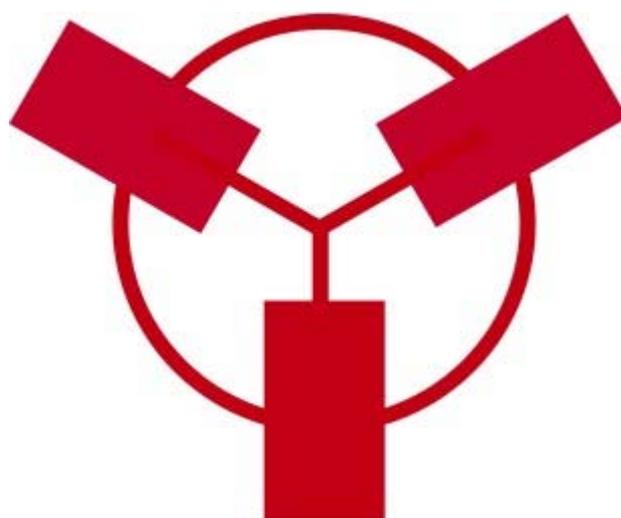


熱鍍鋅工藝入門

初 版

APRIL, 2005



石 磊 編纂

永尚股份有限公司

www.yongsun.com.tw

目 錄

目 錄	1
前 言	2
第一章 脫脂和酸洗	3
第二章 抑制劑	7
第三章 酸洗水洗	8
第四章 助鍍液	9
第五章 助鍍液之處理	12
第六章 烘乾	17
第七章 鍍鋅爐	18
第八章 鋅槽	24
第九章 冷卻及鍍層表面處理	26
第十章 鍍面修整	27
第十一章 熱浸鍍鋅流程偵測	28
第十二章 基本實驗室檢測方法	29
第十三章 鋅浴添加 鋁(Al)、鉛(Pb)、錫(Sn)、銻(Sb) 對熱浸鍍鋅鍍層之影響	32
第十四章 鋅鎳(Zn-Ni) 鍍鋅用合金	36
第十五章 蒸發法鹽酸回收再生系統	38
第十六章 冷凍法硫酸回收再生系統	40

前言

化學家 Melanin 在 1742 年，向法國皇家藝術學院提出一篇描述，藉由將鋼鐵浸在熔融鋅液中得到鍍鋅層的論文。90 年後的 1830 年代以 Melouin 的防蝕方式在英國及法國申請了專利。

此外，熱鍍鋅一詞是由義大利生理學家 Luigi Galvani 所提出的，他發現當不同金屬接觸時會有電流產生。

1971 年，一個鍍鋅標準 BS729 引入英國。

每一個國家有自己的鍍鋅標準，但在 1998 年引入了新方法 PrENISO1461，這方法成了歐洲鍍鋅標準，並且結合了鍍鋅操作程序，載入報告中。

- ✎ 品質控制樣本的介紹
- ✎ 鍍鋅層厚度的均勻性
- ✎ 定義可允許的未鍍層面積及改善方法
- ✎ 影響鍍鋅的鋼材特性

新標準提出後 6 個月內，就取代了原來之國家標準。熱浸鍍鋅廣泛地使用在所有鋼鐵鍍鋅。

第一章 脫脂和酸洗

熱浸鍍鋅前處理是指酸洗及脫脂製程。這些操作在於準備和提供可鍍鋅之鋼件。熱浸鍍鋅反應只發生在經過化學清潔的鋼件表面，所以小心仔細地執行前處理和鍍鋅一樣都是很重要的。鋼鐵表面的前處理，對於獲得良好的鍍鋅層是絕對必要的。

熱浸鍍鋅前，需去除鋼鐵表面、油污、油脂、灰塵及其他污染物等。例如油漆和非水性馬克筆記號。經過多項嚐試最普遍還是使用鹼性或酸性脫脂。通常以浸泡方式來脫脂，而高壓水注噴射方式也可以。完成後，鋼件應在冷水槽中作水洗動作，除去殘餘之化學藥品，避免影響到下一個製程。

1.1 鹼性脫脂

鹼性脫脂處理不論加熱或不加熱皆可，加熱處理比不加熱處理有較多的優點。例如：較能有效率去除大量的油污和雜質。

加熱式脫脂

這種處理方式通常使用具腐蝕性清潔劑，以往是以苛性鈉（燒鹼）為標準，但隨著一些新技術的開發，產生了一些變化發展出新一代脫脂劑。原因之一是不但比傳統苛性鈉更有強力清潔效果，同時大大降低腐蝕性物質傷害到操作員的風險。加熱脫脂一般溫度控制在 85°C，所以除了脫脂劑成本外，能源成本亦應考量。

不加熱脫脂

這種清洗方式基本上是用磷酸，這對使用者是較少危險的。但這種方式的脫脂效果有限，同時對油漆殘存物去除效率遠不如加熱脫脂，因此並不被廣泛地使用。

1.2 酸脫脂

不論是磷酸或鹽酸基，都有許多酸中脫脂劑可以選擇，這些方式都不比加熱脫脂效果大。他們有他們的用處。在某些案例，在酸脫脂後可以不需要水洗，即可進入下一個製程酸洗。不須單獨設置脫脂槽，節省加熱能源。

1.3 噴砂

噴砂在熱浸鍍鋅工業中應用於以下三點：

1. 從工件上去除大片的油漆。
2. 增加鋅的附著量；浸鍍前使表面粗糙可使鍍層增加 50% 的厚度。
3. 從高張力鋼移除鐵銹，避免因酸洗製成產生氫脆化。

1.4 酸洗

大部份酸洗都使用鹽酸，在某些國家是用硫酸，兩者各有其特性，我們應該個別視之。我們在酸液當中也會添加抑制劑。

HCl 鹽酸

工業用鹽酸濃度一般是 28-32% w/w，再加水以 50:50 比例稀釋，得到濃度約 14-16% w/w 的鹽酸。使用鹽酸通常在 18~21°C 之室溫下，若溫度在 18°C 以下酸洗反應非常緩慢。

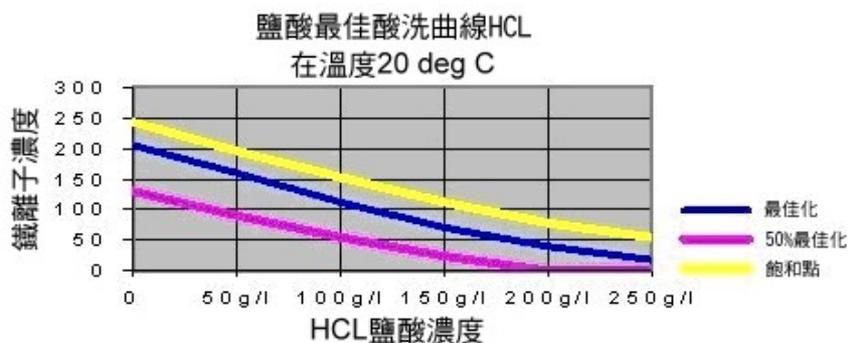
H₂SO₄ 硫酸

用硫酸 H₂SO₄ 酸洗比起鹽酸 HCl 快很多，但必須在 65°C 的高溫。買來的 H₂SO₄ 是未經稀釋的純酸，使用時稀釋 H₂SO₄ 溶液濃度至 10~14%。通常在酸洗槽周圍有吸煙設備。然而市場價格 H₂SO₄ 比 HCl 便宜，但這節省下的成本可能被額外增加的加熱成本所抵銷。另外酸洗過後的鋼件必須經過水洗，因為需要處理費用，所以清洗水是在靜止槽，當酸洗槽無法再用，這清洗水是用來配製新酸溶液。

1.5 酸洗液的控制（鹽酸）

HCl 槽的控制，最主在於控制酸洗時間及酸槽的壽命，為能確保酸槽的最大生產力，詳述於後：

不只是酸的濃度會影響酸洗槽的效果，鐵離子的含量也有影響。為了獲得最佳的酸洗效率，酸洗液中必須含有一定數量的鐵離子。



圖一、鹽酸最佳化酸洗曲線圖

由上圖一我們可以得知，鹽酸濃度愈低、鐵離子容許含量愈高，當然此時酸洗速度亦愈趨緩慢。事實上，酸洗時間基本上是取決於鹽酸/鐵離子的濃度以及酸洗液的溫度。最佳化酸洗發生在鹽酸濃度和吸出鐵離子平衡時，藍色中間曲線曲線可以看出如何從酸濃度 250g/l 維持最佳酸洗之相關參數。不過整體而言酸洗速率隨鹽酸濃度降低而降低。

舉例：濃度 100g/l 的 HCl，一開始溶液中需要 50g/l 鐵離子，而達飽和點則含有 152g/l 的鐵離子。濃度 150g/l 的 HCl 溶液，則一開始需要 25g/l 的鐵離子，飽和點則為 110g/l 的鐵離子。

所以當酸洗槽因為鐵離子含量飽和，而失去酸洗作用時可以用水稀釋來恢復酸洗功能，雖然 HCl 濃度降低，但仍能發揮酸洗功能，只是速率較慢。若添加新酸到鐵含量已飽和的酸洗液中，將使新酸落在飽和點之上，仍無法再進行酸洗。

1.6 測量 HCl 濃度及鐵離子含量

FREE ACID (自由酸) - HCl 濃度

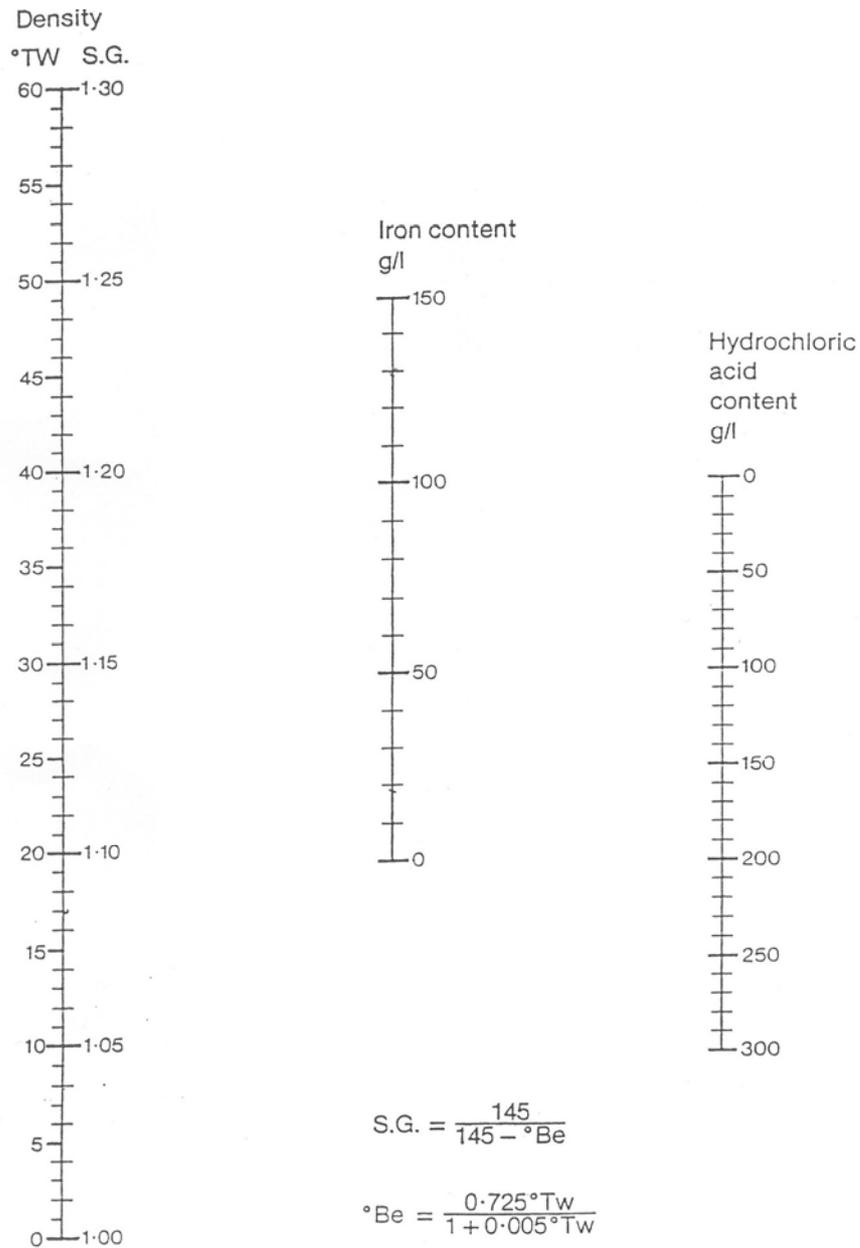
從酸槽取樣並過濾 25ml 到量筒（使用 Whatman No.41 過濾紙），將過濾的 HCl 倒入 250ml 量筒，然後注入乾淨的水直到滿。量取 25ml 新溶液注入圓錐燒杯，加幾滴甲基橙指示劑顏色將變紅，滴定 0.5N 碳酸鈉 Na_2CO_3 滴定至黃色終點。記錄作為 T 的 mls(毫升數)，酸的強度為 $T \times 7.3 = \text{g HCl/l}$

鐵離子滴定

從酸槽取樣並過濾 25ml 注入圓錐燒杯，加 30 滴濃度 10% 硫酸滴足 0.1N 過錳酸鉀 KMnO_4 ，直到溶液變為粉紅色，持續 15 秒記錄當作 T 的 mls，鐵離子含量 = $T \times 0.11\%$ 。

由滴定所得鐵離子含量%和所附圖二形所示 g/l 是相似的，而且我們使用 Big Buchket Chemistry 監視溶液中%數字，代替 g/l 是可接受的。

鐵離子滴定的變數應該使用一個常數，有了常數可讓你以 HCl 濃度及 S.G 比重為基本，計算鐵離子的含量。但無論如何，只有在溶液不會用來退酸或含有鋅才適用。



圖二、鹽酸濃度比重與鐵離子含量對照表

第二章、抑制劑

酸洗的目的是清除鐵銹，而不是侵蝕鋼件；因此過度酸洗將導致鋼件表面粗糙，造成鍍鋅效果不佳。

抑制劑的兩項作用：

1. 防止侵蝕乾淨的金屬表面，減少酸液中鐵的含量。
2. 為延長酸洗槽的壽命。

在酸液中加入少量的抑制劑，抑制作用將有效防止潔淨鋼件受侵蝕，且不會影響鐵銹的去除效率。因此當大部份難去除的鐵銹移除之前，已除銹的部份也能免除酸液進一步的侵蝕。

由於在酸洗槽中加入抑制劑，而得到的光滑鋼件表面，同時也會有較好的鍍鋅表面；且鋅附著量較少，此外也減低鐵在酸液的累積，使酸洗液能使用更久。雖然我們只提供鹽酸用的 AD11 抑制劑，但硫酸抑制劑亦可在市場上取得。

第三章 酸洗與水洗

以 HCl 酸洗後的鋼件，再以清水清洗，理想上要洗兩次。無論如何，實際上只有一次，有時連一次都沒有。

清洗包括一些目的：

1. 減低過量的 HCl 被帶入助熔劑。
2. 減低過量的鐵被帶入助熔劑。

酸過量將有下列影響：

過量的酸帶入助熔劑將導致 PH 降低，這個轉變將使在助熔劑處理時，增加鐵離子分解到助熔劑，鐵離子的增加雖不會減低助熔劑效用，但將增加鍍鋅槽鋅渣的產量。記住鋅渣包含 5%的鐵和 95%的鋅，一般鍍鋅業者並無法回收再生。

鐵過量將有下列影響：

過量的鐵帶入助熔劑的影響和 HCl 相似，將增加鋅灰的產生。無論如何，另外一個影響須視鐵氧化的狀態而定。

水洗水的 PH 將因為過量的 HCl 帶入而小於 1，一些業者加入苛性鈉或性氨水來調整 PH 到 7。

前述方法是為了保持助熔劑的 PH 值，然而如果提高 PH 值，將使二價鐵 Fe^{2+} 氧化成三價鐵 Fe^{3+} 。如此原 $FeCl_2$ 氯化亞鐵轉換成 $Fe(OH)_3$ 氫氧化鐵，此乃鋅灰產生的來源，因為氫氧化鐵在乾燥階段無法完全被烘乾。一般乾燥溫度控制在 110~120°C，就是溫度達 150°C，包圍在氫氧化鐵鹽之水，亦無法完全被去除，所以這些殘留的水將被帶入鋅槽與熔融鋅液反應產生鋅灰。注意鋅灰最初是由 15%氧化鋅和 85%金屬鋅組成，若超過上述溫度殘留之水和助熔劑層中之結晶水，皆會被去除而導致助熔劑失效，因為助熔劑層之結晶水是用來形成 Hydroxy 酸用的(請看後面助熔劑章節描述)。因此，酸洗後之水洗槽不建議來作 PH 值之調整。

附註：大部份鍍鋅業者，用含有鐵離子的酸洗後之水洗水作新酸混合液，因為在前面酸洗章節中已經說明過，一定的鐵離子含量對於鹽酸溶液達到最佳酸洗速率是必備的。所以酸洗水洗水中之鐵離子即被用來作新酸之混合，以建立初次之鐵離子基本濃度。(新鹽酸從 32%被混合至 14~16% w/w 濃度)

假如：鍍鋅業者堅持水洗水 PH 值要調整為 7，那麼建議添加氨水而不建議加苛性鈉，因為如此會降低助熔劑的效用。氨水在與水洗水混合形成氯化銨，氯化銨為助熔劑組成的一部份。然而若鋼件帶氯化銨進入助鍍液，將引起氯化鋅對氯化銨比率從 1:2 變 1:3，這將減低助鍍液的作用。

第四章 助鍍液

4.1 簡介

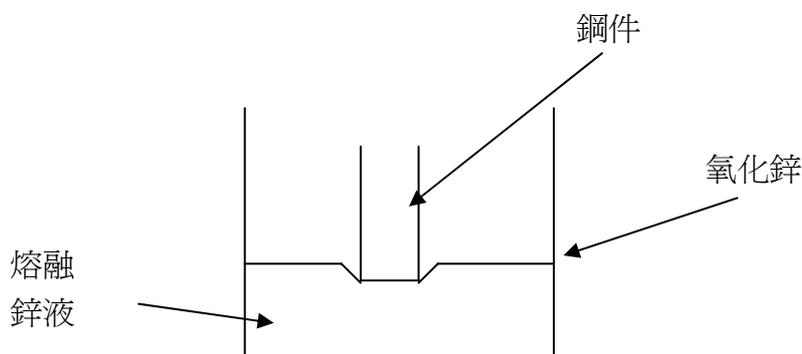
現今助鍍液是鍍鋅過程必要的一部份，但也有例外。最早鋼件以酸洗去除雜質和鐵銹，之後直接浸入溶鋅槽。雖然此過程簡單，但因耗鋅量高、成本昂貴。助鍍液的導入，能使熱浸鍍鋅業者降低鋼件之鋅層的厚度，改善成品品質，增加產能及降低成本。

4.2 助鍍劑（三基鹽和特殊的 Tego60 助鍍劑）

以熱浸鍍鋅而言，鋼件在經過脫脂、酸洗和水洗之後，助鍍劑溶液本身是以氯化鋅銨組成而發展出來的。

助鍍液以不同比率的氯化鋅與氯化銨混合而成：

- ✦ 60% w/w $ZnCl_2$: 40% w/w NH_4Cl -- 特殊的 Tego
- ✦ 1 份 $ZnCl_2$: 3 份 NH_4Cl -- 三基鹽
- ✦ 另外，添加潤濕劑以改善助鍍液的功能。



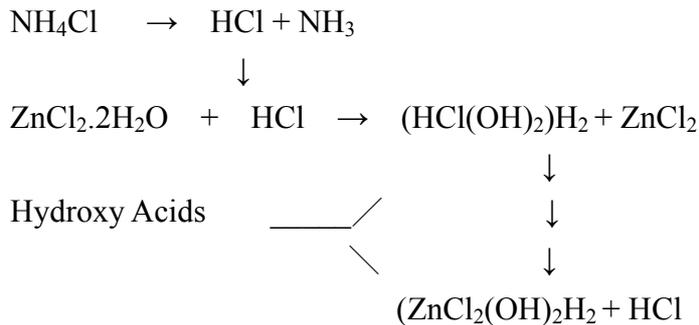
4.3 功用

助鍍劑有幾點功用：

1. 防止烘乾時鋼件表面氧化。
2. 分解熔融鋅液附著在金屬表面的氧化鋅層。氧化鋅產生是因為空氣中的氧和熔融鋅液之反應（450~460°C），當鋼件浸入熔融鋅時，氯化鋅層附著其上。

假如：金屬表面形成氧化鋅，則內層的鋅鐵反應將受很大的影響，將造成鍍件的浸鍍時間較原來長，時間加長，最終將增加鋼件上鋅層厚度。

氯化鋅是易受潮所以優先吸收鋼件表面水分，因此可防止浸過助鍍液的鋼件，在烘乾時生銹。



氯化銨在鋅槽中會分解產生鹽酸和氨水，鹽酸會和氯化鋅吸收的結晶水，結合產生兩種 Hydroxy 酸 $(\text{HCl}(\text{OH})_2)_2\text{H}_2$ 和 $(\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2)_2\text{H}_2 + \text{HCl}$ 。此兩種 Hydroxy 酸可以分解鋼件表面所生之氧化鋅層。

4.4 操作參數

濃度

助鍍劑濃度決定在處理鋼件的種類

鋼件種類	°Be 波美	S.G 比重	°TW 比重
線材	7 ~ 13	1.05 ~ 1.10	10 ~ 20
薄板	13 ~ 19	1.10 ~ 1.15	20 ~ 30
管材/一般熱鍍件	19 ~ 24	1.15 ~ 1.26	30 ~ 52
超大型鋼/鍛造件	30 ~ 40	1.26 ~ 1.38	52 ~ 76

以 Be 波美濃度 28 被認為可適用於各種鋼件並得到最佳效果

溫度

助鍍液的最適溫度是 60°C-65°C，溫度較低，助熔劑附著會較不均勻且較沒效果；溫度較高，則助熔劑附著太厚，增加消耗。當然若附著較厚助熔劑在工件上鋅灰產生會降低。不過太厚時則成反效果。

時間

一般需 2 ~ 5 分鐘即可得到好的助熔劑附層，這也讓鋼件充分加熱以助烘乾。延長在助鍍液浸泡時間，將增加在酸性助熔液中鐵的含量。另外在助熔劑附層會產生 FeCl_3 氯化鐵，它將吸收乾燥時殘留的水份，導致浸鍍時，熔融鋅液與鐵離子和水反應，增加氧化鋅和鋅灰之生成。

PH

助鍍液的 PH 控制在 3 ~ 5.5。當 PH 降低，更多的鐵將被分解入助鍍液，導致氯化鐵 FeCl_3 含量增加，鋅灰產生將增加。

鐵 Fe

助鍍液應該控制鐵的最大含量 10g/l，維持低含量鐵是低鋅灰產生的關鍵。助熔劑的鐵含量超過 10g/l。仍可繼續操作，但鋅灰和鋅的耗費將增加。

潤濕劑

添加 0.2 ~ 0.5% v/v 的潤濕劑，將有助於增加助鍍劑附層的效果和均勻性。

過程分析

助鍍槽應該依下列變數，每 3 至 4 個月分析一次。

1. 氯化鋅
2. 氯化銨
3. 上兩項的比率
4. 鐵離子
5. PH
6. 比重

第五章、助鍍液之處理

5.1 鍍鋅用之 FLUX

FLUX 目前被廣泛使用於鍍鋅，它改善鐵與鋅在鋅槽中之反應，可以獲得較佳之鍍件外觀，降低表面瑕疵之不良率。

一般而言有兩種 FLUX 方式：溼式和乾式。

我們在此僅考慮，廣泛用於歐洲及台灣的乾式法。

FLUX 之最佳狀況如後：

組成：ZnCl₂：40-60%

NH₄Cl：40-60%

濃度：400 - 500 克/升

溫度：40 - 60°C

PH 值：4.2 - 4.5

ZnCl₂ 作用在於形成保護膜，降低工件在酸洗到鍍鋅過程間氧化之機會，

ZnCl₂ 容易吸收水份，所以此膜必須薄，避免乾燥後吸入水份。

NH₄Cl 是 FLUX 之基本組成，它可以降低鋼件表面氧化鐵之殘存，反應如后



NH₄Cl之揮發性高，所以 FLUX 中它的成份比例不應超過以免浸鍍時濃煙產生。

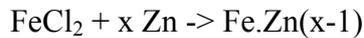
5.2 FLUX 之污染

工件經由酸洗，水洗後，進入 FLUX 槽中。大約每公噸之工件會帶出 4 公升之溶液一起進入 FLUX 槽中，所以 FeCl₂(氯化亞鐵)，HCl(鹽酸)，ZnCl₂(氯化鋅)皆會一同存在於 FLUX 溶液中。先前提過 ZnCl₂ 為 FLUX 組成之其中一種鹽類沒問題，但 HCl 及 FeCl₂ 是不利的，若不即時處理，幾個月之後，HCl 和鐵離子之濃度將和其他槽都相等了。

5.3 HCl 和鐵離子在 FLUX 槽中之影響

鐵離子：

當鍍鋅時縱使微量之鐵離子進入就明顯會增 Ash 鋅灰之產生。另外當大部份 FeCl₂ 與鋅反應時將會產生 Fe-Zn 鍵結，此乃鋅渣(DROSS)產生之主因，化學式如後：



DROSS 鋅渣必須定期撈除，造成損失，成本增高。注意！！每公斤之鐵離子將與 20-50 公斤之鋅結合產生鋅渣(DROSS)。另外，FLUX 中鐵離子會在鍍鋅層表面形成非常細微之 DROSS 結晶，造成附鋅層增厚。

※注意：若每公升 FLUX 有 6 克/升之鐵離子含量，附鋅層厚度將增加 11.4%。換句話說，若工件表面積為 80M²/噸，耗鋅量將增加 4.3 公斤/每噸工件。

鹽酸：

若有鹽酸存於 FLUX 中將會導致過度酸洗現象，並生成氯化鐵 FeCl₂。

結論：

在 FLUX 槽中，鐵離子和鹽酸之含量應控制愈低愈佳，最高含量應以不超過 10 克/每公升為佳，最好是 5 克/每公升。

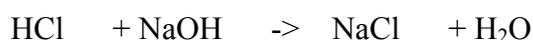
5.4 如何避免讓鐵離子及鹽酸進入 FLUX 槽中

當使用水洗槽時，鐵離和鹽酸濃度將會下降，鐵離子約為 20 克/升，但水洗槽內的 PH 值仍為酸性。有 2 種方法可以來控制 FLUX 槽中鐵離子之濃度：

A. 降低水洗槽中鐵離子濃

可以利用氫氧化物如 Ca(OH)₂ 或 NaOH 或 NH₄OH 來和鐵離子反應成氫氧化鐵 Fe(OH)₂ 氫氧化鐵 PH=8，同時會產生氫氧化鋅 Zn(OH)₂，可以中和鹽酸。

當用 NaOH 時反應式如後：

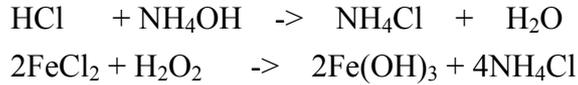


NaCl 是附產品，氫氧化鐵或氫氧化鋅可經由過濾方式拿掉經過處理後，乾淨的溶液可以再打回水洗槽內，但溶液中含有 NaCl 或是 (CaCl₂) 可借稀釋法處理。

B. 清潔 FLUX

不同的污染程度有不同之清潔方式，低污染之 FLUX 可用 H_2O_2 來清潔之，高度污染之 FLUX 可以用 FLUX 再生循環系統處理較佳。(稍後說明)

FLUX 清潔系統之心臟在於反應槽，HCl 和 NH_4OH 氨水中和； $FeCl_2 + H_2O_2$ 產生 $Fe(OH)_3$



Zn^{++} 仍保持 $ZnCl_2$ 狀態

在反應槽中， NH_4Cl 及 $ZnCl_2$ 會再生。一般而言再生之 $NH_4Cl/ZnCl_2$ 比例並不足夠須再添加。

最佳狀況也許可以達到前面所建議之 FLUX 濃度比例，若達不到，須少量添加 $ZnCl_2$ 或 $ZnCl_2-2NH_4Cl$ 。

5.5 清潔 FLUX 之好處：

如果 FLUX 中沒有鐵離子或酸，其好處如下：

1. 品質提升，DROSS 顯著減少，鍍層品質穩定，外觀瑕疵件降低。
2. 鍍層表面光滑，厚度均勻。
3. 瑕疵不良率降低 \Rightarrow 減少修整重鍍時間 \Rightarrow 降低成本。
4. 耗鋅量降低：帶出之鋅少、鋅灰、鋅渣減少、耗鋅量降低 \Rightarrow 降低成本。

5.6 FLUX 之清潔系統（加入 H₂O₂）



圖三、助鍍液 FLUX 清潔過濾系統

原理

定量將溶液由 FLUX 槽泵入反應槽內，和 H₂O₂ 反應同時和 NH₄OH 作中和之後泵入低壓過濾器中，將鐵離子過濾出後，乾淨之溶液再泵回 FLUX 槽中，此系統為模組化設計，主體包含清潔與過濾兩部份。

清潔系統設備

反應槽：

反應槽由 PP 成容量為 3000 公升槽本身自己有液面控制器一旦液面控制失效，另有一最高液面保護開關，自動切斷泵浦深水式 PP 泵，連續自動運轉 PH 及 REDOX 值由 2 個水泵作回授控制反應槽設可移動式蓋板及排水口。

過濾設備：

1. 鋼構表面 PP 塗敷：外觀尺寸 3M x 1M x 1.8M (長 x 寬 x 高)
2. 密閉式 40 支濾袋：40 支分 4 個區間，每區間 10 支可分別由閥來控制關閉濾袋下方為濾

出廢物儲存桶，泵浦及液面控制系統側門可容易打開更換濾袋

控制盤：

此系統裝有控制盤，容易讀取及操作項目如後：

1. 供料泵
2. 回料泵
3. 循環泵
4. H₂O₂ 水泵
5. NH₄OH 水泵
6. PH
7. REDOX 值顯示器
8. 主開關
9. 反應槽液面過高
10. 過濾器液面過高

第六章、烘乾

助熔劑層在浸入鍍鋅槽時必須徹底烘乾，金屬最高溫應在 110~140°C 間。溫度必須熱得足夠蒸發助熔劑層裏剩餘的水，但不應超過，150°C 因為氯化鋅的結晶水也會蒸發，結晶水會產生兩種 Hydroxy 酸，它們將可分解鋼件浸入鋅槽時表面所形成之氧化鋅層。

第七章、鍍鋅爐

7.1 設計考量要素

1. 燃料之節省。
2. 均勻之鋅鍋磨耗及足以接受的壽命。
3. 足夠的熱能以達最高之生產能力。
4. 彈性的鋅液溫控，不論在停機時或是最高產能時均可保持恆溫。
5. 維修少以節省停機時數。
6. 不需土木工程之耗費以節省費用。

7.2 基本鍍鋅爐設計發展沿革

熱氣再循環方式：

這種方式需要有一個耐高溫風扇循環熱氣，同時在鋅鍋外設計熱氣循環之煙道，另外在鋅鍋之一端或兩端裝置燃氣或燃油之燃燒機組，火焰噴入燃燒室，風扇吸入後以螺旋葉片方式將熱氣導入鋅鍋之兩側。當然這種方式有許多不同之設計，然而都取決於高溫風扇之效率，這種風扇相當昂貴，特別是對大爐而言，同時風扇葉片容易損壞，須長時間來修覆，另外基礎之耐火磚設計會造成熱效應問題，因為高的熱質量(導致溫控時之反應較慢)和熱應力不足(導致需要非常小心來預熱爐子)。

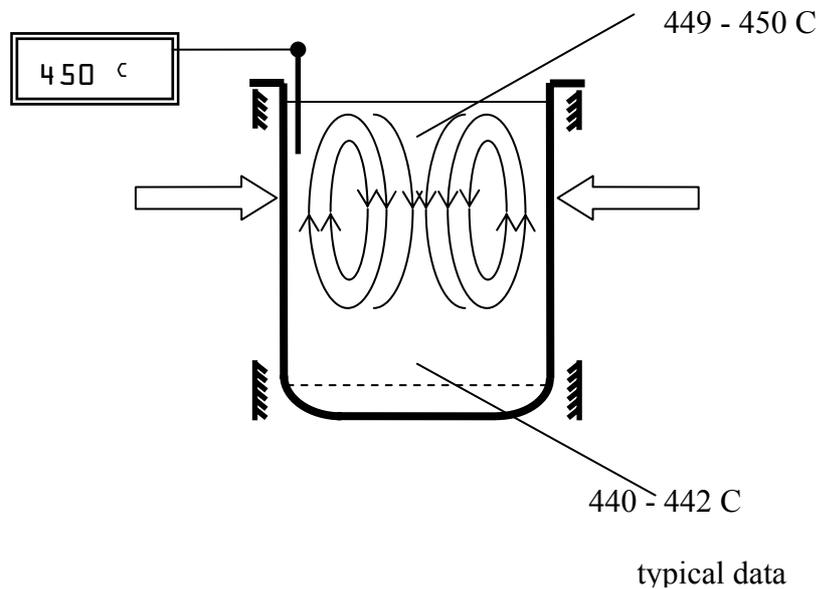
單向不循環方式：

這種設計是採用高速燃燒機加熱，但熱氣並非循環環繞著鋅鍋，而是將煙道利用隔板分層隔間，火焰由上層導入，由底部回收排放至煙囪。缺點是靠近燃燒機處溫度過高，易造成鋅鍋之損耗，另外特別是在氣流瞬間改變方向時造成亂流亦會造成鋅鍋損耗，其次鋅鍋和煙道之溫差太大，可以說此種設計並非有效率之設計。

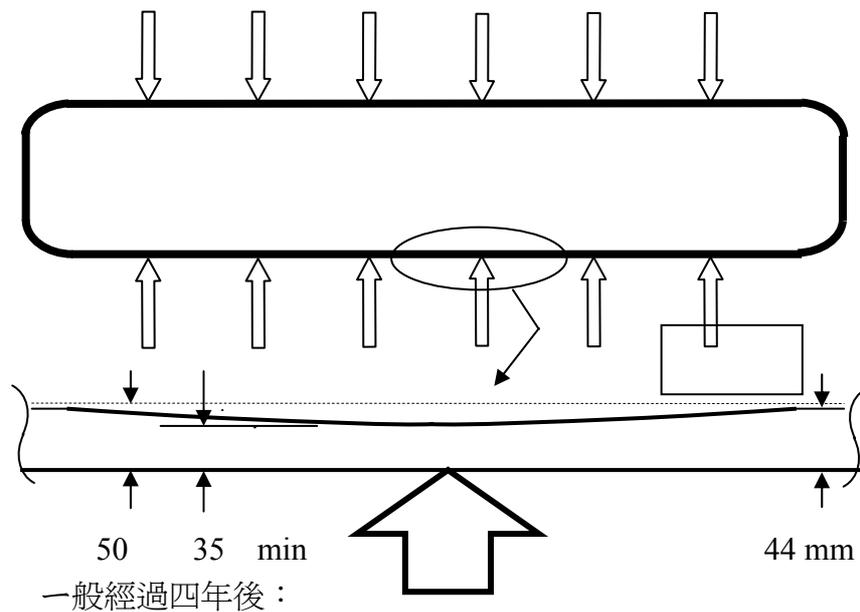
平火焰加熱方式：

1. 第三種設計應該是近代最知名的設計，一組組之燃燒機等間距地排列於鋅鍋之兩側，由煙道隔開鋅鍋和燃燒機，而火焰呈幾何形狀由燃燒機射出造成小旋轉，背壓作用將火焰往煙道靠，遠離鍋壁，亦有人設計一道檔板置於噴嘴口，避免火焰直接接觸鍋壁，水平火焰加熱基本上是由局部幅射加熱，所以燃燒機對面地區受熱較其他區域為高，因此鋅鍋外壁亦較易損耗，雖然檔板設計阻擋火焰直接接觸，但高溫之熱能還是會傳導過去，所有此類設計之系統，特別是在端部，流率緩慢，燃燒空氣溫度較低，所以此部份熱傳導效率較差，進而影響整個操作效率。如下圖四、圖五所示。
2. 由基礎工程和維修角度來看，此種設計必須有較大的煙道空間以利多組燃燒機之燃燒空氣能在鋅鍋之兩側造成加熱效果，再加上需要多組燃燒機所以整個系統之造價相對提高不少，相對地維修成本亦增高許多。

3. 針對上述種種設計之優缺點深入評估研發後，美國 Westech 率先發展出最新，而又最符合鍍鋅爐設計考量之六大要素之設計，它就是『高速脈衝火焰鍍鋅爐』。



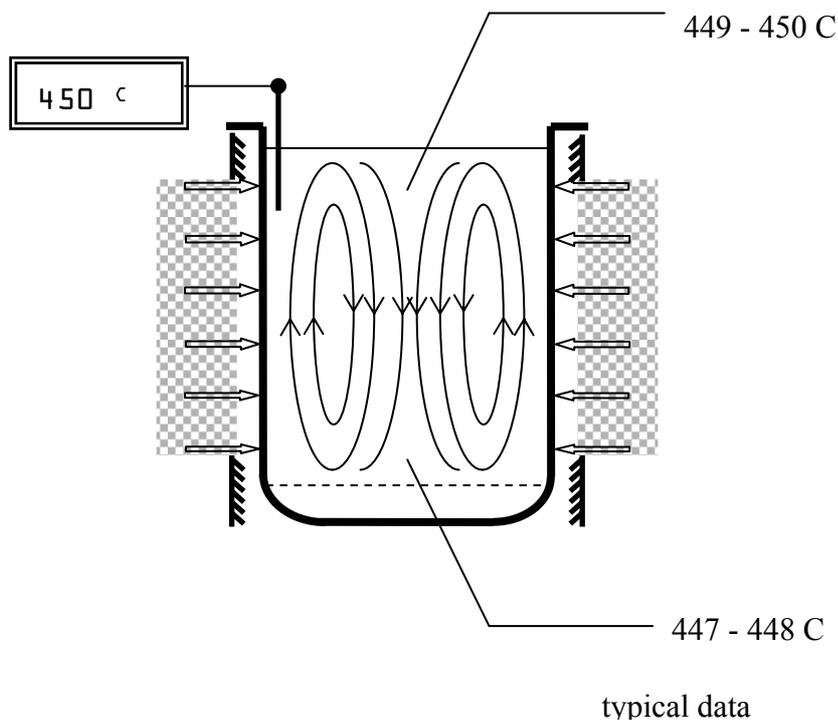
圖四、平火焰加熱（鋅鍋斷面）



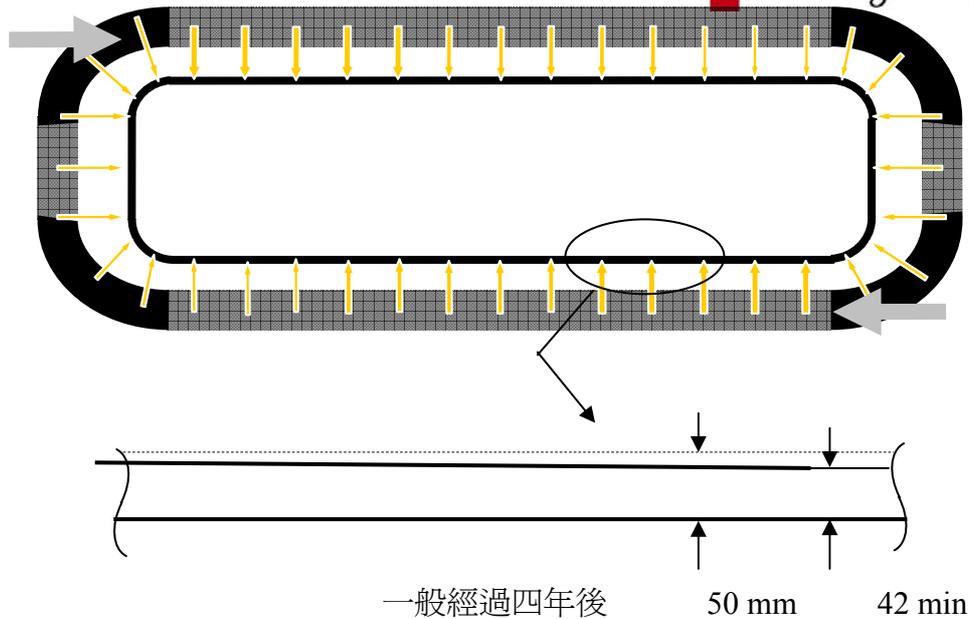
圖五、平火焰燃燒機之熱分佈

7.3 當今最佳鍍鋅爐設計 — 『高速脈衝火焰鍍鋅爐』之原理』

1. 高速燃氣或燃油之燃燒機裝置於鍍鋅爐對角線角落，燃燒空氣經煙道連續環繞於鋅鍋外，燃燒機輸出功率可達 150m/秒，瞬間迅速循環升溫，而且如此均勻的熱傳導將熱量傳送至鋅鍋的每一點，同時可理解，這股循環之熱流吸收了燃燒機所產生局部的熱，幅射狀均勻環繞於鋅鍋外壁，自上至下，自前至後，故能產生高效率 and 相同之熱傳導，大大地增加鋅鍋壽命。如下圖六、圖七所示。
2. 舉個基本設計的案例，一個 10m 長 × 1.2m 寬之鍍鋅爐，輸入 1,000,000 kcal / hr 熱量，生產能力可達 10 噸 /小時，燃燒機火焰出口溫度比煙道之溫度約高 800°C，然而燃燒空氣和鋅鍋之溫度差異卻可保持在 100°C 以內。當然實際鍍鋅爐之設計必須考慮煙道的寬度，燃燒機的大小，燃燒機放置精確的位置，最佳之熱流速率，安全的熱傳導範圍，避免傷及絕熱材料等等…。理論須和實際經驗來結合，根據不同之需求，不同的產量，不同的尺寸而做不同的設計依據。



圖六、熱流連續循環加熱（鋅鍋斷面）

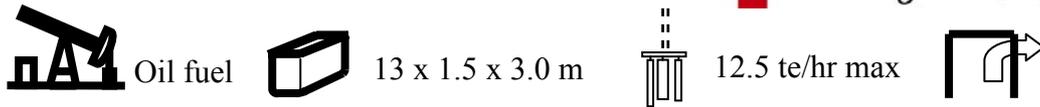


圖七、高速燃燒機熱流連續循環之熱分佈

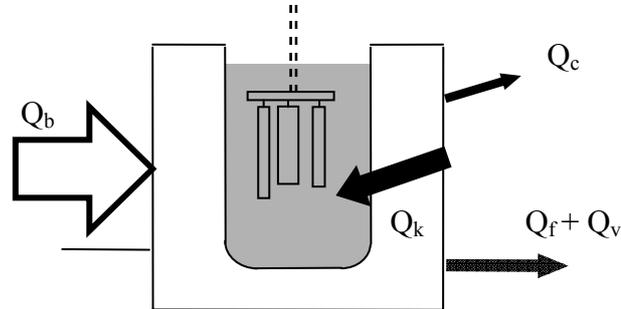
7.4 鍍鋅爐之效率

這裡所探討之效率是以煙道之溫度來計算，當燃料呈氣化狀時空氣溫合，燃燒釋出熱量，而燃燒效率之考慮必須回溯氣體可產生的熱值（卡），一般而言天然氣熱值約為 $8900 \text{ kcal} / \text{m}^3$ ，其中 90% 的熱是在大氣環境下可以運用的，而另外 10% 的熱是在過程中散失當然有效之熱值會經由爐之絕熱材而損耗，煙道而損耗，但絕熱之熱損耗不大，所以我們定義系統之效率為：熱值的供應和實際傳達到鍍鋅爐本身之百分比。

完全的燃燒對天然氣而言是不可能的，所以系統之效率取決於如何控制避免過多的空氣在燃燒時進入，降低了燃燒空氣之溫度，另外若要控制鋅浴溫度為 450°C 煙道溫度勢必超過 450°C ，亦造成熱損耗，所以理論上燃天然氣之鍍鋅爐最高效率為 73%，在高速脈衝火焰鍍鋅之煙道溫度依鋅鍋尺寸不同，產能不同而有所變化，但一般而言其溫度比鋅浴溫度高約 200°C 以內，另外過多空氣量之控制小於 10% 以內，所以典型鍍鋅爐之效率（高速脈衝火焰）可高達 65%~70% 之間。如下圖八所示。



$$Q_k = 1170 \text{ kw} \quad (Q_w = 830 \text{ kw}, \quad Q_s = 340 \text{ kw}) \quad Q_c = 38 \text{ kw}$$



For $Q_b = 1760 \text{ kw}$

$$\text{鍍鋅爐效率} = \frac{1170 + 38}{1760} \times 100\% = 68.6\%$$

圖八、鋅鍋熱需求和鍍鋅爐效率實例

7.5 溫控系統

高/低段火焰控制設計是非常實際亦可容易達到的，因為在燃燒之天燃氣和空氣僅須兩組設定，基本上大部份燃燒機處於高段加熱，少部份時間處於低段加熱，此種設計比起長時間處於中段加熱來得更有效率，同時鋅鍋壽命亦可延長，鋅浴之溫度是由熱電偶測得訊號，傳至控制系統自動控制校正，指令燃燒機動作，當鋅浴溫度低於設定溫度低限，燃燒機開至最大輸出功率，但由於機械元件之延遲反應因素，實際鋅浴溫度的曲線呈正弦波模組而走，所以必須設定較小的溫度區間在最大與最小輸出功率之間，以便溫度補正時間縮短。

而高速脈衝火焰之設計考量了時間的因素，因此溫度控制非常均勻穩定，原理是熱量的輸入採取方形波取代正弦波模組，之外加上一段時間的滯留，依不同之生產速率而調整滯留時間的長短，更加精確，平均溫控在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以內是絕對可以達到的。

7.6 維修

高速脈衝火焰鍍鋅爐沒有水平火焰加熱方式燃燒機數量之多，沒有需耐高溫風扇之設計，使用碳化矽陶瓷燃燒管，在高溫及熱變化的環境下，壽命長久，火焰溫度探針亦採可信賴，壽命耐久之材質設計，壓力系統採用低壓系統以減少維修，此外煙道出口更增加有溫度，流量之偵測系統鍋壁，煙道之溫度量測系統，和非接觸式，電磁振動式鍋壁厚度檢測等等...皆在於減少維修發生之可能性。

7.7 降低成本

美國 Westech 設計之 U 型鋼結構（如下圖九所示）作為爐體和鋅鍋之支撐，不須土木工程，大大降低了裝機之成本，燃燒機裝於兩側端部，燃燒空間縮小，爐側面所需空間不大，大大了結省許多成本，使用較少的燃燒機，不但降低了成本，而且減少了控制系統的複雜性，維修成本亦降低，減少裝機時間，操作容易，自動化效率高成本相對降低。工作品質提昇，重鍍率降低，相對地大大降低了成本，提高了競爭力。



圖九、美國 Westech 所設計之 U 型鋼結構

第八章、鋅槽

鋅槽裝著溫度在 450°C ~ 460 °C 之間的熔融鋅，加入鎳和鋁增加鍍層表面的光亮和鋅花，鋁的最高含量須控制在 0.01 % w/w，鋁讓鋅浴流動性較佳，鋼件鍍鋅層厚度較一致且較光亮，然而一過量的鋁將防礙鋅與鋼件之結合，這將使得鍍鋅層表面造成黑斑或有些地方鍍不上鋅。加鎳最高 0.08% w/w 是爲了減低高矽鋼的影響，因爲高矽鋼會造成鍍鋅成品表面亮暗斑紋，這影響以 Grey Bar 著名。最佳的浸鍍作法是撇去鋅槽表面浮渣，鋼件完全浸入。等鋅灰在表面形成，再用治具再一次地移去鋅灰及渣，當鋅槽表面不再有鋅灰產生時且形成正確鋅層 (標準是 80 ~ 120 μ m) 的所需時間已到，慢慢將治具移出鋅槽，經常可看見鋼件移出時在鋅槽表面灑氯化銨粉。這是幫助分解鍍鋅層表面的氧化鋅附著和改善多餘鋅液的流回。部份認爲這是不必要的動作，因爲將產生更多的鋅灰。

8.1 消耗指數

假如取一個鍍鋅業者之平均值，下列消耗指數代表好的操作流程：

1. 每噸鋼件耗鋅 55 ~ 65 kg (含下列損失)
 - a.) 鋅灰 (5 ~ 7 kg / 每噸鋼件)
 - b.) 鋅渣 (4 ~ 6 kg / 每噸鋼件)
 - c.) 治具表面附著
2. 每噸鋼件需 1.6 ~ 1.9 kg 助熔劑
3. 每噸處理過的鋼件需 4 ~ 5 個治具

8.2 鋅灰

成份是氧化鋅，鋅槽表面熔融鋅液與空氣中的氧或水反應而來，鋅灰也形成於鋼件表面的鐵鹽類在進入鋅槽時。鋅渣也包含少量的鐵、鋅和氧化鋅，治具入槽之前與離槽之前鋅灰被撇離。當在銅件表面的氧化鋅，在被助熔層分解前就離開表面，鋅灰也會產生。經常可看到當還在鋅槽的治具移動時，一些黑色的鋅灰會浮在表面。鋅灰持續被移除也許每個禮拜的最後一天，再徐徐放回鋅槽中重熔。

第一次鋅灰重新熔解時含有 55%-85% w/w 的金屬鋅和低濃度 15% -45% w/w 的氯化鋅，第二次再熔解時，氧化鋅濃度變高而金屬鋅濃度變低。注意：氧化鋅成份並無法熔解回到鋅槽而是浪費。注意：在實際的重熔鋅灰時，不止還原成一些鋅，而且也產生許多雜質到熔融鋅液裏，這可能引起產生均勻鋅層表面的問題。因此，當使用 Tego 助熔劑，鋅灰不建議重熔而是歸類爲消耗。鍍鋅業者賣鋅灰應該獲得比賣再熔化的鋅灰較好的價錢，因爲鋅含量有 85% 之高，再熔化鋅灰含量只有 5%的鋅，而有 95% 氧化鋅。

8.3 鋅渣 (Dross)

也叫做硬鋅包含 95% 的鋅和 5% 鐵，鋅渣的密度遠大於熔融鋅，因此沉到鋅槽底部。鋅渣是熔融鋅與鋼件表面反應而成，好的助熔劑層將有效地分解鋼件表面的氧化鋅，讓鋅很快地附著在鋼件表面。大部份的鐵離子因而被吸附於最先產生的鋅鐵層鍍層中，而不會沉澱到鋅槽底部形成 Dross。應該注意的，位於槽底的 Dross 將聚集更多的鋅，因為熔融鋅會附著到已形成的 Dross 表面上。所以定期撈除槽底鋅渣是非常重要的步驟。

下表列出了不同鋼材的鍍鋅層重量及厚度，它採取自 BS729/ISO 1461 且包括鑄鐵及離心處理工作。

表一、不同鋼材的鍍鋅層重量及厚度

類 別	最小平均鍍鋅層重量 (單位: g/m ²)	鍍鋅厚度 (單位: μm)
大於 5 mm	610	85
大於 2 mm 小於 5 mm	460	65
大於 1 mm 小於 2 mm	335	47
鐵 鑄 件	610	85
離 心 工 件	305	43

第九章、冷卻及鍍層表面處理

熱浸鍍鋅之後，浸鍍之鋼件利用空冷或水冷來降溫。水冷卻顯然比空氣冷卻較快，但對薄的金屬可能發生局部扭曲變形。如果以較慢速度浸入冷卻槽，可能可以克服此一情形。水冷卻有一些好處超過空氣冷卻， 比如： 在水中加入可溶解於水的產品，像 Metfin CH06 則可同時進行水冷卻及鍍層表面處理。

Metifn CH06 可以單獨使用在水冷卻之後，也可以加入冷卻水中。 Metfin CH06 提供一層鉻\ 聚合體附著在鋅層表面，可提供 6 個月以上保護作用，去抵抗儲存期間可能產生的白銹。這附著層含有三價鉻，溶液則含有六價鉻，因此被歸類為有毒及致癌的物質，但附著之表層是無害的，為取代傳統六價鉻最佳產品。

第十章、鍍面修整

鍍面修整是鋅釘鋅豆的去除，鋅釘鋅豆是鋼件緩慢離開鋅槽時，在鋅層表面形成的。鋅釘鋅豆可用研磨、銼力銼、或氧乙炔技術等方式去除。

少部分未鍍到之表面，可以使用含有 99%鋅之鋅噴漆修補之。

第十一章、熱浸鍍鋅流程偵測

表二、熱浸鍍鋅流程偵測

問 題	檢 測
酸 洗	
酸洗時間加長	HC1 濃度 Fe 濃度
酸洗工件表面有凹點	抑制劑強度 酸洗時間
<u>助鍍液</u>	
表面有油垢	脫脂 水洗
助鍍液處理後工件生銹	檢驗助鍍液成份 過量的鐵離子 脫脂 水洗
鋅	
黑斑 - 裸斑	工年沒洗乾淨 鋅槽溫度
附著過量	過度酸洗 助熔劑成份 浸鍍時間 鋼件成份 鎳和鋁在鋅槽的含量
不良成品	鋼件成份 鎳的含量 鋁的含量

P.S. 鋅槽中最高鋁含量為 0.01 % w/w

第十二章、基本實驗室檢測方法

12.1 HCl 濃度測試

1. 自酸洗槽中取 25ml 樣本液，經過濾，置入 250ml 量筒
2. 加水至總體積 250ml
3. 取 250ml 之混合液，置入錐形燒杯
4. 滴入微量甲基橙指示劑，溶液顏色將變成紅色
5. 以 0.5N 碳酸鈉 (Na₂CO₃) 進行滴定，直至顏色變成黃色
6. 記錄滴定量 T

$T \times 7.3 = \text{g HCl} / 1$ ，如此將可計算出 HCl 濃度

12.2 Fe²⁺ 濃度測試

1. 自酸洗槽中取 5ml 樣本液，置入 250ml 錐形燒杯
2. 滴入 30 滴 10% 硫酸
3. 以 0.1N 過錳酸鉀 (KMnO₄) 進行滴定，直到顏色變成粉紅色，並維持 15 秒鐘
4. 記錄滴定量 T； $T \times 0.11\% = \text{Fe}^{2+}$ 濃度
計算出之 %，即約等於 g / 1，依此數據可計算出酸洗槽中 Fe²⁺濃度

※Fe²⁺濃度亦可以 HCl 濃度及酸液比重推算出。但此方法只適用於新酸及無 Zn²⁺的溶液中。

12.3 CH06 濃度測試 (每週做一次) --Cr⁶⁺ 濃度測試

1. 取 5ml 樣本液，置入 250ml 錐形燒杯
2. 加 5ml 10% H₂SO₄ 和 2 克碘化鉀 (KI) 混合
3. 加 5ml 澱粉液混合，顏色將變成深藍色
4. 以 0.1 N 硫代硫酸鈉，滴定直至顏色轉變成綠色
硫代硫酸鈉滴定量 $\times 0.36 = ?\%$ 體積百分比 — CH06
記錄滴定量 = H
正常 CH06 在冷卻槽濃度：0.2 %

12.4 Cr³⁺ & Cr⁶⁺ 濃度測試 (每個月做一次)

1. 取 5ml 樣本液，置入 250ml 錐形燒杯
2. 加 100ml 和 H₂O 和 1g 石英 (SiO₂) 顆粒 ($\psi : 0.5\text{mm}$)
3. 加 10ml 10% NaOH
4. 加 5ml 新鮮 3% H₂O₂ 並加熱至沸騰

5. 保持沸騰至少 20 分鐘，同時加 H₂O 保持液面高度
6. 緩慢滴入 40% HCl，直至顏色由黃變橘色，並保持沸騰 10 分鐘
7. 冷卻至室溫 (20 ~ 30 °C)
8. 取 5ml 溶液，置入 250ml 錐形燒杯
9. 加 5ml 10% H₂O₄ 和 2g 碘化鉀 (KI)
10. 加 5ml 澱粉液混合，顏色將變成深藍色
11. 以 0.1 N 硫代硫酸鈉，滴定直至顏色變成綠色
12. 記錄滴定量 T， $T = Cr^{3++}Cr^{6+}$ 總量

$$\text{RATIO} = \frac{Cr^{6+}}{Cr^{6+} + Cr^{3+}} = \frac{H}{T} = \text{必須保持在 } 0.5 \text{ 以上}$$

否則 CH06 溶液須丟棄 (即不保證抗氧化 6 個月)

12.5 CH06 廢液處理法：

1. CH06 廢液，加 HCl 直至 PH 值 1~2
2. 加入 NaHSO₃ (硫酸氫鈉) 混合，直至顏色變綠
3. 加入 NaOH 直至 PH：7~9
4. 等待，直到底部產生沉澱
5. 將廢液以泵浦抽出。廢液可與廢水共同處理
6. 將底部的沉積物丟棄 (沉積物本身：Cr³⁺ + polymer 無毒)

1MT 廢液 約需 5 KG NaHSO₃

1MT 廢液 約產生 10KG 底部沉積 (Cr³⁺ + polymer)

12.6 冷卻槽中 Zn 濃度測試

1. 取 50 ml 樣品溶液，置入 250ml 圓錐形燒杯
2. 加 25ml 20% 之氯化鋇溶液，加以混合
3. 加 25ml 50% 之氨水加以混合，將產生綠色沉澱
4. 過濾溶液及收集 50ml 樣品
5. 加入 25ml 飽和硫酸鈉溶液
6. 加入少量 Erichrome Black T 指示劑，出現紫色表示含有鋅，出現淡藍色則無鋅成份
7. 以 0.1N Versene 滴定方式，直到紫色轉換為淡藍色
8. 記錄 T 的毫升數

※請保持鋅的可接受濃度程度，T 值需低於 4.0，即表示 Zn 濃度低於 1500 ppm (1500 mg/l)

12.7 HCl, Fe²⁺ & CH₀₆ 濃度測試所需準備之試劑及指示劑：

1. 10% H₂SO₄ (硫酸)；取 90 ml H₂O (水)和 10ml H₂SO₄ 混合
2. 0.1N 硫代硫酸鈉；取 24.8199 的硫代硫酸鈉, 加水至 1000ml 總體積混合
3. 0.5N 純鹼 (Na₂CO₃)；取 26.49759 的 Na₂CO₃ 加水至體積 1000ml 混合
4. 0.1N 過錳酸鉀 (KMnO₄)；取 15.8049 的過錳酸鉀 (KMnO₄) 加水至體積 1000ml 混合
5. 指示劑 ((C₆H₄ -4-OH)₂, MO)；取 10 g 指示劑 加酒精至總體積 50ml 混合
(C₆H₄COOC : PP” , MO : 甲基橙)
6. 澱粉；取 10 g 澱粉 加水至 50ml 並混合

第十三章、鋅浴添加鋁(Al)、鉛(Pb)、錫(Sn)、銻(Sb)對熱浸鍍鋅鍍層之影響

13.1 錫(Sn)之添加：

前言

錫之添加對鍍層表面外觀有顯著之影響，特別是與鉛同時添加時，Spangle 鋅花效應增強，並消除鋅花界面之凹陷，表面亮度劇增。至於添加錫對其他性質的影響倒不十分顯著，最近之研究中，只有 Nippon Steel 發展之 Zn-Sn-Al 合金(成份相當寬廣)，強調應用在熱浸鍍鋅上，有良好的附著性，抗腐蝕性，表面外觀及成形性。

鍍層表面外觀

1. 凝固方式：

錫改變鍍層之凝固方式，造成鋅花之產生。錫在固態鋅之溶解度小於 0.1%，所以錫不會回到液態，於是鋅的固溶體產生樹枝狀結晶。由平衡圖可知道，錫含量高時，液相必須在共晶溫度 198°C 以下才會凝固。

有許多報告都說明了錫之添加有助於鋅花之顯現。Cameron 指出此特性必須配合其他元素之添加，例如鉛。同時加錫和鉛之鍍層有高度鋅花產生之表面和光亮，類似霜之區域交錯著。鉛：錫之比例則影響這兩種不同表面區域之比例，經探討類似霜之表面晶粒幾何特色得知，它是由非常小之二次晶粒，同方向組成；所以認為當凝固時，錫帶出過量鉛在鋅中形成之準安定殘留所致。而結晶格子之畸變，則來自於大的鉛原子導引二次晶粒之形成，或許高鉛區域樹枝狀結晶之再結晶是來自於熱量不斷地從鍍層上散失所致。

Sebisty 對添加錫(單獨添加或與鎘(Cd)、銅(Cu)和銻(Sb)一塊添加)做了更進一步之研究，鋅浴為 Fe 鐵之飽合化合物，鉛鉛含量可改變。若不含鉛，錫含量小於 0.5%，不產生鋅花；錫含量增高些，鋅花非常小；若加入 0.5% 之鉛，鋅花顯著增大；霜狀區域亦呈現。即使錫含量增加到 2.5%，霜狀區還是看得出來。

Sebisty 指出添加 0.5% 的鉛和 0.15% 的錫，會造成鋅花界面之凹陷情形；但若錫含量增加到 0.6%，則此情形消除，恢復平滑。Ellis 亦曾提到添加錫能消除過量鉛所造成之鋅花界面凹陷。

Sebisty 發現，鋅浴含 0.05% 鋁，0.5% 鉛時，添加 0.6% 錫和 0.04% 銻會得到最佳之光亮度和最大之鋅花對比。其他研究也曾提過添加錫可增加鍍層表面光亮度。但過量

的錫會造成黃色之氧化斑點，不過只須添加鋁即可克服。

Nippon Steel 發展的 Zn-Sn-Al 熱浸鍍鋅用合金，自稱可達到平滑又光潔之鍍層表面其成份如後：

- ✚ 30% 錫, 0.005 ~ 0.5% 鋁
- ✚ 20% 錫, 0.005 ~ 20% 鋁
- ✚ 5 ~ 60% 錫, 0.30% 鋁

2. 鍍層厚度

Sebisty 報告指出添加錫對鍍層重量影響並不明顯。另外 Radeker 亦指出錫含量至 1% 對 Fe-Zn 鐵鋅之金屬化合物層之形成並無影響。Hall 發現如果沒有添加鋁，添加錫對鍍層重量有少許影響，錫有減弱鋁對金屬化合物形成的抑制效應；1% 的錫會減弱 0.05% 鋁對金屬間化合物形成之抑制效應。

其他報告如後，但值得懷疑，僅供大家參考用。

Imhoff 提出添加錫可使鍍層較薄，但他並沒提供數據，何種成份。蘇聯提出錫含量高過 2% 時，會影響鋅浴之流動性，相對即增加鍍層厚度，但並未提出實驗時的溫度，所以不值得取信。

3. 機械性能

Hall 指出 Zn-Sn 合金較脆，所以鍍層應該亦趨於脆性。Ellis 等人提到添加錫有增加附著力之功效。前面提過錫會減弱鋁對金屬化合物形成之抑制效應，所以 Sebisty 認為會降低附著力。Nippon Steel 自認為其發展之 Zn-Su-Al 能增加鍍層之附著力，延展性，但其研究是針對 Zn-Sn 來比較，所以實際之好處並不清楚。

4. 腐蝕效應

這方面的研究較少，僅有幾篇報告認為添加錫會輕微影響抗腐蝕效應。ASM 手冊指出，錫含量超過 1%，鍍鋅水槽之壽命將降低。

Nippon Steel 自稱 Zn-Sn-Al 有好的抗腐蝕性，但還是與 Zn-Sn 來比較，在日本 Zn-Sn 鋅錫鍍層被廣泛應用在電鍍鋅之製程上。

13.2 銻(Sb)之添加：

前言

在非連續式鍍鋅中，銻之主要影響在於鍍層之外觀，少量的添加有助於鋅花的形成，同時產生平滑漂亮之鍍層表面但銻的添加會造成鍍層脆化，和由於氧化而產生之黃色斑點，總之添加銻目前尚未被廣泛應用。

最近研究的重點為，在連續鍍鋅槽中含鋁情形下，以銻取代鉛有相當好的影響。鉛可產生想要的表面特性(如鋅花)，但鉛易造成晶粒間腐蝕，唯有添加鋁含量超過 4%時才能避免。用銻取代鉛可達到相同之表面效果，這是因為銻、鉛有相似之表面張力和結晶過程所致。

特性之影響

1. 鍍層表面外觀

和鉛相同，銻在固態(相)鋅之溶解度相當低，因此當鍍層凝固時趨向形成樹枝狀結晶，於是產生鋅花。Radeker 研究指出，鋅浴含 0.09 ~ 0.97% 銻，0.69% 鉛和 0.02% 鋁，當含 0.09% 銻(和純鋅浴比較)產生小鋅花。當增加銻含量時，鋅花增大；0.58% 銻含量時，可有 $\phi 30-50\text{mm}$ 直徑之鋅花，而且表面光亮無斑點，或許來自於添加鋁。Hall 研究指出，銻含量超過 0.05% 以上會發生黃色斑點，但只須添加鋁即可消弭，即使銻含量高達 1%，添加 Cd(鎘)亦可消除黃色斑點。0.01% 銻和 0.03% 鋁可得到光亮表面，大的鋅花。若再加 1% 錫，則效果更佳。其他尚有許多銻對鍍層外觀正面影響之報告。

在熔融之鋅液，銻和鉛添加有著相似之表面張力，添加銻對鋅花之平整有顯著的改善，雖然並沒有正式文獻可以參考，而以銻取代鉛或許可以解決鋅花介面凹陷之情形(連續鍍鋅製程上)。Lee 在對連續式熱鍍鋅所作研究上強調：添加 0.02% ~ 0.15% 銻至含 0.2% 鋁和 $< 0.02\%$ 鉛的鋅浴中，可得到大又平整之鋅花；另外當使用 5% 鋁共融合金和微量的鉛，此時添加銻可以消除表面產生之水紋，銻含量在 0.02 ~ 0.15%；同樣的，0.1% 銻可取代鉛的作用，而且消弭 5% 鋁共融合金所產生之斑點。

2. 鍍層厚度

由於添加銻，降低熔融鋅液之表面張力，所以在非連續式鍍鋅時，有助於多餘鋅液自工作上流下，減少鍍層之重量，然而這方面並無證明之文獻，也許是因為添加銻尚未被普及應用之故。

Sebisty 和 Raderker 報告中指出，銻對鍍層厚度影響並不顯著。Hall 則發現，當銻增至 1% 時，對鍍層厚度並未改進，但他並未說明是 Fe Zn 金屬化合物層或是整個鍍層。另外添加銻會減弱鋁對金屬間化合物形成之抑制效應，1% 銻會減弱 0.05% 鋁對其之抑制效應。溫度在 490 ~ 520°C 時，時間對金屬間化合物之生成呈線性而非拋物曲線(當採用低矽鋼(0.02% Si 矽)槽和傳統用鍍鋅合金)此導致鍍層較厚。Horstman 發現，若添加銻

則可擴大上述溫度範圍區間，當添加 0.5% 銻時轉變溫度從 480°C 開始；添加 5% 銻時，轉變溫度降至 450°C 即開始(正是一般鍍鋅之操作溫度)所以 5% 銻導致鍍鋅槽鋼板將加速溶解，過多的金屬間化合物生成，壽命縮短。

3. 機械性能

先暫時不提銻對脆化之問題。

- ✎ Radeker 觀察到，若銻含量超過 0.1% ，鍍層之延展性降低(作拉力試驗及伸抽時，會產生裂痕)。
- ✎ Gordet 提出，添加 0.05% 銻會造成鍍層之脆化。
- ✎ Bablik 發現添加 0.3% 銻到含 0.4% 之鋅浴中，會降低鍍層之附著力，不過影響非常小。

在連續式鍍鋅，一般加了鋁後可減少降低銻對鍍層產生脆化效應之影響。Lee 強調，鋁含量在 0.2% ~ 17% ；銻可到 0.15% ，不會有任何機械性能上之不良影響。

4. 腐蝕效應

加上鋁後，少量添加銻對腐蝕性並無明顯影響。Radeker 報告指出，銻含量要超過 0.3% 時，可提高抗腐蝕性；若鋁含量在 0.2 ~ 17%時，銻可以用來取代鉛，消除晶粒間腐蝕之問題，而且在溼熱的大氣中鍍層不會起泡，仍保持良好之表面特性。Lee 強調，銻含量在 0.02% ~ 0.15% ，鉛小於 0.002% ，可提升抗腐蝕性，改善白斑之產生。

第十四章、鋅鎳(Zn-Ni) 鍍鋅用合金

14.1 前言

本文將闡述鋅鎳合金發展之沿革及其優缺點。

14.2 沿革

1960 年代中期，加拿大礦業技研中心最早對“鎳對含矽鋼材反應之抑制效應”開始研究；1981~1982 年法國某鋅錠生產者更進一步評估研究，含鎳之鋅鎳浴對鍍鋅之好處，而後決定推廣此種合金；1986 年 8 月歐洲使用鋅鎳浴鍍鋅，廠家如後：

比利時 - 計 11 家廠，佔所有鍍鋅之 50%。

英 國 - 由 19 家降為 11 家，這是因為未淨鋼膜厚規範不能太薄之限制，及添加技術不良，造成鍍膜表面小突起之故。

法 國 - 由 17 家降為 11 家。

英國和法國而言，佔所有鍍鋅之 30%，COMMINGO 在 1984 年投入生產鋅鎳合金，至今(1997 年 8 月)北美共有 6 家鍍鋅廠使用此種技術。

14.3 鋅槽浴之組成

由歐洲和北美的經驗及研究結果，最佳槽浴之組成為 Ni 含量 0.08~0.09%。當 Ni 鎳含量於 0.07% 時抑制效應相當明顯；若超過 0.1% 時並不會改善抑制效應。鉛(Lead)必須控制在 0.15~1.2% 之比例，可得較好之流動性，鋁(Al)可少量添加(0.005~0.007%)增加鍍膜之光度。

14.4 鋅之析出(附著量)

鋼材中的矽(Si)含量小於 0.2%，鋅鎳合金有顯著之抑制反應效應。但當鋼材中矽(Si)含量超過 0.25% 時，隨 Si 之含量增加，鋅之析出(附著)亦成比例提高，和傳統鍍鋅愈來愈趨近。

在北美規範中，未淨鋼不適於薄的鍍膜。例如 1/8“~1/4”厚之未淨鋼採用鋅鎳浴，膜厚一般在 2.8~3.1 mils (70~80 μ m)，有時甚至膜厚可達 2.6 mils (65 μ m)，但 ASTM A123 規訂膜厚一般得達 3.4 mils (86 μ m)，對 1/4“厚之板膜厚要求 3.9 mils (99 μ m)。

若將浸浴時間拉長，也許可達此規範，但歐洲經驗時間拉長得膜厚亦有限。另外一方法是先珠擊待鍍鋼件表面，以達較厚層符合 ASTM 規範。

14.5 膜層之附著力

對未淨和半淨面鋼種，採 Zn-Ni 鍍鋅，其附著力和傳統鍍鋅相似，對全淨鋼種而言，附著力勝過傳統鍍鋅。

14.6 膜層之外觀

對未淨、半淨面鋼而言，表面平滑，有些白亮斑點但不影響視覺，對全淨面鋼而言，有少許改善。

14.7 抗腐蝕能力

在曝露於大氣之下測試，歐洲所得其耐蝕抗蝕能力和傳統鍍鋅相同。

14.8 操作方式

鋅鎳合金適合乾式及溼式鍍鋅。要將鋅浴池轉換成鋅鎳浴非常容易，只需添加入母合金或已調好成份之 Zn-Ni 錠。相同的，補充添加亦可加入預調成之 Zn-Ni 合金錠，或加入母合金(含 2-5% Ni 鎳)。但 2-5% Ni 之母合金易造成 Zn-Ni 金屬鏈結，溶解速率較慢，會造成膜層起小泡趨勢，所以建議以預調好之合金使用之，可降低金屬鏈結物產生亦有助於控制槽浴之化學成份。

比利時一家鋅錠供應商提供 0.24% Ni(鎳)之鋅鎳合金，可達 85%浴槽內鎳之需求，剩下 15%再經由添加母合金(2% Ni 含量)來達成。為何使用 0.24% Ni 合金呢？是因為這個比例之 Ni-Zn 最易於溶解 0.24% Ni 合金，鋅鎳即呈微粒結晶，Ni 易於溶解鋅液中。數據顯示，使用鋅鎳合金，鎳之回收達 30%；以母合金添加，鎳之回收率僅 20%。兩者而言，大部份鎳都沉澱於底部之鋅渣中，其含鎳量在 2-3% Ni。總之，0.24% Ni 合金有助於消除表面起小泡之狀況。

底部鋅渣產生及 Ash 數量和傳統鍍鋅皆相同，Zn-Ni 鍍鋅可減少鋅附著量，比起傳統鍍鋅可以結省鋅之需求量達 10%。

然而最佳合金為永尚自行研發之 0.5% Ni(鎳)之鋅鎳合金。

第十五章、BETA 蒸發法鹽酸回收再生系統

15.1 前言

BETA 控制系統公司於 1980 年成立，原為研究發展公司，基本宗旨在於發展幾近完美的藝術創作之工業用資源回收系統。由於組成人員有共同之電子和金屬加工工業之背景，一開始鎖定之方向為研發新的科技來解決上述業界之問題。經過了幾年，BETA 公司研發出多項科技，如：電解滲透，電分解，逆滲透，離子交換和結晶，並已成功地應用在許多工業界，鍍鋅，鋼鐵甚至於半導體晶圓之加工業。

BETA 致力於最佳之應用科技，同時亦為銷售後所帶來之榮耀，感到無比驕傲。至今我們依然確實知道，新客戶們在使用我們的科技後的幾個月中，會訝異有如此史無先例，不可思議的效果。當然我們亦繼續地提供教育訓練和到廠做維修指導。

我們將繼續研發世界上最好的產品，我們的目標在於擁有**最滿意**的客戶群和**最好的**系統裝設，而不在乎擁有最多的客戶群和系統裝設。就是這樣，BETA 已過了燦爛的 17 年歲月。大家都知道 BETA 是以它的產品出名而非廣告，我們有最好的銷售群來滿足客戶的需求，同時每樣產品皆可符合客戶的要求。

我們以 BETA 為榮，確保客戶亦以 BETA 為榮，我們絕對相信世界上最佳的環保科技，就是資源的回收再生，我們將視之為我們生命的事業和工作。

15.2 沿革

法國哲學家伏爾泰曾說過：「沒有任何問題可以經得起連續不斷思考的攻擊」自從人類發現用水之後，當使用地球資源時，就已經和如何保持環境，有著矛盾與衝突。鋼鐵、鍍鋅業界大量使用危險有害的化學藥品，著實令業界左右為難。在二十世紀中，大家亦曾研究如何降低使用，還原，或回收酸洗中之化學藥品，但一般之技術都花費太高去做投資以及操作，但“不斷地思考攻擊”仍繼續在進行中。

過去二十年中，一些科技如：離子交換、電解滲透、擴散滲透、噴霧鍛燒和蒸發已應用於廢酸回收系統中。如何有效地回收廢酸和避免廢棄物產生，每種技術都可以執行但總是失敗於無法達到經濟效應，或者是機械標準無法達到，所以至今並無任何一種技術來商業化。

近四年來由於新材料科技之進步，以及史無先例的能源利用，使得 HCL 回收再生系統獲得了再生。由於新熱塑型加工材料;碳纖複合材料之發展，和獨特的熱交換器之設計，使得蒸發型回收系統可以耐得住絕對的高溫和腐蝕，同時符合經濟效應和機械結構。

接下來將介紹我們創新的廢酸回再生技術 -- 有效率的製程，經濟的能源需求，完全閉路循環設計，符合綠色環保要求。

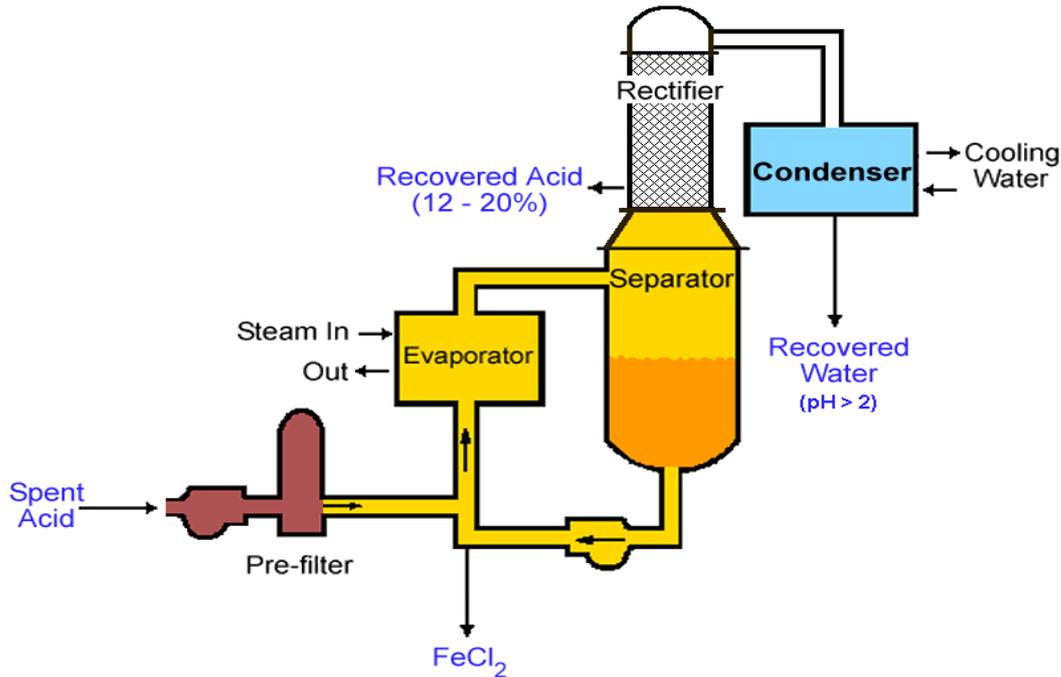
15.3 蒸發回收再生系統

這個技術最常應用在室溫下反應之酸，例如鹽酸(HCL)，經由此回收再生系統，廢鹽酸可以被還原成高濃度的鹽酸再使用。另外產生高濃度之附產品(FeCl_2)溶液，當然進一步處理可以成為結晶粉末。此附產品可以賣給化學藥品商，應用於農業上的需求，或是垃圾處理廠之添加劑。

廢酸中鐵離子的含量大約在 5% ~ 15% 之間，無法再作酸洗反應，此時殘存之酸的濃度約為 3% ~ 10%，視不同應用而有所異，剩下大約 60% 之溶液是水，如圖所示，蒸發回收再生系統有效率將溶液加熱蒸餾出酸和水來，僅保留高濃度之氯化亞鐵(FeCl_2)。

15.4 流程說明

1. 由壹個無軸封，磁力驅動之離心泵，將廢酸經由預先之過濾器泵入回收系統之熱交換區間，之後，藉由獨特設計之殼板式熱交換器，將蒸發回路蒸發出的酸和水蒸氣之熱，吸出做熱交換(預熱)，如此可以大大降低能源之需求，同時可以讓蒸發回路循循作動，如此預
2. 熱後的廢酸再進入蒸發回路中泵的入口。
3. 廢酸中之酸和水之混合液在 102°C 時開始蒸發，酸和水不斷地蒸發直到溫度達到飽和點為止。經由調整廢酸進入系統之速率，和過飽和酸及水蒸氣離開蒸發回路之速率，如此系統即可循環運轉。
4. 氯化亞鐵(FeCl_2)濃縮溶液由此蒸發回路慢慢流出至儲存桶槽內，其鐵離子濃度可高達 18% 重量百分比，游離酸濃度小於 1% 以下，此濃縮溶液亦可被處理為結晶粉末。
5. 由於蒸發室內溫度上升，蒸氣膨脹，將酸及水蒸氣帶離蒸發室進入洗滌塔，在洗滌塔中分離水和酸，當酸濃度達 14 ~ 20% 時(一般而言為 18 ~ 20%)，水蒸氣經由酸冷凝器至最後冷凝器凝結為水，最後凝結的水可以作為酸洗製程中水洗槽中的用水，或是可以回到酸洗槽中作為調整酸濃度的用水。
6. 此系統整個流程非常容易了解和操作，同時設計有溫度保護和液位保護感應裝置; 另外，一旦運轉，酸之蒸氣基本上是在清潔整個系統，幾乎不需要停機來維修和保養熱交換器或是蒸發器，冷凝器等，大大降低維修成本和停機時間。



圖十、鹽酸（HCl）蒸發回收系統示意圖

15.5 能源需求

蒸發鹽酸回收系統，簡言之可以分為兩個步驟，如何將循環之蒸氣凝結/分離。當然其中獨特的殼板式熱交換器亦為心臟，此交換器可以將室溫下之廢酸與酸及水蒸氣做敏銳，高效率的熱交換，所以大約在此可以省下大約 150 KW 之能源(加熱回路和冷凝區間)。

例如：一個每天可以處理 10,000 升廢酸之回收再生系統，大約需要下述能源，

- ✎ 10,000 鎊之蒸氣
- ✎ 144 KWH(度)之電力

換算出來大約是每 10,000 升之廢酸回收再生約需 USD40~50 之間 --> 每公斤合新台幣約 0.13~0.16 元

當然上述成本是以連續運轉，在良好的絕熱，良好的冷凝狀況下計算出，當然如果可以回收工廠中的廢熱，則更可降低能源之消耗。

15.6 操作及維修

操作非常簡單，開機後 30 分鐘，將系統上升到所需的溫度，之後操作者僅定時巡察即可，不須被此系統牽絆，而可以做其他廠務事情。PLC 自動將異常訊號或操作狀態，透過無線控制之螢幕傳達給操作者；若是系統超過警戒，會自動關機保護，同時警鈴，警示燈會作動。一般維修工作包含基本的過濾器更換，偶爾檢查一下泵浦，鍋爐，冷卻水塔等，確保一切都正常運轉即可。系統本身裝置有高品質，高信賴的製程控制感測器，不需常常檢查，同時系統亦裝置有效能顯示，警告操作者能源的額外消耗，當然 PLC 亦可顯示各種訊息，有無任何問題發生，和如何解決等資訊。

15.7 結論

有智慧的人曾說過：「當有一天沒水時，我們才知水的重要」，廢酸回收再生系統之投資報酬應從多方面來探討，不僅是應將能源，人力的需求，和目前廠內廢酸處理費用相比較之外，更應該考慮環保的問題，如何將有害的廢棄物轉換成再利用的產品，永遠循環使用才是重點。人類的資源有限，我們不應該再濫用，再浪費，希望大家一起來重視此問題，給下一代乾淨的淨土。

第十六章、冷凍法硫酸回收再生系統

BETA 的硫酸回收再生系統，成功地解決了金屬加工業界面臨的製程改善需求，同時更解決了廢酸處理之問題。

一般金屬加工業界，如果使用硫酸來做酸洗液，通常會將之加熱至 60°C ~ 80°C；以達最經濟之酸洗時間。當酸洗溶液中鐵之不純物達 9%，或是鋅含量達 15%時，稱之為廢酸。因為隨著不純物含量增加，酸洗反應隨之下降，當然產能即下降。由於酸洗液溫度在 60°C ~ 80°C，其中之金屬鹽比室溫下之金屬鹽溶解度來的高。BETA 的硫酸回收再生系統，原理就是將硫酸液不斷地循環再生，去除其中所含之不純物，永遠維持酸洗液之清潔和質量，確保高效率，高品質之酸洗。

16.1 流程說明

利用一個離心式泵，將酸洗液由酸洗槽泵出至預先的過濾器中，先除去較粗的雜質，之後流經閥和流量控制表，工作人員可以調整所需之流量，同時可以看清楚酸洗液之流動。

再來，酸洗液進入第一道熱交換區間，在此和製程最後回流之冷凍高品質清潔酸洗液作熱交換，酸洗液溫度因而下降；熱交換器進口，出口皆裝置數位式溫度顯示器，可一目了然熱交換的情形，之後接一反應槽，反應槽被分為三個區間。

第一個區間為第二道熱交換區間，酸洗液被攪拌和冷卻，使鐵離子開始形成硫酸亞鐵結晶，這時候利用泵浦自動泵入一定比例的新酸，用來加速結晶之成長。此熱交換器是用特殊熱塑性材料製成，有著無比的高效率，其中內管為由冷凝迴路過來的冷凍流體，在此將酸洗液之熱吸出做熱交換。但為了避免硫酸亞鐵結晶，在熱交換器上形成塊狀，特別設計了一種攪拌器可激烈地攪拌，讓溶液往來於熱交換器的管子間。

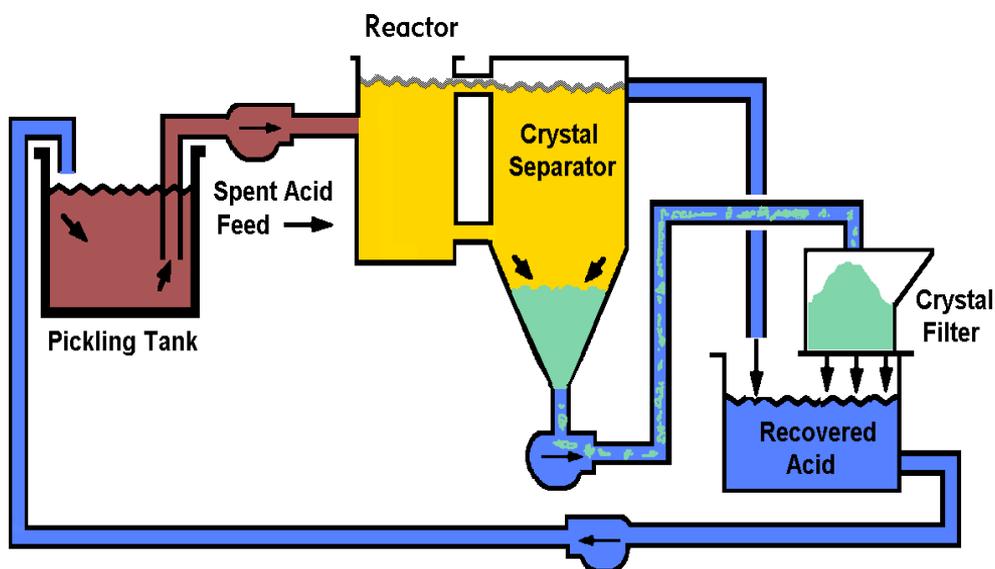
經過第二道熱交換區間後，溶液利用重力進入最後一道熱交換器冷卻混合區間，亦可稱之為第三道熱交換區間。此熱交換區間和第二道熱交換區間作用相同，但它裝置有傾斜基礎和排水口，可以將溶液從此區間排入結晶沉澱桶。在第三道區間出口，裝有一溫度探針，可以測量溶液離開結晶區時的溫度，當然此溫度探針亦可控制製冰機，如果溫度低於設度的溫度時，會自動停掉製冰機。

結晶沉澱桶由玻璃纖維做成，底部呈圓椎狀，距離上端六英吋處(150mm)，有一溢流口，不含硫酸亞鐵結晶之再生酸洗液，經由此溢口流至二段泵回站中之一段，此冷凍之酸洗液經由泵回站，泵至第一道熱交換區間，和剛泵出熱的酸洗液做熱交換，之後本身成為熱的高品質酸洗液回到酸洗槽中，如此作熱交換後，一來一往；各自可以節省約 70,000 ~ 400,000 BTU 之熱能（約 20

~ 120 KW)

結晶沉澱桶中，沉澱之硫酸亞鐵結晶，經由重力作用，自底部被泵入離心槽中，離心槽再次將硫酸亞鐵結晶，和溶液分離成爲乾燥之產品，此時含有較小的硫酸亞鐵結晶之溶液，流至二段泵回站之另外一段，經由泵回站，泵回反應槽中第一個區間；因爲這些較小的硫酸亞鐵結晶，無法被離心槽給分離出，所以回到反應槽再反應，成長爲較大的結晶後，再被分離。

我們這套系統另外設計有自動熱水清洗裝置，一旦系統突然當機，爲了避免硫酸亞鐵結晶形成在熱交換器的表面，而造成毀損，此時熱水清洗裝置，有助於將硫酸亞鐵結晶溫度回升，重新溶解於溶液中。



十一、冷凍法硫酸回收再生系統示意圖

16.2 操作與維修

微處理控制器亦是本系統之心臟，本系統採高度之自動化控制，降低人力之需求，操作人員僅需定時將乾燥的硫酸亞鐵結晶收集，和更換過濾袋即可。高品質、高信賴度、抗腐蝕的訊號產生元件，可以將各種訊號，精確地輸入系統，再作靈敏之反應；自動閥門控制、液位調整、溫度、結晶控制等，皆由微處理控制器來處理。另外系統亦裝置有警報器，數位溫度控制器，更可以追蹤本系統之熱傳效率，解決可能發生的任何問題。