

改进热镀锌工艺 降低镀锌锌耗

王琰姣

(广西送变电建设公司铁塔厂, 南宁 530031)

摘要:针对目前锌锭价格居高不下的现状, 企业镀锌成本高, 如何降低占镀锌成本 80% 的镀锌锌耗是镀锌企业所面临的重要问题, 作者分析了传统钢构件热镀锌工艺存在的缺陷, 给出了热镀锌优化工艺及降低锌耗途径。生产实际表明, 采用优化后的热镀锌技术, 能有效降低锌耗。

关键词:热镀锌; 钢构件; 优化工艺; 降低锌耗

中图分类号: TG174.443 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-408X(2007)04-0076-03

1 前言

钢构件热镀锌是目前应用最广泛和最有效的防腐蚀方法之一, 主要应用于输电线路铁塔类、钢结构工程、钢格板、交通设施等方面。据不完全统计, 我国目前结构钢(型钢及构造物)热镀锌企业已经超过 800 家, 年产量估计为 500~550 万 t。2004 年以来, 全球锌锭市场由供应过剩转为短缺, 对锌的需求量快速增长, 加之其它因素影响, 年需求平均递增 12.3%, 国内锌锭消耗持续快速增长 7.6%。锌锭价格由 2006 年初的 14 000 元/t 猛涨到 36 000 元/t, 本厂热镀锌锌耗约在 60~65 kg/t, 仅锌消耗成本一项就由 840 元/t 增加到 2 400 元/t, 而热镀锌加工销售价格增长幅度不大。企业如何应对市场的变化, 降低钢构件热镀锌锌耗的消耗是热镀锌企业迫在眉睫、急需解决的问题。锌耗组成主要由钢构件锌层厚度、锌灰、锌渣三大部分组成。文章从优化热镀锌工艺管理, 降低锌消耗等方面进行探讨。

2 传统热镀锌工艺

2.1 工艺流程

钢构件→脱脂(除油)→水洗→酸洗除锈→水洗→助镀→烘干→热镀锌→水冷却→钝化→水洗→检验→包装。

2.2 工艺缺陷

传统热镀锌工艺流程的缺陷主要有: ①清洗水没有充分利用, 存在较大的浪费; ②脱脂工序仍采用

强碱 NaOH、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 和 Na_2SiO_4 混合水溶液, 大于 90℃ 的高温脱脂方法, 工作环境因碱性挥发气味较大; 因过高的浓度、制件在碱性溶液中放置的时间太长、温度太高的因素容易引起制件表面出现漏铁现象和粗糙不平; ③除锈剂一般采用单一成分, 如盐酸或硫酸, 易使制件表面出现过腐蚀和析氢现象; ④助镀剂成分单一使用 NH_4Cl 或 NH_4Cl 和 ZnCl_2 混合水溶液, 但配比不合理, 易使镀层质量出现缺陷和锌耗增加; ⑤铁质熔锌锅手动式温度控制系统, 加热温度高且波动性大, 镀锌产生大量锌渣, 锌的无效消耗较大; ⑥在热浸锌时, 直接向熔融的锌液中添加纯铝、电缆铝丝、镍粉、稀土粉等, 可造成锌液粘稠流动性差, 锌液表面出现浮渣等。

3 热镀锌优化工艺

3.1 工艺流程

针对本厂专业镀锌输电线路铁塔构件、变电站管塔构件, 构件油污少、结构相对简单等特点, 本厂未设除油及除油后水洗、烘干工序, 现采用低铬钝化, 钝化后无需水洗。优化后的工艺流程如下:

钢构件→复合除锈剂除锈→温水水洗→复合助镀剂(除铁)→热镀锌→水冷却→低铬钝化→检验→包装。

3.2 热镀锌优化工艺

热镀锌优化工艺是指使工艺更加合理、趋于科学, 其目的在于提高钢构件表面质量, 减少影响锌耗的铁及其它杂质的产生量及控制不合格产品的发

收稿日期: 2007-06-16; 修回日期: 2007-08-20

作者简介: 王琰姣(1974-), 女, 广西桂林人, 工程师, 学士, 主要从事输电线路钢结构镀锌技术管理工作, E-mail: yanjiao_w_yh@126.com。

生,降低镀锌成本。以批量热镀锌生产为例,具体有以下方面优化。

3.2.1 酸洗、水洗工序的优化

酸洗工序主要是除去钢构件表面的铁锈,镀锌时融熔的锌才能与钢基体反应生成镀锌层。若酸洗不干净表面还残留锈斑未被除掉,工件进入融熔的锌液时锈斑阻碍钢基体表面与锌反应生成锌铁合金层,从而产生漏镀点(块),导致返工重镀;单一酸溶液在新酸或浸泡时间长会导致构件表面出现过腐蚀和析氢现象,过酸洗时产生了粘附性很强的泥渣,在钢表面很难冲洗掉,就无法镀上溶剂,析氢现象在钢基体内贮存的氢气在锌液中受热释放破坏了镀锌层的结晶而产生灰斑,导致工件漏镀返工重镀甚至报废。水洗工序主要是洗掉工件表面的铁盐及杂质,减少锌灰、锌渣的生成。

(1) 区别工件锈蚀程度分开酸洗。进入热镀锌生产线的工件,包括待热镀锌工件和预制件,在存放期间要防止严重锈蚀。对于已经出现严重锈蚀的钢制件和一般轻微锈蚀的钢制件要分开进行酸洗。腐蚀程度不同,酸洗时间亦应不同,以防止轻微腐蚀的钢制件在酸洗时出现过酸洗,避免析氢现象和钢制件表面出现麻坑。对严重锈蚀的工件采取方法:①物理机械除锈法,酸洗一定时间后针对部分未脱锈层用小铁铲铲除;②酸洗浸湿工件后再吊出放置 10~24 小时让工件生成新锈,这样除锈效果好;③在中等浓度酸中浸泡一定时间用抽酸电机抽酸使酸液产生波动,冲刷掉附着的锈皮。为避免工件重叠酸洗不干净,在工件酸洗前进行装筐,对角钢工件隔开叠放或装入特制的筐具中,对钢板工件进行挂笼酸洗,这样酸洗速度又快又好。

(2) 使用复合除锈剂代替单一的盐酸或硫酸水溶液除锈。单一盐酸溶液易挥发,易过酸洗,少量油污不能很好清除,本厂除锈主要采用盐酸再加复合溶剂,复合溶剂中有乌洛托品、SLS 活性剂、TX-10、添加剂,其优点在于酸洗速度快而不过酸洗,减少酸雾的逸出挥发,节约盐酸。一般情况下 1 t 盐酸可清除 40 t 以上钢构件表面的铁锈,较直接使用盐酸节省 33% 左右。常温复合盐酸酸洗液配方中的盐酸是主要成分,乌洛托品是一种缓蚀剂, TX-10 具有活化渗透作用, SLS 活性剂能起到润湿和渗透复合作用,同时具有抑制酸雾的作用;添加剂是一种含羧酸的有机物,可与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 起络合作用,降低盐酸酸洗液中的铁离子含量,有利于减少锌液中锌铁合金(锌渣)的产生和提高钢制件表面镀锌层的

延展性。

(3) 酸洗后采用温水洗。采用温水洗,主要是考虑能很好的冲洗、溶解掉粘附在钢件表面的铁盐,减少带入下道工序(助镀)中的铁盐。因为要达到一定温度(大于 25℃)才能起到快速清除铁盐的效果,从节约能源角度考虑,本厂将钢构件热浸镀锌后水冷却池中的 70℃ 热水不断引进到清洗池中,起到温水清洗和维持清洗水的洁净作用。

3.2.2 助镀剂工序的优化

3.2.2.1 助镀剂的有效成分和最佳工件条件

钢构件在热镀锌前浸粘助镀剂的目的,是为了保证钢件在热浸镀锌时,使其表面的铁基体在短时间内与锌液起正常的反应而生成一层铁-锌合金层。其作用机理为:

(1) 清洁钢铁表面,去除掉酸洗后钢件表面上的一些铁盐、氧化物及其它脏物。

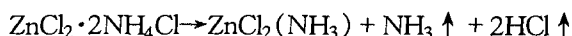
(2) 净化钢件浸入锌液处的液相锌,使钢件与液态锌快速浸润并反应。

(3) 在钢件表面沉积一层盐膜,可将钢件表面与空气隔绝,防止进一步微氧化。

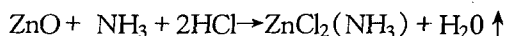
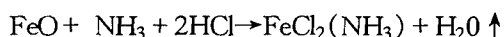
(4) 溶剂受热分解时(指干法)使钢件表面具有活性作用及润湿能力(即降低表面张力),使锌液能很好地附着于钢件基体上,顺利进行合金化过程。

(5) 涂上溶剂的钢件在遇到锌液时,溶剂气化而产生的气浪起到了清除锌液上的氧化锌、氢氧化铝及碳黑颗粒等的作用。

通常选用的助镀剂为 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$,当工件在浸入锌液时,助镀剂盐受热后首先发生分解:



分解释放出的氨气和氯化氢气体与工件表面残留的氧化物及锌液表面形成的氧化锌发生反应:



以氯化锌和氯化铵混合组成的助镀液, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 是有稳定成分的化工双盐,易结晶在钢件表面。其中 NH_4Cl 在助镀剂中的作用是最根本的,但 NH_4Cl 易挥发,所以含量不能太高,以避免工件在浸锌过程中形成过多的烟雾。 ZnCl_2 起到涂层作用,可减少工件在酸洗之后和浸锌之前的氧化。同时,以 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 为氯化锌和氯化铵混合组成基础的助镀剂有很好的自动干燥效果。据研究报道,在欧洲氯化锌和氯化铵混合比约为 0.8;在美国及日本通常采用三盐 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ 或四盐 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$

溶液, 铍锌比约为 1.2~1.6; 国内热镀锌通常不烘干或烘干效果不佳, 同时考虑使用成本, 推荐采用 1.2~1.6 铍锌比。

为保持生产正常进行, 一定要保持氯化铍浓度高于氯化锌浓度 0.05~0.07 g/l 效果最好, 不能只规定氯化铍与氯化锌浓度的总量值, 一旦氯化锌的浓度高于氯化铍的浓度, 工件表面就会出现针孔状的漏镀。

3.2.2.2 助镀剂中铁离子含量的控制与去除方法

助镀剂中的铁离子不仅增加了助镀盐残余物的黏度及清除的难度, 而且由于铁离子的存在, 还增加了助镀盐在工件表面结晶所需要的时间; 更重要的是, 助镀剂中的铁离子含量高会导致锌渣量的增高, 造成无效的锌耗。据报道: 1 份铁与锌液结合可以形成 25 份的锌渣。就助镀剂而言, 减少铁离子的措施, 需要添加以乌洛托品和 FHX-1 为主要成分的缓蚀剂, 有机活性剂。加入一定的有机活性剂后可以使助镀剂的分散能力、浸润能力、干燥速度增强, 避免工件与锌液接触发生爆锌现象。除铁离子方法在 70℃~80℃助镀溶剂中添加双氧水和氨水后进行过滤处理。在控制好溶液的 pH 值在 5 左右时, 铁离子的量会大大减少, 可以采取每周沉淀一次的方法。通过清除铁离子, 助镀剂中的亚铁离子可从 10~20 g/L 降低到 0.6 g/L 以下, 钢构件热镀锌吨耗纯锌降低 0.466%~1.007%, 平均降低 0.737%。如果年产按 40 000 t 镀锌件计算, 按 60 kg/t 消耗算每年最少可节约锌 40 000 t×60 kg/t×0.737%=17.688 t 锌锭; 锌锭按 2007 年上半年平均 29 000 元/t 计算, 每年可节约 51.3 万元。

3.2.2.3 助镀剂的 pH 范围

助镀剂酸性过强, 所有的铁盐处于溶解状态。因此将有更多的 Fe^{2+} 随工件被带入锌液中, 这将导致更多的细锌渣的产生。特别是当助镀剂 pH>5.5 时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在工件表面沉析, 这将阻碍锌液与钢基体的接触, 妨碍锌—铁反应的进行, 造成镀锌层表面质量缺陷。当助镀剂 pH 在 3.5~4.5 之间时, 溶解状态的 Fe^{2+} 会被空气中的氧离子逐渐氧化形成在这个 pH 条件下不能溶解的 Fe^{3+} , 并以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式从助镀溶液中沉析出来, 有利于用过滤清除设备将铁离子和杂质从助镀剂中排出。

3.2.3 镀锌工序的优化

镀锌工序是镀锌中的关键工序, 镀锌锌锅的设计使用、锌液温度控制、浸锌时间的控制、镀锌起重设备的使用是镀锌要求中的主要控制部分。

3.2.3.1 锌锅的设计使用

锌锅的尺寸设计是以满足最大镀锌工件的需要而设计, 设计时必须充分考虑到镀锌生产产量及锌锅的加热方式。如果锌锅的设计容量太小, 镀锌时热量供应不上, 锌液的温度波动大, 镀锌工件的质量难以控制, 锌温波动大铁质锌锅的腐蚀加大, 产生的锌渣多, 并直接关系到锌锅的寿命和安全。如果锌锅的容量太大, 电耗大, 锌灰量大。设计一般要求是小时产量与容锌量为 1:(24~40), 在满足各项要求的情况下, 设计中尽可能减少锌液面与空气接触的面积, 这样能减少锌液的氧化及锌灰量的产生。我厂原使用的锌锅长×宽×深为 11.2 m×1.2 m×1.5 m, 由于生产的需要现使用的锌锅为 12 m×1.5 m×1.8 m。锌锅材料的选用直接关系到锌锅的寿命, 最先选用低碳钢材料 08F 钢, 现在使用的专用新型锌锅材料 WKS, 锌锅使用寿命得以延长。在初次使用锌锅时在锌锅内表面涂抹一层专用防腐涂料保护锌锅内表面。初次使用时升温一定要缓慢, 消除锌锅焊接时的热应力, 避免产生崩裂。同时需要按要求向锌液中添加锌镍合金或能增加锌液流动性的稀土多元合金。锌液中含镍量以 0.06%~0.07% 为宜, 当含铝量为 0.08%~0.12% 时, 镀锌层与钢基表面形成五铝化二铁 (Fe_2Al_5) 中间相层, 此层达到一定厚度时, 不但可提高镀层的粘附性能, 而且可以减少锌渣 (FeZn_7) 的生成量, 平时添加纯铝、电缆铝丝、镍粉、稀土粉时不能直接向熔融的锌液中进行添加, 增加锌液流动性, 减少锌液表面浮渣出现并定期打捞锌灰锌渣。

3.2.3.2 控制好锌液温度、浸锌时间, 以控制锌层厚度

标准《输电线路铁塔制造技术条件》GB/T2694-2003 中对锌层厚度要求镀件厚度 $t \geq 5$ mm, 镀层最小平均厚度 86 μm , 最小平均附着量 610 g/m²; $2 \leq t < 5$ mm 镀层最小平均厚度 65 μm , 最小平均附着量 460 g/m², 标准中未对镀锌层上限限制, 作为企业来说越接近标准下限越能节约锌耗。我厂近几年的镀层情况统计表明超过标准的 30%~40%, 锌层控制在超过标准 20% 范围以内是我厂的控制目标。影响锌层厚度的主要因素是锌温和浸锌时间, 当锌温低于 430℃, 锌铁扩散速度低, 不易生成足够的铁锌合金层, 整个镀层就薄。当温度高于 465℃时锌层增加, 锌铁扩散速度加快, 当温度继续升高, 锌液变稀, 锌层又变薄, 但影响到锌锅的使用寿命。锌温一定要避免在锌锅线性腐蚀区 (下转第 83 页)

- 水平和工程实例[M].北京:中国水利水电出版社,2006.
- [2] 李春敏.碾压混凝土坝筑坝技术综述[J].中国水利,2004,(10):26-27.
- [3] TARBOX, G. S. and HANSEN, K. D. Planning, design and cost estimate for RCC dams in Roller Compacted Concrete II[J]. ASCE, New York, 1988.
- [4] 梅锦煜,郑桂斌.我国碾压混凝土筑坝技术的新进展[J].水力发电,2005,31(6):54-56.
- [5] 张严明,王圣培,潘罗生主编.中国碾压混凝土坝 20 年——从坑口坝到龙滩坝的跨越[M].北京:中国水利水电出版社,2006.
- [6] GIOVAGNOLI, ERCOLI, F. and SCHRADER, E. Concepcion dam: design and construction problems and their solutions in Roller Compacted III[J]. ASCE, New York, 1992.
- [7] 王圣培.中国碾压混凝土筑坝技术的发展[J].水力发电学报,1991,(4):69-75.

Distribution and Development of RCC Dam in China

SHI Yan¹, FANG Kun-he², DONG Yun¹, XIAO Kai-tao¹

(1. Yangtze River Scientific Research Institute of Yangtze River Water Resources Commission, Research Center of Water Engineering Safety and Disaster Prevention of Ministry of Water Resources, Wuhan 430010; 2. State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: Detailed information about Chinese RCC dams up to July, 2006 was collected. Data indicate that there are altogether 149 dams distributed in 23 provinces. To build a dam even higher and larger is a notable developing trend. The development of arch dam is rapid, and the proportion of hyperbolic arch dam gradually improves. RCC component bears such important characteristics as RCC with cementitious material from medium to rich, large admixture and low cement.

Key words: RCC; volume; height; type; material

(上接第 78 页)

480℃和高温抛物线区 500℃~530℃,所以热镀锌工序必须严格控制锌液温度以保证镀件质量的稳定前提下降低锌耗,一般镀锌温度控制在 440℃~465℃。浸锌时间是根据镀件表面铁基体与锌液充分反应生成完整锌层所需的时间确定,一般是在温度相同时,镀件厚度越厚,浸锌时间越长,随着浸锌时间的延长,镀层增厚,但过分延长浸锌时间又会使锌层变脆,反而影响镀层质量。两个主要参数中我厂采取稳定锌温参数,从而更好地控制浸锌时间,以前采用半自动式温度控制系统,温度波动±3℃~10℃,现采用计算机对温度进行控制,温度波动在±1℃~3℃,温度波动小容易控制浸锌时间,从而更有效地控制锌层的厚度,减少纯锌的消耗。

3.2.3.3 镀锌起重设备的改进

钢结构镀锌目前采用起重行车吊装镀锌,行车的起锅速度,起锅角度对镀锌质量、消耗有着直接的影响,以前使用的葫芦是单速,速度为 8 m/min,由于锌液的表面张力作用的存在,工件表面的锌液粘附较厚。采用双速双葫芦 8/1.6 m/min 的速度,下

锅时采用快速,起锅时采用慢速,这样镀锌质量、锌层厚度都得到很好地控制。

4 结论

在对镀锌工艺进行优化后,2007 年上半年我厂的锌耗得到了有效的控制,与 2006 年比锌灰降低 15%,锌渣降低 20%,锌层控制在标准以上的 15%以内,工件返工量降低 36%,整体锌耗降低 15%,产生经济效益 274 万元,表面质量得到进一步提高。但还离同行先进企业有一定的差距,我们在不断的学习、探索、创新力求不断的进步。

参考文献:

- [1] 卢锦堂,许乔瑜,孔纲.热镀锌技术与应用[M].北京:机械工业出版社,2006.
- [2] 谢庭栋,等.提高热镀锌产品表面质量的途径[J].腐蚀与防腐,1992,(2):97-98.
- [3] 刘邦津.热镀锌[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [4] 吴起.热镀锌溶剂的除铁处理焊管[J].1992,(2):47-48.
- [5] 杨冰,申晓刚,马林.连续清除热镀锌助镀剂中铁离子的工艺技术[J].金属制品,2005,24(8):15-16.