

保护渣对连铸二冷水中氟含量的影响

王 谦¹⁾ 王 平¹⁾ 何生平¹⁾ 解 丹¹⁾ Z.S.Li²⁾ K.C.Mills²⁾

1) 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044 2) 英国帝国理工学院, 伦敦 SW72AZ, 英国

摘 要 调查了使用不同氟含量保护渣时连铸二冷水中 F^- 质量浓度的变化, 并在实验室研究了保护渣组分及保护渣在水中的浸泡时间对水浸液中 F^- 质量浓度的影响. 研究表明, A 厂使用低氟保护渣, 二冷水中 F^- 质量浓度增幅为 $1.2 \sim 24.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水样呈中性; B 厂使用高氟保护渣, 二冷水中 F^- 质量浓度增幅为 $57.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水样呈酸性. 保护渣中氟含量越高, 保护渣在水中的浸泡时间越长, 渣中氟向水中的转移量就越多. 控制保护渣中氟不超过 2%, 有利于减弱保护渣氟的浸出对二冷水的危害. 在研究的组成范围内, 碱度 CaO/SiO_2 和 Li_2O 对渣中氟的浸出无明显影响. 增加保护渣中 B_2O_3 含量, 有利于降低保护渣中氟在二冷水中的浸出.

关键词 保护渣; 氟离子; 水污染; 生态技术

分类号 TF777

连铸保护渣中加入 CaF_2 和 NaF 等氟化物对调节保护渣的粘度、结晶性能起着重要作用. 常规板坯连铸及方坯高拉速连铸用保护渣, 氟含量一般在 4%~12%. 含氟高的保护渣, 不仅对水口的侵蚀作用强^[1], 而且这些保护渣在使用过程中放出氟化物^[2], 超过一定含量后会污染和危害环境^[2-5]. Alexander^[6] 等研究了保护渣释放的气体氟化物, Morita 等^[7] 指出保护渣中的氟溶入二冷水, 使得二冷水呈酸性而加剧了连铸设备的腐蚀. 为减小保护渣中氟的危害, 近年来人们提出了降低保护渣氟含量的许多措施. 但是, 氟含量过低则保护渣物性稳定性减弱, 直接危害连铸工艺的稳定顺行. 针对不同连铸生产厂, 在满足环保要求前提下, 寻求保护渣中允许的最高氟含量上限, 是协调保护渣冶金功能和环境特性的重要技术途径. 为此, 本文调查了连铸生产中正常使用的不同氟含量保护渣, 取样测试了结晶器下口处二冷

水中的氟含量, 并在实验室通过保护渣熔渣水浸实验, 研究了保护渣组分对氟浸出量的影响. 这些研究有助于协调处理保护渣对二冷水的污染问题.

1 研究方法

1.1 工厂调查

对国内两家钢厂连铸机冷却水进行取样分析. A 厂有一台方坯连铸机(A1[#])和一台板坯连铸机(A2[#])使用保护渣浇铸, B 厂有两台方坯连铸机使用油润滑和一台板坯连铸机(B1[#])使用保护渣浇铸. 连铸机工艺参数见表 1. 分别在连铸机结晶器下口足辊下方、铸机下沟槽、二冷水处理站进口和出口各处用聚乙烯塑料瓶接取(接水时间为 5~10 min)或提取水样, 取水位置见表 2, 各铸机使用的保护渣成分及性能见表 3.

表 1 连铸机工艺参数

Table 1 Process parameters of continuous casting machines in plant A and B

铸机	浇注钢种	铸坯尺寸	拉坯速度/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	保护渣编号	渣耗/($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)
A1 [#] 铸机	Q235	150 mm × 150 mm	2.65	CZ-2	0.56
A2 [#] 铸机	16MnR	240 mm × 1400 mm	0.85	CZ-1	0.50
B1 [#] 铸机	16Mn, Q235	150 mm × 820 mm	1.50	WZ-3	0.58

收稿日期: 2005-11-28 修回日期: 2006-06-10

基金项目: 国家自然科学基金和宝钢联合基金资助项目(No. 50474023)

作者简介: 王谦(1967-), 男, 副教授, 博士

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的离子选择电极法^[8], 测定各水样中的氟离子(F^-)含量. 测试在

重庆市环境科学研究所进行, 所用仪器测试 F^- 质量浓度范围为 $0.05 \sim 1900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

表2 A厂和B厂冷却水取样点分布

Table 2 Water sampling locations in Plant A and Plant B

水样编号	水样取样点位置	水样编号	水样取样点位置
A-1	连铸车间水处理站进口	A-5	A2 [#] 铸机结晶器足辊二冷水落水
A-2	连铸车间水处理站出口	B-1	B1 [#] 铸机二冷水进水
A-3	A1 [#] , A2 [#] 铸机二冷水进水	B-2	B1 [#] 铸机结晶器足辊二冷水落水
A-4	A1 [#] 铸机结晶器足辊二冷水落水	B-3	B1 [#] 铸机下沟槽水(二冷各段落水综合)

表3 连铸生产用保护渣成分及性能

Table 3 Composition and properties of mould fluxes used in plant

保护渣	质量分数/%												物化性能		
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	F ⁻	Na ₂ O+K ₂ O	Li ₂ O	BaO	B ₂ O ₃	C _固	挥发分	CaO/SiO ₂	T _m /°C	η ₁₃₀₀ /Pa·s
CZ-1	33.32	30.39	2.46	4.92	0.71	1.23	4.92	—	5.13	—	8.97	7.74	0.93	1120	0.176
CZ-2	25.79	22.76	5.09	1.94	0.85	1.78	12.42	0.39	4.87	2.61	2.62	6.88	0.88	1125	0.246
WZ-3	29.70	35.94	5.40	1.69	1.52	8.45	7.88	1.45	—	—	3.90	4.07	1.21	1050	0.143

1.2 实验室熔渣水浸实验

为了考察从结晶器下口脱落进入铸机下方二冷水下水沟后的保护渣中氟向水中转移的情况, 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. 分别采用烧碳后的上述工业用渣和用化学纯试剂配制的保护渣, 于1300 °C下在石墨坩埚内将渣样熔化并保持恒温10 min, 然后将约50 g熔渣倒入3 L去离子水中(其中F⁻质量浓度 < 0.5 mg·L⁻¹, 间隔一定时间取一次水样, 按上述方法测试水样中的氟离子质量浓度. 实验室配制的保护渣组成范围见表4, 其中F⁻+Li₂O+B₂O₃为10%, 采用单纯形法安排实验点.

表4 实验室配制的保护渣成分范围

Table 4 Composition ranges of mould fluxes used in laboratory experiments

类别	质量分数/%						CaO/SiO ₂
	F ⁻	Li ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	
最小值	2	0	0	4	10	3	0.95
变化步长	2	1	1	0	0	0	0.10
最大值	8	3	8	4	10	3	1.35

2 结果及分析

2.1 连铸二冷水中的氟含量

表5列出了表2中各水样的F⁻质量浓度数据, 对应铸机冷却水路示意图(见图1)可知各工位点F⁻质量浓度变化情况. 由图1可知, A厂进出二冷水处理站的水样氟含量几乎相同, 说明水处理站未进行降氟处理. 事实上, B厂和国内其他大多数连铸生产厂均未对冷却水作降氟处理. 从水处理站流出的水, 经添加一部分补充水(来源于设备内部冷却水, F⁻为19.10 mg·L⁻¹)后, 返回连铸机作二冷水. A, B厂二冷进水中F⁻含量相近, 分别为24.1 mg·L⁻¹和21.8 mg·L⁻¹, 但由于A厂使用低氟保护渣, B厂使用常规的高氟保护渣, 致使结晶器足辊下方下落的二冷水中F⁻含量差别很大: B厂的达到79.7 mg·L⁻¹, 且水样呈酸性, 用酸度计测得pH值=3.8~6.3, 二冷水中F⁻质量浓度增幅为57.9 mg·L⁻¹; 而A厂的足辊二冷水落水F⁻含量增幅较小, 为1.2~24.3 mg·L⁻¹, pH值=6.8~7.8. 从铸机二冷各段下落的冷却水进入水沟, 混合后F⁻质量浓度有所降低.

表5 连铸二冷水F⁻含量测试结果

Table 5 F⁻ concentration of sampled secondary cooling water

水样编号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3
F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	34.0	34.1	24.1	25.3	48.4	21.8	79.7	37.0

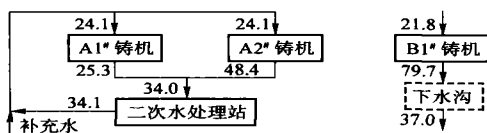


图1 A B厂连铸二冷水中F⁻质量浓度(单位: mg·L⁻¹)
Fig. 1 F⁻ concentration of secondary cooling water in Plants A and B (unit: mg·L⁻¹)

尽管连铸车间强化节水措施减少了污水排放量和延长了排放周期, 但使用高氟保护渣的排污水中F⁻质量浓度通常大于35 mg·L⁻¹, 高于10 mg·L⁻¹的国家排放标准^[9]; A厂所有铸机均

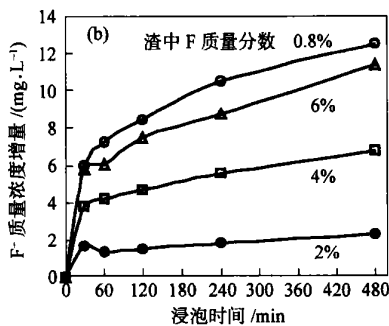
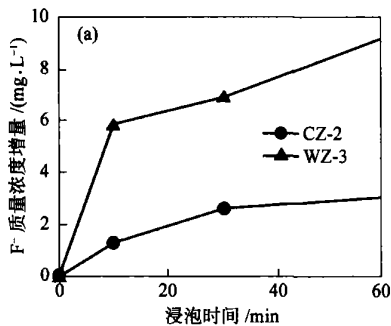


图2 保护渣浸泡时间对水中F⁻质量浓度的影响。(a)生产用保护渣; (b)不同F含量的实验渣

Fig. 2 Effects of soaking time on the F⁻ concentration of leaching water: (a) mould fluxes used in plant; (b) mould fluxes used in lab

从图2(b)还看出, 当渣中F质量分数≤2.0%, 水中F⁻质量浓度增长缓慢; 图2(a)中的低氟保护渣CZ-2也有类似效果. 因此, 由于保护渣综合性能的控制需要, 若无法完全取消保护渣中的氟, 可考虑控制渣中氟不超过2%, 有利于减弱保护渣对二冷水的危害.

2.3 组分对氟浸出量的影响

图3示出了F⁻+Li₂O+B₂O₃质量分数为10%, 和碱度CaO/SiO₂分别为0.8和1.0条件下, 50g熔融保护渣在3L水中浸泡60min时水浸液中的F⁻质量浓度等值线. 对比图3(a), (b)可知, 在其他组分相同条件下(即对应各网格节点), 当碱度从0.8升高到1.0, 水浸液中F⁻质量浓度略有降低; 随渣中F含量升高, 水浸液中F⁻质量浓度增加最为明显; 在保护渣中的F和Li₂O含量相近条件下, 渣中B₂O₃含量升高, 水浸液中F⁻质量浓度降低; 而在Li₂O质量分数在0~3%的组成范围内, 水浸液中F⁻质量浓度几乎无明显变化. 至于各组分对F浸出的影响机理尚需作进一步研究.

根据上述规律并结合保护渣性能综合控制的需求, 对需要保持一定结晶趋势的保护渣, 可增加

使用低氟保护渣(渣中F⁻≤2.0%), 总排污水中F⁻质量浓度约1.7~8.2 mg·L⁻¹, 符合排放标准.

2.2 水中氟离子质量浓度与保护渣水浸时间的关系

从图2可知, 无论是生产现场用渣还是实验室配制的渣样, 只要渣中含有F, 随浸泡时间延长, 水中F⁻质量浓度会不断增加. 由此可推知, 在连铸生产中, 从结晶器下口脱落的含氟保护渣进入铸机下方的二冷水水沟中, 与水长期接触会进一步增加水中的F⁻. 为了减少渣中F的进一步浸出, 可考虑在结晶器下方安放接渣漏斗等装置, 使渣和水尽早分离.

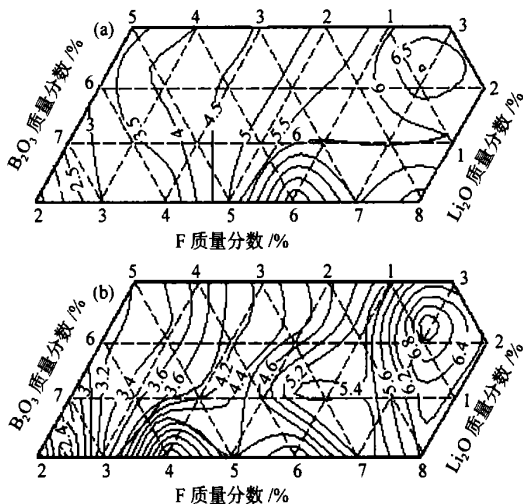


图3 不同组分下保护渣水浸液中F⁻质量浓度等值线(单位: mg·L⁻¹). (a) CaO/SiO₂=0.8; (b) CaO/SiO₂=1.0

Fig. 3 Contour chart of F⁻ concentration (mg·L⁻¹) in leaching water of mould fluxes with different components (a) CaO/SiO₂=0.8; (b) CaO/SiO₂=1.0

渣中Li₂O以降低F含量; 而对于需要抑制结晶趋势(即促进玻璃化趋势)的保护渣, 可增加渣中B₂O₃以降低F含量, 以此达到减少保护渣中的F向二冷水中的浸出和危害.

3 结论

(1) A厂使用低氟保护渣,二冷水中 F^- 质量浓度增幅为 $1.2 \sim 24.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水样呈中性,排污水中的 F^- 质量浓度约为 $1.7 \sim 8.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,符合排放标准;B厂使用高氟保护渣,二冷水中 F^- 质量浓度增幅为 $57.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水样呈酸性,排污水中 F^- 质量浓度为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,超过排放标准。

(2) 保护渣中氟含量越高,保护渣在水中的浸泡时间越长,渣中氟向水中的转移量就越多。控制保护渣中氟不超过2%,有利于减弱保护渣氟的浸出对二冷水的危害。

(3) 在研究的组成范围内,碱度 CaO/SiO_2 和 Li_2O 对渣中氟的浸出无明显影响。增加保护渣中的 B_2O_3 含量,有利于降低保护渣中氟在二冷水中的浸出。

参 考 文 献

[1] Omoto T, Iwamoto Y, Yamaji H. Development of environ-

ment friendly mold powder. **Shinagawa Tech Rep.** 2002, 45: 85

[2] Hongye H, Hideaki S. Immobilization mechanism of fluorine in aqueous solution with calcium aluminates. **ISIJ Int.** 2001, 41(5): 506

[3] 吴春华,周小飞,唐文浩. 大气氟化物对植物的伤害. **热带农业科学**, 2001(1): 69

[4] 王杰,陈奎珍,陆丹,等. 氟化物对作业工人健康影响的动态观察. **职业医学**, 1994, 21: 43

[5] 曾如清,吴方正,周细红,等. 氟化物对植物的衰老效应及其机理探讨. **农业环境保护**, 1996, 15: 231

[6] Alexander Zaiter I. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. **Steel Res.** 1994, 65(9): 368

[7] Morita A, Omoto T, Ueta S et al. Development of fluorine free mold powder for small size molds. **Shinagawa Tech Rep.** 2001, 44: 21

[8] HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范. 北京: 中国标准出版社, 2002: 7

[9] 李海生. 环境影响评价技术导则与标准汇编. 北京: 中华环境科学出版社, 2005: 942

Influence of continuous casting mould powder fluxes on fluorine content in secondary cooling water

WANG Qian¹⁾, WANG Ping¹⁾, HE Shengping¹⁾, XIE Dan¹⁾, Z. S. Li²⁾, K. C. Mills²⁾

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

2) Imperial College, London SW72AZ, UK

ABSTRACT Under the use of mould fluxes with different fluorine contents, the change of fluorine ion (F^-) concentration in the continuous casting secondary cooling water was investigated in two plants. An experiment was also conducted to understand how the components and the soaking time of fluxes influence the F^- concentration of leaching water. The results showed that, when a flux with low fluorine content was used in Plant A, the increase of F^- concentration in the secondary cooling water was $1.2 \sim 24.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the water behaved in neutrality. While in Plant B, a flux containing high fluorine was used, the increase of F^- concentration in the secondary cooling water reached at $57.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the water behaved in acidity. The higher the fluorine content in the fluxes was and the longer the soak time of the fluxes in the water was, the more the fluorine would transfer into the water. Controlling the fluorine in the fluxes less than 2% in mass fraction was helpful to reduce the hazard effects of the mould fluxes on the secondary cooling water. In the researched composition ranges, the basicity (CaO/SiO_2) and the Li_2O content had not an evident influence on the leaching of fluorine. Increasing the content of B_2O_3 could reduce the leaching of fluorine from the mould fluxes into the secondary cooling water.

KEY WORDS mould fluxes; ionized fluorine; water pollution; eco-technology