

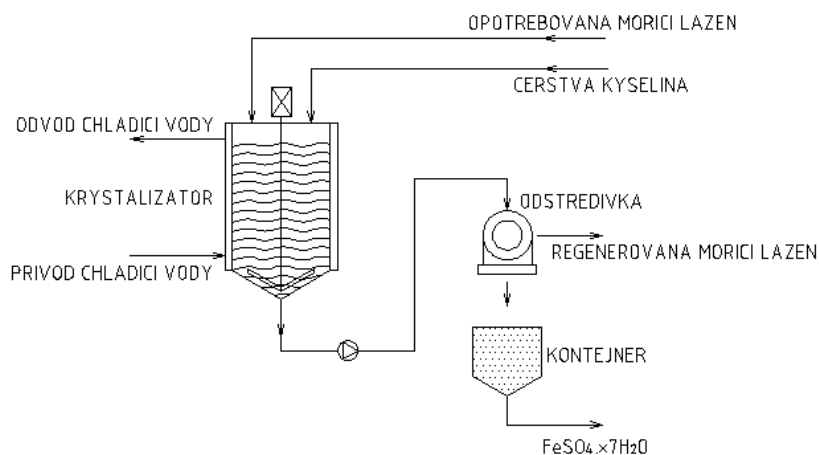
Moření nízkolegovaných ocelí v kyselině sírové – výhody

Ing. Karel Mec a kol., EKOMOR, s.r.o., odd. Technologie povrchových úprav

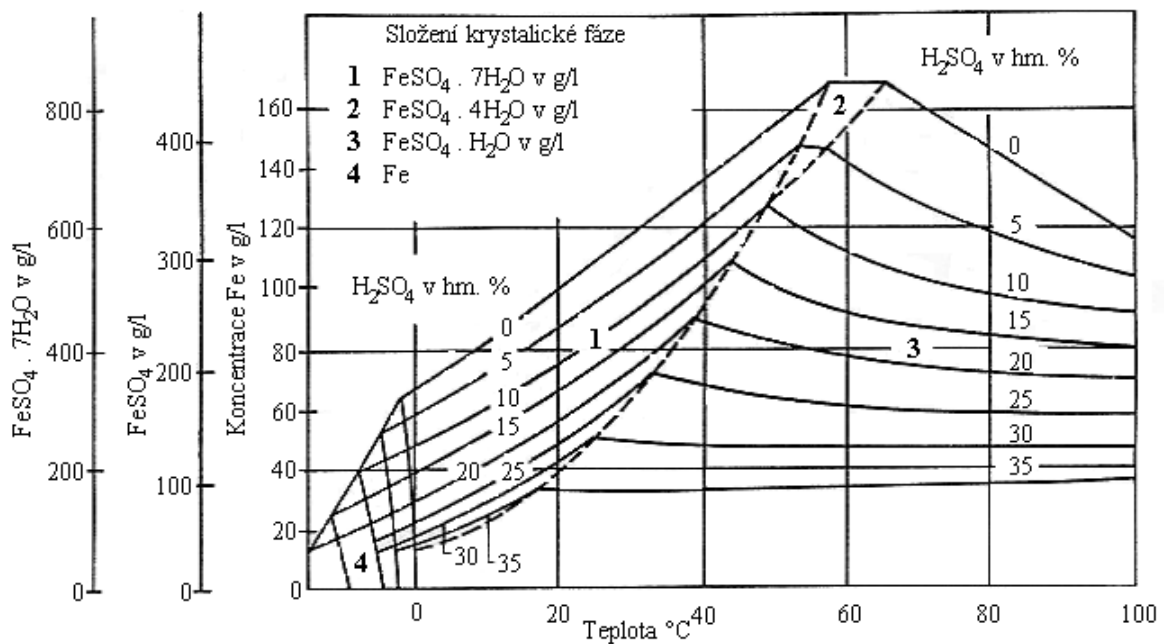
Moření v kyselině sírové (H_2SO_4) se dostalo s rozvojem moření kyselině chlorovodíkové (solné, HCl), a hlavně pak s možností její totální termické regenerace, do pozadí zájmu. Při moření v HCl však v procesech máloobjemových, a tam kde během moření dochází ke kontaminaci mořící lázně určitými nečistotami (SiO_2 těžké kovy Pb , Zn , Ni apod.) a kde není možno tyto lázně regenerovat, je nutno vymořené lázně a oplachové vody likvidovat nejčastěji neutralizací. Výstupem pak jsou značně zasolené odpadní vody (obsahující CaCl_2 , NaCl), i když s limity koncentrací těžkých kovů pod hraniční hodnotou.

Klasický způsob moření v H_2SO_4 sice vyžaduje ohřev lázni, použití inhibitorů, důkladné oplachy, neutralizaci omořené věci, a využití „regeneračního“ postupu pro zpětné využití nespotřebované H_2SO_4 v mořícím procesu. Tak zvaná „regenerace“ v tomto pojetí vlastně představuje pouze odstranění rozpuštěného železa Fe z využití mořící lázně pomocí řízené krystalizace ve formě heptahydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, zelená skalice), jejich odstředění nebo zfiltrování na filtrační nuči, a následnou úpravu koncentrace volné kyseliny a teploty tak, aby bylo možno tuto znovu použít k moření. Zbytkový obsah Fe není na závadu, protože mořící lázně pro správnou funkci určitý obsah rozpuštěného Fe potřebuje. Mořící proces lze ve velké většině případů spolu s regenerací řídit tak, že z procesu vystupuje hlavně zelená skalice a malé množství oplachových vod, které je nutno likvidovat neutralizací. Krystalizací je z tohoto roztoku odstraňováno nejen Fe ve formě síranu. Tento při vhodných parametrech krystalizace vypadává jako heptahydrát a tím odvádí z roztoku i velké množství vody. Maximálního snížení obsahu železa v regenerované mořící lázni je možné dosáhnout doplněním koncentrované H_2SO_4 do vymořené lázně za dodržení teplotních parametrů ještě před vlastní krystalizací $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a následným ochlazením. Roztok po odstranění $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ pak obsahuje velmi malé množství zbytkového Fe a pracovní koncentraci H_2SO_4 je možno většinou upravit jen naředěním tohoto roztoku technologickou vodou. Schematicky je regenerace vymořené H_2SO_4 znázorněna na obr. č. 1.

Obr. c. 1- SCHEMA REGENERACE KYSELINY SIROVE

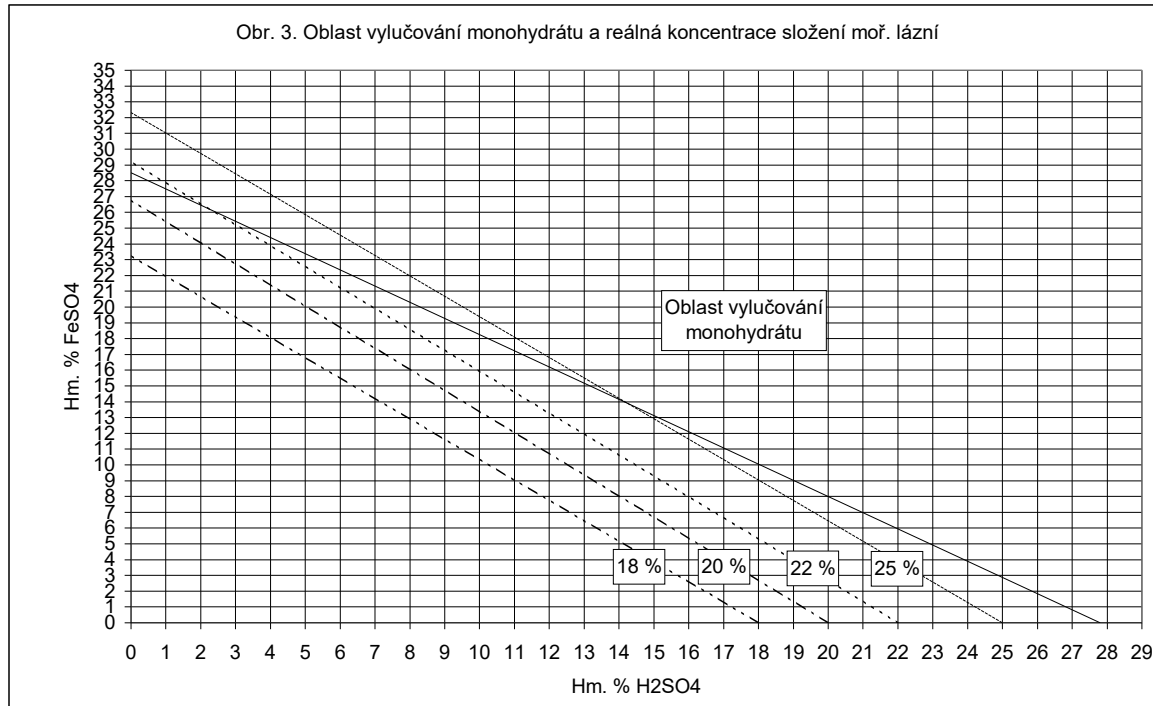


Vlastní mořící proces probíhá většinou s počáteční koncentrací H_2SO_4 18 – 25 %, podle typu mořirny a podle toho, zda je vybavena regenerací či nikoliv. Vysoké koncentrace kyseliny hlavně ve spojení s vysokými mořícími teplotami mohou způsobit přesycení mořící lázně Fe , které pak vypadává z roztoku ve formě monohydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Tento roztok má vysokou hustotu (asi $3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), tvoří těžký bílý velmi jemný kal. Vypadáním monohydrátu z roztoku mořící lázně dochází k posunu mořících parametrů nevhodným směrem, protože není zároveň odstraňováno dostatečné množství vody. Monohydrát síranu železnatého vyloučený na omořeném materiálu pak značně zhoršuje využitelnost oplachových vod. Oblast rozpustnosti síranu železnatého v jeho různých formách, v závislosti na teplotě mořícího roztoku a zároveň koncentraci kyseliny sírové v lázni ukazuje obr. č. 2.



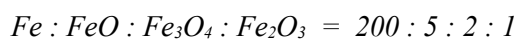
Na obr. č. 3 jsou pak dále znázorněny přímky odpovídající změnám koncentrace volné kyseliny sírové v závislosti na narůstajícím obsahu železa během moření při různých počátečních koncentracích kyseliny sírové v mořící lázni. Prostor nad přímkou s koncovými body 27,80 hm. % H_2SO_4 při 0 hm. % obsahu FeSO_4 a 28,52 hm. % FeSO_4 při 0 hm. % obsahu vymezuje oblast nebezpečí vylučování monohydrátu z roztoku viz lit. [3].

Obr. 3. Oblast vylučování monohydrátu a reálná koncentrace složení moř. lázni



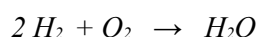
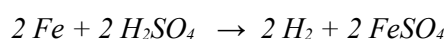
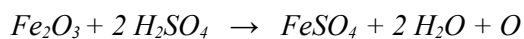
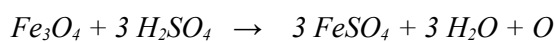
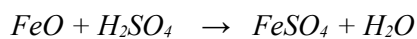
Uvedený problém může mít za následek rovněž nebezpečí zakrystalování výměníků tepla, zanášení potrubních rozvodů apod. Tvorbu monohydrátu může způsobit rovněž nevhodné přístřívání vymořené lázně koncentrovanou kyselinou sírovou, protože při jejím rozpouštění dochází ke značnému uvolnění tepla.

Moření v H₂SO₄ probíhá většinou při teplotách mezi 60 až 70 °C a není prakticky možné bez použití inhibitorů moření protože rozpouštění železa je v kyselině sírové nesrovnatelně rychlejší než rozpouštění okujů viz např. lit. [1] a [2]. V kyselině sírové je bez inhibitoru moření poměr rychlosti rozpouštění jednotlivých složek okujů a čistého železa cca takový:



Je známa velmi široká škála chemických látek, které je možno použít jako inhibitory. Nejznámější byly látky na bázi hydrolyzované želatiny, klihu, kamenouhelné dehty chinolinové báze, dále pak dibenzosulfoxid, thiomocovina, a další. Jsou na ně kladeny vysoké požadavky a nesmí například prodlužovat dobu moření, způsobovat difuzi vodíku do mořeného materiálu (tzv. vodíkovou křehkost), musí být dostatečně stabilní v daném prostředí a pod. Nezanedbatelná je rovněž jejich cena.

Mořící proces je dán řadou chemických reakcí mezi vrstvou oxidů železa, vlastním kovovým materiálem (železem), a kyselinou sírovou obsaženou v mořící lázni (zjednodušeně):



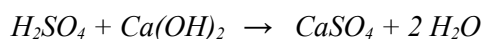
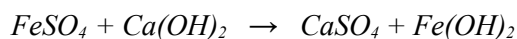
Vlastní moření pak probíhá na rozhraní okuj / kov, kde dochází kromě rozpouštění základního kovu a jednotlivých složek okujů i k tvorbě vodíku, který se podílí na odtrhávání dalších okujů, čímž dochází k obnažování povrchu materiálu. Inhibitor pak zjednodušeně řečeno „chrání“ rozpouštění obnaženého povrchu základního kovu.

Výsledek moření závisí na řadě parametrů jako jsou koncentrace jednotlivých složek lázně, teplota lázně, charakter zaokujení, složení okují (to se může značně lišit vlivem předchozí tepelné úpravy kovového materiálu), prorezavění povrchu, dále pak na době moření, obsahu inhibitoru v lázni a v neposlední řadě rovněž na kvalitě oplachu a neutralizaci omořeného povrchu.

Používaná technologická zařízení moření bývají doplňovány zařízení pro částečnou regeneraci kyseliny sírové. Regenerační proces je po předchozím okyselení vymořené lázně koncentrovanou kyselinou sírovou prostou řízenou krystalizací heptahydrátu síranu železnatého a následným ochlazením vzniklé směsi. Vyloučený síran je pak odstraněn z mořicího roztoku filtrací. Mořicí lázeň takto zbavena železa je po úpravě koncentrace a ohřátí vracena zpět do technologického procesu. U této operace je velmi důležité dodržet parametry regenerace hlavně teploty během procesu, protože při nevhodných koncentračních poměrech kyseliny a rozpuštěného železa může docházet k vylučování monohydrátu síranu železnatého z mořicí lázně, které značně snižuje účinnost regenerace.

Další součástí mořiren bývají neutralizace oplachových vod z mořicího procesu, případně neutralizace i vymořených lázní tam, kde není k dispozici regenerace. Proces neutralizace vychází ze skutečnosti, že jak kyselina sírová tak sírany kovů (zde síran železnatý), reagují se suzpenzí vápenného hydrátu za vzniku málo rozpustného dihydrátu síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sádrovec) a prakticky nerozpustných hydroxidů kovů (v tomto případě hydroxidu železnatého). Směs vzniklá po neutralizaci vápenným hydrátem je následně na kalolisu odvodněna a kal ukládán na skládky. Zbylá kapalná fáze je jen nasyceným roztokem síranu vápenatého s obsahem cca 2,6 g/l.

Neutralizační proces jednotlivých složek v odpadních vodách z mořírny je (zjednodušeně) dán těmito chemickými reakcemi:



Výše uvedené zasolení může být v současné době s ohledem na stále se zpřísnující požadavky na složení odpadních vod příznivé z hlediska dalšího zpracování takových vod pokud to porovnáme se složení odpadních vod z moření používající kyselinu chlorovodíkovou bez totální regenerace, kde zasolení může dosahovat i desítek g/l – což bývá způsobeno vlivem vysoké rozpustnosti chloridu vápenatého a nemožnosti vysrážení chloridového iontu v těchto technologiích.

Bližší informace o moření nejen v kyselině sírové, ale i jiné způsoby moření vč. dalších souvislostí kolem regenerace a neutralizace a i řady provozních zkušeností uvádí literární podklady – viz seznam.

Použitá literatura:

- [1] J. Roneš, M. Jaroš, „Moření oceli a litiny“, SNTL Praha 1955
- [2] J. Šturc a kol., „Moření oceli“, SNTL Praha 1985
- [3] J. Šturc a kol. „Studie posouzení stavu technologie mořírny a regeanerační stanice linky RUTHNER v s.p. VP FM“, DT ČSVTS Ústí nad Labem, 1990
- [4] J. Šturc, „Optimalizace technologie v mořírkách s kyselinou sírovou na základě fázových rovnováh v cyklu moření-regenerace mořirenských louhů“, Hutnické listy, č. 7. 1973