



废钢中 Zn、Sn 元素脱除技术研究进展

王润哲¹, 朱 荣^{1,2,3,4}, 昌 欢¹

(1 北京科技大学碳中和研究院, 北京 100083; 2 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083; 3 辽宁材料实验室钢铁再生技术研究所, 沈阳 110000; 4 高端金属材料特种熔炼与制备北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 电弧炉短流程炼钢以废钢为主要原料, 具有流程短、能耗低、碳排少的特点, 面向国家“双碳”战略重大需求, 发展电炉炼钢是我国钢铁工业实现绿色低碳发展最重要且最具可操作性的工艺路线。然而, 废钢在电弧炉炼钢中实现高质化利用最大的问题在于残余元素含量的控制。钢中残余元素的一个重要来源是涂镀层废钢中的 Zn 和 Sn 杂质元素, 其中, Zn 在炼钢过程主要产生粉尘污染问题, Sn 会残留在钢中恶化钢材的机械和加工性能, 传统电弧炉冶炼过程尚无涂镀层有效的剥离与净化手段, 因此, 通过技术创新实现废钢中 Zn、Sn 元素高效脱除具有重要意义, 依据国内外研究进展, 介绍了 Zn、Sn 元素的来源及危害, 总结了废钢中 Zn、Sn 元素脱除技术及原理研究进展, 包括固态废钢预处理以及熔体脱除技术, 并对不同技术的优缺点进行了对比分析。固态废钢预处理包括机械脱除、浸出和电解脱除以及汽化脱除, 熔体脱除包括钙反应法和蒸发脱除。最后对 Zn、Sn 脱除技术在实际生产中的应用前景进行展望和预测, 为废钢的高质化利用提出可能的解决思路, 为后续研究提供参考。

关键词: 电弧炉炼钢; 残余元素; 废钢; 涂镀层; 脱除技术

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. N250505 **中图分类号:** TF042

Research Progress on the Removal Technologies of Zn and Sn Elements from Scrap Steel

Wang Runzhe¹, Zhu Rong^{1,2,3,4}, Chang Huan¹

(1 Institute for Carbon Neutrality, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, Beijing 100083, China; 3 Institute of Steel Sustainable Technology, Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110000, China; 4 Beijing Key Laboratory and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Electric arc furnace (EAF) short process steelmaking takes scrap steel as the main raw material, which has the characteristics of short process, low energy consumption and low carbon emission. Facing the major demand of national "double carbon" strategy, the development of electric furnace steelmaking is the most important and operable process route for China's iron and steel industry to realize green and low carbon development. However, the biggest problem of high-quality utilization of scrap steel in electric arc furnace steelmaking is the control of residual element content. One of the important sources of residual elements in steel is Zn and Sn impurities elements in coated scrap steel. Among them, Zn mainly produces dust pollution in the steelmaking process, and Sn will remain in the steel to deteriorate the mechanical and processing properties of steel. There is no effective stripping and purification method for coating in the traditional electric arc furnace smelting process. Therefore, it is of great significance to realize the efficient removal of Zn and Sn elements in scrap steel through technological innovation. According to the research progress at home and abroad, the source and harm of Zn and Sn elements are introduced. The research progress of removal technology and principle of Zn and Sn elements in scrap steel is summarized, including solid scrap pretreatment and melt removal technology. The advantages and disadvantages of different technologies are compared and analyzed. Solid scrap pretreatment includes mechanical removal, leaching and electrolytic removal, and vaporization removal. Melt removal includes calcium reaction and evaporation removal. Finally, the application prospect of Zn and Sn removal technology in actual production is prospected and predicted, which puts forward possible solutions for the high-quality utilization of scrap steel and provides reference for subsequent research.

Key Words: EAF Steelmaking; Residual Element; Scrap Steel; Coating Layer; Removal Technology

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 52293392)

作者简介: 王润哲(2001—), 男, 博士生; **E-mail:** wrz18810298658@163.com; 收稿日期: 2025-07-09

通信作者: 朱 荣(1962—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** zhurong1201@126.com

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

电弧炉炼钢是再生钢铁原料循环利用的核心环节,具有流程短、能耗低、碳排少等优势。面向国家“双碳”战略重大需求,发展以再生钢铁为原料的电弧炉短流程炼钢是我国钢铁工业实现绿色低碳发展最重要且最具可操作性的工艺路线。与使用铁矿石相比,以废钢为原料炼钢不仅可以节约自然资源,还可以大幅度降低钢铁工业碳排放量。若使用废钢生产 1 t 钢,理论上可节约铁矿石($w[\text{T.Fe}]$ 为 62%)约 1.6 t,减少标准煤约 0.35 t,降低 CO_2 排放约 1.6 t,减少固废排放约 3 t^[1-2]。随着全球钢铁产量和钢铁积蓄量的大幅增长,到达使用寿命的报废钢铁量也在不断增加。根据国际回收局和世界钢铁协会的数据^[3-4],如图 1 所示,全球钢铁每年产量高达 18 亿吨,其中使用约 6.5 亿吨废钢,此外据世界钢铁协会预测,到 2050 年全球废钢供应量将达到 9 亿吨。根据预测^[2],到 2060 年前后我国粗钢产量为 6 亿吨,废钢资源量为 6.27 亿吨^[5],废钢资源量将超过粗钢产量,充足的废钢资源将会满足钢铁生产需要,届时以再生钢铁为原料的电弧炉短流程炼钢将成为钢铁生产主要流程。然而,废钢高质化利用最大的问题在于残余元素含量的控制,由于残余元素难以在电弧炉炼钢过程中氧化去除,并往往留在最终的钢铁产品中,随着钢铁的回收和再生过程不断富集,对钢材的机械和加工性能产生危害。因此,以再生钢铁为原料的电弧炉短流程炼钢主要用于生产建筑螺纹钢等一般性产品,难以生产汽车板、电工钢等高端钢种,严重制约了电弧炉短流程炼钢的发展。

目前全世界的钢铁工业生产中还没有理想的降低钢中各种残余元素技术的工业应用,主要原因

是去除率低、效率不足和经济成本高等。配加直还铁、铁水等原料稀释钢液是调整残余元素含量普遍采用且最为简便的方法,但在未来,再生钢铁成为钢铁生产的主要原材料之后,这条路径将不再可行。随着废钢回收量的增加,如果不能有效去除残余元素,钢中残余元素会不断富集。其中,Zn 和 Sn 作为废钢涂镀层中主要的杂质元素,在电弧炉炼钢过程难以高效去除,会产生粉尘污染问题以及恶化钢材性能,Zn 和 Sn 在固态废钢中主要以单质形式存在于涂镀层中,和进入炼钢熔体相比,单质形式应更有利于其脱除。尽管如此,目前并没有理想的 Zn、Sn 元素脱除技术,相关研究大多都在实验室规模进行,主要是脱除率不足、效率低、工艺设备复杂、不具备经济可行性等原因。因此,通过技术创新实现 Zn、Sn 元素高效脱除对废钢在电弧炉炼钢中高质化利用具有重要意义,依据国内外研究进展,介绍了 Zn、Sn 元素的来源及危害,总结了 Zn、Sn 元素脱除技术研究进展并分析了不同技术的优缺点,并对 Zn、Sn 脱除技术在实际生产中的应用前景进行展望和预测,提出未来研究的方向和可能的解决思路,为后续研究提供参考。

1 废钢中 Zn、Sn 元素来源及危害

废钢中 Zn、Sn 主要来源于涂镀层产品,其中 Zn 的主要来源是含 Zn 及 Zn 合金的涂镀钢材,主要包括热浸镀锌和电镀锌两种生产方式。热浸镀锌的镀层厚度一般较厚(可达几十微米),表面结构为 Zn-Fe 合金层及 Zn 单质层,电镀锌的镀层较薄(一般为 1~5 μm),表面结构为 Zn 单质层,如图 2(a)所示^[6]。由于镀 Zn 钢可以显著缓解钢材腐蚀,延长使用寿命,因此,被广泛应用于汽车、家电、建筑、交通

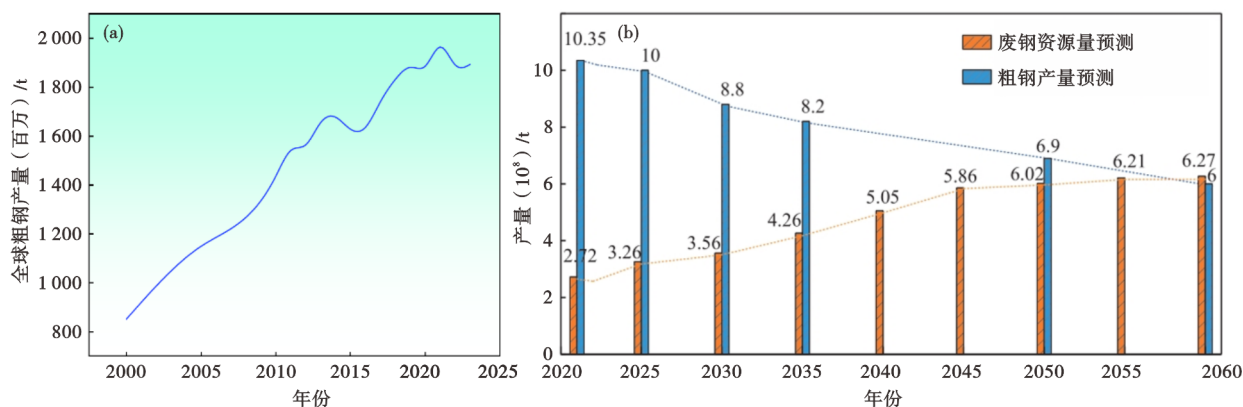


图 1 粗钢产量及废钢资源量变化趋势:(a)全球粗钢产量,(b)我国粗钢产量和废钢资源量

Fig. 1 The trend of crude steel production and scrap steel resources : (a) global crude steel output, (b) China's crude steel output and scrap resources

设施等领域。Zn的熔点为419.5℃,沸点为907℃,在炼钢温度下极易汽化,电弧炉炼钢中Zn极易蒸发与氧气结合生成ZnO进入电弧炉粉尘,在电弧炉炼钢过程中超过98%的Zn会进入到粉尘中,仅有不到2%的 $w[\text{Zn}]$ 会留在钢液^[7]。由于含Zn粉尘作为危险废弃物不能直接填埋或利用,并且从粉尘中回收Zn要求Zn含量至少在18%~35%之间才具有经济性,我国电弧炉粉尘中的Zn含量通常低于15%,对其进行回收经济效益低,造成了锌铁资源的浪费^[8]。此外钢液中残留的少量Zn在凝固过程会积聚在钢的表面,从而降低表面质量,对钢的热加工性能产生不利影响^[9]。

废钢中Sn的主要来源为镀Sn钢板(俗称“马口铁”)以及含Sn合金,马口铁具有良好的耐腐蚀性、可焊接性和光洁的外观,广泛应用于食品包装(如罐头盒、饮料罐等)和化工容器。随着电镀技术的进步,现代工业中几乎全部采用电镀锡工艺生产镀Sn板,镀Sn板中的Sn镀层厚度一般在0.1~1.5 μm之间,镀层重量在5.6~22.4 g/m²之间,质量分数一般在0.1%~0.5%之间。镀Sn板的结构通常为钢基体、FeSn₂合金层、Sn游离层,Sn主要存在于合金层和游离层^[10]。Caiazza等^[10]对五种商用食品包装用镀锡板进行了系统的化学与形态学表征,发现现代电沉积+流动熔覆工艺制备的镀层在基体粗糙度影响下存在显著的局部厚度差异(可达50%以上)及孔隙和划痕缺陷,且在镀锡层与钢基体之间并非单一的FeSn₂合金层,而是锡、铁及FeSn₂针状相共存的宽扩散界面,如图2(b)所示,这些缺陷使得铁在纯锡层尚未完全溶解时就局部暴露,显著削弱耐蚀性能。

由于Sn的氧化势低于铁,在熔炼过程中无法通过氧化精炼去除,会保留在炼钢熔体中。钢中的Sn

显著降低了钢材延展性,同时,提高了强度和抗拉性能。由于Sn的熔点较低为232℃,且在钢中溶解度极低,在冷却过程中,Sn倾向于在晶界等界面处偏析^[11-12],这种偏析会导致各种表面缺陷,包括热脆性^[13]。与Cu相比,Sn的存在增加了五倍的热脆性^[14]。此外,在低碳钢中,Sn在晶界附近的偏析会导致退火过程中的脆化。研究表明,当 $w[\text{Sn}]$ 为0.04%时,对热加工性有不利影响,当 $w[\text{Sn}]$ 为0.2%时,对冷加工性和回火脆性有不利影响^[15]。由于Sn对钢质量的影响,通常对钢中Sn含量有一定要求^[16],不同钢种的Sn含量要求见表1^[7]。

表1 不同钢种的Sn要求(质量分数)

Table 1 Sn content requirements for different steel grades %

| 分类 | Sn |
|---------|--------|
| 深冲钢 | ≤0.010 |
| 热轧或冷轧板材 | ≤0.020 |
| 型钢 | ≤0.025 |
| 棒材 | ≤0.060 |

2 Zn脱除技术研究

由于Zn在电弧炉炼钢过程中大部分进入粉尘中,会造成粉尘污染的问题,并且锌铁资源回收困难,因此,通过预处理实现原料脱Zn是解决问题的关键,废钢脱Zn技术的相关研究大部分是在废钢熔化之前通过原料预处理进行脱Zn的方法,主要包括机械脱除、浸出和电解脱除、热处理汽化脱除。

2.1 机械脱除

机械脱除方法是通过打磨、抛光和研磨的方式来去除镀锌层。钢材表面的镀锌层可以直接通过机械去除也可以通过加热生成脆性物质去除。Zou等^[17]使用80~120目以及200~206目的Al₂O₃对镀锌

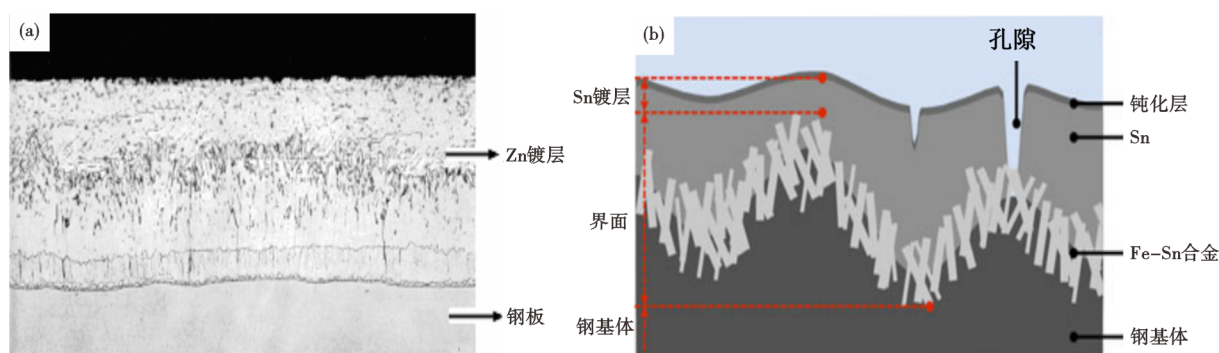


图2 镀层界面结构(a)镀Zn层; (b)镀Sn层

Fig. 2 Coating interface structure (a) Zinc plating layer; (b) Tin plating layer

板分别进行粗磨和细磨 4 min 后,脱锌率达到 98.9%。据报道^[18],将镀锌废钢加热到 750 °C 时,表面铁锌化合物 FeZn_7 会转变为脆性 $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, 然后通过喷砂处理 5~8 min 脱锌率达到 85%。此外, Franzen 等^[19]将镀锌钢带在 560~620 °C 之间保温 300~1 000 s, 产生脆性金属间化合物, 随后可以通过机械加工去除。由于实际生产中的废钢表面形状通常是不规则的, 难以进行打磨、抛光等操作, 而且需要精确控制加热时间以产生合适的脆性层厚度, 这导致了机械脱除技术很难适用于工业。

2.2 浸出和电解脱除

酸性浸出和碱性电解技术是将镀锌废钢在酸性溶液中浸出或碱性溶液(NaOH)中电解来脱 Zn。Aktas 等^[20]研究了硫酸高效脱锌的过程, 结果表明, 在 $\text{pH} \leq 0.2$ 时, 在 10 min 之内就可以达到超过 99% 的脱锌率, 并通过电化学方法揭示脱锌过程受扩散控制的动力学特征, 及最佳操作温度范围为 40~70 °C。Ijomah 等^[21]使用 HCl、 HNO_3 、 H_2SO_4 溶液进行脱 Zn, 结果表明浓度越高的酸(10% 或更多)反应或脱锌速度越快, 对钢材的固有腐蚀越大, 而浓度越低的酸(2% 或更少)反应非常缓慢, 会部分或无效脱锌。在中等(5%)的酸性浓度下获得了最佳结果, 除了在 5% 的 HNO_3 中外, 对底层钢材几乎没有腐蚀。溶液中酸的浓度越高, 脱 Zn 速度越快, 对钢基体的腐蚀也越严重, 除 HNO_3 外在 5% 酸浓度时获得了最佳脱 Zn 结果, 在相同的酸浓度下, 试样截面越薄脱锌时间越短。碱性电解脱 Zn 以镀锌废钢为阳极, 在电解过程中 Fe 在碱性电解液中发生钝化, 而 Zn 会脱除沉积在金属阴极上。Dudek 等^[22]使用浓度为 20%~32%, 温度为 70~90 °C 的 NaOH 溶液, 对于低密度高 $w[\text{Zn}]$ (2.3%~3.3%) 的废钢可以在 65 min 内将 $w[\text{Zn}]$ 脱除至 0.002%~0.035%。对于高密度低 Zn 含量废料脱 Zn 则需要更长时间。Ma 等^[23]的研究结果表明电解液中 0.2~0.3 mol/L 的 ZnO 可以减少副反应发生, 有利于提高电流效率。最佳工艺参数为电流密度 70 mA/cm², 80 °C, 5~8 mol/L 的 NaOH 溶液。电解后钢板表面变为氧化铁层。Jacques 等^[24]研究了 70、80、90 °C 下 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液中电镀 Zn 的脱 Zn 效果, 结果表明 Zn 的溶解速度随着电解液温度的升高而急剧增加。浸出和电解工艺的脱 Zn 率高, 可实现大规模处理, 但工艺比较复杂, 处理时间长, 脱 Zn 处理后的废钢需要进行清洗、干燥、粉碎和运输等过程, 和电弧炉炼钢工艺配合难度

大, 而且对废钢原料要求较高, 无法处理表面质量差的废钢。

2.3 汽化脱除

汽化脱锌方法是利用 Zn 在高温下极高的蒸气压, 在常压或减压条件下将镀锌废钢中加热到一定温度汽化脱锌, 包括直接以 $\text{Zn}(\text{g})$ 蒸发和生成 ZnCl_2 去除。Ozturk 等^[25]研究表明, 在 N_2 和 CO 气氛中当温度超过 950 °C 时, 锌蒸发极快, 当温度达到 850 °C 以上时, 废钢中的锌在加热过程中 20 min 内几乎全部汽化, 并且在 CO 气氛中汽化速度更快, 如图 3(a)、(b) 所示。在 CO_2 和空气中从室温加热到 1 100 °C 过程中, 锌在低温时发生氧化生成氧化锌。高温(> 850 °C)下氧化层破裂, 锌迅速蒸发, 如图 3(c)、(d) 所示。Okada 等^[18]研究表明, 在 $\text{CO}/\text{CO}_2=1$ 或 0.8 的气氛条件下, 700 °C 时脱锌率约 90%, 800 °C 时脱锌率达到了 95%, 而在真空条件下, 温度超过 700 °C 时, 锌的去除率超过 97%。杨成成等^[26]研究了空气气氛和 500 Pa 低真空环境中 450~1 000 °C 时的脱锌效果, 最佳脱锌温度为 950 °C; 如图 4(a)(b) 所示, 在空气气氛下, 镀锌废钢表面生成大面积氧化锌薄膜, 脱锌率为 95%, 低真空条件下脱锌率达 99%, 外层不生成氧化膜, 大部分锌由蒸汽形式挥发, 因此, 低真空条件在镀锌废钢脱锌方面更具优势。肖丽俊等^[27]研究了镀锌废钢在还原气氛条件下锌及基体的变化, 结果表明, 低温时锌在钢基体表面形成较薄的氧化膜, 厚度随温度上升而增加, 明显的黄色氧化锌层在 850 °C 以上形成, 并在 950 °C 消失; 如图 4(c) 所示, 还原性气氛下 950 °C 时脱锌效果最佳, 表面锌质量分数小于 2%; 在火法脱锌过程, 钢基体表面的锌经历了氧化、还原和汽化脱除 3 个阶段。张敖等^[28]研究表明在 Ar 保护性气氛下, 当温度达到 850 °C, 镀锌废钢表面局部被残氧氧化, 表面开始出现黄色氧化锌; 925 °C 时表面出现局部鼓泡, 随着温度的继续升高氧化锌逐渐减少, 至 1 000 °C 时镀锌废钢表层锌完全消失。镀锌废钢质量、厚度随锌的氧化在 850 °C 后开始增加, 至 950 °C 时因锌被脱除, 镀锌废钢质量、厚度大幅下降, 镀锌废钢最外层表面锌的质量分数由 65.69% 降至 4.00%, 脱锌率为 93.9%, 如图 4(d) 所示。

基于 Zn 和 Fe 氯化物形成时存在蒸气压和稳定性差异的原理, Tee 等^[29-30]研究了使用氧气和氯气混合物中加热脱锌的方法, 该方法的原理为在 800 °C 时氯化锌比氧化锌稳定, 铁则相反, 相关反应标准

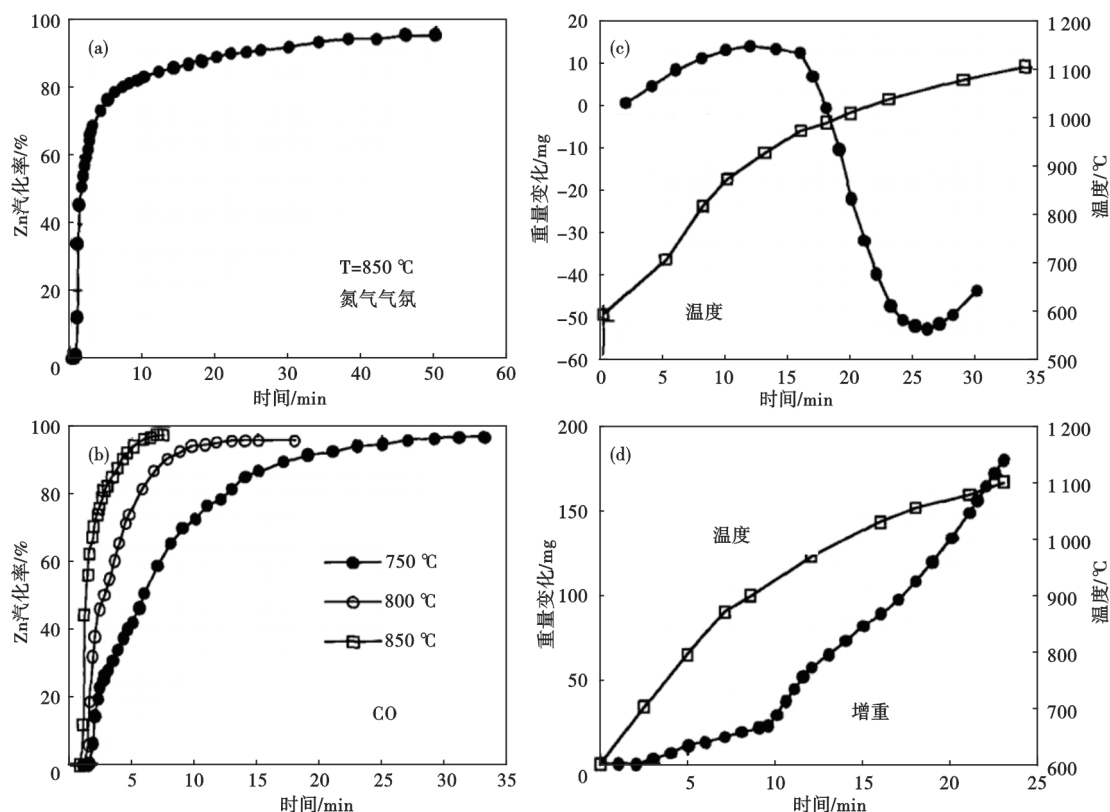


图3 不同条件下Zn的蒸发速率和重量变化:(a)850 °C纯氮气气氛下,(b)不同温度的CO气氛,(c)CO₂气氛中从600 °C加热到1100 °C,(d)空气中从600 °C加热到1100 °C

Fig. 3 Evaporation rate and weight changes of Zn under different conditions (a) at 850 °C in pure nitrogen atmosphere; (b) in CO atmosphere at different temperatures; (c) in CO₂ atmosphere from 600 °C to 1100 °C; (d) in air from 600 °C to 1100 °C

自由能见表2,在800 °C、空气与氯气的比例为10:1的条件下,在10 min内脱锌率超过90%,去除锌镀层后,铁与氧反应生成的主要是Fe₂O₃,还有少量的Fe₃O₄。因此,最上面的一层是氧化铁层。这种涂层形成了一层保护层,可以抵抗氯的进一步侵蚀。Anisoara等^[6]将镀锌板在570~860 °C的空气-HCl气氛下恒温10 min,结果表明,在预热温度为700 °C时,Zn的去除率达到99%,脱锌之后产生铁氧化物,随着温度的升高和氧气比例升高会增加铁氧化物的生成。

和机械脱除法以及浸出和电解脱锌方法对比,汽化脱锌法在10~20 min内就可以得到99%的脱锌率,并且有望利用炼钢烟气在废钢预热阶段进行脱锌,不需要额外热源,并直接和电弧炉炼钢工艺配合。但工业条件下废钢由于压块、重叠无法有效和热气流接触,会影响脱锌率,并且使用氯化物时会腐蚀设备及产生污染,必须进行收集处理^[18]。

3 Sn脱除技术研究

工业马口铁废料的回收利用由来已久,早在

1889年已经开始了商业化脱锡,由于锡的价格比较昂贵,在当时主要目的是回收废钢中Sn,这个过程一般通过浸出和碱性电解工艺进行^[31]。但随着电解镀锡技术的进步,现在产生的镀锡废钢中Sn含量已经不到0.5%,从废钢中回收Sn变得不再经济,如今废钢脱锡的主要目的是减少废钢中的Sn含量,有利于废钢的高质化利用。主要的方法有预处理脱除和炼钢熔体脱除技术。

3.1 预处理脱除技术

1) 浸出和电解除除

镀锡板浸出脱锡的方法包括酸浸和碱浸,Sn在低浓度酸溶液中以Sn²⁺形式存在,在高浓度酸溶液中以Sn⁴⁺形式存在,向酸溶液中加入氧化剂如O₂可以促进Sn的浸出,但酸溶液会和基体Fe反应,并且废钢表面的涂层和油污不利于酸反应。碱性浸出通常使用NaOH溶液,Sn和NaOH反应生成Na₂SnO₃实现Sn的选择性脱除^[32],在NaOH溶液中加入氧化剂和搅拌溶液会促进Sn的溶解。Kekesi等^[33]研究发现Sn在含氧的NaOH溶液中溶解速度受反应界面氧的传质控制,NaOH浓度>0.1 mol/L后由于氧

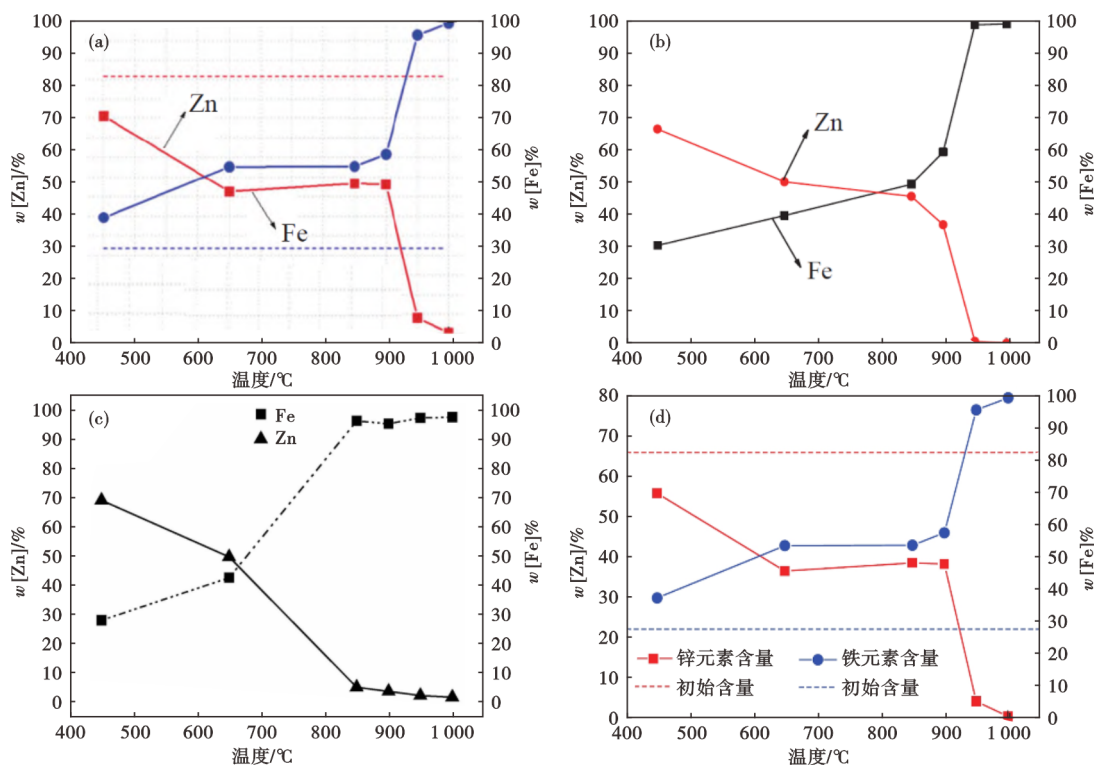


图 4 不同条件下试样表面元素含量变化: (a)空气氧化条件, (b)500 Pa 低真空条件, (c)碳还原性气氛, (d)Ar 保护性气氛
 Fig. 4 The change of element content on the surface of the sample under different conditions : (a)air oxidation conditions, (b) 500 Pa low vacuum condition, (c) carbon reducing atmosphere, (d) Ar protective atmosphere

表 2 Zn 和 Fe 在氧气-氯气混合物中可能发生反应的 ΔG^0 (800 °C)

Table 2 The ΔG^0 (800 °C) of the possible reaction between Zn and Fe in an oxygen-chlorine mixture

| 反应方式 | ΔG^0 (800 °C)/(kJ·mol ⁻¹) |
|--|---|
| $Zn(l) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(g)$ | -272.430 |
| $Zn(l) + 1/2O_2(g) \rightarrow ZnO$ | -240.160 |
| $ZnO + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(g) + 1/2O_2(g)$ | -32.270 |
| $Fe + 1/2O_2(g) \rightarrow FeO$ | -202.347 |
| $3FeO + 1/2O_2(g) \rightarrow Fe_3O_4$ | -163.111 |
| $2Fe_3O_4 + 1/2 O_2(g) \rightarrow 3Fe_2O_3$ | -86.371 |
| $Fe_3O_4 + 9/2 Cl_2(g) \rightarrow 3FeCl_3(g) + 2O_2(g)$ | +73.550 |
| $Fe_2O_3 + 3Cl_2(g) \rightarrow 2FeCl_3(g) + 3/2O_2(g)$ | +77.831 |

扩散率降低对锡溶解有负面影响,因此,脱锡的最佳条件为 0.1 mol/L 的 NaOH, 0.1 MPa O₂, 80 °C, 脱锡速率为 2~6 μm/h。

碱性电解法以镀锡废钢为阳极, Sn 以海绵材料的形式沉积在阴极上。通常将电解液加热至 60~80 °C, 以减少阴极和阳极钝化处的析氢反应。在碱性电解液中锡会从钢基材中选择性地溶解, 并且有机涂层可以从热碱溶液中去掉。Kekesi 等^[33]将镀锌板其浸入 NaOH 溶液 (12 g/L 的 NaOH, 100 g/L 的 Na₂SnO₃) 中, 在 100~300 A/m² 的电流密度范围内, 脱

锡速率达到 30~90 μm/h, 远远超过了浸出过程。Davide 等^[34]采用 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液体系研究了镀锡废钢表面积-体积比 (S/V) m⁻¹、电流密度、温度对电解脱锡效率的影响。结果表明, 在 70 °C 下, 电解过程不仅能有效溶解纯锡涂层, 还可去除锡-铁合金界面层。当 S/V 比从 161 m⁻¹ 提升至 524 m⁻¹ 时, 脱锡率由 74.5% 提升至 92.4%, 电流密度的升高会减少电解时间但是会降低脱锡率。Gupta 等^[35]研究了纯块状锡和镀锡钢阳极在各种碱性介质中在氧化剂和还原剂存在下的脱锡特性, 并总结了极化参数。碘酸钾等添加剂作为氧化剂可提高锡的溶解速率, 金属铝添加剂作为还原剂可提高氢氧化钠基电解质中的电沉积速率。电解脱锡的最佳条件是最佳电解质浓度为 2 mol/L 的 NaOH 和 25 g/L 的 Na₂SnO₃, 最大电流密度为 100 A/m²。浸出的最佳条件是 0.5 mol/L 的 KOH 和 0.25 mol/L 的 KIO₃ 的浸出剂混合物, 锡与浸出剂的比例为 25 g/L。电积的最佳条件为在 60 °C、500 A/m² 的电流密度下, 含有 0.5 mol/L 的 KOH、0.25 mol/L 的 KIO₂ 和 2.5% Al 的电解质。浸出和电解脱除在废钢脱锡的同时可以实现锡的回收, 但脱 Sn 处理后的废钢需要进行清洗、干燥、粉碎和运输等过程, 与后续的电弧炉炼钢工

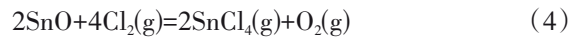
艺配合难度较大,热量利用效率低。

2) 汽化脱除

Sn 的汽化脱除和 Zn 类似,通过在一定气氛下加热生成脆性含 Sn 物质剥落或者直接汽化脱除。Sano 等^[16]报道了两种从固态废钢中脱 Sn 的方法,一种是将废钢在 950 °C 的氧化气氛中加热,使其表面产生脆性氧化物,通过机械冲击分离,最多可去除 40% 的 Sn。另外一种是将马口铁在含硫气氛(Ar/H₂/H₂S)中加热到 500 °C 生成 SnS 脱除,可去除 70% 的 Sn。但该方法的缺点是需要特殊的气氛控制以及硫会渗透到废钢表面。此外,由于废钢进行加热处理会导致 Sn 扩散到铁基体中,温度越高,扩散越大^[6],因此,需要控制加热温度和时间。Aurora 等^[36]对平均 Sn 含量为 0.43% 的废钢在空气气氛中分别进行 500 °C、2 h 和 700 °C、10 min 的处理产生了 63% 和大于 89% 的脱 Sn 率,在 700 °C 处理 10 min 后 Sn 含量 < 0.05%, 且钢被氧化的比例很小,产生质量非常好的废钢。Chen 等^[37]使用黄铁矿为硫化剂,通过黄铁矿在真空分解的条件下产生硫蒸气,硫蒸气与镀锡覆铜钢丝废料表面的锡反应形成 SnS 真空挥发脱除,如图 5 所示,在 FeS₂ 和 Sn 的摩尔比为 1.8、反应条件为 1 050 °C、反应时间 4 h、压力 10 Pa 的条件下,锡的直接收得率为 91.26%, 硫化亚锡(SnS)的纯度为 98.12%, 采用该方法可以实现镀锡覆铜钢丝废料表

面镀锡的清洁高效回收,但反应条件要求严格,实际应用困难。

根据 Fe 的氧化物比氯化物稳定,而 Sn 相反的特点,通过控制 P_{Cl_2}/P_{O_2} 可以选择性将 Sn 氯化并尽量减少 Fe 的氧化,发生反应如式(1)~(5)。Tailoka 等^[38]使用体积比为 10:1 的空气-氯气可以在 200 °C 下反应 80 min 将 $w[Sn]$ 由 0.826% 降至 0.04%, 其中没有涂层的镀 Sn 板氯化率最高。该过程中 Sn 既可以直接氯化生成 SnCl₄, 也可以氧化生成 SnO 后会发生氯化,但由于 SnO₂ 比 SnCl₄ 稳定,因此,应当在较低温度下反应避免 SnO₂ 的生成^[39]。氧化氯化法的缺点为处理堆叠废料时间较长,且反应产物为含氯气体,会造成环境污染。



3.2 熔体脱除技术

1) 钙反应法

钙反应法是使用 Ca 或含钙炉渣(CaC₂、CaO、CaF₂、CaCl₂等)和 Sn 反应生成 Ca₂Sn 去除熔体中的 Sn, 发生如(6)、(7)、(8)反应^[40]。钙的活度是重要

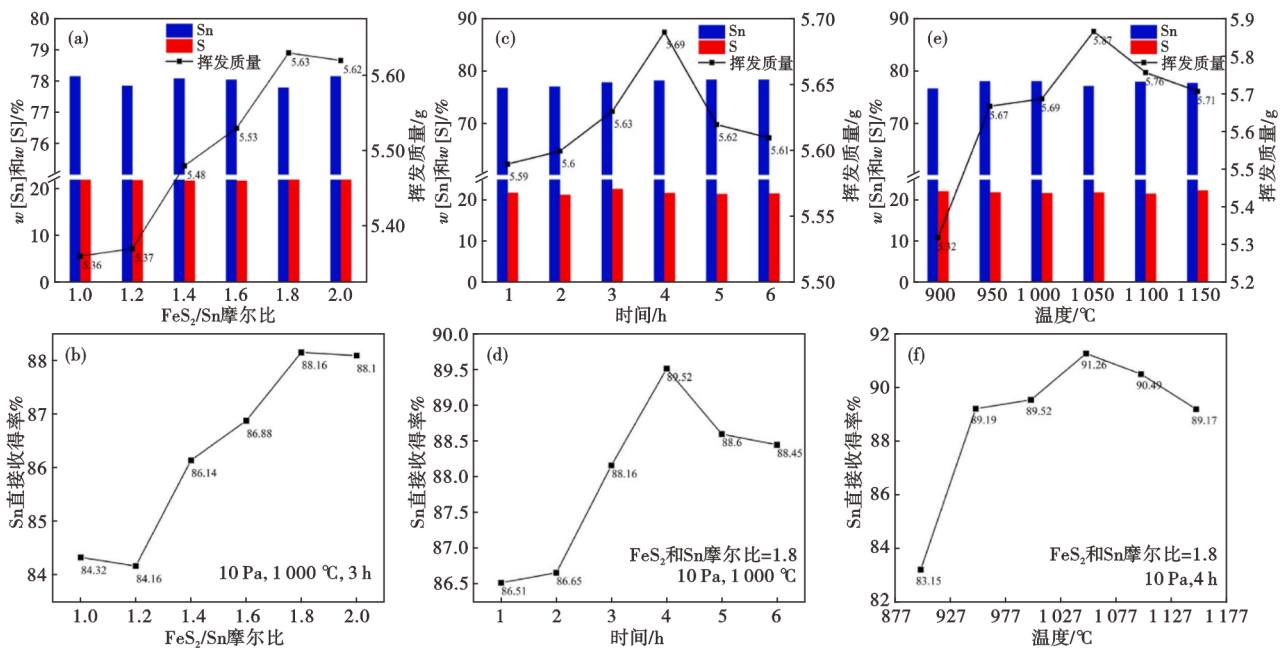


图 5 不同条件下挥发物的质量、质量分数和 Sn 的直接收得率: (a)(b) 不同 FeS₂ 和 Sn 摩尔比; (c)(d) 不同保持时间; (e)(f) 不同温度

Fig. 5 The mass, mass fraction and direct Sn yield of volatiles under different conditions: (a)(b) different molar ratios of FeS₂ and Sn; (c)(d) different holding times; (e)(f) different temperatures

的参数,钙加入量的增加,O、S活度的降低和炉渣碱度的升高保证了高钙活度,脱锡率随之增加。由于Ca₂Sn远不如CaO、CaS稳定,Ca容易和O、S反应,而且Ca很活泼,蒸发损失大^[41],如图6(a)所示。因此,为保证钙的高活度可以用含钙炉渣代替Ca或向钢液内喂钙线。Kitamura等^[42]研究表明,CaC₂在高温下以反应式(8)分解产生Ca以还原精炼的方式去除Sn、Sb、As,CaC₂添加量在4%时可以脱除大约90%的杂质元素,高温有利于CaC₂的快速分解,钢液初始碳含量越低,杂质元素含量越高,CaC₂利用率越高,此外,通过吹Ar搅拌和喷吹CaC₂来增大反应面积促进脱Sn。但存在钢水碳含量增加、CaC₂利用率低不足10%、工艺复杂的问题。降低氧分压,提高CaO活度可以增加Sn在渣金之间的分配比^[43],当氧分压低于10⁻¹⁸Pa,可以生成Ca₂Sn从钢液中大量去除Sn。Street等^[44]提出了采用喂钙线与造高碱度顶渣结合的脱Sn工艺,在Ar气氛下采用35kg感应炉对1550~1750℃时w[Sn]为0.1%的钢液进行脱Sn处理,顶渣组成为60%CaO-30%Al₂O₃-(1%~2%)SiO₂,钙线加入量为8~16kg/t时脱Sn率为7%~50%,然而在工业试验中吨钢添加了0.5kg和1.1kg的Ca并未取得脱Sn效果,为了克服氧、硫的影响,吨钢需要添加10~20kg的Ca,这种情况下不具备经济可行性。Ghosh D^[45]研究表明,在1600℃使用Ca或者CaC₂-CaF₂(1:1)对Fe-2%Sn熔体脱Sn时会造成氧化铝和氧化镁坩埚的溶解泄漏,而在石墨坩埚中仅有3%~7%的脱Sn率。因此,为了在较低温度下进行实验并减少坩埚的侵蚀,Ghosh使用Fe-50%Sn熔体以及Ca-CaCl₂熔剂在1175~1285℃的Al₂O₃坩埚中进行实验,w[Sn]从50%减少至40%,对应的渣脱Sn效率为37%。温度的升高会降低锡从金属到渣相的转移,Ca/CaCl₂和炉渣/金属比对锡去除的影响有限。Al₂O₃在渣中的溶解显著降低了钙的活性,锡从金属到炉渣的转移随着炉渣中氧化铝含量的增加而减少。



2) 蒸发脱除

在炼钢温度下1600℃时Sn的饱和蒸气压比Fe高,因此,可以通过气相蒸发的方法脱锡,Sn既可以Sn(g)形式直接蒸发去除^[46],也可以生成易挥发的化合物去除。对于Sn的直接蒸发来说,当真空压力

小于10Pa时,脱锡反应的控制过程为液相传质。当压力为10~100Pa时,气-液相传质过程为控制过程。压力大于100Pa时控制过程转为气相传质^[47]。在真空感应炉中1670℃、27Pa条件下进行30min的真空处理,w[Sn]降低约17%^[48]。采用高温氩氢等离子体和氦等离子产生高温热区可以促进Sn的蒸发^[49],使其即使在10⁵Pa的压力下也能被去除,而在(1.3~2.0)×10⁴Pa的压力下,锡的去除效果更好。使用Ar-40%H₂处理钢液2h最大脱锡除率为60%。随着等离子体气体中氢气含量的增加和等离子体气体流速的增加会产生更高的温度,锡的去除率也随之增加。除了等离子加热,在减压条件下通过添加氧化物在熔体表面发生脱碳反应形成细小的CO气泡,增加了蒸发反应的界面面积也可以促进锡的蒸发。向熔体中添加弱氧化剂SiO₂的脱锡效果比MgO、铁矿粉、O₂好,而且喷吹法比直接添加效果好^[50]。在130Pa条件下w[S]低于0.01%的熔体中喷吹SiO₂处理120min,Sn的脱除率为20%~30%,而在w[S]大于0.12%时,Sn的脱除率为80%,Sn以SnS的形式蒸发,如图6(b)所示。由于添加氧化剂粉末分解吸热导致局部温度降低,减少了锡的蒸发,为了补偿氧化分解产生的吸热,Takayuki等^[51]在SiO₂粉末喷吹的同时进行等离子加热,在0.13~0.65kPa的减压条件下,与单纯吹粉法相比,等离子加热使锡的脱除速率比未加热时提高4倍。

S对Sn的蒸发存在两种作用^[52-54],S阻碍了Sn以Sn(g)形式蒸发,促进了以SnS气体的形式蒸发,蒸发速率受表面反应控制,随温度的升高和S含量的增加SnS的蒸发速率增加,当熔体中w[S]提高到0.02%以上时,脱锡率显著提高。因此,从真空熔体中增强脱锡所需的最低w[S]约0.02%。在高于10Pa时减小压力有利于脱Sn,在1~10Pa的压力范围内,SnS的蒸发速率不受气相传质限制。Ogaw等^[55]研究表明顶吹氧气产生高温可以提高Sn的蒸发速率,并且在火点区喷吹焦炭可以增大局部S活度,增加粉尘中Sn的浓度。Savov等^[56]在1410℃、10Pa、初始w[S]为0.14%条件下对含锡熔体进行真空处理,大约60%的初始w[Sn]在真空处理的前15min内从熔体中去除,如图6(c)所示。此外,熔体中的C会增加Sn的活度系数,因此在初始碳含量较高的熔体中,脱锡率和脱锡速率也会增加,如图6(d)所示。但缺点是之后需要对熔体进行脱碳和脱硫处理。此外,通过向铁水中喷吹NH₃会在铁水表

面产生小气泡,可以增加表面积,促进了SnS的蒸发,Sn的去除率可达40%^[57]。

熔体中蒸发脱除Sn的方法不会污染钢液,也不会产生有害的副产品,如粉尘或炉渣。并且不需要复杂的工艺。然而,该方法的缺点是要求非常高的真空度,因此,处理能力有限,当熔体中Sn含量较低时,处理时间会变长。此外,较高的处理成本和铁在高温下的蒸发会导致Sn含量的降低受到限制。通过脱碳反应和铵盐反应以及钢液中较高C、S含量可以使脱Sn在减压或常压条件下进行,但脱除效率仍然有限,并且潜在的问题是引入新的杂质。

4 结论和展望

为应对气候变化,通过电弧炉短流程低碳地生产高性能钢铁材料,受到全球国家的高度重视。电弧炉炼钢中废钢高质化利用最大的问题在于残余元素含量的控制,在未来随着电弧炉炼钢的发展和废钢产量的增加,如果不能有效去除残余元素,钢中残余元素会不断富集,限制高品质钢铁材料的生

产。对于电弧炉炼钢而言,解决残余元素相关的重大难题,技术方法必须与电弧炉自身冶炼条件紧密结合。工艺的可实现性与合理性是实现深度净化的根本,去除钢液残余元素的同时,不能与炼钢基本需求相互肘制。

针对电弧炉炼钢中Zn、Sn低熔点金属元素的高效深度净化问题,国内外学者对此展开了相关研究工作,并取得了一定的进展。对于Zn和Sn来说,包括废钢原料涂镀层源头净化和熔体脱除两种方法。其中采用浸出和电解的方法对废钢表面涂镀层进行脱除实验,解决了镀层金属脱离问题,但是涂镀层脱除与后续的电弧炉炼钢工艺配合难度较大,热量利用效率低。利用表面涂镀层重金属元素高温易挥发的特性,有望在废钢预热-入炉前进行强制剥离,并能够与电弧炉生产流程紧密配合,但反应条件实现比较困难,脱除效率需进一步优化。在熔体脱除方法中,通过减压处理从钢水中以气相形式蒸发脱除Sn的方法是有前景的技术,但脱除率和脱除效率还需进一步提

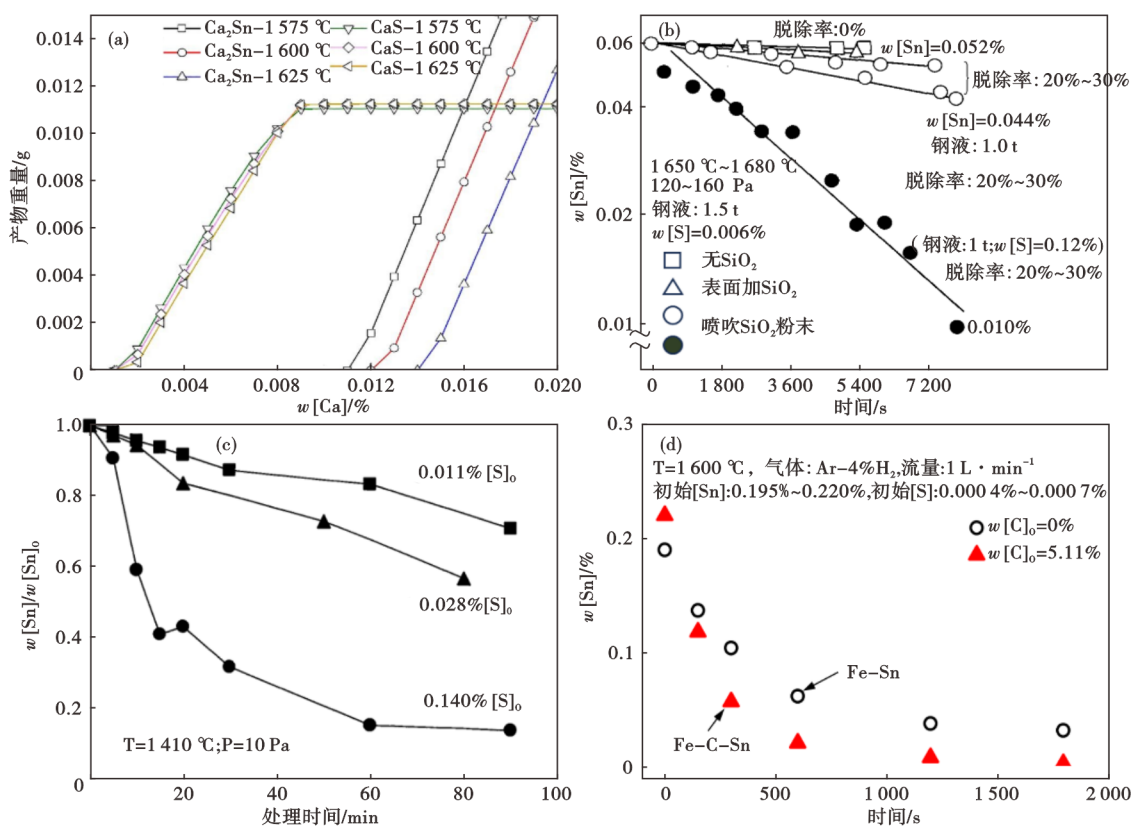


图6 不同条件对熔体脱Sn的影响:(a)钢液钙含量,(b) SiO_2 添加方式,(c)Fe-4%C-0.7%Si熔体中初始硫含量,(d)熔体C含量

Fig. 6 Effects of different conditions on Sn removal from melt : (a) calcium content of molten steel, (b) adding methods of SiO_2 powder, (c) initial sulfur content in Fe-4%C-0.7%Si melt, (d) carbon content of melt

高,未来有望在真空精炼过程实现 Sn 的脱除。目前,废钢 Zn、Sn 元素脱除技术没有达到满意的效果,基于传统的炼钢工艺开发新的脱除技术,深入研究脱除过程的反应机理是今后的重点工作。除

了脱除残余元素外,向钢中添加抑制元素如稀土等,是减少残余元素危害的有效途径,但具体机制和元素之间的相互作用影响仍然需要进一步研究。

参考文献

- [1] 张龙强. 超亿吨钢铁积蓄如何助推行业实现双碳目标?[J]. 资源再生, 2021(7): 31-33+37.
- [2] 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.
- [3] World Steel Association; 2024 World Steel in Figures. https://worldsteel.org/wp-content/uploads/WSIF-2024_CN.pdf
- [4] World Steel Association; Steel-the surprising recycling champion; <https://worldsteel.org/media/blog/2018/steel-surprising-recycling-champion/>
- [5] 崔志峰, 上官方钦, 马文略, 等. 双碳背景下中国钢铁行业未来发展趋势探讨[J]. 工程科学学报, 2025, 47(4): 862-874.
- [6] Ciocan A, Balint L. Reducing the Zinc Emissions by Upgrading of Steel Scraps Quality[J]. The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, 2012, 35(1), 10-17.
- [7] Janke D, Savov L, Weddige H-J, et al. Scrap-based steel production and recycling of steel[J]. Materiali in tehnologije, 2000, 34(6):387-399.
- [8] 李强, 陈铁军, 李奇勇, 等. 钢铁行业含锌冶金尘泥资源化利用现状与研究进展[J]. 中国冶金, 2023, 33(7): 1-9+39.
- [9] Bell S, Davis B, Javaid, AMJAD, et al. Final report on effect of impurities in steel[J]. Final Report of Natural Resources Canada, Natural Resources Canada, Canada, Bd. Report, 2006, 2005(41):1-25.
- [10] Caiazzo F C, Brambilla L, Montanari A, et al. Chemical and morphological characterization of commercial tinplate for food packaging[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(4): 430-440.
- [11] Wang Y P, Hu S Y, Wang D Y, et al. Effect of residual element tin on the inclusion characteristics and the interaction between lanthanum and tin in interstitial free steel[J]. ISIJ International, 2025, 65(7): 925-936.
- [12] Song Z Q, Zhao H T, Yang L, et al. Effect of Sn on microstructure evolution of a HSLA steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2024, 55(10): 3956-3967.
- [13] Yin L, Sridhar S. Effects of residual elements arsenic, antimony, and tin on surface hot shortness[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(5): 1031-1043.
- [14] Herring H D. Tramp Elements and Their Influence on Steel and Steel Heat Treatment[J]. Industrial Heating, 2014, 82(10): 18-20.
- [15] Melford D A. The influence of residual and trace elements on hot shortness and high temperature embrittlement[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1980, 295(1413): 89-103.
- [16] Sano N, Katayama H, Sasabe M, et al. Research activities on removal of residual elements from steel scrap in Japan[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1998, 27: 24-30.
- [17] Zou L Z, Wang E Z, Zhang Z Q, et al. Study on new technology of removing abandoned tobacco zinc plate coating by using mechanical method[J]. Advanced Materials Research, 2012, 472-475: 2944-2947.
- [18] Okada Y, Takeuchi Y, Fujio S. Development of method for removal of zinc from automobile body scraps[J]. Ecomaterials, 1994, 18: 767-770.
- [19] Franzen A, Pluschkell W. Removal of zinc layers from coated steel strip by thermal and mechanical processing[J]. Steel Research, 1999, 70(4-5): 141-146.
- [20] Aktaş S, Açma E. Recovery of zinc from galvanized scraps[J]. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 2005, 26: 395-402.
- [21] Ijomah M, Ijomah A I. Chemical recycling of galvanized steel scrap[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2000, 10: 159-165.
- [22] Dudek F J, Daniels E J, Nagy Z, et al. Electrolytic separation and recovery in caustic of steel and zinc from galvanized steel scrap[J]. Separation Science and Technology, 1990, 25(13-15): 2109-2131.
- [23] Ma Z T, Chen Q B, Ni R M, et al. Dezincification of galvanized steel scrap by electrolyzing[J]. Steel Research, 1997, 68(12): 528-533.
- [24] Wijenberg J, Droog J. Dezincing of zinc alloy coated steel scrap in hot caustic soda[J]. Steel Research, 1999, 70(6): 227-232.
- [25] Ozturk B, Fruehan R J. Vaporization of zinc from steel scrap[J]. ISIJ International, 1996, 36: S239-S242.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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, 1-12.
- [29] Tee J K S, Fray D J. Removing impurities from steel scrap using air and chlorine mixtures[J]. JOM, 1999, 51(8): 24-27.
- [30] Tee J K S, Fray D J. Recycling of galvanised steel scrap using chlorination[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2005, 32(6): 509-514.
- [31] Linley B D. Tinplate recycling[J]. Resource Recovery and Conservation, 1977, 2(3): 225-240.
- [32] Zhang X, Ma G J, Liu M K, et al. Removal of residual element

- tin in the ferrous metallurgy process: A review [J]. *Metals*, 2019, 9(8): 834.
- [33] Kékesi T, Török T I, Kabelik G. Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 55(2): 213-222.
- [34] Mombelli D, Buonincontri M, Mapelli C, et al. Effect of tin-plated scraps surface-to-volume ratio on the efficiency of the electrolytic detinning process [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 1217-1230.
- [35] Gupta A, Mishra B. Detinning of tin-coated steel composite using chemical and electrochemical techniques [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2025, 11(2): 1237-1249.
- [36] López-Delgado A, Lobo-Recio M Á, Peña C, et al. Characteristics and thermal detinning of ferrous scrap from Spanish MSW compost plants [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, 44(2): 167-183.
- [37] Chen C M, Ma J P, Li Y F, et al. Recovery of tin from tin-coated copper-clad steel wire scrap using surface sulfuration-vacuum volatilization [J]. *Vacuum*, 2023, 212: 112052.
- [38] Tailoka F, Kumar R V, Fray D J. Mechanism of chlorination of tin in air and its application to steel can recycling [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2003, 30(5): 391-395.
- [39] Tailoka F, Kumar R V, Fray D J. Removal of tin from tin coated steel by chlorination in air [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2003, 30(5): 385-390.
- [40] Nakamura Y, Tokumitsu N, Harashima K U, et al. Refining of 18%Cr-8%Ni steel with Ca-CaF₂ solution [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1976, 16(11): 623-627.
- [41] Zhang X, Ma G J, Liu M K, et al. Thermodynamic analysis of the effect of molten steel compositions on tin removal [J]. *Results in Physics*, 2020, 16: 102862.
- [42] Kitamura K, Takenouchi T, Iwanami Y. Removal of impurities from molten steel by CaC₂ [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1985, 71(2): 220-227.
- [43] Isawa T, Wakasugi T, Noguchi K, et al. Thermodynamics of antimony, arsenic, and tin in CaO—CaF₂ melts [J]. *Steel Research*, 1987, 58(7): 296-302.
- [44] Street S, Coley K S, Irons G A. Removal of residual elements in the steel ladle by a combination of top slag and deep injection practice. McMaster University, Report of investigation. 2001
- [45] Ghosh D. Removal of Tin and Copper from Liquid Iron by Al₂O₃-Saturated Ca-CaCl₂ Slags at 1448 to 1648 K [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2009, 40(4): 508-522.
- [46] Cui G Y, Zhang X, He R X, et al. Kinetics of evaporation removal of Cu and Sn from carbon tool steel under reduced pressure [J]. *Vacuum*, 2025, 238: 114261.
- [47] Lipart J, Łabaj J, Słowikowski M, et al. Effects of pressure on the rate of tin evaporation from liquid iron [J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2014, 59(2): 825-828.
- [48] Zdonek B, Róžański P, Borecki M, et al. Study on removal of copper, tin and arsenic from iron ore, scrap and steel in the light of the latest state of metallurgical technology [J]. *Journal of Metallic Materials*, 2021, 73(1): 16-21.
- [49] Matsuo T. Removal of copper and tin with plasma [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1988, 28(4): 319-324.
- [50] Matsuo T, Maya K, Nishi T, et al. Removal of copper and tin in molten iron with decarburization under reduced pressure [J]. *ISIJ International*, 1996, 36: S62-S65.
- [51] Nishi T, Fukagawa S, Shinme K, et al. Removal of copper and tin in molten iron with combination of plasma heating and powder blowing decarburization under reduced pressure [J]. *ISIJ International*, 1999, 39(9): 905-912.
- [52] Jung S H, Kang Y B, Seo J D, et al. Evaporation mechanism of Sn and SnS from liquid Fe: Part I: Experiment and adsorption of S on reaction site [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(1): 250-258.
- [53] Jung S H, Kang Y B, Seo J D, et al. Evaporation mechanism of Sn and SnS from liquid Fe: Part II: Residual site and evaporation kinetics *via* Sn(g) and SnS(g) [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(1): 259-266.
- [54] Jung S H, Kang Y B, Seo J D, et al. Evaporation mechanism of Sn and SnS from liquid Fe: Part III. effect of C on Sn removal [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(1): 267-277.
- [55] Ogawa Y, Matsuo M, Katayama H, et al. Removal of tin during scrap melting in a converter with a thick layer of slag [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1997, 83(6): 353-358.
- [56] Savov L, Tu S W, Janke D. Methods of increasing the rate of tin evaporation from iron-based melts [J]. *ISIJ International*, 2000, 40(7): 654-663.
- [57] Sasaki N, Uchida Y I, Miki Y J, et al. Fundamental study of Sn removal from hot metal by NH₃ gas blowing [J]. *ISIJ International*, 2014, 54(8): 1807-1812.