

保护性气氛下温度对镀锌废钢脱锌的影响

张傲¹, 朱正海¹, 魏国涵¹, 魏光旭¹, 梁尚东¹, 牟望重²

(1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽马鞍山 243032; 2. 瑞典皇家工学院材料科学与工程系, 瑞典斯德哥尔摩 10044)

摘要: 采用火法脱锌工艺在保护性气氛下对镀锌废钢进行热态实验, 结合扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDX)、光谱分析仪 (XRF) 等表征手段分析温度对镀锌废钢脱锌的影响, 探究保护性气氛中锌层及基体的变化规律, 且基于金属蒸发速率和扩散速率分析镀锌废钢的脱锌机制。结果表明: 在保护性气氛条件下, 850 °C 时镀锌废钢表面因残氧作用开始局部氧化并生成黄色 ZnO; 当温度升至 925 °C 时, 表面出现局部鼓泡; 进一步升高至 1 000 °C 时, 表面 ZnO 逐渐减少直至完全消失。镀锌废钢的质量和厚度在 850 °C 后因锌氧化而开始增加, 当温度升至 950 °C 时, 由于锌层的大量脱除其质量和厚度显著下降, 此时表层锌的质量分数由 65.69% 降至 4.00%, 脱锌率达 93.9%。在特定温度范围内, 随着温度的升高, 镀锌废钢脱锌效果显著增强, 在达到锌沸点 (907 °C) 时, 锌迅速气化并冲破表面氧化膜, 导致脱锌区域持续扩大, 最终实现表面锌脱离。综合考虑脱锌效果和工业成本, 确定最佳脱锌温度为 950 °C。

关键词: 镀锌废钢; 火法脱锌; 氮气保护; 锌氧化; 蒸发; 资源化利用

中图分类号: TK 11 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.24168



Effect of Temperature on Dezincification of Galvanized Steel Scrap under Protective Atmosphere

ZHANG Ao¹, ZHU Zhenghai¹, WEI Guohan¹, WEI Guangxu¹, LIANG Shangdong¹, MOU Wangzhong²

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Brinellvagen 23, Stockholm 10044, Sweden)

Abstract: The hot-state experiments of galvanized steel scrap were conducted using pyrometallurgical dezincification method under protective atmosphere. The influence of temperature on dezincification was analyzed by characterization techniques including scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X ray spectroscopy (EDX), and X ray fluorescence (XRF). The transformation of zinc layer and substrate in protective atmosphere was investigated, and the dezincification mechanism was elucidated based on metal evaporation rate and diffusion rate. The results show that under protective atmosphere conditions, localized oxidation of galvanized steel scrap surfaces occurs at 850 °C due to residual oxygen, forming yellow ZnO. As temperature rises to 925 °C, surface blistering is observed, and upon further heating to 1 000 °C, the ZnO gradually diminishes until complete disappearance. The mass and thickness of galvanized steel scrap increase after 850 °C due to zinc oxidation, but show significant

收稿日期: 2024-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51974003)

作者简介: 张傲 (1999—), 男, 安徽滁州人, 硕士生, 主要研究方向为炼钢与连铸新技术。

通信作者: 朱正海 (1979—), 男, 安徽马鞍山人, 博士, 教授, 主要研究方向为炼钢与连铸新技术。

引文格式: 张傲, 朱正海, 魏国涵, 等. 保护性气氛下温度对镀锌废钢脱锌的影响 [J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(5):479-489.

reduction at 950 °C when substantial zinc removal occurs. The surface zinc content decreases from 65.69% to 4.00%, achieving a dezincification rate of 93.9%. Within specific temperature ranges, dezincification efficiency is significantly enhanced with increasing temperature. When reaching zinc's boiling point (907 °C), rapid zinc vaporization ruptures the surface oxide film, causing continuous expansion of dezincification zones until complete surface zinc removal is accomplished. Considering both dezincification efficiency and industrial costs, the optimal dezincification temperature is determined to be 950 °C.

Keywords: galvanized scrap; fire dezincification; nitrogen protection; zinc oxidation; evaporation; resource recovery

伴随钢铁工业的持续发展,我国废钢产量不断攀升,2024年已达2.5亿t,占全球总产量一半以上。作为重要的铁素原料和再生绿色资源,废钢在我国推进“双碳”战略过程中具有不可替代的作用。重构废钢循环利用技术体系并创新资源管理模式^[1],已成为推动钢铁工业绿色低碳转型的关键举措。钢铁作为全球回收率最高的材料之一,回收率已达65%左右,远高于纸张、铝、玻璃和塑料等材料^[2]。大量报废钢材重新进入钢铁厂熔炼再生,其中镀锌废钢作为重要回收资源备受关注^[3]。锌(Zn)作为重要的基础金属,其镀锌钢板产品广泛应用于汽车、建筑、造船等领域^[4]。随着镀锌产品报废量逐年累积,我国每年产生数千万吨废镀锌钢板亟待高效资源化利用^[5]。在冶金过程中,镀锌废钢所含的锌元素受热易形成锌蒸气,可能引发高炉结瘤等生产问题^[6]。然而,锌作为主要有色金属之一,具有显著的回收价值^[7]。因此,开展镀锌废钢脱锌处理及锌资源化利用研究,对推动钢铁工业绿色低碳转型具有重大意义。

当前火法脱锌工艺主要在还原和真空条件下进行。研究表明,在还原条件下处理镀锌废钢可获得良好的脱锌效果,其中肖丽俊等^[8]的实验显示:当温度达到950 °C时脱锌效果最佳,脱锌率达97.5%。在真空脱锌研究方面,徐前刚等^[9]在 4×10^{-3} Pa的高度真空条件下对ZnNi合金薄膜进行热处理,发现600 °C,60 min可实现锌元素完全蒸发,升温过程既能强化原子扩散又能加速相变,显著促进锌的挥发;杨成成等^[10]的低真空实验则证实,950 °C时脱锌效果最优,脱锌率可达99%。值得注意的是,在未经脱锌处理的镀锌废钢熔炼过程中,会产生大量含锌烟尘,最终形成难以处理的含锌尘泥^[11-15]。针对含锌尘泥处理,国内外学者开展了系列研究。Palimaka等^[16]采用竖炉还原法在1 000~1 200 °C区间处理含锌尘泥,发现前15 min脱锌效果显著,且焦炭气还原剂效果更佳;Brunelli等^[17]采用超声波辅助酸浸出技术,在50~80 °C条件下使用不同浓度硫酸处理电弧炉(electric arc furnace, EAF)粉尘,30 min即可显著

提升锌回收率。湿法脱锌工艺在低温条件下通过化学浸出实现高效锌回收,相关技术可借鉴含锌尘泥处理方法。童俊等^[18]采用碱浸工艺在250 g/L NaOH,90 °C条件下反应300 min可获得97.89%的锌浸出率,添加NaNO₃可显著加快溶解过程。王江伟等^[19]采用氨浸法在20 °C、质量分数为8.2%氨水条件下仅需1.7 h即可达到99.78%的锌浸出率,并通过硫化铵除杂和蒸氨处理成功制备活性氧化锌。

综上所述,火法脱锌在还原条件下能有效去除镀锌废钢表面氧化层,但存在工艺控制要求高(需精确调控气体成分)、运行成本高(还原性气体价格昂贵)及安全风险大等问题;真空环境可有效隔绝空气和杂质干扰,但其设备投入大且运行维护成本较高。在湿法脱锌中碱浸法虽避免了有害气体排放,但会产生高浓度含碱废液,后续处理成本高昂且存在环境风险。无论是火法还是湿法脱锌,尘泥脱锌效果受原料锌含量波动影响显著,由于入炉废钢锌含量不均,导致尘泥锌成分差异大,增加了稳定脱锌的难度;同时尘泥多组分特性也使得脱锌后金属分离工艺复杂化。相比之下,镀锌废钢预处理能从根本上减少锌对冶炼系统的危害。但目前对火法脱锌的关键参数(温度/气氛)、脱锌机理及基体演变规律仍缺乏系统认知。为此,本研究选取镀锌板为对象,通过保护性气氛热态实验,探究温度对脱锌效果的影响机制,以期为工业实践提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验用的镀锌板材为常用的热镀纯锌板,取自某厂同一块镀锌钢板的加工边角料。镀锌板试样尺寸为33 mm×33 mm,经无水乙醇清洗后采用电子分析天平(FC204)称重,并采用外径千分尺(精度:0.01 mm)测量厚度。

1.2 实验过程

采用火法脱锌工艺在保护性气氛下对镀锌废钢试样进行热态脱锌实验。将试样固定于气氛箱式

炉 (博蕴通 GF14Q), 以 10 °C/min 的升温速率从室温 (25 °C) 依次加热至 450, 650, 850, 900, 925, 950, 1 000 °C。各温度点恒温 30 min 后随炉冷却。采用工业级氩气 (氩气 ≥99%, 氧气 <1%) 作为保护气体, 全程以 1 L/min 的流量充入, 通过炉体后部进气、前部排气的循环方式确保炉内稳定的保护性气氛环境。

实验完成后, 采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, JSM-6490L) 和光学显微镜 (optical microscope, OM, ST-7045) 观察试样外表表面和截面形貌, 使用 X 射线荧光光谱仪 (X ray fluorometer, XRF, XRF-1800) 分析表面元素含量组成, 并重新对试样称重和厚度测量。

2 结果与分析

2.1 宏观形貌

保护性气氛下不同温度处理后试样宏观形貌演变如图 1。由图 1 可看出: 450 °C 时表面出现不平整; 650 °C 时形成斑点状特征; 850 °C 时附着淡黄色物质; 900 °C 时黄色物质颜色加深; 925 °C 时黄色物质面积减小并产生鼓泡; 950 °C 时黄色物质面积显著减小且呈片点状分布; 1 000 °C 时黄色物质基本上消失, 表面转为暗灰色。

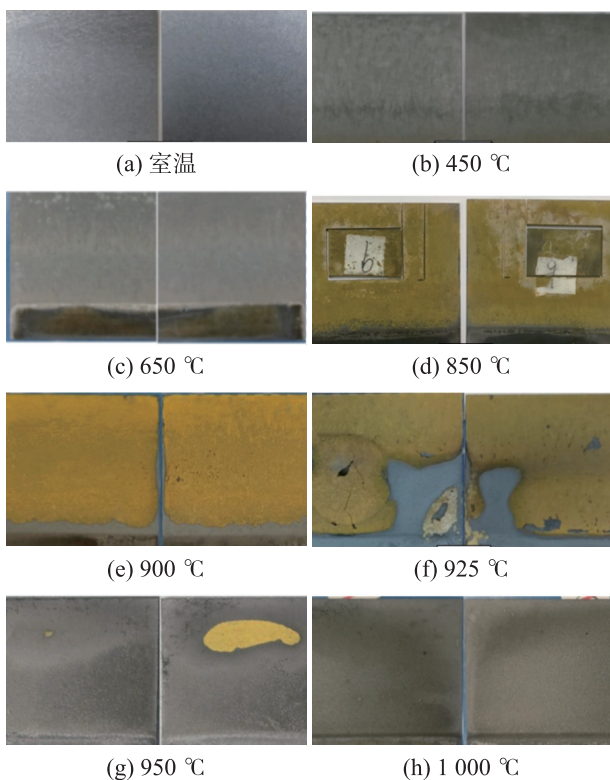
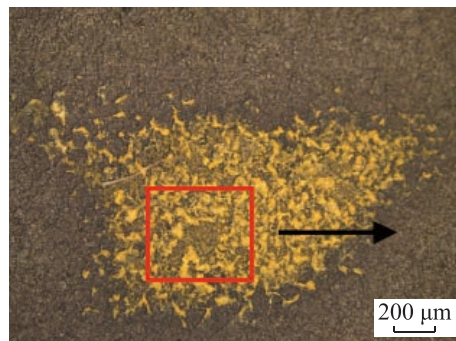


图1 不同温度下试样两面宏观形貌

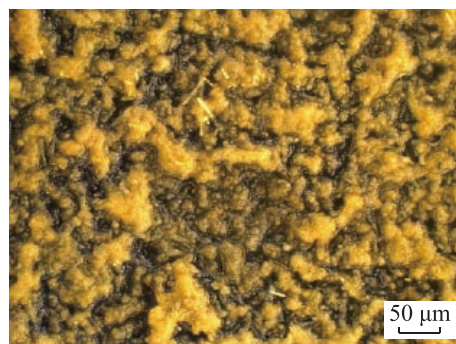
Fig. 1 Macroscopic morphology of both sides of the specimen at different temperatures

2.2 微观形貌

对试样表面在 850 °C 时出现的黄色物质进行成分分析, 能谱分析结果如图 2。

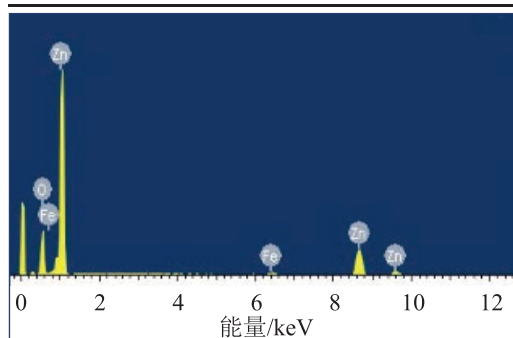


(a) 表面微观形貌



(b) 表面微观形貌

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	21.79	53.11
Fe	2.45	1.71
Zn	75.76	45.18



(c) 成分谱图

图2 表面黄色物质形貌与能谱分析

Fig. 2 Morphology and EDS analysis of the yellow substance on the surface

根据图 2 结果: 黄色物质的锌氧原子比约为 1:1, 证实其主要成分为氧化锌。尽管常温下氧化锌呈白色, 但在高温条件下, 由于电子基态与激发态间能隙减小, 光激发效应导致其颜色转变为黄色。

保护性气氛下不同温度处理后试样表面微观形貌、截面元素含量分布及成分谱图变化如图 3~9。

由于锌的熔点为 $419\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[20], 实验采用的 $450, 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理温度均已超过其熔点要求。

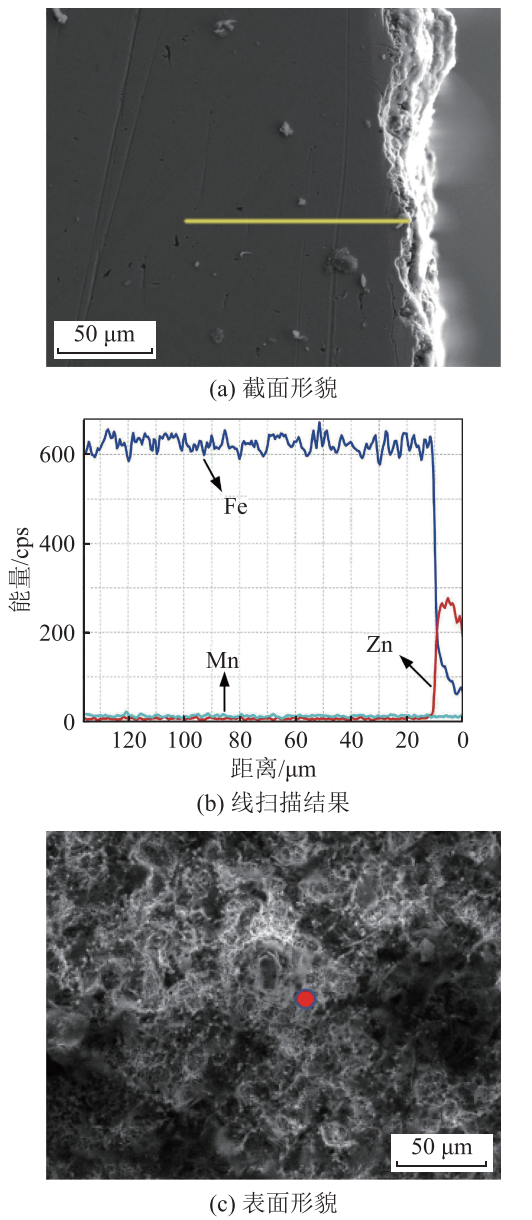


图3 450 °C 试样形貌分析

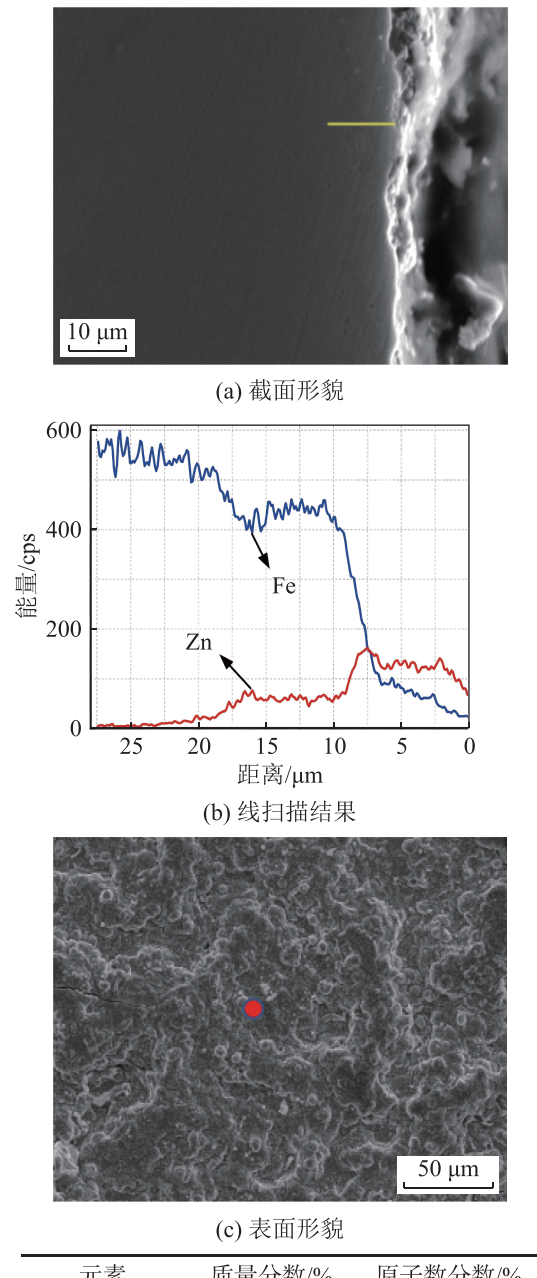
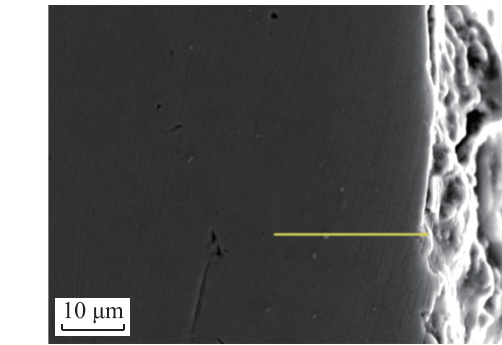
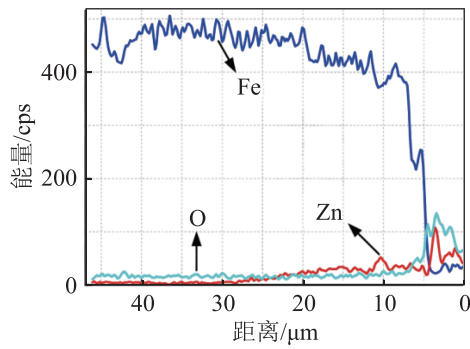


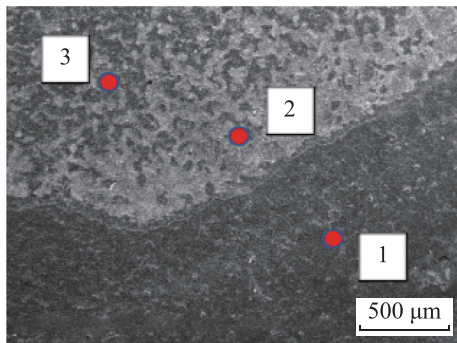
图4 650 °C 试样形貌分析



(a) 截面形貌

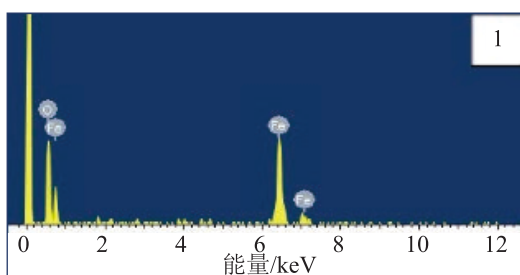


(b) 线扫描结果



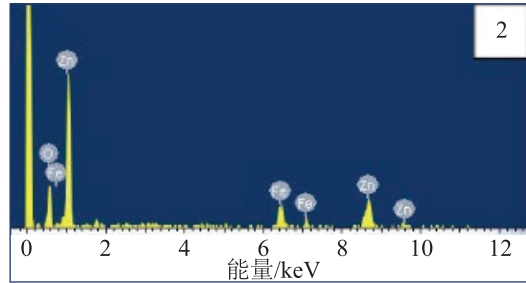
(c) 表面形貌

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	27.99	57.56
Fe	72.01	42.44



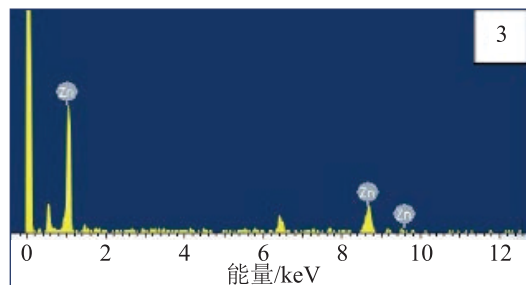
(d) 图(b)1处的成分谱图

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	18.96	47.80
Fe	20.85	15.06
Zn	60.19	37.14



(e) 图(b)2处的成分谱图

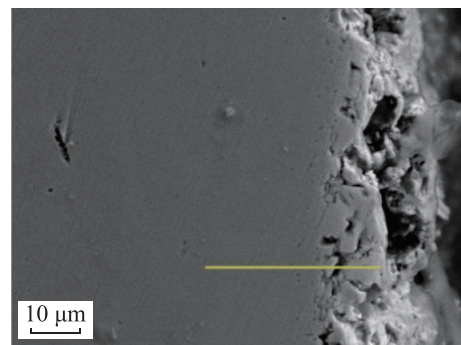
元素	质量分数/%	原子数分数/%
Zn	100	100



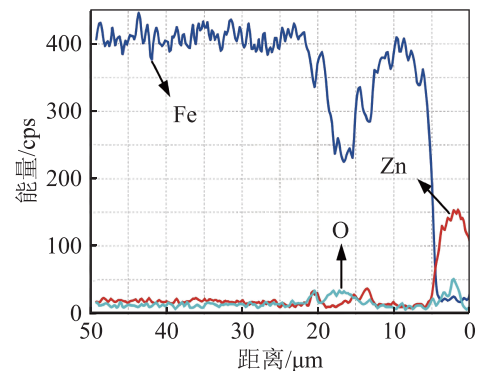
(f) 图(b)3处的成分谱图

图5 850 °C 试样形貌分析

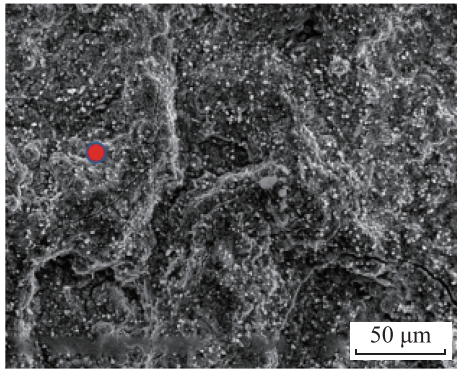
Fig. 5 Morphology analysis of the sample at 850 °C



(a) 表面形貌

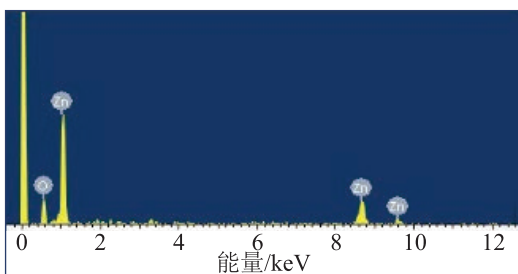


(b) 线扫描结果



(c) 表面形貌

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	21.16	52.31
Zn	78.84	47.69



(d) 成分谱图

图6 900 °C 试样形貌分析

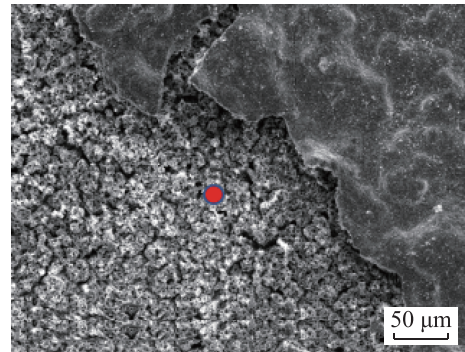
Fig. 6 Morphology analysis of the sample at 900 °C

由图 3, 4 可看出: 450 °C 试样表面锌层开始熔化形成起伏, 出现不平整; 650 °C 时试样表面锌仍以液态存在, 冷却凝固后表面依旧不平整且出现斑点; 450 °C 试样表面锌质量分数保持 100%, 呈轻微起伏形貌, 截面可见约 10 μm 厚的锌层及锌铁互扩散过渡区; 650 °C 时试样表面呈锌/氧化锌混合状态, 截面分析显示锌层与铁基体间的扩散程度较 450 °C 时更为显著。故 450 °C 时锌层虽已熔化, 但因温度远低于锌沸点 (907 °C), 锌挥发量极少, 仅观察到基体铁元素向锌层的微量扩散。

图 5 显示 850 °C 处理后的试样表面呈现明显分区现象: 浅色区域主要由锌和氧化锌组成, 深色区域以铁氧化物为主。在此温度下, 锌层部分蒸发导致铁基体局部裸露, 同时残余锌与炉内微量氧气反应生成氧化锌。图 6 显示试样表面发生显著粉化, 最外层主要由氧化锌构成。由于锌及其氧化物的蒸发温度均高于处理温度, 试样表面被黄色的氧化锌膜完整覆盖, 且未观察到鼓泡现象。。

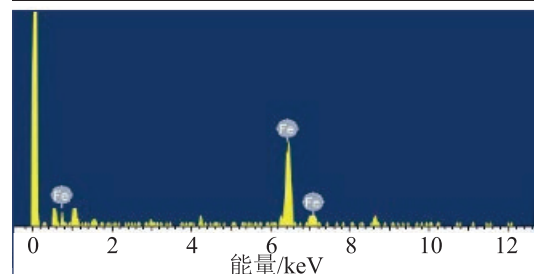
由图 7 显示 925 °C 处理后试样表面形成易碎的黄色氧化锌隆起薄膜。鼓泡区域可见氧化锌层与铁基体间存在空隙, 这是由于温度超过锌沸点 (907 °C),

导致氧化锌层下方锌蒸发产生蒸气压力, 使镀层膨胀形成鼓泡结构。



(a) 表面形貌

元素	质量分数/%	原子数分数/%
Fe	100	100

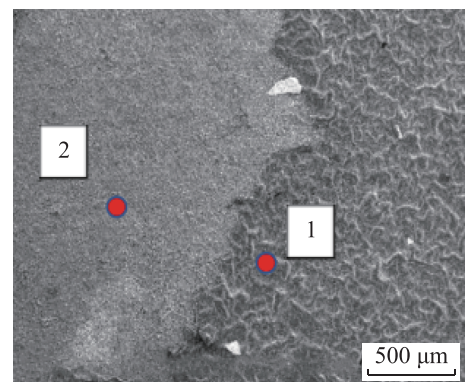


(b) 成分谱图

图7 925 °C 试样形貌分析

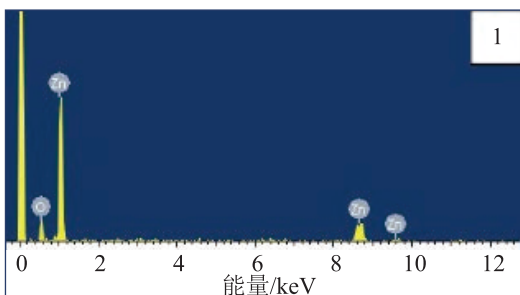
Fig. 7 Morphology analysis of the sample at 925 °C

由图 8 可知, 950 °C 处理后试样表面氧化锌大量减少。图 8(d)1 处截面分析显示, 黄灰交界区域黄色部分具有典型的双层结构: 表层为连续氧化锌层, 下层为完整铁基体。图 8(f)2 处截面分析表明, 灰色区域表面几乎完全由铁基体组成, 锌含量降至极低水平且无氧化锌层残留, 证实该温度下氧化锌层已完全剥离, 实现了锌元素的高效脱除, 基体表面恢复为纯净铁质。



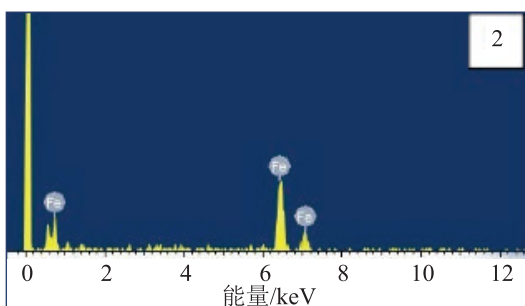
(a) 表面形貌

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	21.16	52.90
Zn	78.84	47.10

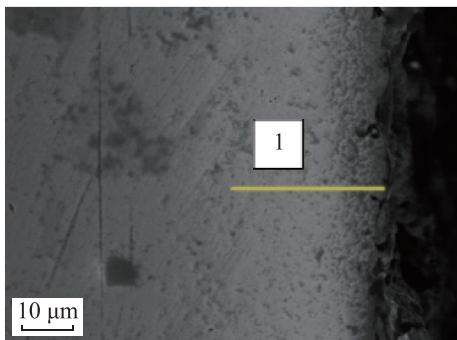


(b) 图(a)1处的成分谱图

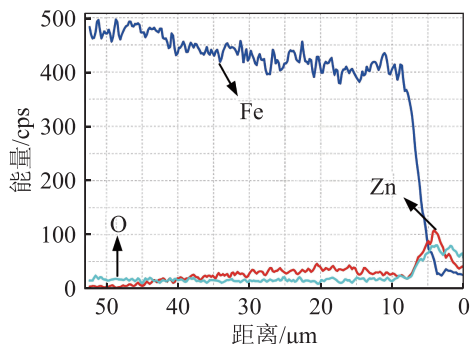
元素	质量分数/%	原子数分数/%
Fe	100	100



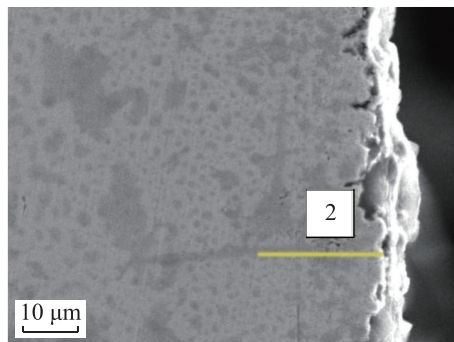
(c) 图(a)2处的成分谱图



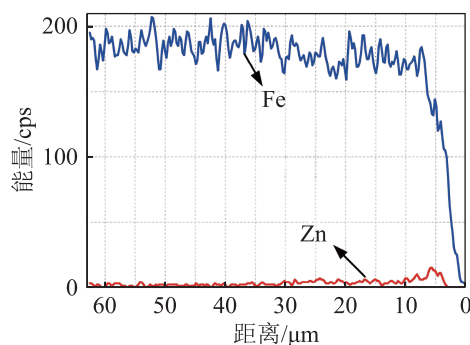
(d) 图(a)1处的截面形貌



(e) 图(a)1处的线扫描结果



(f) 图(a)2处的截面形貌

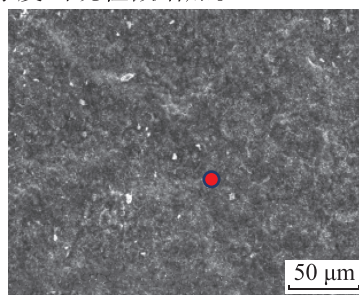


(g) 图(a)2处的线扫描结果

图8 950 °C 试样形貌分析

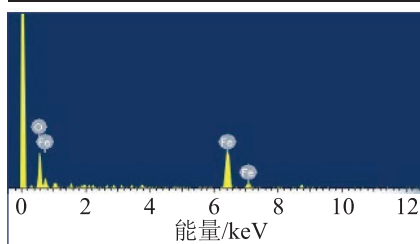
Fig. 8 Morphology analysis of the sample at 950 °C

由 9 可知: 1 000 °C 处理后试样表面基本观察不到黄色物质, 均为灰色, 经区域成分分析证实为铁氧化物。这表明在脱锌过程完成后, 暴露的铁基体与炉内残余氧气发生反应形成氧化层, 导致试样整体质量和厚度出现轻微增加。



(a) 表面形貌

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	22.59	50.47
Fe	77.41	49.53



(b) 成分谱图

图9 1 000 °C 试样形貌分析

Fig. 9 Morphology analysis of the sample at 1 000 °C

2.3 脱锌行为分析

2.3.1 质量与厚度变化

保护性气氛下不同温度处理后试样整体质量与厚度的变化如图 10。

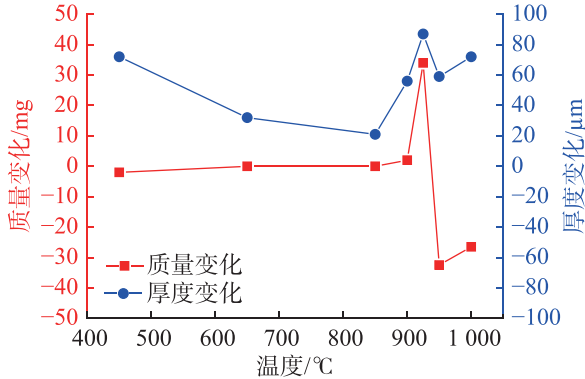


图10 保护性气氛下不同温度处理后试样质量与厚度变化
Fig. 10 Changes in mass and thickness of the specimen after treatment at different temperatures under a protective atmosphere

由图 10 可看出: 试样在 450, 650, 850 °C 处理后, 其质量均未显著变化, 但厚度在 450 °C 处理后略有增加, 在随后温度区间保持相对稳定且脱锌效果不明显; 至 900 °C 时, 试样质量与厚度开始出现增加趋势, 这一趋势在温度升至 925 °C 时达到峰值, 质量与厚度较初始分别增加 34.0 mg 与 87.0 μm; 但至 950 °C 时, 试样的质量与厚度急剧下降, 质量更明显, 较初始状态减少 32.5 mg, 表明该温度处理的脱锌效果显著; 至 1 000 °C 时, 试样的质量与厚度有所增加, 但增幅微小。

综上所述, 试样在加热过程中呈现出明显的质量变化与厚度演变规律。这是由于在低温区间(室温至 850 °C), 试样表面锌仅发生微量挥发, 同时氧化反应形成的氧化锌膜对锌层起到包裹保护作用, 导致试样整体质量轻微增加、厚度略有增大, 但总体保持相对稳定状态; 在较高温度区间(900 °C 至 925 °C), 试样表面氧化锌薄膜显著隆起, 锌的氧化反应持续进行, 同时氧化锌层下方锌的受热蒸发, 导致镀层向外鼓胀, 最终使质量与厚度显著增加; 但在 950 °C 时, 试样表面的氧化锌层与铁基体层间累积的锌蒸气压力使表层氧化锌膜破裂, 形成扩散通道, 蒸气逸出导致氧化锌层与基体分离(称重时未计入脱落部分), 表面锌含量骤降, 此时基体几乎完全为铁相, 因此试样质量和厚度均出现显著降低; 在更高温度如 1 000 °C 时, 试样表面的铁基体继续氧化, 故其质量与厚度略有回升。

2.3.2 脱锌前后表面元素含量变化

保护性气氛下不同温度处理后试样的 XRF 分析结果如表 1, 试样表面 Fe 和 Zn 含量变化如图 11。

表 1 保护性气氛下试样的 XRF 分析结果 w/%

Tab. 1 XRF analysis results of samples under protective atmosphere

温度/°C	Zn	Fe	Si	Mn	Al
初始样	65.7	27.3	4.1	1.8	0.7
450	55.6	37.1	3.8	2.2	0.9
650	36.3	53.3	3.3	3.3	3.2
850	38.3	53.4	1.1	6.2	0.3
900	38.1	57.2	0.2	3.8	0.2
950	4.0	95.4	0.1	—	0.1
1 000	0.3	99.1	—	—	0.1

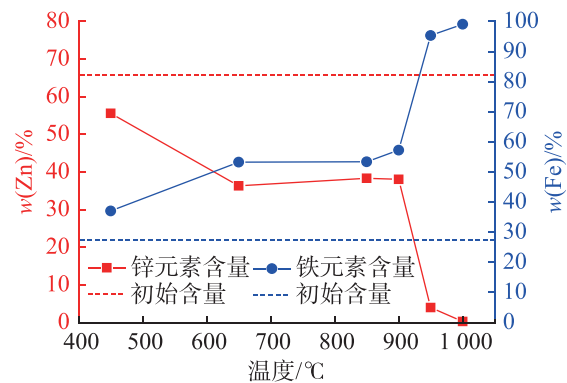


图11 保护性气氛下不同温度脱锌后试样表面元素含量变化
Fig. 11 Changes in surface elemental content of the specimen after dezincification at different temperatures under protective atmosphere

根据表 1 与图 11 可知: 试样在 450 °C 处理后, 表面锌与铁元素的含量轻微下降, 这是由于基体中的铁元素向锌层发生扩散; 在 650~900 °C 范围, 锌含量基本维持稳定, 这是因为试样表面锌层仍保持熔化状态, 温度低于锌的沸点温度; 在 900~950 °C 范围, 试样表面锌含量显著下降(质量分数由 38.3% 降至 4.0%), 而铁的质量分数由 57.3% 增至 95.3%, 脱锌率达到 93.9%。这是由于高温条件下氧化锌薄膜因锌蒸气压力形成鼓泡结构并发生脆性断裂, 同时温度超过锌沸点促使锌剧烈气化, 双重作用导致试样表面锌含量显著降低。至 1 000 °C 时, 试样表面锌含量进一步减少且至极低水平(质量分数低至 0.3%), 而铁的质量分数为 99.1%, 脱锌率达 99.5%。

3 讨论分析

实验证实高温保护性气氛能实现镀锌层的高效脱除, 该过程受蒸发-扩散耦合机制控制: 锌的挥发速率服从 Langmuir 方程, 而气相传输过程符合菲克定律, 二者协同作用决定了最终的脱锌效果。基于

动力学角度, 研究脱锌过程中锌的蒸发特性与传质规律, 揭示镀锌层在高温环境下经历氧化到完全蒸发的动态演化过程。

3.1 镀锌废钢的脱锌机理

实验采用气氛箱式炉体系, 其高效加热特性确保试样温度与设定炉温高度一致, 且试样内外温度分布均匀, 因此传热因素对脱锌过程的影响可忽略不计。金属蒸发过程的最大理论速率可通过 Langmuir 方程^[21] 计算, 该模型假设气相中金属原子迁移至器壁过程中不发生任何碰撞, 其表达式为:

$$v = 2.624 \times 10^{-2} \alpha p \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (1)$$

其中: α 为凝聚系数, 取值 1; p 为金属的蒸气压; M 为摩尔质量; T 为温度。

锌的理论最大蒸发速率随温度变化的关系^[22] 如图 12, 该曲线基于 Langmuir 方程计算得出, 可直观反映蒸发速率对温度的指数级依赖特性。在理想假设条件下, 当体系温度升高时, 仅考虑锌蒸气与容器壁的直接碰撞作用, 忽略气相分子间的碰撞效应。但实际蒸发过程中, 锌蒸气分子与保护性气体和已蒸发锌分子发生碰撞, 导致蒸发速率增长较理论平缓, 但仍随温度升高而显著提升, 从而促进脱锌效率。

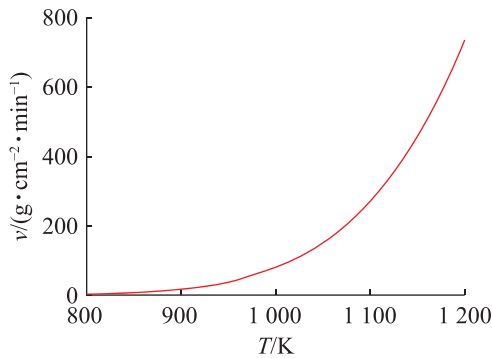


图12 锌的理论最大蒸发速率与温度的关系

Fig. 12 Relationship between the theoretical maximum evaporation rate of zinc and temperature

锌的蒸发传质过程遵循菲克第一定律^[23], 该定律描述了气态锌由蒸发面向冷凝面进行一维扩散的行为:

$$J_{Zn} = \frac{D_{12}M}{RT_1L} (p_1 - p_2) \quad (2)$$

$$T_1 = (T + T_3)/2 \quad (3)$$

其中: J_{Zn} 为锌的传质速率; D_{12} 为锌蒸气由蒸发面向冷凝面的扩散系数; p_1, p_2 分别为蒸发面与冷凝面锌的蒸气压; T_1 为传质过程的定性温度; T_3 为冷凝面温度。

由式 (2) 可知, 锌的传质速率与扩散系数呈正相关。增大炉内气体流量可提高气流速度, 有效带走蒸发的锌原子, 该过程等效于增大了扩散系数, 加

速锌的传质过程。实验证实: 在恒定温度下, 通气环境较无气流环境能显著促进锌的蒸发, 且气体流量越大, 强化效果越明显; 同时, 温度提高直接增强蒸发的动力学过程。气流与高温的双重效应协同作用, 极大地加速了脱锌进程。

3.2 脱锌的动态演化过程

基于金属蒸发动力学与表面形貌特征, 描述镀锌层局部鼓泡、局部平坦 2 种典型脱锌模式的动态演化过程, 如图 13~14。由图 13 可看出: 在 450, 650 °C 处理后, 试样表面锌开始蒸发; 随着温度的升高 (850, 900, 925 °C) 锌继续蒸发, 且被氧化生成氧化层阻碍锌的进一步蒸发并形成局部鼓泡; 继续升高至 950, 1 000 °C 时, 热传导使锌层迅速达到沸点, 剧烈气化产生高压蒸气, 导致氧化锌鼓泡破裂, 实现局部锌的快速脱除。随着温度持续升高至锌的沸点以上, 蒸发速率急剧增加, 导致 2 种典型脱锌模式: 在鼓泡区 (图 14(a), (b)) 锌蒸气压力突破氧化锌层形成喷发通道; 在平坦区 (图 14(c), (d)) 锌持续气化在氧化锌/基体界面形成分离空隙。上述 2 种机制共同作用, 致使氧化锌层因失去下方锌层支撑而发生大面积剥落, 最终实现镀锌层的高效脱除。

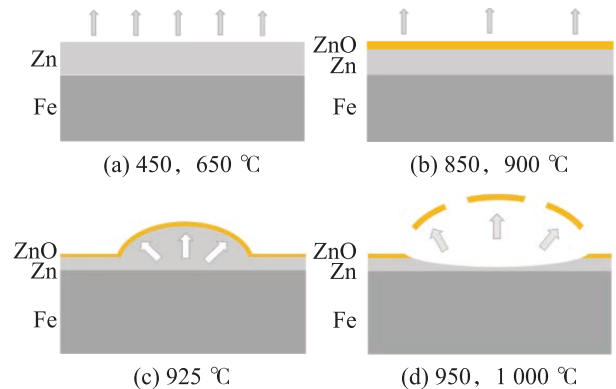


图13 局部鼓泡脱锌原理示意图

Fig. 13 Schematic illustration of the mechanism of localized blistering dezincification

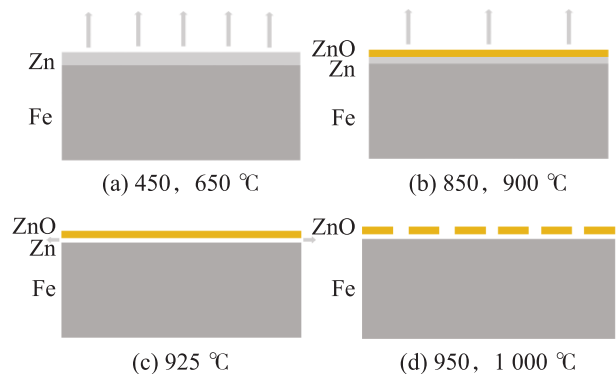


图14 局部平坦脱锌原理示意图

Fig. 14 Schematic illustration of the mechanism of localized flat dezincification

实验证实,低氧保护性气氛下形成的薄氧化锌层易被锌蒸气突破并整体剥离,该环境既能有效隔绝空气干扰又能降低设备要求。在950℃条件下脱锌率达93.9%,虽因废钢特性及生产实际条件限制未能实现完全脱除,但已满足冶炼原料的质量标准。结果表明,保护性气氛火法脱锌技术在工艺可行性与经济性方面具备显著优势。该方法通过精准控温可实现高效脱锌,同时保持基体性能不受影响,从而为工业化规模应用提供了可靠解决方案。

4 结论

在保护性气氛下,采用火法脱锌工艺对镀锌废钢进行热态实验,研究温度对脱锌效果的影响及其作用机制,得到如下主要结论:

1) 在保护性气氛下,镀锌废钢从室温升至1000℃的过程时,残余氧气仍会引发氧化反应。在850~900℃区间,表面形成黄色氧化锌层;温度继续升至925℃时,氧化锌膜出现鼓泡并逐渐减少;最终在1000℃时,表面氧化锌层完全消失,实现完全脱锌。该过程表明,即使在惰性环境下,微量氧仍会影响脱锌的动力学过程,但在高温阶段(>950℃)仍可实现锌的高效脱除。

2) 镀锌废钢在升温过程中呈现明显的阶段性变化特征:850℃时氧化反应导致其质量与厚度增加;950℃时实现转折性变化,锌质量分数降至4.0%,脱锌率达到93.9%;至1000℃时,铁基体氧化使质量与厚度略有回升。综合分析表明,950℃为最优脱锌温度,该温度在实现高效脱锌的同时,兼顾了工艺经济性。

3) 温度升高直接提高了锌的蒸发速率,保护性气氛的通入则通过增强气体流动有效提升了锌的传质效率。蒸发与传质过程的协同作用显著强化了脱锌效果,表明保护性气氛火法脱锌技术兼具高效性与实用性优势。其作用机理在于:高温促使锌发生快速相变,同时保护性气流持续带走锌蒸气,两者有机结合既抑制了锌的再氧化,又实现了锌元素的高效分离,从而为该技术的工业化应用提供了可靠路径。

参考文献:

[1] 王国栋,张龙强,付静,等. “双碳”背景下我国废钢资源高质循环利用战略研究[J]. 中国工程科学, 2024, 26(3):63-73.
WANG G D, ZHANG L Q, FU J, et al. High-quality

recycling and utilization of China's steel scrap resources in the context of carbon peaking and carbon neutrality[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3):63-73.

- [2] 闫甜甜. 我国废钢市场发展现状与趋势分析[J]. 冶金信息导刊, 2024, 61(6):5-7,56.
YAN T T. Analysis of the development status and trends of China's steel scrap market[J]. Metallurgical Information Review, 2024, 61(6):5-7,56.
- [3] 郭秀键,罗磊,罗宝龙,等. 冶金尘泥中锌铅及碱金属的危害及其脱除效果[J]. 有色冶金设计与研究, 2023, 44(1):35-38,53.
GUO X J, LUO L, LUO B L, et al. Harm and removal effect of zinc, lead and alkali metals in metallurgical dust and sludge[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2023, 44(1):35-38,53.
- [4] SHI C Y, HUANG Y F, SU S P, et al. Ultrafast recovery of Zn from waste galvanized iron sheet by ultrasound-assisted acid pickling and ion flotation techniques[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2025, 114:107237.
- [5] MA X L, JIANG M. Effect of teacher support on mental health of college students in China: a study demands-resources model approach[J]. International Journal of Higher Education, 2023, 12(5):152.
- [6] 朱斌,周进东,赵龚池,等. 高炉内锌的赋存形式及对烧结矿性能的影响[J]. 钢铁, 2020, 55(8):130-139,144.
ZHU B, ZHOU J D, ZHAO G C, et al. Occurrence form of zinc in blast furnace and its influence on sinter performance[J]. Iron & Steel, 2020, 55(8):130-139,144.
- [7] 魏昶,李存兄. 锌提取冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2013.
WEI C., LI C. Zinc Extractive Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [8] 肖丽俊,殷志宏,赵腾飞,等. 还原气氛下温度对镀锌废钢脱锌的影响[J]. 中国冶金, 2021, 31(9):123-129.
XIAO L J, YIN Z H, ZHAO T F, et al. Effect of temperature on dezincification of galvanized scrap in reducing atmosphere[J]. China Metallurgy, 2021, 31(9):123-129.
- [9] 徐前刚,李明佳. 磁控溅射沉积 ZnNi 合金薄膜及真空脱锌[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2015, 32(1):50-54.
XU Q G, LI M J. Magnetron sputtering deposition and vacuum dezincification of zinc-nickel alloy thin films[J]. Journal of Shenyang Aerospace University, 2015, 32(1):50-54.
- [10] 杨成成,朱正海,孙前进,等. 低真空条件下温度对镀锌废钢脱锌的影响[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2023, 40(4):364-371.
YANG C C, ZHU Z H, SUN Q J, et al. Effect of temperature on dezincification of galvanized scrap steel under low vacuum condition[J]. Journal of Anhui University

- of Technology (Natural Science), 2023, 40(4):364–371.
- [11] MAGER K, MEURER U, WIRLING J. Minimizing dioxin and furan emissions during zinc dust recycle by the waelz process[J]. JOM, 2003, 55(8):20–25.
- [12] TEE J K S, FRAY D J. Recycling of galvanised steel scrap using chlorination[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2005, 32(6):509–514.
- [13] WIJENBERG D J, DROOG D J. Dezincing of zinc alloy coated steel scrap in hot caustic soda[J]. Steel Research, 1999, 70(6):227–232.
- [14] LOBATO N C C, VILLEGAS E A, MANSUR M B. Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: a brief review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 102:49–57.
- [15] WU Y F, YANG F, ZHAO H, et al. Efficient recovery of valuable metals from electroplating sludge smelting soot via a combined alkali roasting and acid-free aluminum salts leaching methods, Waste Management, 2025, 192:102–113.
- [16] PALIMAKA P, PIETRZYK S, STEPIEN M. Recycling of zinc from the steelmaking dust in the sintering process[C]// Energy Technology 2017. Cham: Springer International Publishing, 2017:181–189.
- [17] BRUNELLI K, DABALÀ M. Ultrasound effects on zinc recovery from EAF dust by sulfuric acid leaching[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(4):353–362.
- [18] 童俊, 杨彦超, 李继秀, 等. 镀锌钢板废料中锌的碱浸过程影响因素分析 [J]. 化工环保, 2019, 39(3):283–288.
- TONG J, YANG Y C, LI J X, et al. Analysis on factors affecting alkaline leaching of zinc from galvanized steel scrap[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(3):283–288.
- [19] 王江伟, 彭清静. 氨浸法从冶锌铁渣中回收锌制备活性氧化锌 [J]. 环境工程, 2019, 37(9):165–170.
- WANG J W, PENG Q J. Recovery of zinc from iron dregs by ammonia leaching method and preparation of active zinc oxide[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(9):165–170.
- [20] 石升友, 马爱元, 李国江, 等. 锌冶金固废渣综合利用现状研究 [J]. 世界有色金属, 2019(13):7–8.
- SHI S Y, MA A Y, LI G J, et al. Research on comprehensive utilization status of zinc metallurgical solid waste slag[J]. World Nonferrous Metals, 2019(13):7–8.
- [21] 云月厚, 张常在. 金属蒸发速率 Langmuir 公式的修正及金属镉、铋、铝蒸馏规律的实验研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(4):386–390.
- YUN Y H, ZHANG C Z. Modification of Langmuir formular on vacuum evaporation rate of metal and measured results of Dy, Tb and Al[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(4):386–390.
- [22] 齐俊峰. 真空蒸馏法制备高纯锌研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- QI J F. Study on the Preparation of High-purity Zinc by Vacuum Distillation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [23] 胡志方, 尹延西, 王鑫, 等. 真空蒸馏法制备高纯金属钙的热力学及工艺研究 [J]. 矿冶, 2013, 22(4):55–59.
- HU Z F, YIN Y X, WANG X, et al. The thermodynamic and process of preparation of high purity calcium by vacuum distillation[J]. Mining and Metallurgy, 2013, 22(4):55–59.

责任编辑: 何莉