

· 述 评 ·

# 带钢热镀锌及其气体保护系统

陈志远, 张文波, 尹泉升

(创新集团苏州市创新净化有限公司, 江苏 苏州 215008)

**摘 要:**介绍了带钢热镀锌技术的发展, 同时对其保护气体的技术作了重点的阐述。

**关键词:**带钢热镀锌; 保护气体

中图分类号: TG174.443

文献标识码: A

文章编号: 1673-4971(2006)03-0018-05

## Technology Development of Ribbon Steels Hot Galvanizing & its Protective Gas

CHEN Zhi-yuan, ZHANG Wen-bo, YIN Quan-sheng

(Chuangxin Group Suzhou Chuangxin Purification Co., Ltd., Suzhou Jiangsu 215008, China)

**Abstract:** Technology development of ribbon steels hot galvanizing were introduced, and then stress on its protective gas were reviewed and discussed.

**Key words:** ribbon steels hot galvanizing; protective gas

### 1 热镀锌技术的发展

众所周知, 带钢之所以进行热镀锌, 是由于锌在腐蚀的环境( $H_2O$ 、 $O_2$  及  $CO_2$  等腐蚀介质)中能在金属表面形成耐腐蚀的薄膜, 从而延长材料的使用寿命, 镀锌已成为钢铁材料防腐的一种有效方法。当然, 镀层和钢基体要有良好的结合力, 以满足加工成形的需要。热镀锌带钢外观美观, 有光泽, 因而倍受青睐, 应用越来越广泛。

热镀锌钢带(板)主要用于汽车、家电、轻工及建筑、装潢等行业。以往建筑业是第一用户, 随着人们对汽车质量的要求越来越高, 热镀锌板材开始大量用于汽车面板、内板、底盖等, 使用比例也越来越大。目前, 发达国家用于汽车行业的热镀锌带钢(板)约占其总产量的 40%~45%。

160 多年来, 热镀锌技术取得了长足的进步。在热镀锌漫长的发展过程中, 早期的生产效率很低, 单张钢板镀占据了主要地位, 直到 1931 年波兰人森吉米尔把退火工序和热镀锌工序连成一体, 发明了举世闻名的森吉米尔法, 才真正开辟了带钢连续热

镀锌生产的新纪元。

近十年来, 热镀锌在工艺技术和装备上都取得了较大发展的。尤其是汽车热镀锌板和更好的耐腐蚀性镀层的配方有了新的突破。由于成本和质量上的优越性, 据悉, 日本汽车行业决定今后汽车用板材全部用合金化热镀锌板取代现有的电镀锌合金板。为此, 许多厂家相继建立了现代化大型带钢连续热镀锌生产线, 并对早期建设的生产线进行技术改造。例如, 美国和日本新建的 protec 生产线可以生产宽度为 1 900 mm, 厚度为 0.4~2.3 mm 的镀锌板, 机组速度可达 185 m/min, 合金化速度可达 136 m/min, 年主、产能力达 60 万吨以上。

带钢的热镀锌是从窄带钢起步, 逐步走向宽带钢的。其真正发展是近 30 年来伴随着热轧、冷轧宽带钢的飞速发展而进入大规模发展的。然而, 我国上世纪末宽带钢的生产能力为 146 万吨, 仅占我国粗钢产量的 1.4%, 而发达国家为 15% 左右。

热镀锌带钢在我国市场上十分畅销。1995 年以来, 每年都要从国外进口大约 100 万吨热镀锌带钢

(板)。近20年来,我国相继建成了一批年产10万吨以上的热镀锌带钢生产线,部分产品开始出口,但热镀锌带钢的品种、数量和质量等还不能满足我国经济发展的需求。为此,一方面要对原有的热镀锌生产线进行技术改造;另一方面需建设新的连续式热镀锌生产线。

带钢连续热镀锌技术的进步,主要表现在采用美钢联法取代原有的森吉米尔法,使机组产量和热镀锌带钢的产品质量得以改善和提高。

## 2 热镀锌保护气体的技术发展

### 2.1 热镀锌的保护气体

通常,在高纯氮中输入少量氢会改善气体的保护效果。当炉子的漏气率不太大时,渗入炉内的氧即与氢反应;适当的氢水比可防止出现氧化反应。

在热处理过程中,氢与氧可在任何温度下反应而生成水。在此条件下,由于氧已耗尽,炉内又不存在碳氢化合物,因此,只有水是唯一的氧化剂。从图1可以看出,氢水比是确定炉内气体氧化势或还原势的最重要因素。在900℃时,抑制铁氧化的最小氢水比为1.6;当温度下降时,此比值迅速上升,700℃时为2.3;300℃时为20。因此,在退火炉的加热区,加入少量氢容易保持炉气氛的还原性,而在降温区就比较困难。

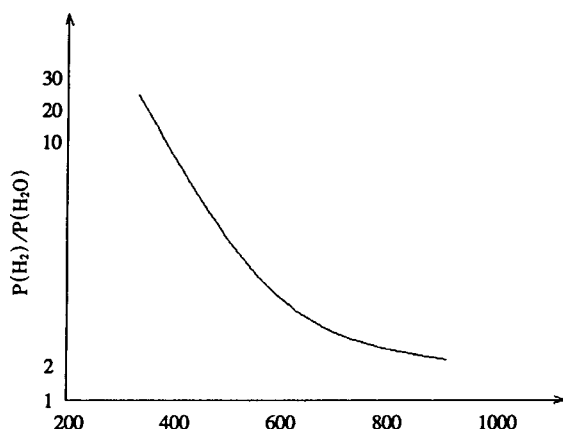
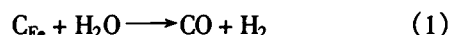


图1 铁的氧化区域

当退火炉的保护气体为 $N_2$ 和 $H_2$ ,含水量小于2%(露点18℃)时,可实现钢的光亮退火;在降温区,为防止氧化,含水量应减少至0.03%(露点-32℃)以下。对于要求严格的工艺,当不能控制氧的渗入量时,为保证产品的质量,应增加降温区的氢含量。

由于氮-氢混合气中不含碳化合物,自然会脱碳。脱碳势取决于炉气氛的氢水比(分压比):



$$C_P = K_P \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO} / P_{H_2O} \quad (2)$$

式中: $P_{H_2}$ 、 $P_{CO}$ 、 $P_{H_2O}$ 为分别为炉气氛中 $H_2$ 、 $CO$ 、 $H_2O$ 分压(Pa); $C_P$ 为碳势(%); $K_P$ 为平衡常数。

若氢水比高,加氢量少,则反应甚弱。实际的碳烧损取决于以下参数:气体流量、工件表面积、热处理的温度和时间。对于露点为-42℃的氢氮保护气氛炉,处理(含碳量为0.8%) $\phi 2$  mm的钢丝,炉子生产率为500 kg/h,即使炉气氛中所有水分都参与反应,在气体流量为100 m<sup>3</sup>/h时,工件每小时的总脱碳层仅0.082  $\mu$ m。

所谓保护气体,主要是指在退火炉内保护带钢不被氧化的还原性气体或中性气体。带钢热镀锌生产过程中,在带钢进入锌锅之前,必须通过保护气氛退火炉,保护气体是由氢气和氮气按一定比例混合而成的氢氮混合气。

在带钢连续热镀锌生产过程中,保护气体有着举足轻重的作用。 $H_2$ 可把带钢表面的氧化膜还原成具有活性的海绵铁,从而增强带钢与镀层的结合力; $N_2$ 为中性气体,可保护钢带在退火炉内不被氧化。氮气还具有保护退火炉的安全作用。保护气体系统是热镀锌生产线中的重要环节,其投资费用通常要占整个生产线设备总投资的10%左右。保护气系统的可靠性关系到热镀锌生产线的正常运行,保护气体的质量又直接影响到热镀锌带钢的品质。

### 2.2 热镀锌保护气系统

保护气系统主要由氨分解装置、变压吸附制氮装置和配气系统所组成。十多年来,我们批量生产了数十套带钢连续热镀锌生产线的保护气系统,图2为该系统的原理图。采用该系统可大大减少设备投资和生产成本,不同供气方式的氢气和氮气成本见表1和表2。

表1 不同来源的氢气成本

氢气来源	钢瓶氢气		现场制氢			
	普氢	高纯氢	氨分解+PSA制氢		水电解制氢	
			普氢	高纯氢	普氢	高纯氢
氢气费用 元/m <sup>3</sup>	4.8	12	1	1.2	3	4
备注	氢气纯度:普氢为99.5%,纯氢为99.99%,高纯氢为99.999%					

表 2 不同来源的氮气成本

氮气来源	钢瓶氮气			液氮	变压吸附现场制氮			
	普氮	纯氮	高纯氮		自购设备		租赁设备	
氮气费用元/m <sup>3</sup>	2~3	5	10	1.8~2.5	普氮 0.5	高纯氮 0.7	普氮 1.5	高纯氮 2.5
备注	普氮纯度 99%, 纯氮 99.9%, 高纯氮 99.999%							

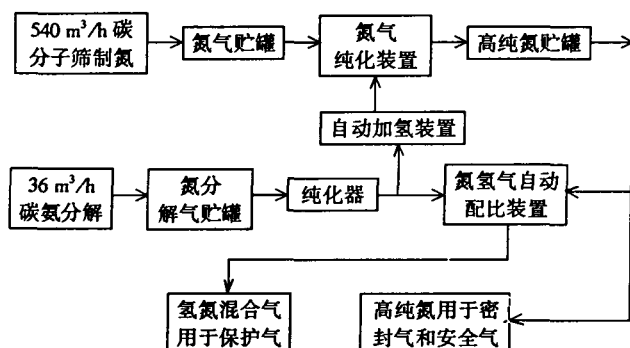


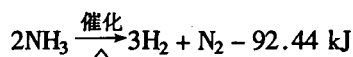
图 2 热镀锌生产线的保护气系统原理图

表 3 液氮的主要技术指标

纯度/%	水份/%	油份/%	压力/MPa
> 99.0	< 0.1	< 0.1	2.5

## 2.3 氮分解气氛

氮分解气氛是以液氮(技术指标见表 3)为原料,于氮分解炉内在催化剂作用下加热分解而获得的气氛。



氮分解生成 75% H<sub>2</sub> 和 25% N<sub>2</sub> 所组成的氢氮混合气体,经纯化后其杂质 O<sub>2</sub> < 1 × 10<sup>-6</sup>,残氮 < 1 × 10<sup>-6</sup>,露点 < -60 ℃。它与纯氢相似,是一种强还原性气氛,也是常用的一种保护气体,其主要用途见表 4。

在 20 ℃ 和 10 325 Pa 条件下,1 kg 液态氮可以气化为 1.39 m<sup>3</sup> 的气态氮,分解后理论上可得到 2.78 m<sup>3</sup> 的 H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 混合气体。

氮分解气氛尚不能防止炉气中存在的水蒸汽的脱碳作用,所以必须经过充分干燥。一般要求其露点在 -40 ℃ 以下。

氮分解不可能十分完全,在气氛中往往含有少量的残氮(0.01% ~ 0.1%),通入工作炉后又会发生热解而产生微量的原子氮,使金属发生轻微的渗氮。这对钢件是不利的,尤其是不锈钢钢带和线材,会因之而发脆,变成废品。所以,应当尽量提高氮的分解率,并在氮分解后采取净化措施。

表 4 氮分解保护气氛的主要用途

用途	对象	表面状况		温度范围/℃
		光亮	清洁	
热镀锌	带钢(板)	✓		480 ~ 900
	低碳钢	✓		650 ~ 730
退火	中碳钢或高碳钢	✓	✓	650 ~ 800
	中碳或高碳合金钢	✓	✓	710 ~ 870
	不锈钢	✓		1000 ~ 1150
	硅钢		✓	800 ~ 1193
	硅钢		✓	1000 ~ 1149
正火	低碳钢	✓	✓	870 ~ 1010
	高碳钢、高铬钢	✓		1120
	低碳钢	✓		1120
	不锈钢	✓		1120
	铸铁		✓	710 ~ 871
粉末冶金	铁和有色金属	✓	✓	710 ~ 871
	低碳铁金属	✓	✓	1000 ~ 1149
	有色金属	✓	✓	710 ~ 1070
	钨	✓	✓	1177 ~ 1371
烧结	不锈钢	✓	✓	1093 ~ 1204
	轴承钢、高速钢加热	✓		—

氮分解气氛的优点是制备过程简单,易于获得纯而稳定的气氛。

我们采用含镍 14% 以上的镍基催化剂,抗压强度 > 300 N/粒,空速 > 1000 h<sup>-1</sup>,工作温度 800 ~ 850 ℃ 时,残氮 < 100 × 10<sup>-6</sup>。如果分解温度过低,超负荷生产,将导致催化剂的活性衰退或失效。

镍基催化剂用于氮分解时的空速试验表明,改变空速对分解效果影响不大。在 850 ℃ 温度下,空速 1000 h<sup>-1</sup> 的分解率已达 99.979%,由 1000 h<sup>-1</sup> 升至 5000 h<sup>-1</sup> 左右,分解率始终保持在 99.98% 左右,当空速逐渐升高到 15000 h<sup>-1</sup>,分解率为 99.9%,继续加大到 60000 h<sup>-1</sup> 时,分解率才有明显的下降,此时可以嗅到较重的氨味。

反应管是氮分解炉的核心,反应管的总容积可由下式决定:

$$V = Q/v$$

式中:V 为反应罐的总容积(m<sup>3</sup>);Q 为分解炉的产气量(m<sup>3</sup>/h);v 为空速(h<sup>-1</sup>)。

通常,产气量小于 10 m<sup>3</sup>/h 时,可采用单管式;产气量大于 30 m<sup>3</sup>/h 时,可采用多管式。我们采用带有

上下封头的梅花形列管式结构,大大提高了氨分解率,延长了反应管的使用寿命。

纯化器采用高纯氮气吹扫再生,提高了净化效果。设置的两组纯化器,一组工作,同时另一组再生。交替轮换工作和再生,用 PLC 可编程控制器进行自动操作。

用液氨贮罐提供原料,以 75m<sup>3</sup>/h 氨分解装置为例,每天需耗液氨 720 kg,选用 10 m<sup>3</sup> 液氨贮罐,可盛液氨 5 000 kg,可连续工作一周,即每周充罐一次液

氨,比较省事。

## 2.4 变压吸附制氮

变压吸附气体分离技术是非低温气体分离技术的重要分支。

变压吸附(PSA)制氮是以空气为原料,用碳分子筛为吸附剂,运用变压吸附原理,利用碳分子筛对 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的选择性吸附,实现氧氮分离,从而获得氮气。PSA 制氮工艺流程见图 3。

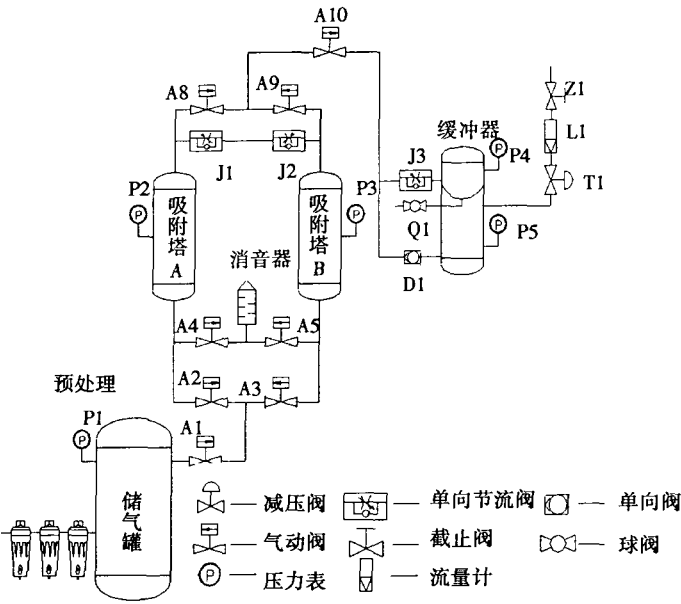


图3 碳分子筛制氮机工艺流程图

变压吸附法制氮较之于深冷法制氮,具有显著的特点:吸附在常温下进行,不涉及绝热问题,工艺流程简单,装置紧凑,操作维护简单,启动迅速,产气快(15~30 min),产品氮气纯度可按工艺要求作任意调节,对于要求连续供应保护气体的热镀锌而言,具有明显优势。

为了适应热镀锌生产要求,我们采用了下列优化措施。

1)以压缩空气作为制氮原料气。由于活塞式空压机的噪声大,又须经经常维修,故宜选用螺杆式空压机。因无油螺杆式空压机价格太高,故多数选择少油螺杆式空压机。新空压机的压缩空气中含油量可达  $3 \times 10^{-6}$  以下,但随使用时间延长,含油量会明显增加。虽然我们在空压机后面配置了冷凝干燥器和 3 至 4 级的过滤器,仍然难免碳分子筛受污染。因此,必须定期检查和更换螺杆式空压机内和净化系统中的各级过滤器的滤芯。

2)碳分子筛是制氮机的关键,要求碳分子筛强度高,产氮量和氮气纯度高。如今,不论是进口的还是国产的碳分子筛,质量都在不断提高(见表 5)。

表5 国内外碳分子筛的性能

生产厂家	主要材料	产氮量 l/kg·h	氮气纯度 %	回收率%
北京隆德森新型材料 科技有限公司	合成树脂	≥200	99.5	≥40
德国 Carbotech 公司	天然煤质	>185	99.5	>35.2
日本武田株式会社	天然椰壳	>190	99.5	>38.3
日本钟纺株式会社	合成树脂	>185	99.5	>32
浙江强马分子筛有限公司	合成树脂	190~200	99.5	>36.0
浙江中泰分子筛有限公司	合成树脂	180~200	99.5	>36.0
浙江科博分子筛有限公司	合成树脂	180~200	99.5	>36.0

\* 以上数据由生产厂家提供,由于测试设备和条件不同,不作比较,仅供参考。

3)阀门也是制氮机的关键,要求阀门的切换速度快,气密性好,寿命长等。一般要求阀门开关寿命在百万次以上。实际上,我们的阀门都可以用好几

年,非常可靠。通径 100 mm 以下采用气动薄膜阀或柱塞阀;100 mm 以上采用自动蝶阀。目前所有气动阀门包括配套的电磁阀,全部采用原装进口的阀门。为了保证阀门的气密性,密封面的加工都很精细。过去由于我们在容器管道焊接后,未能彻底吹扫清除焊渣,往往金属和焊渣屑会损坏阀门的密封面。现对此已给予重视,制氮机开车前,管道都经过反复冲洗。因此,镀锌线的制氮机开机都是一次成功的。

4) 吸附塔的结构,包括径高比,气流分布和碳分子筛的装填压紧方式等,对制氮机的性能也有很大影响。碳分子筛的压紧很重要,否则吸附塔内频繁的压力变化会使碳分子筛产生相对运动,很快磨损,产生粉末。在压紧方法上,我们采用过气缸活塞压紧、弹簧机械压紧、和多孔弹性材料垫的人工压紧等,现在终于得到了满意的解决。

5) 阀门的切换由 PLC 可编程控制器进行自动控制,工作周期为 120 s,其中吸附 58 s,解吸 58 s,均压 2 s。也可根据碳分子筛性能和工艺要求进行调整。

我们选用进口传感器的氧分析仪,连续分析检测氮气的纯度,准确、灵敏而可靠。

6) 为了保证镀锌线长期连续生产,制氮机的配置都采用二用一备或一用一备的方案。

## 2.5 氮气纯化装置

热镀锌用保护气体要求纯度高,用变压吸附制氮机配套氮气纯化装置,采用加氢催化除氧和吸附干燥的方法,设备简单可靠,纯化效果好,很容易使氮气中杂质氧降至  $1 \times 10^{-6}$  以下,露点达到  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,其纯度超过深冷空分和市售高纯氮气。为了满足镀锌线的要求,我们采取了下列优化措施:

1) 氮气纯化装置采用高效钯催化剂,可以使氮气纯度由 98% 一步纯化到 99.9995% 以上。

2) 氮气纯化装置采用加氢催化除氧的方法。对于氢气的加入宜用低压氨分解,通过氢压机增压至氮气纯化的工作压力 0.5~0.7 MPa。

3) 在高温炉中水汽具有强氧化性。因此应充分去除保护气中的水分,氮气纯化装置中可采用冷凝干燥和吸附干燥两级干燥,深度去除水分。吸附干燥可以选用变温吸附或变压吸附两种方案。变温吸附更能彻底去除水分,而变压吸附会消耗较多的再生气,故选用变温吸附更加合理。

4) 氮气纯化装置可配备微量氧、微量水和氮中氢分析仪等,在线监测氮气纯度。此外整个系统的阀门切换和再生温度的控制等均可采用 PLC 可编程控制器实现自动操作。

## 2.6 配气装置

镀锌线保护气系统的特点,需要提供保护气、密封气和安全气。其中保护气为氢氮混合气,氢含量为 5%~25%,需随工艺要求进行调整。密封气和安全气均为高纯氮气。因此,根据镀锌线生产要求,需专门设计制造配气装置。一种是人工配气系统;另一种是自动配气系统。

气系统是根据混合气中氢含量分析结果与 PID 中氢含量设定值之间的差值,通过自动阀门的定位器来控制阀门开度而控制氢气的注入量来达到氮气中氢含量的设定值。

## 参 考 文 献

- [1] 陈志远. 氮基气氛热处理[M]. 北京,机械工业出版社,1998.
- [2] 陈志远. 氮基气氛热处理技术进展[J]. 金属热处理,2002,27(12).
- [3] Karl P. S., Hill N. J., Peter E. D. Catalytic Decomposition of Ammonia from Cokeoven Gas[J]. Iron and Steel Eng, 1990, (12).
- [4] H. - J. Schroter. Carbon molecular sieves gas separation processes[J]. Gas separation & purification, 1993, 7(4).
- [5] 辛农. 钢带连续热镀锌机组中保护气体生产装置[J]. 化工装备技术, 1994, (15)2.

找检测仪器请上 QC 检测仪器网(www.qctest.com)

量仪量具 无损探伤 力学测试 材料试验 物理测试 光学仪器  
表面处理 环境监测 设备诊断 化学分析 供求信息 展会期刊