

热镀锌生产过程中锌渣及环境污染控制

Reduce the Formation of Zinc Residues and Environmental Pollution in the Hot-dip Galvanizing Production Process

供稿|何慧琦¹, 王毅², 孙青云³, 袁宇辰¹ / HE Huiqi¹, WANG Yi², SUN Qingyun³, YUAN Yuchen¹

内容导读

锌涂层具有足够高的机械强度, 与其他金属相比, 锌的成本较低, 储量丰富, 而且具有无毒性 and 可回收性等特点, 使锌涂层成为应用最广泛的保护性金属涂层。本文简单介绍热镀锌生产的工艺流程, 分析每个工艺流程该如何操作可以达到减少锌渣产生的目的。浅谈对热镀锌企业的废气、烟尘、废液和废渣的治理, 在不影响热镀锌工艺流程的基础上对产生的废气、烟尘、废液和废渣进行回收利用, 降低企业生产成本、减少生产过程中的锌损耗以及减少热镀锌企业对环境产生的污染。

热镀锌企业是不可或缺的基层实业, 镀锌产品包括但不限于公路上的路灯光杆, 电子不停车收费系统 (ETC) 架子, 铁路上的电线架, 轮船的护栏、水管和油管, 电力方面的基站塔, 新能源方面的太阳能电池板下的支架、风能风车平台、储能箱等。需要镀锌的产品不仅愈来愈多, 且质量要求也愈来愈高, 镀锌企业若想降低成本, 必须减少损耗^[1]。镀锌的损耗大部分是锌损耗, 如何尽可能地减少锌损耗是关键, 锌渣的形成会带走生产中的锌, 因此合理控制锌渣的生成显得尤为重要。在保证热镀锌企业生产过程中利益最大化且合理高效的前提下, 采用合适的工艺流程及设备, 对废气、烟尘、废液和废渣等进行严格的控制和处理, 在降低锌损耗、减少锌渣生成、提高生产效率的同时减少环境

污染。

热镀锌工艺流程

热镀锌企业的工艺流程一般为: 挂件—酸洗—漂洗—助镀—重新吊装 (大型产品需要)—镀锌—冷却—钝化—修整—装车, 具体流程见图 1。

挂件

工件尺寸较小时需要用 1 根铁丝对折后, 将铁丝穿入工件的孔中, 而后交叉拧铁丝 3~4 节后, 再穿其他工件, 重复如上步骤, 直到铁丝只剩下打结长度即可完成挂件, 如图 2 所示。打结过程中需要注意的是: 穿进铁丝的工件需要交错排布, 防止工件产品之间彼此遮挡导致镀锌时出现漏镀等情况。

工件为中等件, 有一定质量且产品不容易挨在

作者单位: 1. 东南大学成贤学院, 江苏 南京 211800; 2. 扬州澳洋顺昌金属材料有限公司, 江苏 扬州 225600; 3. 南京林业大学, 江苏 南京 210037

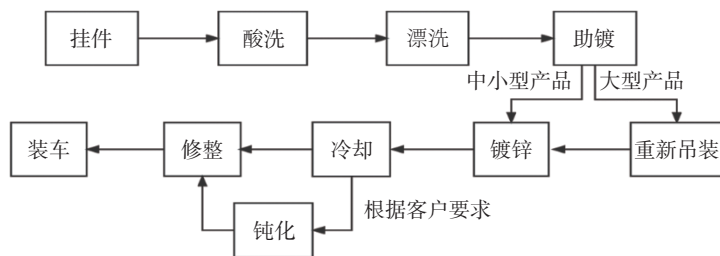


图1 热镀锌生产工艺流程图



图2 穿挂好的小型工件(已镀完锌)

一起的情况下,可将工件直接挂在衡车支架的挂钩上,直接进行酸洗、助镀然后镀锌。

工件为大件如信号光杆、基站塔等,用铁丝和钢带吊挂在衡车上,然后进行酸洗、助镀。助镀完成后,需要放下工件,由操作人员对其进行翻转,排出藏在工件空腔里多余的酸洗液和助镀剂,防止热镀锌时产生严重的爆锌,导致工人烫伤等情况。

酸洗

酸洗的目的是彻底除去预镀件表面的氧化物及锈蚀,露出预镀件的基体金属,以便更好地与锌层接触,提高结合力^[2]。酸洗液的主要成分是盐酸。采用盐酸的质量分数与气压有关,气压高的地区采用盐酸的质量分数相对较高,一般状况下,温度为15℃时盐酸的质量分数控制在15%以下^[3]。图3描述了温度为15℃时酸洗时间和盐酸质量分数的关系,由图可知,当酸洗房温度一定的情况下,盐酸的质量分数越低,酸洗时间就越长,为了保证酸洗速率,

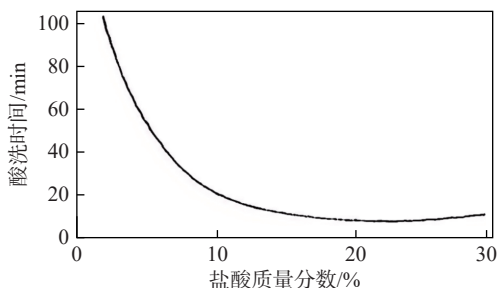


图3 15℃时酸洗时间与盐酸质量分数的关系

同时减少酸雾产生,酸洗液中盐酸的质量分数一般控制为10%~15%。

需要镀锌的产品大小不同、形状各异,其酸洗需要的时间也不相同。因此在批量镀锌时,多个酸洗槽可以方便不同的产品同时酸洗,提高效率,酸洗装置如图4所示。酸洗工艺需要注意:



图4 酸洗房

(1) 控制酸洗液浓度及铁盐浓度,注意及时加水防止酸洗过程中水分逐渐蒸发。

(2) 保持酸洗液清洁,防止带入碱性物质及其它污物影响酸洗效率。

(3) 适当控制温度,温度过低或过高都会造成酸洗速率大大降低,一般控制温度为15~21℃。

(4) 适当搅拌,酸洗过程中使工件上下移动1~2次,变换一下产品和酸液的接触可加快酸洗速度。

(5) 定期清除酸洗槽的污泥,防止沉积的污泥淤塞加热管和其它控制装置。

(6) 适当控制酸洗时间,酸洗时间尽可能短,以减少金属的腐蚀和氢脆倾向。

漂洗

漂洗的目的是去除工件上的酸和其它杂质。产品经过酸洗后,因生产安排、设备故障、人员等问题不能立刻对工件进行助镀,需要将工件存放在漂洗槽中,否则工件上已经酸洗洁净的钢铁基体会与空气中的氧气发生反应,生成氧化铁或氧化亚铁。其中的二价铁离子和三价铁离子进一步和盐酸反应

生成铁盐^[4]。铁盐无法在助镀溶剂里去除,只能再次进行酸洗,增加了生产成本及材料损失。与此同时,因为粘附在工件钢铁基体表面的铁盐含量相对较高,会增加铁盐随工件带入锌液的概率,不仅提高了锌损耗量,而且造成镀锌层的表面质量下降。

助镀

助镀的目的是增加锌铁反应的活性。助镀液是氯化铵+氯化锌的复合盐水溶液,具体为氯化铵 150~180 g/L,氯化锌 100~120 g/L。工艺温度为 60~80 °C,助镀工艺需要注意控制溶液的 pH 值及铁盐含量。助镀液的酸性过强,铁盐处于溶解状态,因此会有更多的 Fe^{2+} 随工件被带入锌池中,导致更多锌渣的产生;助镀液的碱性过强, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在工件表面析出,将阻碍锌液与钢材的接触,阻碍锌铁反应的进行,造成镀层表面质量缺陷,所以助镀液最合适的 pH 值为 3.5~4.5。助镀液中的铁离子含量高会导致锌渣量增高,造成无效锌耗,在理想状况下,助镀液中最好不含铁离子。工件助镀可有效防止工件在浸入锌液之前氧化生锈,能够迅速去除氧化物。助镀液能有效地减少铁盐浸入锌液的概率,进而减少锌灰、锌渣的生成。

镀锌

助镀工艺结束后,小型工件沥干水分后便可以进入锌锅镀锌,大型的工件在进入锌锅之前还需要工人翻转工件排出空腔内多余的液体,防止工件下锌锅时爆锌。工件经入料口到达锌锅上空,入料口门关闭,过滤掉锌液表面的锌灰浮渣之后,关上锌锅两侧的防护门,操作人员观察工件吊挂角度合格后将工件缓慢浸入锌锅,大约 30~60 s 后,打开两侧防护门。在工件起锅之前,需要再次过滤掉表面的浮渣,以免起锅的工件沾上浮渣导致镀锌表面不光滑。起锅的同时需要迅速用工具把工件带出来的多余锌液刮除,如图 5 所示。



图 5 镀锌后刮除多余锌液

冷却

冷却的目的是降低工件的温度。工件镀完锌后经出料口到达冷却槽上方,将工件浸入冷却槽约 1 min 左右即可,如图 6 所示。



图 6 工件下冷却池冷却

钝化

为了防止镀锌层氧化变暗,或出现白锈,不喷漆或者不作后续处理的工件一般都需要进行钝化。工件下钝化池钝化如图 7 所示,钝化是一种可以使金属表面在空气中不易氧化,从而延缓金属表面腐蚀的方法,钝化后镀锌层表面会形成一层铬酸盐溶液转化膜层。若客户不要求钝化,则工件直接送去修整环节进行修整(一般需要喷漆的产品客户都不会要求钝化,钝化后工件表面附着力会下降,影响喷漆效果);若要求钝化,则冷却之后的产品需浸入钝化池 1 min 左右,钝化后再进行修整。



图 7 工件下钝化池钝化

修整

冷却/钝化后的工件,需使用角磨机、锉刀等工具处理毛刺、锌瘤、漏镀等外观质量问题。批量产品修整完后,即可装车交付给客户。

装车

要求整车装回,大件在下,小件/薄件在上,防止工件变形,保证装车质量,严禁中途掉落。

生产过程中的锌损耗

热镀锌生产过程中的材料损失与锌液的流动

性、工件产品起吊和下锅角度、锌液的加热温度、排气孔的打孔位置、助镀液的配比等因素有关。减少热镀锌生产过程中材料损失（主要是锌损耗）的措施有：

增大锌液的流动性。锌液采用适当的温度（440~450℃），锌液的流动性越好，镀锌层表面越光滑，厚度也越薄。企业一般会向锌液中加入铝以增加锌液的流动性。流动性好的锌液在镀锌时可以减少锌渣、锌灰等的生成。

控制锌锭的消耗。据统计，热镀锌企业中锌消耗的成本超过整个热镀锌工艺流程成本的70%，因此加大节约力度可以降低锌耗，从而减少锌在生产过程中的损失。锌消耗的去向主要有2个，被钢带走形成热镀锌层和形成锌渣。

控制镀锌层厚度。锌层的厚度一般由提供产品的客户指定，根据热镀锌企业现有标准，厚度只可能大于或等于客户所指定的厚度，客户对锌层厚度没有特殊要求时，镀锌层的厚度一般按照国家标准或企业标准执行。所以操作产品下锌锅时一定要掌握好下锅的角度、浸锌的时间、起吊的角度，防止角度不合适或浸锌时间过长导致镀锌层过厚而增大锌耗量。

锌渣生成量的控制

锌渣的生成

热镀锌时，锌锅内容易产生锌渣，其化学成分主要是锌、铝与铁反应生成的氧化物和金属化合物，锌渣中锌的质量分数高达80%~90%。因此，控制热镀锌过程中锌渣的生成是减少热镀锌工艺中锌损耗的方法之一^[5]。锌液与工件、锌锅反应，钢铁工件中的铁含量，锌液的回流速度，工件产品起吊和下锅角度，锌液的加热温度，锌锅内壁的温度，排气孔的打孔位置，助镀液的配比，工件及锌锅的材质，工件在锌液中硅碳含量，工件钢铁基体表面粗糙度等都会影响到锌渣的生成。锌锅从熔锌开始到停火的过程中，一直都会有锌渣生成。由于锌液特定的流动特性，最终将会生成不同厚度的锌渣沉积层。

从工件特性方面控制

➤ 工件的材质

给热镀锌企业提供产品的厂家，在制造工件时，需尽可能选用碳含量和硅含量较低的材料，且选用的材料尽可能地减少旧钢材的使用，否则容易造成工件产品表面氧化严重，钢材表面不够光滑。这种钢铁表面经过酸洗工序后，会变得粗糙不平，在镀锌过程中加速锌渣的形成。

➤ 工件钢铁基体表面缺陷

钢材常见的缺陷有3种：表面质量缺陷、内部缺陷和外形尺寸缺陷，对镀锌工艺影响最大的是钢铁基体表面质量缺陷。钢材的表面缺陷越多，工件越粗糙。在热镀锌时，粗糙度大的工件会因钢材表面存在裂纹、划伤或凸起的微粒导致镀锌层厚度不均匀。工件镀锌后起锅时，表面粗糙的部位容易形成黑色的锌渣，同时也会造成锌液中锌的浪费。

➤ 工件镀锌前的工序处理

现如今工业上大部分批量热镀锌产品是空心产品，在进入镀锌的生产工序前，必须先进行开孔，否则无法得到成品。开孔即开排气孔，热镀锌生产工序作业前开孔的目的：一方面为工件在镀前工序中，方便将酸洗溶液、清洗水、助镀溶剂等排放干净，减少其随工件带入锌液的量，防止爆锌，减少锌灰、锌渣的形成；也能够保证工件腔内的锌液在热镀锌后能顺利地流出，避免堆积在工件内部导致操作后续流程的工人烫伤。另一方面，可有效地保证工件在浸锌作业时，迅速排出内部结构中因高温急速膨胀的空气，平衡工件下锅后内部压强，大大降低“溅锌”“爆锌”等概率，这样不仅降低锌耗，还提高了生产的安全性。

工件的吊装角度需有利于下锅镀锌以及酸洗液和助镀溶剂的排出。镀锌后，工件的起吊速度一定要慢于锌液自然回流的速度，避免工件表面出现更多的锌刺、锌流挂和流痕。

在热镀锌工艺生产中，要想做到绝对的没有铁盐和残渣的粘附是不可能的，因此必须严格控制铁盐及残渣的粘附并对清理工作加以重视，否则无法做到减少热镀锌生产过程的成本和材料损耗并保证

产品的质量。

助镀工序中，助镀溶剂中铁质量浓度应小于 10 g/L，当铁质量浓度超过 10 g/L 时，应用过滤泵把溶液抽到另一槽中用氨水和过氧化氢将其沉淀、澄清后再用过滤泵抽回原槽。因此，操作人员要严格控制助镀液各组分的量，助镀液的配比也是影响锌渣生成量多少的因素。

➤ 工件的铁含量

铁是一种对镀锌作业非常有害的元素，纯铁的熔点为 1535℃，沸点为 3000℃，锌液中铁的含量对热镀锌效果的影响非常大。镀锌过程中，工件的钢铁基体、钢质锌锅以及设备、挂具、工具和辅具等所含的铁，都会不断地溶解到锌液里面。铁在锌液内开始溶解的起始温度是 415.1℃，此温度下锌还没有熔化，与锌锅内壁接触位置呈软化状态的锌中就有了来自锌锅内壁钢铁基体因溶解而产生的铁。

在温度为 450℃、有效的铝（对镀锌有促进作用的铝元素）质量分数约为 10.14% 的锌液中，铁的溶解度极限值约为 0.03%，超过这个数值，铁与锌反应生成金属间化合物^[6]。

目前热镀锌企业生产中锌锅锌液的铁含量（质量分数）一般要求小于 0.03%^[7]。铁的含量越高，浮渣就会越多，浮渣增多不仅增大了锌的损耗，且锌液中所产生的锌渣、浮渣会直接粘附在镀锌工件的表面上，进而影响镀锌层的表面质量。锌液中随着铁含量的增加，锌液的表面张力，黏稠度增加，锌液的流动性变差，使得镀锌层变厚，延展性变差，表面质量变差，颜色不够明亮有光泽。因此，铁的含量也要严格控制，从而减少锌耗量和锌渣的形成。

从热镀锌锅内锌液方面控制

➤ 锌液的加热温度

锌液的加热温度一定要避免在锌锅线性腐蚀区 480℃ 和高温抛物线区 500~530℃，热镀锌工序必须严格控制锌液温度，在保证镀件质量稳定的前提下降低锌耗，一般镀锌温度控制在 440~465℃^[8]。锌液的温度是影响镀锌层好坏和锌渣生成量的主要因素之一，热镀锌工艺中正确地控制锌液温度、

保持温度稳定是非常有必要的。

➤ 锌液中的铝

锌渣的主要成分是 FeZn₇，由于铝比锌具有更强的化学活性，铝与游离于锌液中的 FeZn₇ 发生如式 (1) 所示反应。由于铁铝合金的密度远小于锌液，浮于锌液表面容易打捞^[9]。根据各镀锌工件的结构特性不同，在允许的情况下，镀锌过程要尽量减少工件在含铝锌液中浸泡的时间，一般浸锌时间为 30~60 s，时间不宜过长^[6]，在判断铁锌合金层达到相关标准后即可将工件引出。



从其他方面控制

➤ 锌渣及时打捞

热镀锌企业的锌锅一般是连续运行的，在经过一定时间的生产运行后，要安排工作人员及时捞出在锌锅底部沉积的锌渣。详细的打捞周期，要根据企业生产现场的具体情况来定，规定两周一次，或一月一次。总的来说，确定打捞周期的目的是避免锌锅底部锌渣过多，导致锌液流动性下降、传热情况不好、锌渣板结、锅壁过热等情况^[10]。

➤ 操作平稳规范

在镀锌作业中操作工件要尽可能平稳且缓慢，有角度地浸入锌锅，平稳操作可以减少锌液不必要的晃动和振荡，降低锌液的冲刷动能。镀锌后起锅时，工件也需要缓慢地从锌锅捞起，一般衡车吊挂较高侧先起，有助于内腔锌液回流到锌锅中。平稳规范的操作可以防止或者减少铁锌合金层的脱落，从而减少锌渣的产生。

➤ 锌锅的选择

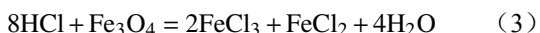
在热镀锌工艺条件允许的情况下，尽可能不选用钢质的锌锅，改用陶瓷锌锅，陶瓷锌锅是由耐火材料制作，能耐高温且不会与其它金属反应生成金属化合物，也不会形成锌渣。

镀锌企业的废料及污染治理

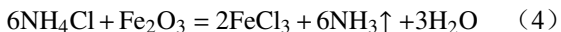
助镀液的治理

助镀液的治理主要是去除助镀溶剂中的三价铁离子和二价铁离子。铁离子的来源主要有：

(1) 助镀前的工序酸洗废水。酸洗步骤中的盐酸会和钢铁基体表面的氧化铁以及氧化亚铁反应,生成不同价的铁离子,反应方程式如式(2)~(3)所示:



(2) 钢铁工件表面的氧化物。氧化物与助镀液中的 NH_4Cl 反应,反应式如下:



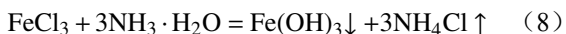
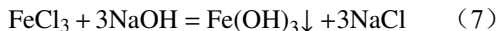
通过适当在水洗槽加入强碱性或者弱碱性的化学物质生成氢氧化铁沉淀,从而可以去除铁离子。对于溶液中的二价铁离子,需先加入过氧化氢,使其置换出三价铁离子,反应方程式如式(5)~(7)所示:



三价铁离子与强碱如氢氧化钾的反应方程式:



与弱碱如氢氧化钠、氨水的反应方程式:



上述反应式生成的氢氧化铁沉淀均可通过过滤除去,剩余的滤液亦可在工艺流程中重复使用。

废气和烟尘的治理

热镀锌企业产生的废气污染物主要有:酸洗槽的盐酸雾、助镀池产生的氯化铵和氨气,烟尘主要为预镀件下锅后产生的氧化锌、氯化锌,以上物质对人体黏膜有比较强的刺激作用,对环境污染的程度更是不容小觑。因此,现如今热镀锌企业的酸洗槽、漂洗槽和助镀槽都被要求安置在密闭的空间内,密闭空间内的废气和烟尘经过排气罩收集之后统一进行处理。

镀锌产品浸入锌锅后,会产生大量的氯化铵和氧化锌。镀锌过程中除了锌层厚度有严格的标准外,废气和烟尘的排放是没有国家标准的,锌锅排放的废气和烟尘会对环境有一定的污染,镀锌企业通常会在锌锅上方安装通风以及排烟系统,镀锌工艺产生的废气烟尘通过锌锅池上方的排风装置进入

除尘设备进行烟气除尘,此步骤可以使烟气和粉尘分离并回收利用。以上处理方式均不会影响到热镀锌的操作流程。

废水的治理

热镀锌企业中,产生的废水主要来自酸洗工序。酸洗过的漂洗水,通过企业的水处理设施进行处理,因为漂洗水为酸性,所以水处理步骤比较简单,如碱中和后混凝沉淀。

助镀和钝化工艺都不产生废水,助镀液可以循环使用,钝化液在消耗完之后,直接往钝化池中补充添加钝化液即可。

锌灰和锌渣的治理

随着热镀锌企业生产规模越来越大,环保问题也越来越得到重视,镀锌后产生的锌灰和锌渣应得到及时的处理。锌液长时间在锌锅里会产生锌灰,产品镀锌时钢件基体表面残余的酸洗液或者助镀液与锌液反应也会产生锌灰和锌渣。锌灰和锌渣要用辅具及时打捞起来并分类存放。镀锌后捞起的锌渣和锌灰大多是由专门的厂家回收进行集中处理,而后再重新提炼出纯锌或者锌合金。锌渣中 80%~90% 是纯锌,因此回收的价格也较高。

结束语

热镀锌工艺是一种重要的金属防腐技术,该工艺主要包括镀前处理、热浸镀锌以及镀后处理 3 个阶段。工艺过程中待镀锌工件特性、锌液的温度和铝含量、操作规范程度等均为控制锌渣生成的关键因素。在提高镀锌效率的同时,还需要注意废气、烟尘、废液和废渣对环境的影响,现如今大多数热镀锌企业生产线针对污染物采取了以下专门处理的措施:(1) 工件镀前产生废气、烟尘工序使用的装置,比如酸洗槽,漂洗槽和助镀槽,均需按规定安置在密闭的空间内。(2) 镀锌后捞起的锌渣锌灰集中处理。(3) 废水采用专门的水处理装置。通过采取以上措施,不仅能够降低锌耗、减少锌渣生成,提高企业生产效率,还能改善环境污染。

参考文献

- [1] 康华伟,尹翠兰,高兴昌.热镀锌汽车钢“一贯制”生产工艺流

- 程与技术特点. 金属世界, 2024(6): 36
- [2] 宋青松, 马孟宁, 马幸江, 等. 热镀锌带钢锌渣缺陷产生机理及控制措施. 金属世界, 2023(5): 53
- [3] 聂玉华, 王文英. 热镀锌工艺及其污染控制. 电镀与涂饰, 2008(2): 24
- [4] 王成虎. 微量元素对热浸镀锌波形梁钢护栏防腐层质量的影响. 表面技术, 2007(4): 91
- [5] 孙胜, 柏永清, 孙冰心, 等. 降低热镀锌耗锌量的措施. 金属制品, 2006(5): 25
- [6] 马树森, 徐言东, 袁华朋, 等. 钢材热镀锌工艺生产技术实践应用技术问答 1000 例. 成都: 西南交通大学出版社, 2016
- [7] 张霞, 卢秉仲, 张冰, 等. 连续热镀锌汽车面板锌渣缺陷产生

原因及改善. 金属世界, 2017(6): 40

- [8] 王琰姣. 改进热镀锌工艺降低镀锌锌耗. 红水河, 2007(4): 76
- [9] 史小伟, 陈绍龙, 赵志同, 等. 热镀锌生产线锌渣产生原因及控制措施//2012 年河北省轧钢技术暨学术年会. 张家口, 2012
- [10] 孟兵, 李莹莹. 镀锌汽车板表面缺陷的分析. 金属世界, 2020(6): 41

作者简介: 何慧琦 (2000—), 女, 广东省茂名市人, 东南大学成贤学院, 主要研究方向: 机电一体化。通信地址: 江苏省南京市浦口区东大路 6 号东南大学成贤学院; E-mail: 1097913579@qq.com。