

· 试验研究 ·

电渣重熔过程炉渣中氟化物挥发的研究

梁洪铭 赵俊学 张振强 李小明 崔雅茹

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055)

摘要 对电渣重熔过程4元渣系和5元渣系氟化物挥发相关研究进行归纳和总结,通过渣成分活度计算模型对氟化物挥发反应进行了热力学分析,给出了不同碱度炉渣的挥发物挥发程度排序。结果表明,碱度在3.74~0.84,氟化物的挥发能力次序为 $MgF_2 > AlF_3 > SiF_4 > AlOF$ 。1200℃以上时,含氟化物炉渣尤其其中高氟炉渣存在明显的失重现象。对ANF-6渣(70% CaF_2 , 30% Al_2O_3), 1400℃时,100g渣样中氟化物的挥发速率可达到0.68g/min, AlF_3 、 SiF_4 挥发应作为失重的主要原因。

关键词 电渣重熔 氟化物挥发 炉渣成分变化

A Study on Evaporation of Fluorides in Slag during Electroslag Remelting Process

Liang Hongming, Zhao Junxue, Zhang Zhenqiang, Li Xiaoming and Cui Yaru

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract The relative studies on evaporation of fluorides in quad- and pent-ingredient slag series during electroslag remelting process are concluded and summarized. The thermodynamic analysis on volatile reaction of fluorides has been carried out by activity calculation model of slag components to get order of evaporation of fluorides in different basicity slag. Results show that as basicity of slag is between 3.74 and 0.84, the order of evaporative capacity of fluorides is $MgF_2 > AlF_3 > SiF_4 > AlOF$. As the temperature is more than 1200℃, the slag containing fluoride especially containing higher and high fluoride exist obvious weight loss phenomenon. For slag ANF-6 (70% CaF_2 , 30% Al_2O_3) at 1400℃, in 100g slag sample the evaporation rate of fluorides is up to 0.68g/min, and the evaporation of AlF_3 and SiF_4 should be the main reason for weight loss of slag.

Material Index Electroslag Remelting, Evaporation of Fluorides, Change of Slag Ingredient

传统的电渣重熔工艺所使用的主要是 CaF_2 为基的渣系,典型的有ANF-6渣(70% CaF_2 -30% Al_2O_3)。高氟渣存在着污染环境和比电耗过高的问题。因此,开发无氟或低氟渣一直是电渣冶金研究的一个方向。

由于无氟或低氟渣电渣重熔在应用中尚存在一些有待进一步研究解决的问题,中高 CaF_2 含量的渣系仍然是电渣冶金使用的主要渣系。在电渣重熔过程中, CaF_2 可与其它物质反应,生成挥发性的含氟气体,不仅影响到工艺过程,而且带来环境问题。

对于氟化物挥发反应,冶金工作者做了大量工作,但是,渣系含氟量的高低及渣系自身成分对氟化物的逸出有何规律,尚缺乏系统的研究。本文对ANF-6渣及其使用过程演变成的 CaF_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO - SiO_2 五元渣系的挥发反应进行了分析,可为进一步定量分析研究电渣重熔过程中渣的成分变化提

供依据。

1 氟化物的挥发反应相关研究

Shimizu^[1]等人曾经对 CaF_2 - SiO_2 - CaO 渣中氟从熔渣中的蒸发做过研究(实验温度大于1273K),指出氟化物从高温液渣蒸发是自然的过程,在干燥的气氛下 CaF_2 - SiO_2 - CaO 渣系是不稳定的,而且有 SiF_4 生成,其蒸发速率与温度和成分有关。Klaus Schwerdtfeger等人对9% CaF_2 +55% SiO_2 +36% CaO 渣系进行研究后认为,在干燥的气氛中形成 SiF_4 的蒸气压要比 CaF_2 的蒸气压大得多。

Tovmachenko^[2]等人发现70% CaF_2 +30% Al_2O_3 熔体上方的气相中有 AlF_3 、 CaF_2 、 $AlOF$ 的存在, AlF_3 的升华占优势;对于 CaO - CaF_2 - Al_2O_3 体系,Allibert和Chatillon从质谱研究中发现有 AlF_3 、 $AlOF$ 、 CaF_2 存在。

通讯作者:赵俊学,教授,西安建筑科技大学冶金工程学院,西安 710055

E-mail: zhaojunxue1962@126.com

Nurni Neelakantan Viswanathan 等人^[3]指出,氟在高温下存在氟化物挥发反应,有 SiF_4 、 HF 、 CaF_2 、 SiO_2 等气体及尘埃生成。李正邦^[4]也指出,在电渣冶金条件下有 HF 、 SiF_4 、 AlF_3 生成,在潮湿气氛中主要以 HF 挥发为主,同时在 SiF_4 生成反应中水汽起到催化作用,促使 SiF_4 的生成。而氟能以 SiF_4 形式挥发的条件是 SiO_2 过剩的渣,即渣中有自由 SiO_2 存在。这一点被 Schwerdtfeger 与 Klein 在研究 CaF_2 - CaO - SiO_2 渣系所证实,当 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 大于 1 时,气相中主要组元为 HF 和 CaF_2 。

从以上这些冶金研究者的研究结果可以看出,在电渣冶金的过程中存在氟化物 AlF_3 、 CaF_2 、 SiF_4 、 AlOF 、 HF 等的挥发,而挥发物种类则随着熔渣组成变化而不同。对不同炉渣中不同物质的挥发量缺乏进一步研究。

2 氟化物挥发反应的热力学分析

形成这些挥发性氟化物的主要反应及其平衡常数^[5]见表 1。

通过计算可以发现,在标准状态下,渣池中熔融的 CaF_2 与氧化物发生反应生成挥发性氟化物的反应平衡常数,氟化物蒸汽压按下列顺序递减: $\text{MgF}_2 > \text{SiF}_4 > \text{AlF}_3 > \text{AlOF}$ 。

在实际电渣冶金过程中,还需要考虑炉渣组元的活度问题。在目前的热力学研究中,经常采用熔渣结构的分子离子共存理论来计算熔渣的活度。文献[6]通过合理假设,计算出了熔渣结构分子离子共存理论模型下电渣重熔熔渣的各个组元的活度,并利用所得活度值进一步研究得到了电渣冶金过程的控制问题。本文采用文献[6]的计算结果(表 2),并取渣池温度为 1 800 K,计算得出了不同渣系炉渣中挥发性组元的蒸汽压,如表 3 所示。

根据表 3 的计算结果,可以得到图 1 所示的不同渣系各挥发性氟化物分压与熔渣碱度的关系图。

从表 3 可以看出,在考虑炉渣中组元活度后,挥发组元的蒸汽压由大到小排序依次是 $\text{MgF}_2 > \text{AlF}_3 > \text{SiF}_4 > \text{AlOF}$ 。氟化物的挥发物的分压随熔渣碱度的减少而增大,尤其对 SiF_4 。这与 Shimizu 和 Cramb^[1]的实验结果相吻合。一些氟化物(如 AlF_3)在低温时呈固态,从渣中挥发后将会形成有害的氟

表 1 形成挥发性氟化物的主要反应及其平衡常数

Table 1 Main reaction of formed volatile fluoride and its equilibrium constant

序号	反应	K_p		
		1 000 K	1 500 K	1 800 K
1	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{CaF}_2(\text{s}) = \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{CaO}(\text{s})$	4.37×10^{-15}	2.24×10^{-9}	3.82×10^{-7}
2	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CaF}_2(\text{s}) = 3\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{AlF}_3(\text{g})$	1.94×10^{-34}	1.97×10^{-17}	2.45×10^{-12}
3	$\text{CaO}(\text{s}) + \text{AlF}_3(\text{g}) + \text{CaF}_2(\text{s}) = 2\text{CaF}_2(\text{g}) + \text{AlOF}(\text{g})$ ^①	2.33×10^{-39}	2.41×10^{-20}	3.01×10^{-14}
4	$\text{MgO}(\text{s}) + \text{CaF}_2(\text{s}) = \text{MgF}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	4.07×10^{-15}	1.69×10^{-7}	3.72×10^{-5}

注:①采用文献[2]测算 CaO - Al_2O_3 - CaF_2 渣系活度时所用反应式。

表 2 不同渣系各组元的活度

Table 2 Activity of each compound for various slag series

渣号	a_{CaO}	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	a_{SiO_2}	a_{MgO}
四元渣系 1 (50% CaF_2 - Al_2O_3 - CaO - SiO_2)	0.486	0.167	0.104	-
四元渣系 2 (50% CaF_2 - Al_2O_3 - CaO - SiO_2)	0.386	0.259	0.097	-
五元渣系 1 (50% CaF_2 - Al_2O_3 - CaO - SiO_2 -5% MgO)	0.374	0.155	0.100	0.131
五元渣系 2 (50% CaF_2 - Al_2O_3 - CaO - SiO_2 -5% MgO)	0.271	0.125	0.324	0.126

注:①各个渣系的不同之处在于,五元渣系添加了 MgO ,而四元渣系没有;四元渣系 1 与四元渣系 2 的碱度不同,五元渣系也一样;
②假设 CaF_2 活度系数是 1。

表 3 不同渣系各挥发性氟化物分压与标准大气压的比值
Table 3 Ratio between volatile fluoride partial pressure and standard atmospheric pressure for various slag series

渣号	碱度	P_{SiF_4}/P^0	P_{AlF_3}/P^0	P_{AlOF}/P^0	P_{MgF_2}/P^0
四元渣系 1	4.67	4.2×10^{-8}	6.7×10^{-7}	8.2×10^{-14}	-
四元渣系 2	3.97	6.2×10^{-8}	1.2×10^{-6}	1.2×10^{-13}	-
五元渣系 1	3.74	6.8×10^{-8}	9.5×10^{-7}	9.0×10^{-14}	6.5×10^{-6}
五元渣系 2	0.84	4.2×10^{-7}	1.4×10^{-6}	9.5×10^{-14}	8.7×10^{-6}

注: P^0 -标准大气压,其值等于 101 325 Pa。

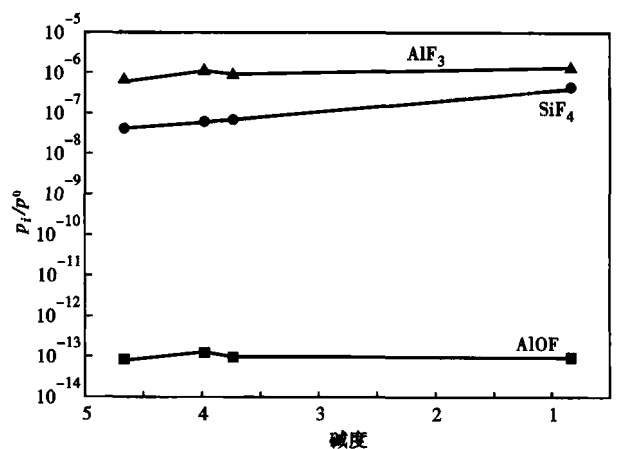


图 1 熔渣碱度对不同渣系挥发性氟化物分压的影响
Fig. 1 Effect of basicity of slag on volatile fluoride partial pressure of different slag series

化物尘埃。

从图 1 可以看出,碱度在 3.74 ~ 0.84, SiF_4 曲

表4 形成挥发性氟化氢的主要反应及其平衡常数

Table 4 Main reaction of formed volatile hydrogen fluoride and its equilibrium constant

序号	反应	K_p		
		1 000 K	1 500 K	1 800 K
1	$\frac{1}{2}\text{SiF}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{SiO}_2(\text{g}) + 2\text{HF}(\text{g})$	0.55	4.70	9.73
2	$\frac{2}{3}\text{AlF}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{HF}(\text{g})$	5.84×10^2	82.3	17.0
3	$\text{CaF}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{HF}(\text{g})$	1.50×10^4	68.5	4.71
4	$\text{MgF}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{MgO}(\text{s}) + 2\text{HF}(\text{g})$	8.32×10^5	1.32×10^3	162

线斜率明显大于其他氟化物曲线斜率,随着碱度减小,渣中自由 SiO_2 组元增加, SiF_4 的挥发将显著增大。这与 Tochowicz 的实验研究结果吻合,其在用两种成分的渣(70% CaF_2 -30% SiO_2 和 60% CaF_2 -10% CaO -30% SiO_2)重熔时发现渣中形成的易挥发化合物主要是 SiF_4 。而如果是碱度为 3 的(%)80 CaF_2 -15 CaO -5 SiO_2 渣系,无论是在干燥气氛或是潮湿气氛下均不存在有 SiF_4 的挥发^[4]。

表4列出了不同挥发性氟化物发生水解反应的平衡常数。从表4可以看出,这些挥发性氟化物在潮湿的气氛下很容易形成 HF 气体。文献[5]指出,含水分的含氟保护渣形成的 HF 量远大于干态的含氟保护渣,最高可达 86 倍,平均为 19.56 倍。而且在 SiF_4 生成反应中水汽起到催化作用,促使挥发性氟化物 SiF_4 的生成,最后导致电渣成分变化。

3 不同渣系氟化物挥发

对 CaF_2 含量不同的几种典型的电渣冶金用炉渣(成分如表5所示)进行的热重和差热分析^[7]得出,不同渣系氟化物开始挥发阶段,即当温度为 1 400 °C 时不同渣系的氟化物挥发速率按下列顺序递减:ANF-6 > M-1 > L-3,即随着初始炉渣 CaO 含量增大, CaF_2 含量减少,氟化物的挥发速率将会减小。

表5 几种电渣试样成分 / %

Table 5 Ingredient of several electroslag sample / %

渣系	CaO	Al_2O_3	SiO_2	CaF_2
F-2	50	43	7	
L-3	37	40	8	15
M-1	30	20	8	42
ANF-6		30		70

从失重曲线的斜率估算,1 200 °C 以上含氟渣的失重速度随温度升高快速增大,当温度为 1 400 °C 时,每 100 g 渣样中氟化物的挥发速率可以达到 0.68 g/min (ANF-6)、0.39 g/min (M-1)、0.24 g/min (L-3),这将对电渣冶金过程的渣池成分产生重要影响。

4 结论

(1) 碱度在 3.74 ~ 0.84,氟化物的挥发程度由强到弱依次为 $\text{MgF}_2 > \text{AlF}_3 > \text{SiF}_4 > \text{AlOF}$ 。 AlF_3 、 SiF_4 挥发应作为失重的主要原因,AlOF 可不考虑。

(2) 在电渣冶金过程,1 200 °C 以上时,含氟尤其是中高氟炉渣存在明显的失重现象,对于 ANF-6 渣,当温度为 1 400 °C 时,100 g 渣样中氟化物的挥发速率可以达到 0.68 g/min。

(3) 氟化物挥发反应可对电渣冶金过程的渣池成分产生重要影响。

国家自然科学基金(51174155)和陕西省冶金物理化学重点学科资助。

参考文献

- Shimizu K, Cramb A W. The Kinetics of Fluoride Evaporation From CaF_2 - SiO_2 - CaO Slags and Mold Fluxes in Dry Atmospheres[J]. Iron and Steelmaker, 2002, 29: 43-53.
- Mills K C, Keene B J. 电渣重熔用渣的物理化学及其应用译文集[M]. 梁连科, 杨怀译. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990.
- Nurni Neelakantan Viswanathan, Shahbazian Fatemeh, Du Sichen, et al. Estimation of Escape Rate of Volatile Components From Slags Containing CaF_2 during Viscosity Measurement [J]. Steel Research, 1999, 70: 53-58.
- 李正邦. 电渣冶金的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 4444.
- 茅洪祥, 胡汉涛, 马国军, 等. 连铸保护渣对环境的氟污染及其对策[J]. 炼钢, 1999, 15(3): 41-45.
- 常立忠, 杨海森, 李正邦. 电渣重熔过程中的氧行为研究[J]. 炼钢, 2010, 26(5): 46-50.
- 陈艳梅, 赵俊学, 樊君, 等. 电渣重熔过程中渣成分变化的研究[J]. 特殊钢, 2010, 31(6): 7-9.

梁洪铭(1986-),男,硕士研究生,钢铁冶金数学模拟与工艺优化。

收稿日期:2012-03-02