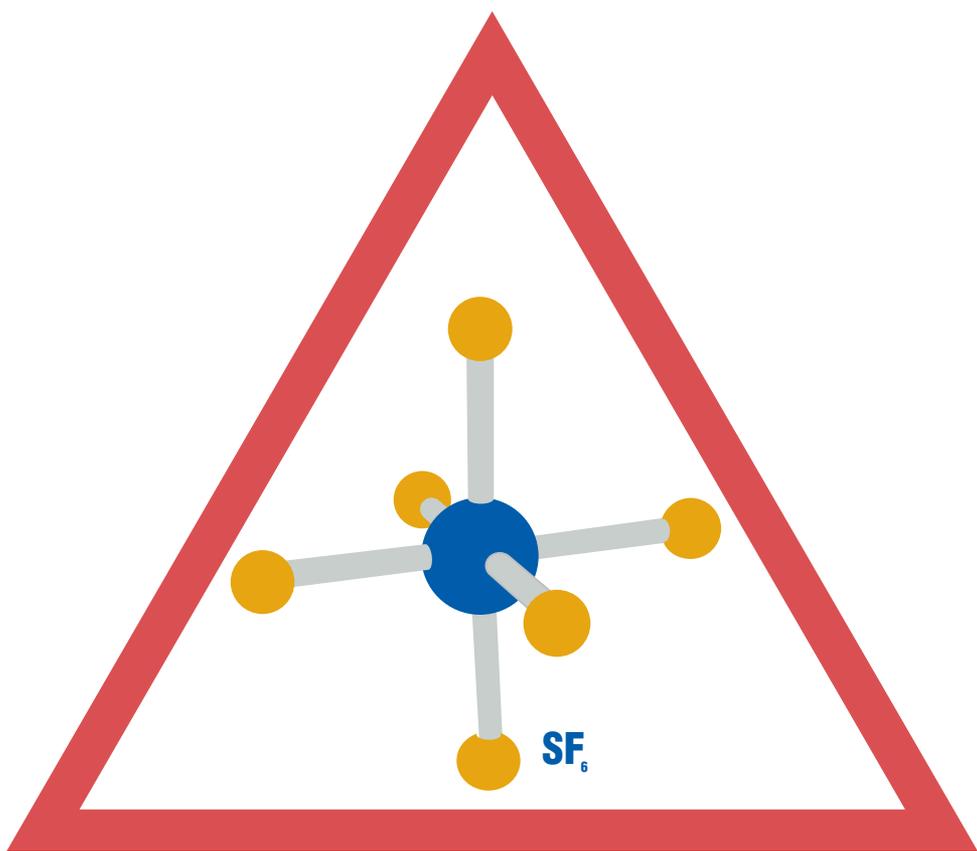


镁熔炼气体保护中的 SF_6 替代技术





SF₆ Emission Reduction
Partnership for the Magnesium Industry



Japan Magnesium Association



EPA-430-R-06-007



随着各国政府、企业及消费者致力于减少温室气体排放的积极努力下，利用有效环境、轻量化、可回收制镁新工艺将有显著地增长。目前全球镁从业者正在与政府紧密合作研究新的镁熔炼保护办法以消除用SF₆保护技术所带来的温室气体排放。本文介绍一些新的熔炼保护技术，将更加清洁而且节约成本，定会在未来促进镁工业向更加环保的方向发展。



照片由马克·约翰逊拍摄。

www.msjphotography.com

新的熔炼保护（不用-SF₆）办法的优点：

- 优良的表面性能
- 降低成本
- 工人工作更安全环境更优良

为什么金属镁需要做熔炼保护？

今天，镁以其轻量化特性和良好的结构性能，在汽车，飞机，手动工具、电子等领域取得了广泛的应用。熔炼保护在镁及镁合金熔炼过程中起到非常重要的作用。镁或镁合金熔体与空气接触会迅速发生反应，所以在熔炼镁过程中必须有效的防止金属的氧化和燃烧。工人在镁熔炼与浇铸过程中广泛采用的是熔炼保护和无熔剂熔炼。以前，使用硫磺粉和SO₂气体覆盖剂来进行熔炼保护，虽然这些起到了保护作用，但隔绝空气的效果并不十分理想，熔炼过程中氧化燃烧造成镁损失，还会造成熔剂夹渣，以及覆盖剂与镁熔体发生反应生成腐蚀性烟气，破坏熔炼设备，恶化工作环境。直到20世纪70年代，人们开发出无熔剂熔炼工艺，由于SF₆无毒，不燃烧和不腐蚀设备所以全球镁厂开始大范围推广使用来做保护气体。中国镁厂一直都在使用硫磺粉作为覆盖剂来进行保护，但目前一部分镁合金厂以及压铸厂也采用气体保护，以提高产品质量。



未经熔炼保护出来的金属镁



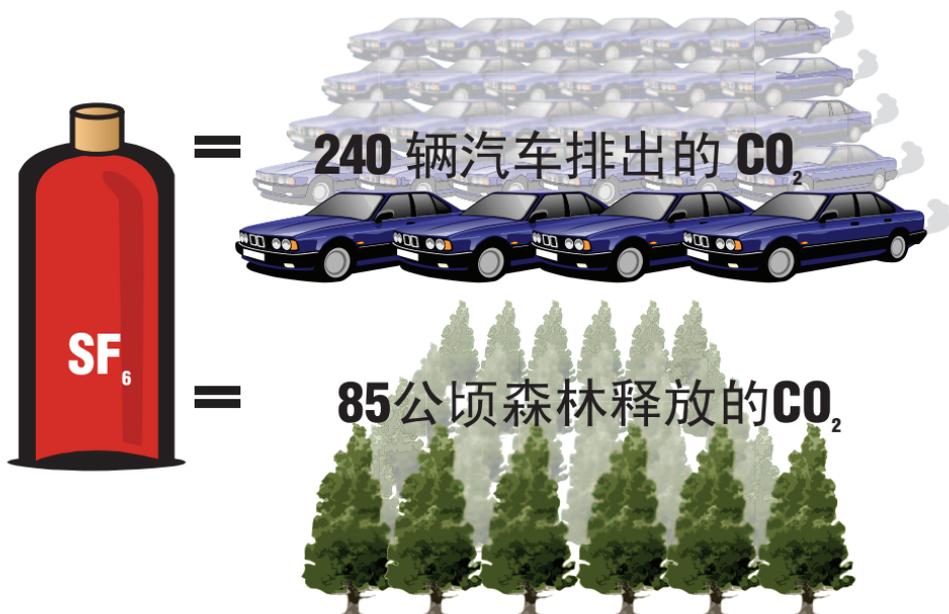
经过熔炼保护后出来的金属镁

照片选自 3M™ 公司

为什么放弃使用 SF₆?

尽管SF₆ 是一种非常有效的镁熔炼保护气体，但也是一种非常有害的温室气体¹，是以后全球气候变暖的潜在因素。许多国家政府和组织正在致力于寻找新的熔炼保护工艺以替代 SF₆ 排放的镁业协会自发地制定了在 2010.全面去除 SF₆ 排放的目标。在欧盟，除了年用量低于850 kg设备外，其成员国从2008, 年起将禁止使用SF₆ 做保护气体。

许多行业不但对高质量镁制品的需求与日俱增，同时也将不断地寻求开发有益环境的新熔炼保护工艺。

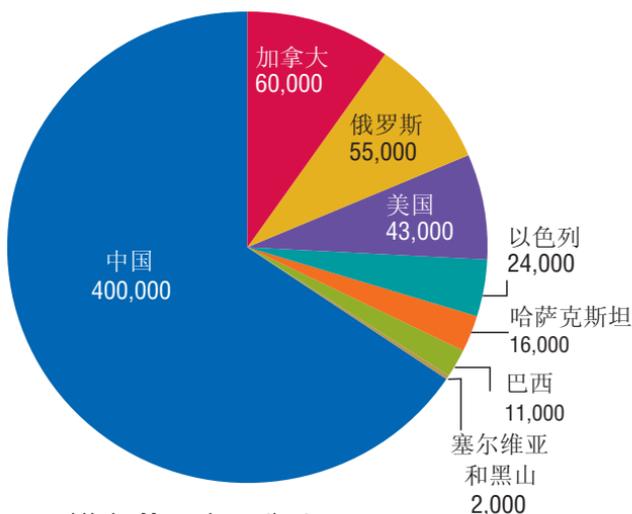


一个标准的52 kg瓶装的 SF₆ 气体排放出，相当于排放 1,243 吨 CO₂对大气造成的影响。因此，减少一个SF₆标准瓶的排放，相当于每年减少240辆私人轿车行驶或种植约85公顷（210英亩）的森林。²

¹ SF₆ 每 100年的全球变暖潜力为 23,900，在大气中存在的时间为 3,200 年。资料来源： *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

² EPA ENERGY STAR 换算系数 (11,560 磅 CO₂ / 美国汽车), <http://www.energystar.gov>

2004 年估计全球镁初级生产量/产能^a



^a 单位：吨。

来源：U.S. Geological Survey and Hydro Magnesium estimates.

U.S. Geological Survey – URL: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mgmetmcs05.pdf>

Hydro Magnesium – *Magnesium Supply and Demand 2004*, IMA Annual Conference, Berlin 22-24.5.2005



中国作为迅速增长的全球镁的生产中心,在气候保护方面正处于重要的机遇期。目前中国的镁厂已经开始转变传统的熔炼保护技术,一些新启动的镁厂从原来采用覆盖剂保护转向气体保护。现在这些工厂可以直接跳过用 SF₆ 气体保护这个阶段,而直接改用更加

环保的新技术。若采用新的熔炼气体保护技术,中国每年将减少960万吨温室气体的排放(MMTCO₂),这是美国 2004年全部镁产业温室气体排放的3倍。³

³ 据 U.S. Geological Survey 估计, 2004, 中国镁的初级生产量为 400 千吨。参见 URL: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mgmetmcs05.pdf>.

Assumes 1 kg SF₆/mt of Mg produced.

用什么新技术改变用SF₆熔炼保护？

许多新的熔炼保护技术都是可以替代SF₆保护的。下面介绍几种已经进入商业化的新技术：

- ◆ **AM-cover™**—专利化的氟化物混合气体技术，混合气体中包括一种活性气体（例如 HFC-134a），以及一种用氮气或者二氧化碳的运载气体。
- ◆ **Novec™ 612 Magnesium Protection Fluid**—专利化的氟化液化气系统使用氟化酮作为活性成分，二氧化碳和干燥空气做运载气体。
- ◆ **Dilute SO₂**—稀释SO₂技术，大约1.5% SO₂混合物，并且用氮气、二氧化碳或者干燥空气做运载气体。

其他一些替代产品正在研制中，还没有作为商业化产品应用。例如一种叫做“COOLCOM”的二氧化碳固体（干冰）保护技术。⁴ 以及一种叫做三氟化硼（BF₃）的气体保护技术，使用的是固体氟硼酸盐做原料产生的三氟化硼气体通入熔体表面进行保护。⁵ 还有一种是正在研制的 SO₂F₂ 气体保护技术。

使用其他技术替代SF₆做熔炼保护的好处是什么？

使用替代气体保护技术不同于 SF₆保护，全球的镁工业都会得到受益。因为采用新技术不但会提高金属质量，降低成本，改善工作环境的安全性，并且减少了温室气体的排放。

潜在的成本节约

不使用 SF₆改用其他几种新技术可以在镁冶炼过程中有效的节约生产成本。使用氟化物气体保护代替 SF₆气体保护可以更加减少熔炼过程中金属的损耗。下页的图展示了若生产镁的原材料价格增加，成本的节约也随之增加。

当考虑使用稀释化 SO₂ 的无溶剂气体保护时，虽然其使用成本低于使用 SF₆。但在使用该气体保护时，生产和设备都必须保证安全，相关的工人安全保护和环境风险也必须在考虑之中。而且使用该气体保护也并不会消除金属损耗，节约的成本也不是很明显。

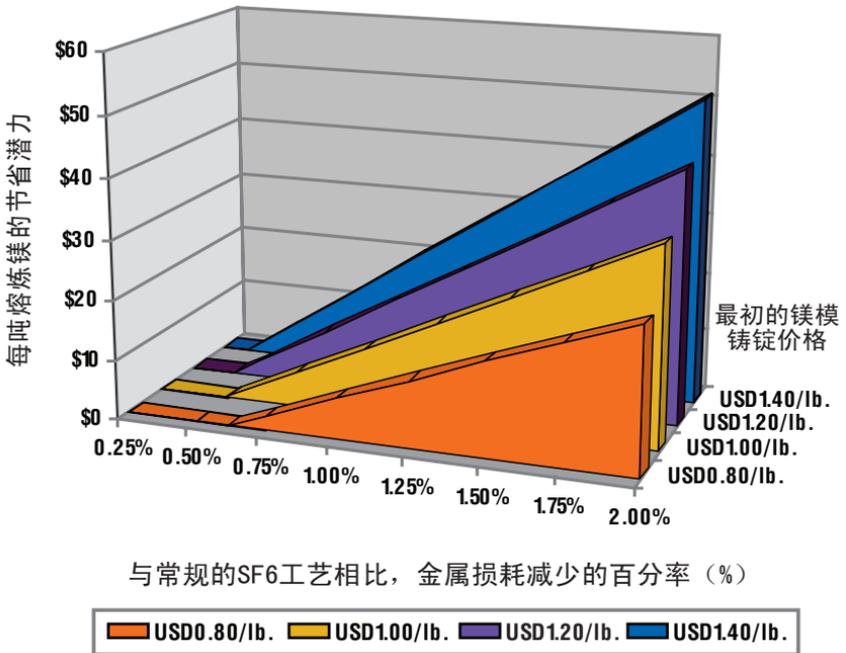
⁴ Bach et al, 2005. 参见URL: www.tms.org/Meetings/Annual-05/AM05-TechProg.pdf

⁵ Revankar et al, 无日期。参见 URL: http://www.hatch.ca/Light_Metals/Articles/

镁及镁压铸的生产商应该注意到，在图表显示的成本节省的潜力取决于在选择气体保护时进行适当的选择，对不同气体，熔炉的设计和维护以及其他生产因数。并且，镁无熔剂气体保护费用取决于许多因素，包括镁原材料的价格，特定熔炼气体保护的费用，使用的被混和的气体比率和流速需要。

金属损耗存在的潜在成本节约：工作环境更安全，环境更友好
使用氟化物气体保护与SF₆气体保护的成本对比

金属损耗百分比与金属模铸锭价格的对比
(仅适用于压铸件工艺)



工人工作更安全环境更优良

使用替代气体保护能够为工人提供更安全的工作环境，减少环境的污染：

- ◆ 生产中烟尘减少，使工作环境更健康。
- ◆ 不容易燃烧。
- ◆ 减少或消除温室气体的排放。例如：一个年产 2,000 吨镁压铸件的工厂，不使用 SF_6 做熔剂保护将会少排放相当于60,000吨的 CO_2 气体。
- ◆ 不会破坏臭氧层。

选择替代气体保护虽然与 SF_6 工艺一样会产生有害的或腐蚀性副产品，但如果技术操作得当，其副产品的回收比 SF_6 的副产品回收容易。



照片选自 CAST and American Magnesium

使用 SF_6 进行镁熔铸操作及新的氟化物熔炼气体保护，可显著减少工作场所的烟气排放。

表 1. 镁熔体保护技术一览表

	化合物	在大气中存在的时间 ^a (年)	引起气候变暖潜在时间 (GWP) ^a (100年)	气候受益潜力 (% 减少温室效应的百分比) ^b	潜在的副产品排放 ^c	设备和技术改造 (以 SF ₆ 设备做参考)
已经商业化应用	SF ₆	3,200	23,900	--	SO ₂ ^d , HF ^e	--
	FK (Novoc™ 612)	0.014	~1 ^f	95-99%	HF ^e , PFIB ^g , PFCs ^h	中等 (例如, 与“小”的部分相同, 另外还包括液体处理设备 & 监控)
	HFC-134a (AM-cover)	14.6	1,300	95-99%	HF ^e , PFCs ^h	小 (例如, 重新校准混合器; 可能增加入口点以改善分配)
	Dilute SO ₂	Several days	0	NA	SO ₂ ^d	(例如, 用不锈钢/耐腐蚀材料更换所有混合设备及分配系统管道; 监控)
正在研发中	BF ₃	?	Not measured	?	BF ₃ ⁱ	中等 (见上述)
	SO ₂ /F ₂ ^j	?	~1	?	SO ₂ ^d , HF ^e	大 (见上述)

^a 全球变暖潜力 (GWP) 反映了在规定的一段时间内, 促使地球大气变暖的潜力。CO₂ 的 GWP 为1。上面列出的 GWP图选自: *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

^b Potential Climate Benefits (气候受益潜力) 选自: *Characterization of Cover Gas Emissions from U.S. Magnesium Die Casting*, U.S. EPA, May 2004, pp. ES-4, ES-5, 5-7. EPA430-R-04-004, www.epa.gov/highgwp/magnesium-f6/pdf/cover-gas_may2004.pdf

^c 这种分类不能反映完整的潜在副产品排放情况, 但可以确定最常见的部分; 还可能产生其他副产品。

^d 使用 SO₂ 时务必小心。当达到 2 parts per million (ppm) 浓度时对人类是有害的 (根据美国政府工业卫生工作者会议安全限量 American Conference of Governmental Industrial Hygienists Threshold Limit Values) 还可能会腐蚀钢制设备。但其在镁行业的用量不会对酸雨的形成有太多的影响酸雨的。

^e 氟化氢在低浓度时有毒, 并可加速对设备的腐蚀。通过采用良好的操作方法, 可以将 HF 浓度降低到可接受的水平。

^f Taniguchi, N. et al. "Atmospheric Chemistry of C2F5C(O)CF(CF3)2: Photolysis and Reaction with Cl atoms, OH radicals, and Ozone." *J. Phys. Chem. A.*, 107(15): 2674-2679.

^g PFIB (perfluorisisobutylene) 有毒; 好的操作方法可以消除 PFIB 副产品的排放。

^h PFCs (全氟化碳) 是很主要的温室气体, 在大气中的存在时间可达 1,000 年至 50,000 年 (参见 www.ipcc.ch/press/SPM.pdf). 向混合保护气体中添加氧气可以将 PFC 产品最大程度地降低到无法检测的水平 (参见 www.epa.gov/high-gwp/electricpower-sf6/pdf/milbrath.pdf).

ⁱ BF₃ (三氟化硼) 气体具有极强的反应性、毒性 (U.S. DOL/OSHA 规定工作场所暴露极限为), 和腐蚀性; 好的操作方法可以将 BF₃ 维持在可接受的水平。

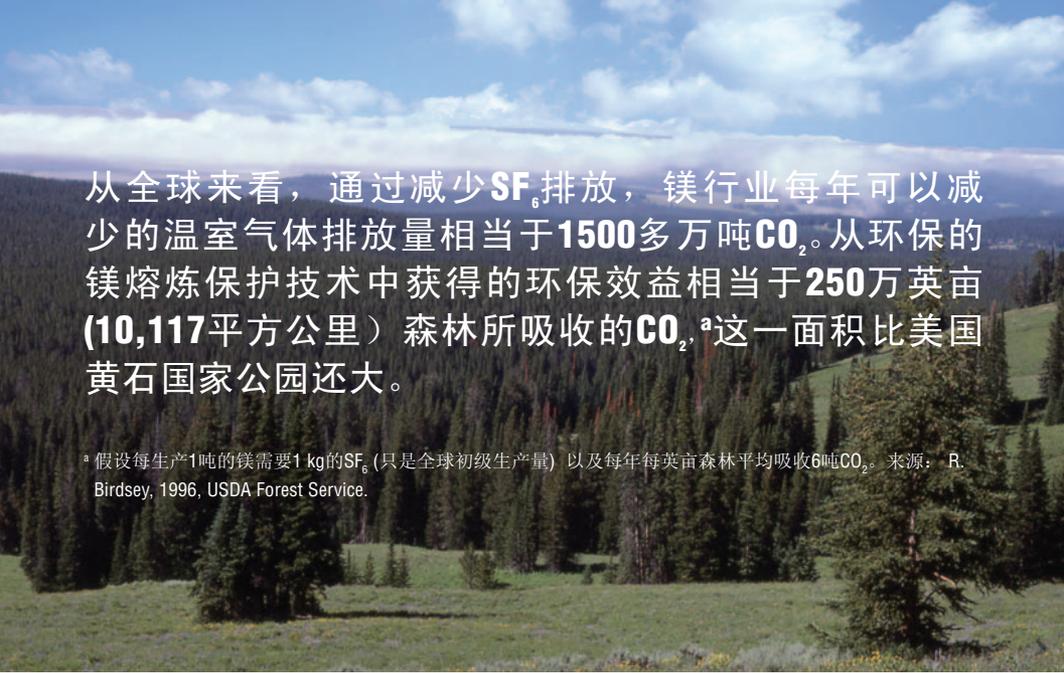
^j SO₂/F₂ 是有毒物质, 对工作场所所有潜在的危險: 这些危險必须通过使用报警器或除臭工艺、设备升级以及建立安全的供应链系统来解决。

多种多样的熔体保护技术

在大多数情况下，熔体保护从使用 SF_6 和 SO_2 技术到不使用相对来说比较容易。改造后的技术相对来说能够继续使产品质量得到保证，并且使工作场所和环境得到改善。表 1 (前页) 简要总结了工作环境的情况。当安装新的气体保护技术时，公司应该仔细的考虑使用计划和运用良好的操作实践，例如：

- ◆ **正确选择运载气体**—注意最终的混合气体的 (活性气体加上运载气体) 如何更有效的使用在镁熔体表面。例如，有些替代技术，若用氮或二氧化碳作载体而不是只用干燥空气，其效率会更高。
- ◆ **正确浓度和流速**—要准确的知道有多少气体流入熔体中，考虑改进后的气体混合设备，使用某些新的气体保护应控制比 SF_6 工艺更低的浓度和较高的流速。
- ◆ **好的生产条件和设备**—可利用的其它熔体保护选择比 SF_6 是更加易反应，气体保护效果明显。
- ◆ **适当的操作条件**—高级过程参数比如熔体水平参数，以及变更温度和合金化合物的信息。

详细的信息中涉及到需要改变目前的生产设备和技术，详细的联系方法如下页所示。



从全球来看，通过减少SF₆排放，镁行业每年可以减少的温室气体排放量相当于**1500**多万吨CO₂。从环保的镁熔炼保护技术中获得的环保效益相当于**250**万英亩（**10,117**平方公里）森林所吸收的CO₂，^a这一面积比美国黄石国家公园还大。

^a 假设每生产1吨的镁需要1 kg的SF₆（只是全球初级生产量）以及每年每英亩森林平均吸收6吨CO₂。来源：R. Birdsey, 1996, USDA Forest Service.

黄石国家公园照片由美国国家公园服务局提供

联系方式：

U.S. EPA:	www.epa.gov/magnesium-sf6
IMA:	www.intlmag.org
CMA:	www.chinamagnesium.org www.chinamagnesium.org/english.htm
JMA:	www.kt.rim.or.jp/~ho01-mag

产品联系信息：

AM-cover:	www.am-technologies.com.au/metal.htm
Novac™ 612:	www.3M.com ; dsmilbrath@mmm.com mixing equipment: christian.domanyi@rauch-ft.com (outside N. America) kurt.brissing@rauch-ft.com (N. America) www.tn-sanso.co.jp/en/index.html (Japan)
Dilute SO ₂ (Europe):	www.aski-gasetechnik.de
Dilute SO ₂ (N. America):	www.polycontrols.com
COOLCOM:	www.linde-gas.com
SO ₂ F ₂ :	www.halidegroup.com