

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对连铸保护渣中氟浸出的影响

高金星, 文光华<sup>✉</sup>, 唐 萍, 陈力源, 杨昌霖

重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044

✉ 通信作者, E-mail: wengh@cqu.edu.cn

**摘 要** 为了消除保护渣在使用过程中氟溶解到水中造成的危害, 提出了开发高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的保护渣. 研究了不同含量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对保护渣熔渣水浸液中 F<sup>-</sup> 质量浓度和 pH 值的影响, 并利用 X 射线光电子能谱分析了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对保护渣熔渣结构的影响. 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数为 4% 时, 保护渣迁移到水中的 F<sup>-</sup> 质量浓度为 22.8 ~ 35.4 mg·L<sup>-1</sup>, pH 值的变化范围为 4.0 ~ 9.5; 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数由 4% 增加到 34% 时, F<sup>-</sup> 质量浓度和 pH 值的变化范围均是先急剧减小后略有增加的趋势. X 射线光电子能谱分析显示: 增加保护渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量时, 保护渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通过形成 Al—F 共价键, 抑制了氟的浸出. 控制保护渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数在 16% ~ 34% 的范围, 则实验水样中 F<sup>-</sup> 质量浓度在 4.0 ~ 10.0 mg·L<sup>-1</sup> 的范围, pH 值在 6.5 ~ 7.5 的近中性范围, 可减弱氟浸出造成的危害.

**关键词** 连铸; 保护渣; 氧化铝; 氟离子; 离子交换

**分类号** TF777.1

## Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the leaching of fluorine in mold fluxes

GAO Jin-xing, WEN Guang-hua<sup>✉</sup>, TANG Ping, CHEN Li-yuan, YANG Chang-lin

College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

✉ Corresponding author, E-mail: wengh@cqu.edu.cn

**ABSTRACT** In order to eliminate the hazard effects of the leaching of fluorine in mold fluxes, this paper introduces a mold flux with high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. The effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the concentration of F<sup>-</sup> ions and the pH value of leaching water were investigated, and the dependence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structure of mold fluxes was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). When the mass fraction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 4%, the concentration of F<sup>-</sup> ions in leaching water is about 22.8 to 35.4 mg·L<sup>-1</sup>, and the pH range is between 4.0 and 9.5. The F<sup>-</sup> concentration and the pH range initially reduces and then slightly rises again as the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increases from 4% to 34%. The XPS spectra show that the Al—F bond forms in the mold flux when the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increases. This can restrain the dissolution of fluorine in water. Controlling the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between 16% and 34%, the F<sup>-</sup> concentration in leaching water is about 4.0 to 10.0 mg·L<sup>-1</sup>, and the pH range is between 6.5 and 7.5. This is helpful to reduce the hazard effects of the leaching of fluorine in mold fluxes.

**KEY WORDS** continuous casting; mold fluxes; alumina; fluorine ions; ion exchange

自连铸保护渣技术诞生到现在, 保护渣中通常都含有质量分数为 4% ~ 12% 的氟, 以调节保护渣高温物化性能, 协调实现保护渣润滑铸坯和控制传热的要求. 但是, 保护渣在使用过程中, 氟的化合物会释放到

空气或水中, 直接危害人的身体健康和造成环境污染. 从结晶器下口出来的保护渣渣膜, 在二冷水的作用下也会生成富含 HF 的酸性溶液, pH 值为 3 ~ 5<sup>[1]</sup>. 一方面加剧了连铸设备的腐蚀; 另一方面使得二冷水循环

使用的化学处理费用增高. 高氟废水进入自然水系, 会对环境造成不可降解的累积污染. 鉴于保护渣中氟的这些危害以及环境部门越来越严格的要求, 开发能够抑制氟污染的环保型保护渣就显得尤为重要.

为抑制氟的污染行为, 自 20 世纪 90 年代国内外冶金工作者就开始了无氟保护渣的研究<sup>[2-8]</sup>. 在对抑制氟污染行为的研究过程中发现, 现有研究思路均是从硅酸盐渣系保护渣无氟和低氟角度出发, 即以无氟或低氟保护渣为研究对象, 来控制保护渣中氟造成的危害. 但是, 氟含量过低则硅酸盐渣系保护渣物性稳定性减弱, 一些对连铸条件要求苛刻的钢种, 采用无氟或低氟保护渣会影响连铸工艺的稳定进行. 因此, 需要从其他途径中寻求既能保证连铸顺利进行, 又能抑制氟污染的保护渣. 在抑制氟污染的研究过程中发现, 可以利用铝酸钙固氟的机理进行含氟废水的处理<sup>[9-10]</sup>, 然而含铝酸盐的含氟保护渣在水浸过程中是否具有固氟作用尚无相关研究. 常规硅酸盐渣系保护渣中  $Al_2O_3$  的质量分数约为 2% ~ 8%, 然而根据国内外开发高铝钢用保护渣的相关研究可知, 反应后的保护渣中  $Al_2O_3$  质量分数高达 28% 仍能满足高铝钢浇铸过程中润滑和传热的要求<sup>[11-12]</sup>. 因此, 提出开发  $Al_2O_3$  质量分数大于 10% 的高  $Al_2O_3$  含量保护渣, 可盼用高  $Al_2O_3$  保护渣代替现用的常规保护渣, 而不必寻求解决保护渣中氟化物的替代物问题, 这为消除保护渣中氟浸出造成的危害开辟了一条新的途径.

要抑制保护渣中氟浸出造成的危害, 需要对保护渣中氟溶到水中的机理做进一步的认识. 因此, 本文通过熔渣水浸实验获得了常规保护渣和高  $Al_2O_3$  含量保护渣水浸液中  $F^-$  质量浓度和 pH 值的变化规律, 并利用光电子能谱(XPS)分析了不同  $Al_2O_3$  含量时保护渣中氟的存在形式, 从而总结出保护渣熔渣水浸实验过程中离子交换机制, 为进一步解决二冷水中氟浸出造成的危害问题, 开发环保型的高  $Al_2O_3$  含量保护渣提供帮助.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验用渣成分确定

为了获得与连铸现场情况比较接近的实验数据, 本实验中常规保护渣 CS-1 采用的是工业上应用的经烧炭处理后的中碳钢保护渣, 主要化学成分见表 1. 为了后续开发适合工业应用的高  $Al_2O_3$  含量保护渣, 本实验中高  $Al_2O_3$  含量的 CAS 各渣样是以文献中给出的 Al-TRIP 钢浇注后保护渣成分为依据<sup>[12]</sup>, 考虑到所用渣样既要满足高  $Al_2O_3$  含量的要求, 又不能使  $Al_2O_3$  含量过高而影响熔化性能. 因此, 将实验用渣中  $Al_2O_3$  的质量分数确定在 10% ~ 34%, 主要研究  $Al_2O_3$  含量对保护渣中氟浸出的影响. 实验用渣的主要成分见表 2 所示, 实验渣样中  $Na_2O$ 、 $Li_2O$  及  $MnO$  分别由  $Na_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$  及  $MnCO_3$  代替, 氟以  $CaF_2$  引入, 其他物质使用化学纯物质配制. 熔体解聚参数(NBO/T)使用文献中给出的公式计算得出<sup>[13]</sup>.

表 1 实验用常规保护渣的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of the experimental mold flux

渣号	质量分数/%								CaO/SiO <sub>2</sub>	NBO/T
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Na <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O		
CS-1	36.5	28.5	4	7	9.5	3.5	3.0	1.4	1.28	3.48

表 2 实验用高  $Al_2O_3$  含量保护渣的主要化学成分

Table 2 Chemical composition of the experimental mold fluxes with high  $Al_2O_3$  contents

渣号	质量分数/%									CaO/SiO <sub>2</sub>	NBO/T
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	MnO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O		
CAS-1	32.6	23.4	10	10	8	1	3	2	1.6	1.4	3.08
CAS-2	29.2	20.8	10	16	8	1	3	2	1.6	1.4	2.41
CAS-3	25.7	18.3	10	22	8	1	3	2	1.6	1.4	1.91
CAS-4	22.2	15.8	10	28	8	1	3	2	1.6	1.4	1.46
CAS-5	18.7	13.3	10	34	8	1	3	2	1.6	1.4	1.08

### 1.2 实验方法

(1) 实验室熔渣水浸实验. 为了模拟连铸机下方保护渣中的氟向二冷水中转移的情况, 以及分析保护渣相关组分对氟浸出的影响, 在实验室进行了保护渣

熔渣的水浸实验. 将准备好的各渣样分别于 1300 °C 下在石墨坩埚内将渣样熔化均匀并保持恒温 10 min, 然后将约 50 g 熔渣倒入 3 L 去离子水中(其中去离子水中  $F^-$  的质量浓度 < 0.5 mg · L<sup>-1</sup>), 每个渣样分别在浸

泡 30、60、120、240 和 480 min 时各取一次水样<sup>[4]</sup>。按要求测试水样中氟离子的质量浓度<sup>[14]</sup>和水样的 pH 值。取 CS-1 和 CAS-5 水浸后的固体渣样做 X 射线光电子能谱分析。

(2) 水样 pH 值及氟离子含量的测定。用国家环境监测标准规定的,适合于测定地表水、地下水和工业废水中氟离子选择电极法<sup>[15]</sup>,测定各水样中氟离子 ( $\text{F}^-$ ) 含量。水样的 pH 值由 pH 计测定,测试在实验室中进行,所用仪器为 MP523 型 pH/离子浓度测量仪(上海三信仪表厂)。所用仪器测试  $\text{F}^-$  的质量浓度范围为  $0.019 \sim 1900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,配套精度  $\pm 0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH 值的测量范围为  $-2.000 \sim 19.999$ ,精确度为  $\pm 0.002$ 。

(3) X 射线光电子能谱测定及数据分析。固体渣样的 X 射线光电子能谱测试在 PHI-5300/ESCA 光电能谱仪上进行。采用位置灵敏检测器(PSD),选用  $\text{Al K}_\alpha$  阳极激发,发射功率 250 W,通过能量 90 eV 和 35.75 eV 分别用于宽程扫描和窄扫描,能量分辨率 0.8 eV,灵敏度 80 kCPS,角分辨为  $45^\circ$ ,分析室真空度为  $2.9 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。扫描型 Ar+枪,面积  $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ ,溅射速率为  $4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,电压为 3.0 kV,发射电流 25 mA。实验得到的元素电子结合能以  $\text{C1s}$  ( $285.5 \text{ eV}$ ) 进行校正。

X 射线光电子能谱图谱中横坐标表示电子结合能,纵坐标表示电子计数。根据宽程扫描图,利用面积灵敏度因子可定量计算出样品的表面原子组成。窄扫描  $\text{F1s}$  谱图进行分峰拟合,对原子的存在状态进行分析。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量对渣样水浸液的影响

(1)  $\text{F}^-$  的浸出量。图 1 列出了各个渣样水浸液中  $\text{F}^-$  质量浓度随保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化。由图 1 可以看出,在相同的水浸实验条件下,不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的保护渣迁移到水中的  $\text{F}^-$  质量浓度不相同。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数由 4% 增加到 28% 时,渣样水浸液中  $\text{F}^-$  质量浓度有降低的趋势;当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数由 28% 增加到 34% 时,渣样水浸液中  $\text{F}^-$  质量浓度又有增加的趋势。 $\text{F}^-$  的质量分数为 7% 的工业用 CS-1 渣样水浸实验过程中  $\text{F}^-$  质量浓度高达  $35.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,远高于  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的国家排放标准;实验用的高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 CAS 各渣样中氟的质量分数为 8%,但水浸实验过程中溶出的  $\text{F}^-$  质量浓度仅为  $4 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数控制在 16% ~ 34% 的范围,可使浸出的  $\text{F}^-$  质量浓度约为常规保护渣的 1/4,可以明显降低保护渣水浸实验过程中  $\text{F}^-$  浸出的量。在工业生产过程中,

二冷水需要循环利用,水中的  $\text{F}^-$  也会逐渐富集,在相同的连铸条件下,使用高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣的二冷水中  $\text{F}^-$  的增幅将会小于常规保护渣。因此,高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣能够减弱氟的浸出对连铸设备的腐蚀。

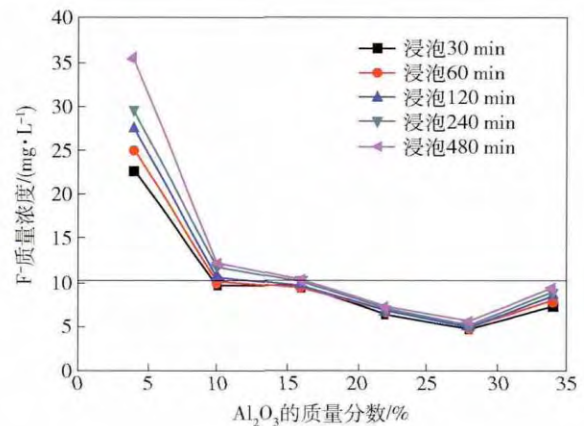


图 1 保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对水样中  $\text{F}^-$  质量浓度的影响

Fig.1 Effects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on the  $\text{F}^-$  concentration of leaching water

(2) pH 值的变化。图 2 列出了各个实验渣样在水浸实验过程中 pH 值随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化。由图 2 可以看出,在整个水浸实验过程中,各渣样水浸液的 pH 值均发生了一定幅度的变化。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数由 4% 增加 28%,pH 值的变化幅度逐渐变小;当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数由 28% 增加 34% 时,pH 值的变化幅度又有增加的趋势。常规的保护渣水浸实验过程中,pH 值由初期的 4.0 上升到 9.5;通过增加保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量所开发的高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 CAS 各渣样的 pH 值变化幅度明显小于常规保护渣,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数在 16% ~ 34% 之间时,水样的 pH 值始终在 6.5 ~ 7.5 的近中性范围。由于在工业生产过程中,二冷水需要循环利用,在不同的工厂保护渣与二冷水接触的时间不等,二冷水的 pH 值就会有较大的差异。使用常规保护渣的二冷水的 pH 值可能为 4.0 左右,也可能为 9.5 左右,这样的二冷水对连铸设备都是不利的。当高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数控制在 16% ~ 34% 的范围时,水浸液的 pH 值始终是近中性,与常规保护渣相比,这是有利于减轻显酸性或碱性的二冷水对连铸机的腐蚀,并能减少二冷水的处理费用。

### 2.2 高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量保护渣的固氟机制

常规保护渣熔渣水淬后主要为玻璃态,结构方面的信息在国内外已有相关的研究<sup>[16-17]</sup>。Hill 通过核磁共振技术研究了  $\text{F}^-$  质量分数为 5% ~ 12%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 2% ~ 4% 的保护渣后发现,常规保护渣中  $\text{F}^-$  主要是与  $\text{Ca}$  形成离子键<sup>[16]</sup>;而高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的保护渣中氟的存在形式尚无相关报道。因此,本实验采用 X 射线光电子能谱技术分析了 CS-1 和 CAS-5 渣样中氟

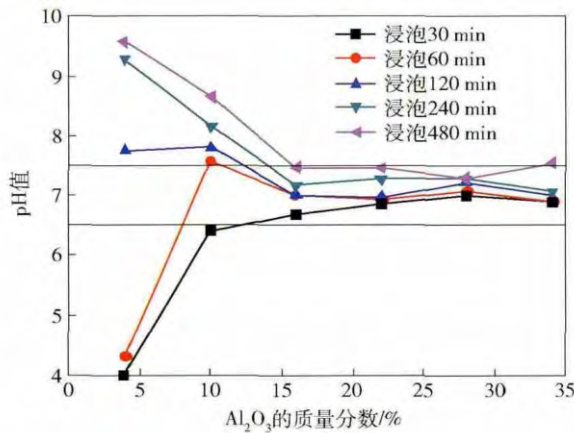


图2 保护渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对水样 pH 值的影响

Fig.2 Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the pH value of leaching water

的存在形式. 实验结果表明(见图3和图4):在CS-1中X射线光电子能谱的图谱中氟仅在685.2 eV处有一个峰,这样的氟主要是与Ca等阳离子结合处在网络间隙;而在高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的CAS-5中,氟的X射线光电子能谱的谱峰分解为两个虚线峰,其中686.3 eV峰对应网络结构中的氟以Al—F共价键的形式连接在网络结构上,685.1 eV峰对应网络间隙中的氟以F—Ca离子键的形式存在<sup>[18]</sup>.这与CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub>系玻璃中氟的化学状态的研究结果是一致的<sup>[18-20]</sup>;所不同的是在CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub>系玻璃中,由于化学成分简单,氟的配位阳离子比较单一,谱峰的对称性较好.本实验中的渣样成分复杂,氟的配位阳离子种类较多,配位情况复杂,因此谱峰的对称性较差.这里需要说明的是,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数为4%的常规保护渣中,也可能存在少量Al—F形式的氟,可能由于含量比较少而无法在X射线光电子能谱的图谱上表现出来,图3的F1s谱峰的明显不对称也可能与此有关.

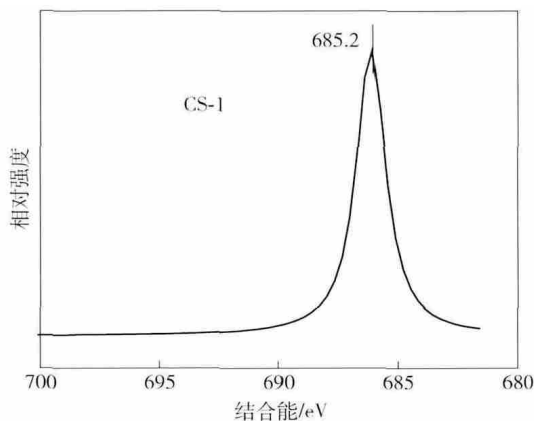


图3 CS-1中F1s的X射线光电子能谱图

Fig.3 XPS F1s spectra for CS-1

保护渣中氟的存在形式不同必然引起氟被浸出的难易程度不同.表3列出了氟与保护渣中常见金属元

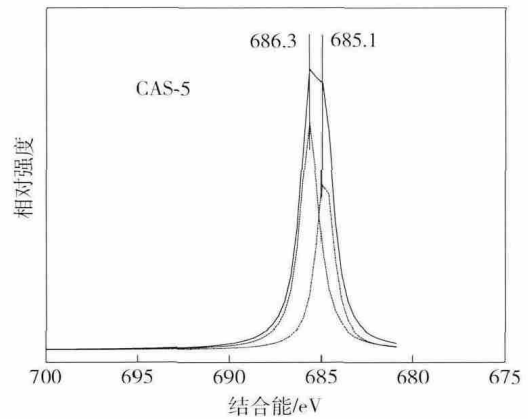


图4 CAS-5中F1s的X射线光电子能谱图

Fig.4 XPS F1s spectra for CAS-5

素间的离解能.离解能的不同反映了化合键断裂的难易程度,离解能越大,氟离解下来迁移到水中越困难,则水浸液中检测到的F<sup>-</sup>含量就越低.由表3可以看出:处在网络间隙的F与Ca等阳离子以离子键的方式结合时,离解能约为527 kJ·mol<sup>-1</sup>;而结合在网络形成的含O配位的Al—F共价键的离解能约为761 kJ·mol<sup>-1</sup>,这与在水中难以断裂的Si—O键794 kJ·mol<sup>-1</sup>的解离能比较接近,因此可以推断这部分Al—F共价键难以发生断裂而释放到水中.在本实验中,CS-1中氟的质量分数为7%,氟在保护渣中主要形成离解能约为527 kJ·mol<sup>-1</sup>的Ca—F离子键,离解能相对较小,F<sup>-</sup>容易迁移到水浸液中.因此,在水浸液中检测到了高达35.4 mg·L<sup>-1</sup>的F<sup>-</sup>质量浓度.而在高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量保护渣中,虽然氟的质量分数高于CS-1渣样约为8%,但由于氟能形成部分离解能约为761 kJ·mol<sup>-1</sup>的Al—F共价键,而迁移到水浸液中的F<sup>-</sup>主要来自于以离子键结合的氟,共价态的氟的存在使得可供迁移的离子态的氟减少.因此,高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量保护渣各渣样水浸液中F<sup>-</sup>含量均低于CS-1渣样,约为4~12 mg·L<sup>-1</sup>.可见,高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的保护渣就是由于形成Al—F共价键从而具有固氟作用.

表3 氟与不同金属元素间的离解能<sup>[21]</sup>

Table 3 Bond dissociation enthalpies (BDEs) of the F—Me bond

化合键	Mg—F	Na—F	Ca—F	Si—F	Li—F	AlO—F
离解能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	462	481	527	540	577	761

高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量保护渣固氟能力的强弱主要与氟形成共价态和离子态的比例有关,当保护渣中氟含量一定时,形成共价键的氟含量越高,则水浸液中F<sup>-</sup>含量越低,固氟能力就越好.当改变保护渣中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量时,氟形成的离子键和共价键的比例也会改变,使得保护渣的固氟能力发生变化.当实验用渣中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数为4%时,由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量较少不足以使保护

渣中氟尽可能多地形成共价态,因此水浸液中  $\text{F}^-$  的质量浓度约为  $35.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数由 4% 增加到 28% 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加使得共价态的氟的比例逐渐增加,而水浸液中  $\text{F}^-$  含量也有逐渐减少的趋势; 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数由 28% 增加到 34% 时,水浸液中  $\text{F}^-$  含量又有逐渐增加的趋势,可能的原因是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的大量加入,使得熔渣的网络结构变得复杂. 这从熔体解聚参数  $\text{NBO}/T$  的变化上也可以看出,熔体解聚参数  $\text{NBO}/T$  反映了熔体网络结构的聚合程度,  $\text{NBO}/T$  越小,网络聚合程度越大,离子从网络结构中置换出来的阻力越大,浸出的离子浓度就越小,玻璃的耐水性就越好. 因此,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数由 4% 增加到 28% 时,  $\text{NBO}/T$  下降,网络聚合程度逐渐增大,氟的溶出阻力也逐渐变大,水浸液中  $\text{F}^-$  含量有减小的趋势. 但是,氟在保护渣中是起网络修饰的作用,  $\text{Al}-\text{F}$  键主要存在于非桥氧的位点,当  $\text{NBO}/T$  减小到一定程度时,反而不利于  $\text{Al}-\text{F}$  键的生成. CAS-5 的  $\text{NBO}/T$  比值约为 1,大量的桥氧更有利于网络结构的聚合,氟被挤出网络结构从而使处于网络间隙的离子态氟含量又有增加的趋势,水浸液中  $\text{F}^-$  质量浓度也逐渐从  $4.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  上升到  $7.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 因此,控制保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数在 16% ~ 34%,可使保护渣中溶出的  $\text{F}^-$  质量浓度小于  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.3 保护渣中离子交换机制的探讨

玻璃在与水接触的过程中会发生离子交换而侵蚀,国外学者对这方面做了深入的研究<sup>[22-24]</sup>. Sinton 和 LaCourse<sup>[22]</sup> 研究了多元硅酸盐玻璃在水浸过程中的离子浸出情况后发现,玻璃中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  与水中电离出的  $\text{H}^+$  之间发生的离子交换是导致玻璃腐蚀的主要原因,而  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等则对玻璃的耐水性影响较小. 与 Sinton 和 LaCourse 研究的多元硅酸盐玻璃的成分相比,保护渣的主要成分中多出了  $\text{CaF}_2$ ,保护渣熔体在水淬过程中主要形成玻璃体,  $\text{Na}^+$  等阳离子也必然会

通过离子交换溶解出来,而保护渣中氟也被浸出(见图 1). 既然玻璃中阳离子可以通过离子交换浸出,那么也可以推断玻璃中氟是通过与水中电离出的  $\text{OH}^-$  发生离子交换而浸出. Hueber 等在对  $50\text{ZrF}_4-33\text{BaF}_2-10\text{YF}_3-7\text{AlF}_3$  氟化物玻璃的耐水性研究过程中也指出  $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$  之间存在离子交换<sup>[23]</sup>. 因此,可以认为保护渣中阴阳离子主要是通过离子交换迁移到水中. 通过以上的研究结果,并结合国外对玻璃被水侵蚀过程中离子交换机制的相关研究<sup>[24]</sup>,模拟出了保护渣熔渣在水浸实验过程中的离子交换机制(见图 5 和图 6).

图 5 反映的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量比较低的常规保护渣熔渣水浸实验过程中离子交换机制. 以硅氧共价键形成的网络结构为主体,其他阴阳离子在网络周围形成配位离子. 在水浸实验过程中,保护渣中的阴阳离子与水中电离出来的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  以等当量交换的原则进行离子交换. 保护渣中  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子被水中电离出的  $\text{H}^+$  交换下来; 同理,保护渣中  $\text{F}^-$  则会被水中  $\text{OH}^-$  置换,  $\text{F}^-$  就是这样释放到水中,  $\text{F}^-$  为弱酸阴离子,在水中会存在水解平衡(见图 5(b)). 因此,二冷水中能检测到  $\text{HF}$  的存在<sup>[1]</sup>.

$$n_{Z^+} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{M}^+}, \quad (1)$$

$$n_{Z^-} = n_{\text{OH}^-} + n_{\text{F}^-}, \quad (2)$$

$$n_{\text{M}^+} = n_{\text{Na}^+} + 2n_{\text{Ca}^{2+}} + \dots + Xn_{\text{Y}^+}, \quad (3)$$

式中  $n_{Z^+}$  代表阳离子所带的正电荷总数,  $n_{Z^-}$  代表阴离子所带的负电荷总数,  $n_{\text{H}^+}$  代表水中  $\text{H}^+$  离子所带的正电荷总数,  $n_{\text{OH}^-}$  代表水中  $\text{OH}^-$  离子所带的负电荷总数,  $n_{\text{F}^-}$  代表水中  $\text{F}^-$  离子所带的负电荷总数,  $n_{\text{M}^+}$  代表水中金属阳离子所带的正电荷总数(计算方法见式(3)),  $Y$  代表金属阳离子,  $X$  代表阳离子的价态.

根据溶液电中性原理可知,溶液中阳离子所带的正电荷数  $n_{Z^+}$  与阴离子所带的负电荷数  $n_{Z^-}$  总量相等. 在本实验中,浸泡时间最长仅为 6 h,远小于玻璃侵蚀

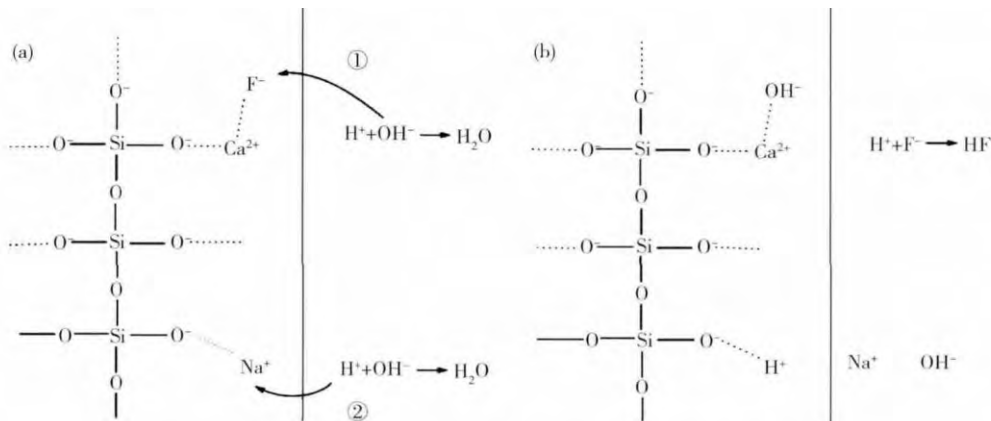


图 5 常规保护渣离子交换机制. (a) 离子交换之前; (b) 离子交换之后

Fig. 5 Mechanism of ion exchange on the traditional mold flux: (a) before ion exchange; (b) after ion exchange

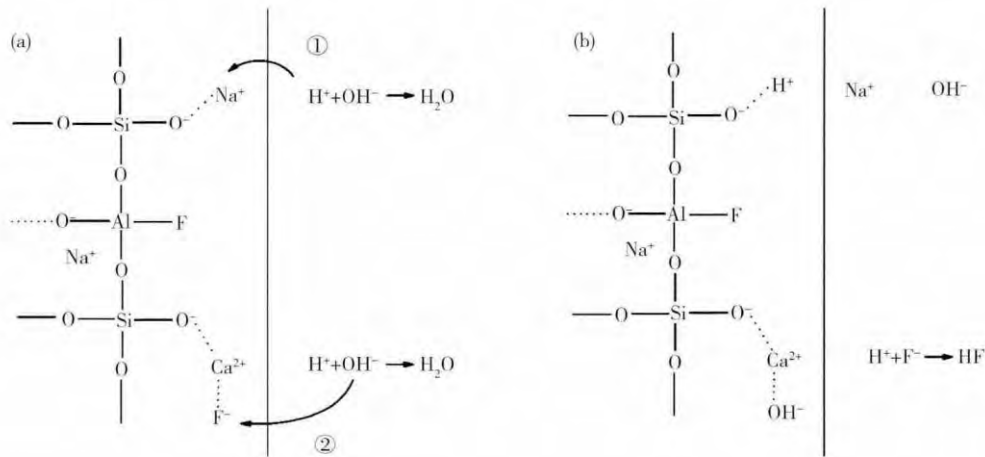


图 6 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣离子交换机制. (a) 离子交换之前; (b) 离子交换之后

Fig. 6 Mechanism of ion exchange on the high content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in mold fluxes; (a) before ion exchange; (b) after ion exchange

实验的 24 h 以上, 所以仅考虑玻璃在水浸过程中离子交换阶段的腐蚀, 不考虑网络结构的解体<sup>[22]</sup>. 因此, 浸出的阳离子  $\text{M}^+$  主要是指  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等离子, 阴离子主要是指  $\text{F}^-$ . 当保护渣中溶出的  $\text{F}^- > \text{M}^+$  时, 则水样中  $\text{H}^+$  的相对含量就大于  $\text{OH}^-$ , 水样的 pH 值就小于 7 而显酸性; 当水样中溶出的  $\text{F}^- \approx \text{M}^+$  时, 水样的 pH 值  $\approx 7$  而显中性; 当水样中溶出的  $\text{F}^- < \text{M}^+$  时, 则水样中  $\text{H}^+$  的相对含量就小于  $\text{OH}^-$ , 水样的 pH 值  $> 7$  而显碱性.  $\text{F}^-$  与  $\text{M}^+$  含量差值越大, 则水样的酸性(碱性)就越强. 这也解释了在整个水浸实验过程中 pH 值会发生较大幅度变化的原因. 水浸实验的初期,  $\text{F}^-$  溶出的量大于  $\text{M}^+$ , 水样显较强的酸性; 水浸实验的后期,  $\text{M}^+$  溶出的量超过  $\text{F}^-$  时, 水样又会显碱性.

高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中加入了大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 会对熔渣的结构产生影响.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在熔渣中是典型的两性化合物, 在熔体中存在  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  四面体和  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  八面体; 其中,  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  四面体是一种网络形成体, 熔渣中部分氟会取代配位 O 形成  $[\text{AlO}_3\text{F}]^{4-}$  四面体, 这部分氟会形成 Al—F 共价键连接在网络结构上<sup>[19]</sup>, 而余下的部分氟与钙等阳离子结合处于网络间隙. 图 6 显示了高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣熔渣水浸实验过程中的离子交换机制.

在水浸实验过程中, 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中的离子交换机制与常规保护渣类似, 所不同的是增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量, 会产生部分 Al—F 共价键, 使得氟的溶出能力减弱. 与常规保护渣相比, 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中氟溶出的量会大幅减少, 实验初期溶出的  $\text{F}^-$  量与  $\text{M}^+$  的差值较小. 因此, pH 值约为 6.5 ~ 7.0 而不像常规保护渣的 pH 值可达到 4 左右. 水浸实验过程中,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等二价阳离子由于离子半径较大, 带电荷量多, 从网络结构中溶出的阻力就大, 浸出量就相对较少. 因此, 浸出的  $\text{M}^+$  主要是一价的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$  等阳离

子, 常规保护渣水浸实验后期 pH 值可达 9.5 就是由于大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$  等阳离子被浸出所致. 但高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中形成  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  四面体的 Al 为正三价, 形成四面体时周围需要一价的阳离子配位才能保证电荷的平衡, 这类配位作用的一价阳离子在水浸实验过程中迁移能力减弱, 使得溶出的  $\text{M}^+$  也小于常规保护渣, 这种现象在玻璃的水浸实验中得到证实<sup>[22-25]</sup>. 因此, 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中  $[\text{AlO}_3\text{F}]^{4-}$  四面体不仅使氟的溶出能力减弱, 同时也使得  $\text{M}^+$  溶出能力减弱. 这样就使得保护渣溶出的  $\text{F}^-$  含量和  $\text{M}^+$  含量的差值减小. 所以, 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣水浸液 pH 值的变化幅度就远小于常规保护渣.

### 3 结论

(1) 常规保护渣在水浸实验过程中迁移到水中的  $\text{F}^-$  质量浓度约为  $22.8 \sim 35.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 水样的 pH 值在 4.0 ~ 9.5 之间, 水样先显酸性, 后显碱性; 高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数在 16% ~ 34% 时, 可使保护渣中溶出的  $\text{F}^-$  质量浓度在  $4.0 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 约为常规保护渣的 1/4, 而水样的 pH 值则始终在 6.5 ~ 7.5 的近中性范围. 因此, 开发高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的保护渣既能减弱氟的浸出造成的危害, 又可以使二冷水显中性而减少处理费用.

(2) 常规保护渣中氟主要形成 F—Ca 离子键; 而高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中氟主要以 Al—F 共价键和 F—Ca 离子键形式存在. Al—F 共价键中氟在水浸实验过程中难以浸出, 抑制了高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量保护渣中部分氟的浸出从而具有固氟作用.

(3) 保护渣熔渣在水浸实验过程中, 保护渣中的部分阴阳离子与水发生离子交换. 其中, 保护渣中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子与水中的  $\text{H}^+$  发生离子交换,  $\text{F}^-$  则会被水中的  $\text{OH}^-$  置换下来, 离子交换引起了水浸液的

pH 值发生变化.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  正是通过抑制阴阳离子交换而影响水浸液中  $\text{F}^-$  的浸出以及 pH 值的变化.

### 参 考 文 献

- [1] Zaitsev A I, Leites A V, Litvina A D, et al. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. *Steel Res*, 1994, 65(9): 368
- [2] Shimizu K, Cramb A W. The kinetics of fluoride evaporation from  $\text{CaF}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  slags and mold fluxes in dry atmospheres. *Iron Steelmaker*, 2002, 29(6): 43
- [3] Morita A, Omoto T, Ueta S, et al. Development of fluorine free mold powder for small size molds. *Shinagawa Tech Rep*, 2001, 44: 21
- [4] Wang Q, Wang P, He S P, et al. Influence of continuous casting mould powder fluxes on fluorine content in secondary cooling water. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2006, 28(11): 1019  
(王谦, 王平, 何生平, 等. 保护渣对连铸二冷水中氟含量的影响. 北京科技大学学报, 2006, 28(11): 1019)
- [5] Chang S H, Lee I J, Kim M R, et al. Development of new mold fluxes at Pohang Works // *Conference on Continuous Casting of Steel in Developing Countries*. Beijing, 1993: 832
- [6] Fox A B, Mills K C, Lever D, et al. Development of fluoride-free fluxes for billet casting. *ISIJ Int*, 2005, 45(7): 1051
- [7] Nakada H, Nagata K. Crystallization of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  slag as a candidate for fluorine-free mold flux. *ISIJ Int*, 2006, 46(3): 441
- [8] Qi X, Wen G H, Tang P. Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes. *J Non Cryst Solids*, 2008, 354(52-54): 5444
- [9] Ghorai S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Sep Purif Technol*, 2005, 42(3): 265
- [10] Qiu Z Z. Effect of waste calcium aluminate on water purification. *Environ Pollut Control*, 1992, 14(6): 2  
(仇振琢. 废渣铝酸钙的净水效果. 环境污染与防治, 1992, 14(6): 2)
- [11] Zhu Z M, Zhang C, Cai D X, et al. *A Mold Flux Used in Casting High Al Steel and Its Manufacturing Methods*: China Patent, 101332497A. 2008-12-31  
(朱祖民, 张晨, 蔡得祥, 等. 一种高铝钢用连铸保护渣及其制造方法: 中国专利, 101332497A. 2008-12-31)
- [12] Wang W L, Kenneth B, Alan C. A study of the crystallization behavior of a new mold flux used in the casting of transformation-induced-plasticity steels. *Metall Mater Trans B*, 2008, 39: 66
- [13] Li Z, Thackray R, Mills K C. A test to determine crystallinity of mould fluxes // *Proceedings of VII International Conference on Molten Slags—Fluxes and Salts*. Cape Town, 2004: 813
- [14] Li J J, Guo H T, Liu Y H. Determination of fluorine in Baotou iron ores and its slags by ion-selective electrode analysis. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1997, 19(3): 238  
(李景捷, 郭海涛, 刘宇红. 离子选择电极法测定包头铁矿及其冶炼渣中氟. 北京科技大学学报, 1997, 19(3): 238)
- [15] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. *HJ/T 91—2002 Technical Specifications Requirements for Monitoring of Surface Water and Waste Water*. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2002  
(中华人民共和国环境保护部. HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范. 北京: 中国质检出版社 2002)
- [16] Hill R G, Da Costa N, Law R V. Characterization of a mould flux glass. *J Non Cryst Solids*, 2005, 351(1): 69
- [17] Firoz S H, Endo R, Susa M. Chemical state of fluorine in fluoro-aluminosilicate slags in glassy and molten states from perspective of electronic polarisability. *Ironmaking Steelmaking*, 2007, 34(5): 437
- [18] Liang K M, Duan R G, Gu S R. Effect of  $\text{F}^-$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions on crystallization of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system glasses. *J Tsinghua Univ Sci Technol*, 1998, 38(12): 69  
(梁开明, 段仁官, 顾守仁.  $\text{F}^-$  离子和  $\text{Ti}^{4+}$  离子在  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系玻璃晶化时的作用. 清华大学学报: 自然科学版, 1998, 38(12): 69)
- [19] Hill R, Wood D, Thomas M. Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine. *J Mater Sci*, 1999, 34(8): 1767
- [20] Stamboulis A, Hill R G, Law R V. Characterization of the structure of calcium alumino-silicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). *J Non Cryst Solids*, 2004, 333(1): 101
- [21] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2003
- [22] Sinton C W, LaCourse W C. Experimental survey of the chemical durability of commercial soda-lime-silicate glasses. *Mater Res Bull*, 2001, 36(13-14): 2471
- [23] Hueber B, Frischat G H, Maldener A, et al. Initial corrosion stages of a heavy metal fluoride glass in water. *J Non Cryst Solids*, 1999, 256-257: 130
- [24] Duxson P, Provis J L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(12): 3864
- [25] McGrail B P, Icenhower J P, Shuh D K, et al. The structure of  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass: impact on sodium ion exchange in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ . *J Non Cryst Solids*, 2001, 296(1-2): 10