

[文章编号] 1004-0609(2002)05-1069-05

高钛渣氧化过程的动力学^①

张 力, 李光强, 隋智通

(东北大学 材料与冶金学院冶金与材料化学系, 沈阳 110006)

[摘 要] 用热重法研究了高钛渣在空气中的等温和非等温氧化动力学。实验结果表明, 高钛渣氧化动力学可用缩核模型来描述。利用等温动力学模型公式确定等温氧化初期为化学反应控制, 后期为扩散控制, 计算得到相应的表观活化能分别为 19.62, 30.05 kJ/mol; 通过非等温动力学模型公式确定高钛渣的非等温氧化阶段 I 为界面化学反应控制, 阶段 II 为界面化学反应和扩散综合控制, 阶段 III 为扩散控制, 并得到相应的表观活化能。

[关键词] 高钛渣; 氧化; 动力学; 热重分析

[中图分类号] X 757

[文献标识码] A

利用传统的矿热炉还原法制备的高钛渣, 含 60%~75% 的 TiO_2 , 品位低, 不适合硫酸法或氯化法处理的原料^[1]。因此, 提高钛渣品位, 势在必行。高钛渣凝渣中黑钛石是主要含钛物相, TiO_2 含量高, 是早期析晶产物, 虽然渣中钛组分可选择性富集于黑钛石相中, 并析出长大, 但黑钛石性脆, 硬度低, 不适于物理分离, 而金红石相硬度高, 比重大, 有利于选矿分离^[2]。基于“选择性析出”的原理^[3~6], 通过预氧化及添加剂等改性手段, 使黑钛石中绝大部分 TiO_2 在化学位梯度的驱动下, 选择性富集于金红石相中, 并析出与粗化, 易于分离。

前期研究结果表明: 预氧化使高钛渣中的低价钛氧化为高价钛, 黑钛石转化为金红石, 提高渣中 TiO_2 活度, 促进析出反应 $(\text{TiO}_2) = \text{TiO}_{2(s)}$ 向右进行, 实现最大程度的富集。因此, 研究渣中低价钛氧化的动力学规律以及加速其氧化的途径, 可为控制渣中钛的分布及走向提供科学依据。有关高钛渣氧化动力学的研究已有报道^[7]但对钛氧化物选择性富集过程的动力学规律, 尚未见到。作者采用等温和非等温 2 种方法研究高钛渣氧化过程的动力学规律, 优化渣中钛选择性富集的条件。

1 实验

实验用攀钢高钛渣的化学组成为(质量分数, %): TiO_2 51.0, MgO 13.8, FeO 13.1, CaO 4.32, SiO_2 5.0, Al_2O_3 12.4 金属铁 0.3 及其它 0.08。

热重曲线均由 ZC1600 高温综合测试仪测得, 感量为 1mg。实验在竖式 MoSi_2 炉中进行, 控温装置为 SR-53 可编程控温仪, 氧化气氛为静态空气。

在等温实验中, 恒温温度分别为: 465, 500, 552, 665, 703, 759, 804, 856, 903, 1 004 和 1 042 $^{\circ}\text{C}$, 控温精度为 $\pm 1.6^{\circ}\text{C}$ 。在非等温实验中, 温度范围为 350~1 180 $^{\circ}\text{C}$, 升温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

对氧化后的淬冷试样用 X 射线粉末衍射分析确定物相组成, 同时对原渣及氧化后试样的全铁、二价铁、金属铁和三价钛的含量进行化学分析。

2 结果与讨论

2.1 等温氧化

氧化分数用氧化率(氧化率=增量(g)/试样完全氧化时的理论最大增量(g)表示。高钛渣是以黑钛石(Ti_3O_5 晶格)为基的固溶体, 化学式如下: $m[(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2] \cdot n[(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$, 其中高钛渣中存在的少量铁容易氧化成 FeO , FeO 较难氧化成高价的, 这是存在低价钛的缘故。当温度高于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, FeO 才开始氧化, 而渣中低价钛含量较高(本研究所用渣样 Ti_2O_3 占渣质量的 19.28%), 低价钛的氧化反应容易进行^[8], 因此在实验温度范围内, 氧化主要是是低价钛的氧化反应:



图 1 所示为各等温过程的热重曲线。由图 1 可

① [基金项目] 教育部留学归国人员基金资助项目

[收稿日期] 2001-11-12; [修订日期] 2002-04-08

[作者简介] 张 力(1969-), 男, 博士生研究。

知, 恒温氧化过程可分为两个阶段, 氧化初期和氧化后期。随温度升高氧化率升高, 当温度高于 800 °C 时, 这种趋势更为明显。它可用缩核模型进行描述。球形颗粒的收缩核模型根据反应的控制步骤可用下述动力学公式(2)和(3)表示。

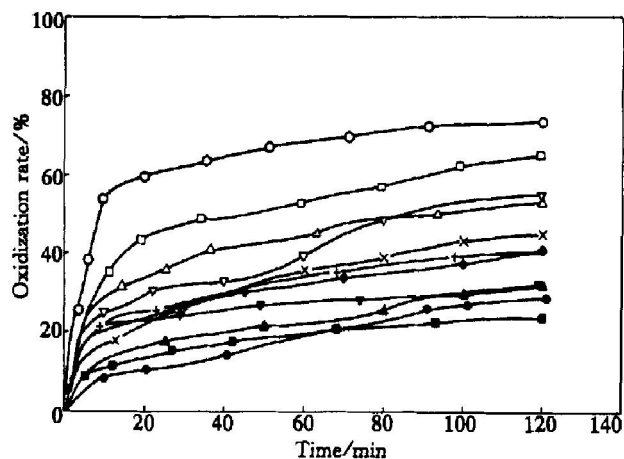


图 1 不同温度高钛渣的氧化率与时间的关系

Fig. 1 Relationships between oxidation rate and time for titaniferous slags at different temperature

■-465 °C; ●-500 °C; ▲-552 °C; ▼-665 °C;
◆-703 °C; + -759 °C; × -804 °C; △-856 °C;
▽-903 °C; □-1 004 °C; ○-1 042 °C

界面化学反应控制时的动力学方程^[9, 10]:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{bk}{ar_0 \rho_s x_s} \frac{1 + K}{K} (c_b - c_i^*) t \quad (2)$$

氧气通过固态产物层的扩散控制时的动力学方程^[9, 10]:

$$1 + 2(1 - x) - 3(1 - x)^{2/3} = \frac{6bD_e}{ar_0^2 \rho_s x_s} (c_b - c_i^*) t \quad (3)$$

式中 x — 氧化率; a, b — 反应式(1)的化学计量系数; c_b, c_i — 气相本体和反应界面处气体浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; D_e — 气体扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; k — 反应的表观速率常数; K — 化学反应平衡常数; t — 时间; x_s — 固态反应物的质量分数; ρ_s — 固态试样密度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; r_0 — 固态反应物初始半径。设

$$g(x) = 1 - (1 - x)^{1/3} = k_c t \quad (4)$$

$$p(x) = 1 + 2(1 - x) - 3(1 - x)^{2/3} = k_D t \quad (5)$$

其中

$$k_c = \frac{bk}{ar_0 \rho_s x_s} \frac{1 + K}{K} (c_b - c_i^*) \quad (6)$$

$$k_D = \frac{6bD_e}{ar_0^2 \rho_s x_s} (c_b - c_i^*) \quad (7)$$

氧化初期和氧化后期的实验数据分别用上面的动力学模型进行最小二乘法分析处理。结果表明, 初期扩散较快, 化学反应成控制步骤, 随着反应的进行, 产物层逐渐变厚, 扩散过程成为控制步骤。反应式(1)的标准吉布斯自由能变化与温度的关系为

$$\Delta G^\ominus = -379\,900 + 97.04T \quad (8)$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (9)$$

由式(9)可以求出不同温度时的 K 。求得最低温度 465 °C 和最高温度 1 042 °C 的平衡常数 K 值分别是 6.62×10^{21} , 1.05×10^{10} , 均远远大于 1, 因此式(6)中 $(1 + K)/K \approx 1$ 。 D_e, a, b, ρ_s, r_0 均为常数, 且 $c_b - c_i^*$ 可视为定值, 则 k_c, k_D 在温度一定时为常数, 且有:

$$k_c = ck \quad (10)$$

根据阿累尼乌斯公式

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

联立式(10)得

$$k_c = cA \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

两边取对数:

$$\ln k_c = -E_a/RT + c' \quad (13)$$

根据 $\ln k$ 与 $1/T$ 直线的斜率, 计算出表观活化能 E_a 。本实验的 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系如图 2 所示, 经最小二乘法回归, 得到 460 ~ 1 042 °C 范围内高钛渣的氧化反应和氧通过产物层的扩散过程的表观速率常数和温度的关系分别为

$$\ln k_c = -2\,360/T - 2.02$$

$$\ln k_D = -3\,614/T - 3.89$$

相应的表观活化能分别为 19.62, 30.05 kJ/mol。

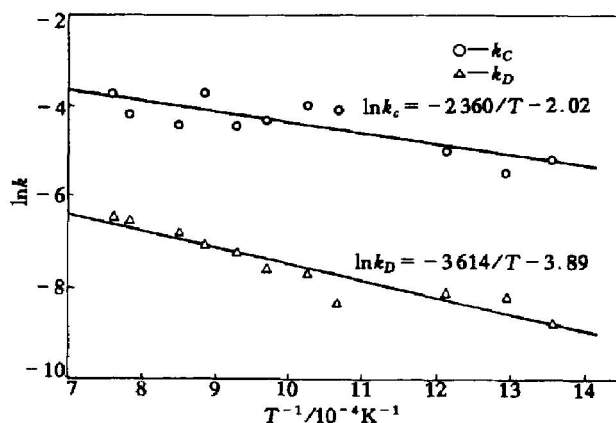


图 2 表观速率常数与温度的关系

Fig. 2 Relations between apparent rate constants and temperature

图 3 所示为化学分析法测定不同温度时高钛渣中 Ti^{3+} 和 Fe^{2+} 的氧化率。由图 3 可知,低价钛的氧化在低温段($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)明显,相反,铁的氧化主要发生在高温段($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

2.2 非等温氧化

图 4 给出 4 种粒度范围的高钛渣的非等温热重曲线,依据曲线特点可将非等温氧化过程分为 I, II, IIB 个阶段。在等温氧化实验中,得知高钛渣的氧化属于收缩核模型,初期为化学反应控制,后期为扩散控制。对于非等温过程,采用 Achar^[3]法处理不同阶段变温条件下得到的热重数据。

$$\ln[1/f(x) \cdot (dx/dT)] = \ln(A/\beta) - E/RT \quad (14)$$

式中 x 为反应分数, β , E , R 分别为升温速率,活化能和气体常数。由式(2), (3)分别对 t 求导可得

$$dx/dt = K(1-x)^{2/3} \quad (15)$$

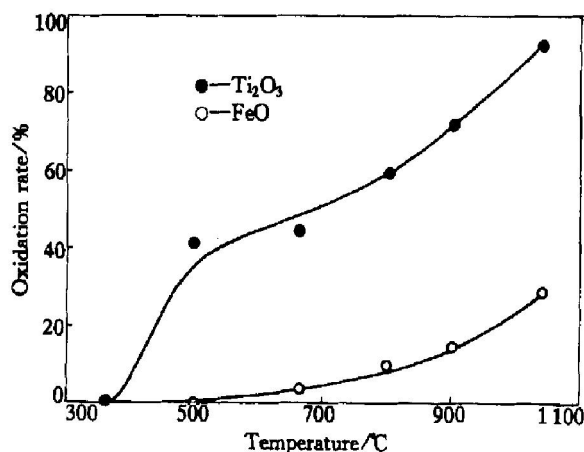


图 3 不同温度下高钛渣中 Ti^{3+} 和 Fe^{2+} 的氧化率

Fig. 3 Oxidation rate of Ti^{3+} and Fe^{2+} in titaniferous slag at different temperatures

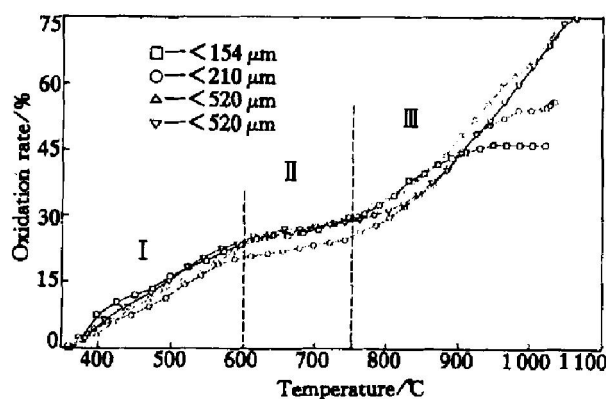


图 4 不同粒度下高钛渣的氧化率随温度的变化

Fig. 4 Changes of oxidation rate of titaniferous slag with temperature at different grain sizes

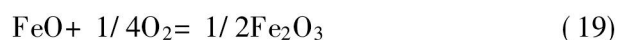
$$dx/dt = K[(1-x)^{-1/3} - 1] \quad (16)$$

把式(15), (16)带入气固反应动力学方程

$$dx/dt = kf(x) \quad (17)$$

即可求得 $f(x)$ 的表达式, 带入式(14), 用计算机程序进行拟合, 得到不同阶段的表现活化能。并分别应用界面化学反应控制方程和扩散控制方程对得到的动态热重数据进行处理。结果表明, 氧化的第 I 阶段($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)为界面化学反应控制, 扩散速度较快; 氧化的第 II 阶段($600\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)由界面化学反应和扩散混合控制, 有温度平台出现, 这是由于初期氧化产物的致密性使氧向未反应核的扩散阻力增大。氧化的第 III 阶段($> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)的反应速度较快, 氧化作用受氧通过产物层的扩散过程控制。所得结果见表 1。比较等温法和非等温法可以发现, 用动态 Achar 法算得的速率方程和等温法算得的速率方程基本相同。

图 5 所示为高钛渣原料及氧化产物的 X 射线衍射图谱。由图 5 可见, 原渣中只有镁黑钛石相、铁板钛矿相和单质铁存在。当温度升高时低价钛发生氧化, 破坏黑钛石相结构, 生成了锐钛矿金红石。在温度低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时只有部分锐钛矿转变为金红石, 氧化产物为锐钛矿和金红石的混合物, 此时界面化学反应是速度控制步骤, 同时还伴有少量 Fe 和 Fe^{2+} 的氧化反应发生:



温度继续升高, 生成的锐钛型 TiO_2 基本上全转化为金红石。在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时单质铁消失。因为单质铁氧化成 FeO, FeO 部分氧化成 Fe_2O_3 , 故有 Fe_2O_3 和 FeO 共存的现象。还可以由图 4 看出试样粒度对氧化率的影响, 氧化率随着粒度的增大而提高。粒度小于 $154\text{ }\mu\text{m}$ 的试样, 氧化曲线从 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后趋于平缓, 转化率仅为 45%, 其他粒度的曲线分别从 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后趋于平缓, 氧化率分别为 60%, 75%。产生上述变化的原因为: 对大多数非催化性反应而言, 由于反应放出热量, 在非等温时出现温度梯度, 局部区域过热而出现烧结, 尤其小的颗粒易产生烧结, 反应生成的固态产物烧结成块, 引起颗粒的有效扩散系数 D_e 降低^[11], 氧不易扩散到反应界面, 使反应难以进行; 大颗粒之间间隙大, 即使在较高温度下, 颗粒之间也不易发生烧结, 物料的孔隙度较大, 氧的扩散较易进行。

表 1 Archar 动态法得到的高钛渣氧化动力学参数

Table 1 Oxidation kinetics parameters of titaniferous slag

Size / μm	Reaction stage	Rate equation	Activation energy/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
< 154	First stage	$K_1=1-(1-x)^{1/3}$	3.35
	Third stage	$K_1=1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$	35.68
154- 210	First stage	$K_1=1-(1-x)^{1/3}$	2.89
	Third stage	$K_1=1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$	48.08
210- 520	First stage	$K_1=1-(1-x)^{1/3}$	3.29
	Third stage	$K_1=1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$	65.09
> 520	First stage	$K_1=1-(1-x)^{1/3}$	3.59
	Third stage	$K_1=1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$	79.65

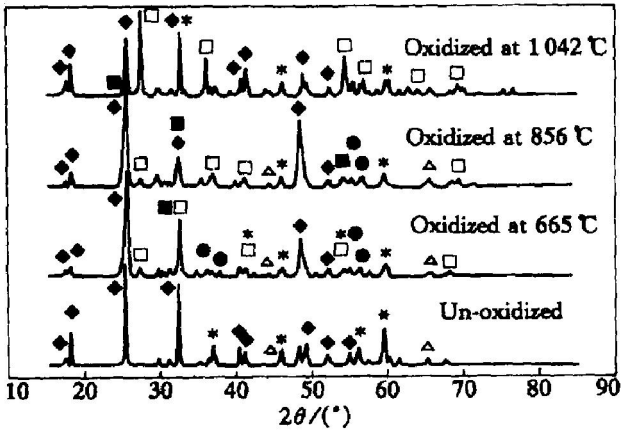


图 5 高钛渣原料及不同温度下氧化产物的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of titaniferous slag un-oxidized and oxidized at different temperature

◆—Pseudobrookite; □—Rutile; *— Fe_2TiO_5 ;
■— Fe_2O_3 ; △—Fe; ●—Anatase; ▲—FeO

3 结 论

1) 缩核反应模型可用来表述高钛渣的等温和非等温氧化过程, 等温氧化分初期和后期两个阶段, 初期为化学反应控制, 后期为氧通过产物层向反应界面的扩散控制。利用等温动力学模型公式分别求出了 460~ 1 042 $^{\circ}\text{C}$ 范围内高钛渣的氧化反应和氧通过产物层的扩散过程的表现速率常数和温度的关系:

$$\ln K_c = -2\,360/T - 2.02$$

$$\ln K_D = -3\,614/T - 3.89$$

相应的表现活化能分别为 19.62, 30.05 kJ/mol 。

2) 高钛渣的非等温氧化分 I (< 600 $^{\circ}\text{C}$), II (600~ 750 $^{\circ}\text{C}$) 和 III (> 700 $^{\circ}\text{C}$) 3 个阶段。阶段 I 为界面化学反应控制, 阶段 II (600~ 750 $^{\circ}\text{C}$) 为界面

化学反应和扩散综合控制。阶段 III 为扩散控制

3) 高钛渣的氧化率与其粒度密切相关, 210 μm 以下的高钛渣因发生烧结现象使氧向反应界面的扩散受到阻碍而使氧化进程缓慢。适宜的粒度的下限应为 520 μm 。

[REFERENCES]

[1] von Dyk J P, Pistorius P C. Evalution of process that uses phosphate additions to upgrade titania slag [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1999, 30B (8): 823- 826.

[2] 邓朝枢. 含钒电熔钛渣的物相组成[J]. 钢铁钒钛, 1985, 2: 22- 29.

DENG Chao-shu. Phases of titanium slag containing vanidum[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1985, 2: 22- 29.

[3] 隋智通, 付念新. 基于“选择性析出”的冶金废渣增值新技术[A]. 98 冶金过程物理化学年会论文集[C]. SUI Zhi-tong, Fu Nian-xin. New techniques of raise in value for metallurgical waste slags on precipitating selectivity[A]. Journal of the Chinese Rare Earth Society [C], 1998, 626- 629.

[4] 隋智通, 张培新. 硼渣中硼组分选择性析出行为[J]. 金属学报, 1997, 33(9): 943- 951.

SUI Zhi-tong, ZHANG Pei-xin. Selective precipitation behavior of the boron components from the boron slags [J]. Acta Metallurgical Sinica, 1997, 33(9): 943- 951.

[5] 李玉海, 姜太平, 隋智通. 含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 719- 722.

LI Yu-hai, Lou Tai-ping, SUI Zhi-tong. Selective enrichment of Ti component in Ti-bearing blast furnace slag and precipitation behavior of perovskite phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10 (5): 719- 722.

[6] Sui Z T, Zhang P X, Yamauchi C. Precipitation selectiv-

- ity of boron compounds from slags [J]. Acta Mater, 1999, 47(4): 1337– 1344.
- [7] 邓国珠, 陈 霞. 钛渣的氧化过程 [J]. 钢铁钒钛, 1985, 2: 41– 48.
- DENG Guo-zhu, CHEN Xia. The oxidation of titanium slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1985, 2: 41– 48.
- [8] 莫 畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 182– 185.
- MO Wei, DENG Guo-zhu, LUO Fang-cheng. Titanium Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999, 182– 185.
- [9] 孙 康. 宏观反应动力学及其解析方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998, 51– 75.
- SUN Kang. Kinetics of Macro-Reaction and Analysis Method [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998. 51– 75.
- [10] 赵玉祥, 沈颐身. 现代冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 452– 457.
- ZHAO Yu-xiang, SHEN Yi-shen. Modern Metallurgical Theogry [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1993. 452– 457.
- [11] 莫鼎成. 冶金动力学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 262.
- MO Ding-cheng. Kinetics for metallurgy [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 262.

Oxidation kinetics of titaniferous slag

ZHANG Li, LI Guang-qiang, SUI Zhi-tong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

[Abstract] The isothermal and non-isothermal kinetics of the oxidation of titaniferous slag in air were investigated by the thermal gravimetric technique. The unreacted-core shrinking model can be used to describe the oxidation process of titaniferous slag. The controlling steps for isothermal oxidation at initial and later stages are judged as chemical reaction controlled and diffusion-controlled step respectively. The apparent activation energies are obtained to be 19.62 kJ/mol and 30.05 kJ/mol by isothermal kinetics model formula. Non-isothermal oxidation stage I is chemical reaction controlled, stage II is both of chemical reaction controlled and diffusion controlled, and stage III is diffusion controlled.

[Key words] titaniferous slag; oxidation; kinetics; thermal gravimetric analysis

(编辑 朱忠国)