

12) 1172-1178

CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 炉渣中三价和四价 Ti 氧化物的氧化还原平衡*

薛向欣 段培宁 李正平

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘要 实验研究了 CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 炉渣在不同温度和氧分压下, 三价和四价 Ti 氧化物间的氧化还原平衡。结果表明: 在 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}} < 2$ 时, $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}} + w_{Ti^{3+}}}$ 与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 近似呈线性关系, 并可用 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}} + w_{Ti^{3+}}}$ 来判断炉渣碱度; $\frac{x_{Ti^{3+}}}{x_{Ti^{4+}}}$ 随全二氧化钛摩尔分数 $x_{TiO_2, Tot}$ 的增大而增大; 升高温度有利于渣中高价 Ti 氧化物的还原 (w 为质量分数, x 为摩尔分数)。

关键词 Ti 氧化物, 炉渣, 氧化还原平衡

中图分类号 TF534.2, TF533.27

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)11-1172-03

REDOX EQUILIBRIA BETWEEN Ti³⁺ AND Ti⁴⁺ IN CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO SLAGS

XUE Xiangxin, DUAN Peining, LI Zhengping

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

Correspondent: XUE Xiangxin, professor, Tel: (024)23912482, Fax: (024)23891072,

E-mail: xxue@mail.neu.edu.cn

Manuscript received 2000-02-23, in revised form 2000-07-20

ABSTRACT An experimental study has been made by means of chemical equilibria method on redox equilibria between Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO slags at different temperatures and P_{H_2O}/P_{H_2} . The results show that the dependence between $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}} + w_{Ti^{3+}}}$ and $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ (w , mass fraction) is nearly a linear when $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ is less than 2, the basicity of slags can be determined as $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}} + w_{Ti^{3+}}}$ and $\frac{x_{Ti^{3+}}}{x_{Ti^{4+}}}$ increases with total titania mole fraction $x_{TiO_2, Tot}$ in the slags.

KEY WORDS titania, slag, redox equilibria

TF534.2
TF533.27

我国含 Ti 矿物储量丰富, 并有大量含 TiO₂ (其质量分数 $w_{TiO_2} \approx 26\%$) 工业炉渣有待于开发^[1]。国内外学者对含 Ti 矿物的冶炼和含 TiO₂ 炉渣的性质研究虽多, 但对 Ti 渣中不同价态氧化物间的氧化还原平衡的研究较少。日本学者在研究用含 Ti 矿物护炉时曾涉及到 Ti⁴⁺ 与 Ti³⁺ 间的平衡, 但因该渣中 TiO₂ 含量 $w_{TiO_2} \leq 2.0\%$ ^[2,3], 其结论无法适用于我国实际。比较清楚地知道各价 Ti 氧化物间的氧化还原平衡, 对高炉冶炼钒钛磁铁矿和电炉冶炼金红石都将提供深入分析和定量评价的依据。因此, 本文采用 H₂O/H₂-Cu 合金-含 TiO₂ ($w_{TiO_2} = 11\% - 40\%$) 炉渣三相平衡法, 在 Mo 衬刚玉坩埚中, 在 3 种氧分压

及 1550 和 1600 ℃ 两个温度下研究了 CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 五元炉渣中三价和四价 Ti 氧化物间的氧化还原平衡。

1 实验方法

1.1 实验用母渣的制备

实验用母渣由分析纯的 CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ 和 TiO₂ 配制。先将 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 和 MgO 在石墨坩埚中高温熔化成渣, 冷却后将块状渣磨至 0.076 mm 以下, 再配入不同含量的 TiO₂, 充分混匀以备使用。

1.2 母合金的制备

用电解纯铜 (其质量分数 $w_{Cu} = 99.996\%$)、高纯 Ti 粉 (其质量分数 $w_{Ti} = 99.6\%$) 和单晶 Si (其质量分数 $w_{Si} = 99.9999\%$) 按实验要求的比例, 在真空非自耗电弧炉中熔炼成母合金。然后根据实验要求进行成分调整, 并将母合金加工成屑备用。

* 国家自然科学基金资助项目 59574012

收到初稿日期: 2000-02-23, 收到修改稿日期: 2000-07-20

作者简介: 薛向欣, 1954 年生, 男, 教授, 博士

1.3 H₂O/H₂ 混合气体的获得

将无水草酸和二水草酸混合物 (1:10) 充填在置于恒温水浴中的玻璃螺旋管内, 用净化的高纯氢气经螺旋管携带出产生的 H₂O, 从而获得固定组成的 H₂O/H₂ 混合气体. 所测得的 H₂O/H₂ 值与文献 [4] 的结果十分吻合. 本实验所选择的 H₂O/H₂ 值示于文中各图.

1.4 坩埚装置与实验过程

实验中采用 Mo 衬刚玉坩埚装置 [5]、二硫化钼高温炉和程序控温仪. 用经校准的 PtRh6-PtRh30 热电偶和 UJ-31a 型电位差计测温, 恒温带长为 60 cm.

每次实验前将不同组分的渣样放入坩埚组内, 然后置于二硫化钼电炉内, 抽空充 Ar (经海绵 Ti 和 Mg 屑二级脱氧), 反复多次. 在 Ar 气氛下升温至 1200 ℃ 后充入净化的高纯氢气, 达 1550 ℃ (或 1600 ℃) 后通入 H₂O/H₂+Ar 混合气体, 其体积比 Ar/H₂ ≈ 4, 此时记录反应时间. 预备实验测得 3 h 达到平衡. 达到平衡后开炉, 将坩埚装置迅速提出, 在水中淬冷. 将分离出的渣样磨细以备分析. 采用分析渣中三价 Ti 氧化物 [6], 并采用少量二价 Ti 氧化物折算成三价 Ti 氧化物的方法来测定渣中三价 Ti 氧化物的含量. 另外根据实验要求, 再将渣中三价 Ti 氧化物按全 Ti 折算法换算成全二氧化钛.

2 实验结果与讨论

2.1 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 的关系

实验条件下渣中 TiO 含量很低, 故将其折算成 Ti₂O₃ 是合理的. 为研究渣中三价和四价 Ti 氧化物间的平衡, 参照文献 [7, 8], 将实验结果构造成 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$, 并将此值与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 比值作图, 两者之间的关系如图 1 所示. 由图可见, 在 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}} < 2$ 时, 两者之间近似呈直线关系, 而当 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}} > 2$ 时, $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 的值基本不变.

在实验条件下, 可以认为渣中 Ti 氧化物间仅存在如下反应

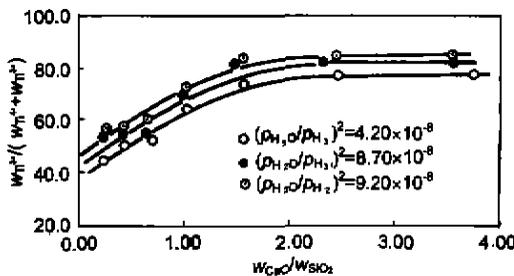
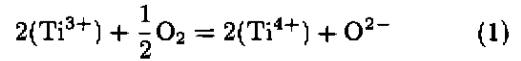


图 1 在 1550 ℃ 温度下 CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 渣系中 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 的关系

Fig.1 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ vs $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ in CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO system at 1550 ℃



反应的平衡常数

$$K = \left(\frac{a_{Ti^{4+}}}{a_{Ti^{3+}}} \right)^2 \frac{a_{O^{2-}}}{(p_{O_2}/p^\ominus)^{1/2}} \quad (2)$$

当氧分压 p_{O_2} 一定时, 由平衡常数 K 可得 O^{2-} 活度

$$a_{O^{2-}} = K' \left(\frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{4+}}} \right)^2 = K' \left(\frac{\gamma_{Ti^{3+}} \cdot x_{Ti^{3+}}}{\gamma_{Ti^{4+}} \cdot x_{Ti^{4+}}} \right)^2 \quad (3)$$

式中, $a_{Ti^{3+}}, a_{Ti^{4+}}$ 为相应价数 Ti 氧化物活度; p^\ominus 为标准态的压力, $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$; $\gamma_{Ti^{3+}}, \gamma_{Ti^{4+}}$ 为相应价数 Ti 氧化物活度系数; $x_{Ti^{3+}}, x_{Ti^{4+}}$ 为相应价数 Ti 氧化物摩尔分数; K' 为常数.

炉渣熔体结构的离子理论用 $a_{O^{2-}}$ 的大小表示渣碱度的高低, 而炉渣结构的分子理论常用 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 来表示炉渣碱度. 图 1 中在 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}} < 2$ 时 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 关系为近似的线性关系, 用 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 值判断碱度也是合理的. 至少当 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}} > 2$ 时, $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 值基本不变, 可以认为是随着渣中 CaO 含量的增加, O^{2-} 饱和所致, 根据离子理论可推断炉渣碱度 $a_{O^{2-}}$ 趋于 1, 而 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 也基本不变, 两者相符, 这也佐证了用 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 来判断碱度的合理性.

2.2 $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 与 $x_{TiO_2, Tot}$ 的关系

影响渣中三价和四价 Ti 氧化物间的氧化还原平衡的因素很多, 全二氧化钛含量是其中之一. 文中用 $x_{TiO_2, Tot}$ 表示将渣中的所有的三价和二价等低价 Ti 氧化物按全 Ti 折算法换算成全二氧化钛的摩尔分数, $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 与 $x_{TiO_2, Tot}$ 的关系如图 2 所示. 可见 $x_{TiO_2, Tot}$ 越大, $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 越大. 所以, 可以认为在温度和氧分压一定的条件下, 渣中 TiO₂ 含量增加, 有利于渣中低价 Ti 氧化物总含量增加和四价 Ti 氧化物含量减少, 即渣中 TiO₂

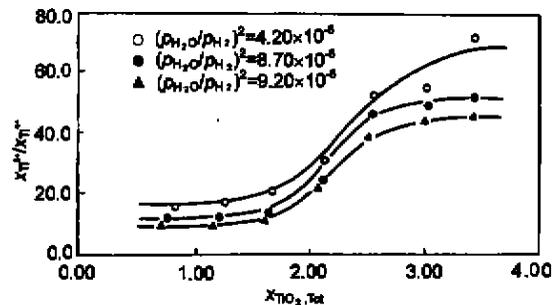


图 2 在 1550 ℃ 温度下 CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 渣系中 $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 与 $x_{TiO_2, Tot}$ 的关系

Fig.2 $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ vs $x_{TiO_2, Tot}$ in CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO system at 1550 ℃

含量高有利于高价 Ti 氧化物向低价 Ti 氧化物的转化。

2.3 温度对 Ti 氧化物间氧化还原平衡的影响

高价 Ti 氧化物的还原反应被认为是吸热反应, 因此升高温度有利于还原反应进行及渣中低价 Ti 氧化物含量的增加。本研究得到了 1550 和 1600 ℃ 两个温度下的数据, 实验所得结果如图 3 和 4 所示。从图 3 可见, 在碱度、氧分压、炉渣成分都一定的条件下, 温度为 1600 ℃ 时 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 小于 1550 ℃ 时的相应值, 表明 1600 ℃ 时四价 Ti 氧化物含量低, 与上述分析相符。同样, 在图 4 中, 在 $x_{TiO_2, Tot}$ 、氧分压及炉渣成分一定时, 1600 ℃

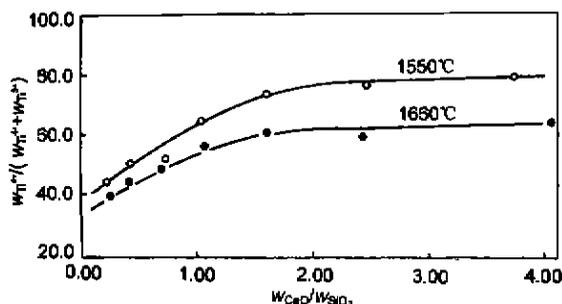


图 3 在 $(p_{H_2O}/p_{H_2})^2 = 4.20 \times 10^{-8}$ 时 CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 渣系中 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 的关系

Fig. 3 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ vs $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ in CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO system with $(p_{H_2O}/p_{H_2})^2 = 4.20 \times 10^{-8}$

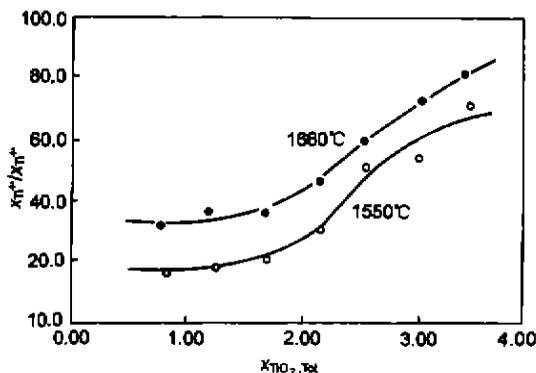


图 4 在 $(p_{H_2O}/p_{H_2})^2 = 4.20 \times 10^{-8}$ 时 CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO 渣系中, $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 与 $x_{TiO_2, Tot}$ 关系

Fig. 4 $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ vs $x_{TiO_2, Tot}$ in CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO system with $(p_{H_2O}/p_{H_2})^2 = 4.20 \times 10^{-8}$

时的 $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 值明显大于 1550 ℃ 时的对应值, 表明 1600 ℃ 时低价 Ti 氧化物含量有所提高, 温度对高价 Ti 氧化物还原影响明显, 这与理论分析相符。

2.4 氧分压对 Ti 氧化物间氧化还原平衡的影响

根据反应 (1), 其他条件一定时, 氧分压高不利于四价 Ti 氧化物的还原。本研究得到了 1550 ℃ 时 3 种氧分压下的实验数据。从图 1 可见, 氧分压高, $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 的值也大, 表明四价 Ti 氧化物含量高, 与上述分析相符。从图 2 也可以得到相同的结论。

3 结论

- (1) 在 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}} < 2$ 时, $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 与 $\frac{w_{CaO}}{w_{SiO_2}}$ 近似呈线性关系, 用 $\frac{w_{Ti^{4+}}}{w_{Ti^{4+}}+w_{Ti^{3+}}}$ 来判断炉渣碱度是合理的。
- (2) $x_{Ti^{3+}}/x_{Ti^{4+}}$ 随 $x_{TiO_2, Tot}$ 的增大而增大, 渣中二氧化钛含量高有利于高价 Ti 氧化物的还原。
- (3) 在其他条件一定时, 升高温度有利于渣中高价 Ti 氧化物的还原, 且效果明显。
- (4) 在其他条件一定时, 提高氧分压不利于渣中高价 Ti 氧化物的还原。

参考文献

- [1] Ma J Y, Sun X W, Diao R S. *Theory and Practice for Smelting Process by Means of Blast Furnace with Vanadiferous Titanomagnetite Ore as Raw Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 1
(马家源, 孙希文, 刁日升. 高炉冶炼钒钛磁铁矿的理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 1)
- [2] Saito K, Sano N, Matsushita Y. *J Iron Steel Inst Jpn*, 1975; 61: 391s
(高藤健志, 佐野信雄, 松下幸雄. 铁と钢, 1975; 61: 391s)
- [3] Ito K, Sano N. *J Iron Steel Inst Jpn*, 1981; 67: 59
(伊藤久久, 佐野信雄. 铁と钢, 1981; 67: 59)
- [4] Baxter G P, Lansing J E. *J Am Chem Soc*, 1920; 42: 419
- [5] Xue X X, Che Y C. *Z Metallkd*, 1994; 6: 391
- [6] Miao Z J, Feng M H. *Anal Lab*, 1983; (4): 33
(缪兆佳, 冯明华. 分析实验室, 1983; (4): 33)
- [7] Mori K. *Trans Iron Steel Inst*, 1969; 4: 409
- [8] Xue X X, Li Y, Duan P N. *Chin J Nonferrous Met*, 1997; 5(Suppl.): 32
(薛向欣, 厉英, 段培宁. 中国有色金属学报, 1997; 5(增刊): 32)