating, 2009(3):36—37.
- [16] 朱承驻. 酸雾测定仪在选择酸洗添加剂中的应用[J]. 金属制品, 1996(22):40—41.
- ZHU Cheng-zhu. Application of Mist Oximeter in the Selection Pickling Additive[J]. Metallic Products, 1996(22):40—41.
- [17] 上海瑞勇实业有限公司. 废酸处理及电镀废水回用[C]//北京电镀协会第六届二次会员大会暨 2012 年北京电镀行业年会论文集, 2012.
- Shanghai Ruiyong Industrial Ltd. Waste Acid Treatment and Electroplating Water Reuse[C]//Beijing Electroplating Association Sixth Second Member of Congress and 2012 Beijing Electroplating Industry Symposium, 2012.