

## CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>x</sub>-FeO<sub>y</sub> 体系氧化动力学

李辽沙 姜太平 车荫昌 隋智通

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

**摘要** 用电动势和化学分析方法研究了富钛还原熔渣 - CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>x</sub>-FeO<sub>y</sub> 体系的氧化动力学, 得出了氧在熔渣中的扩散速率常数分别为  $0.65 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $1.98 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 研究表明: 固体电解质构成的氧浓差电池法得出的结果不仅可靠, 且方法快速、简便。

**关键词:** 炉渣, 动力学, 固体电解质, 扩散, TiO<sub>2</sub>

**学科代码:** B030401

近来, 基于“选择性富集”理论<sup>[1,2]</sup>对富钛高炉渣(含 TiO<sub>2</sub> 约 25%, 质量分数)中 TiO<sub>2</sub> 再资源化的实验研究结果表明, 熔渣中低价钛的含量显著影响凝渣中相的构成及 TiO<sub>2</sub> 的分布, 尤其对渣中富 Ti 相 - 钙钛矿的生成量的影响更为明显。因此, 最大限度地实现 TiO<sub>2</sub> 的选择性富集以提高再资源化的程度, 需即时掌握冷凝过程中低价钛氧化的动力学行为, 但通过常规手段是不能做到的。前期研究表明: 熔渣与固体电解质构成的氧浓差电池的电动势随氧化过程的推进呈规律性变化, 它能反映渣中氧化学势随时间的变化和表征熔渣氧化的动力学规律。Rike 和 Oberg<sup>[3]</sup>曾用此法研究过金属中氧的扩散动力学, 但用其研究高氧化化学势范围熔渣氧化动力学尚未见报导。

该渣系为复杂的六元——CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>x</sub>-FeO<sub>y</sub> 体系, 此前, 由于坩埚材质的限制, 难以对其进行氧化过程动力学的实验研究, 本研究采用自制的改性莫来石坩埚, 成功地用两种方法研究了其氧化的动力学规律。

### 1 实 验

实验用合成渣, 成分为(% , 质量分数, 下同): CaO = 24.1, SiO<sub>2</sub> = 18.54, TiO<sub>2</sub> = 20.90, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12.47, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7.42, MgO = 16.79。用分析纯试剂配制并于高频感应炉中(8kHz)预制成还原渣。实验用渣样成分分析结果为: Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 8.6, Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> = 0.076, Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup> ≈ 0。实验在 MoSi<sub>2</sub> 炉中进行, 用 Pt-13% Rh/Pt 热电偶测温, 控温装置为 Shimaden SR-53 型智能温控仪(温度波动范围 ±3℃), 用高内阻 hp3486A 型数字电压表测定电动势。坩埚为自制的莫来石坩埚。装置示于图 1。

实验中的熔渣体系与大气相通, 为静态、恒温氧化过程(实验温度为 1743K)。固体电解质

氧传感器对熔渣进行定位间歇式测定, 取响应曲线平缓部分平均值作为测定值. 并取淬火样做成分分析.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 关于熔渣的氧化机理

熔渣的氧化过程为大气中的氧扩散到渣-气界面, 并将界面上低价氧化物氧化为高价氧化物而使熔渣界面的氧化学势升高. 在氧化学势梯度的推动下, 界面高价氧化物经液相边界层向熔渣基体扩散, 同时基体内低价氧化物也经液相边界层向渣-气界面迁移, 从而熔渣基体内氧化学势亦随之上升. 鉴于熔渣氧化反应速率较传质速率快, 可认为渣中变价氧化物在任一区域的化学反应皆处于局域平衡状态<sup>[4, 5]</sup>, 而液相中传质又较气相中慢, 所以熔渣氧化的速率应为渣中变价氧化物的传输速率.

熔渣中可变价氧化物双向传输的本质是对氧的传递与交换, 其直接结果是熔渣氧化学势的提高, 故可将整个传输过程等价于氧的净传输. 传输速率可由渣中实测的局域平衡氧分压随时间的变化来描述.

### 2.2 实验结果

实验用氧浓差电池构造:  $\text{Pt, (Slag)} | \text{ZrO}_2\text{-CaO} | \text{Mo, MoO}_2 | \text{Pt}$   
 $p_{\text{O}_2, \text{Slag}} \quad p_{\text{O}_2, \text{MoO}_2}$

电池反应:  $\frac{1}{2} \text{O}_2, (p_{\text{O}_2, \text{MoO}_2}) = \frac{1}{2} \text{O}_2, (p_{\text{O}_2, \text{Slag}})$  (1)

则有  $\Delta G = RT \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2, \text{Slag}}}{p_{\text{O}_2, \text{MoO}_2}} \right)^{1/2} = -2EF$  (2)

式中:  $p_{\text{O}_2, \text{MoO}_2}$  是实验温度下  $\text{MoO}_2$  的分解压;  $p_{\text{O}_2, \text{Slag}}$  是熔渣氧化学势 ( $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2, \text{Slag}}}{p^0}$ ) 所表征的并与熔渣中变价氧化物达平衡的氧分压, 即反应



的平衡氧分压. 由(2)式可得:  $p_{\text{O}_2, \text{Slag}}^{1/2} = p_{\text{O}_2, \text{MoO}_2}^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-2EF}{RT}\right)$  (5)

将实验测得的  $E-t$  关系, 并由此得出的  $p_{\text{O}_2, \text{Slag}}^{1/2} - t$  及  $\mu_{\text{O}_2} - t$  (规定实验温度下,  $p_{\text{O}_2}^0 = 100\text{kPa}$  时  $\mu_{\text{O}_2}^0 = 0$  的状态为标准态) 关系, 分别示于图 2-4 (图中的  $p_{\text{O}_2, \text{Slag}}^{1/2}$  下标 'Slag' 已略去, 以下同). 淬火样的化学分析结果也分别示于图 3、4 中.

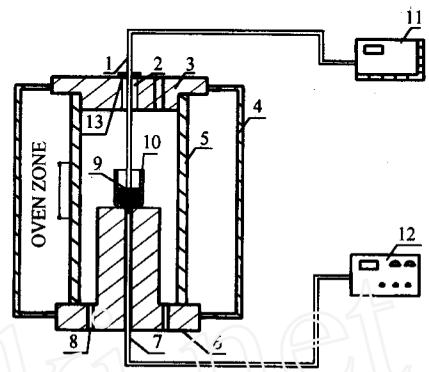


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1) oxygen sensor, 2) Measuring hole, 3) cover,
- 4) crust of furnace, 5) alumina tube, 6) crucible supporter, 7) Pt-13% Rh/Pt thermocouple,
- 8) air inlet, 9) slag, 10) crucible, 11) digital voltmeter, 12) Shimadzu SR-53 program temperature controller, 13) location ring

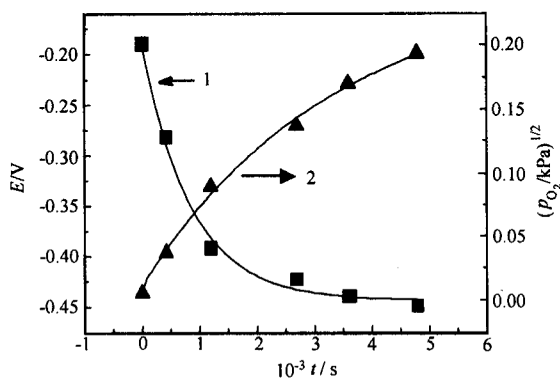


图2 电动势  $E$ 、 $P_{O_2}^{1/2}$  随时间变化关系

Fig. 2 Plots of E, M. F. and  $a$  against time

1) for  $E$ , 2) for  $P_{O_2}^{1/2}$

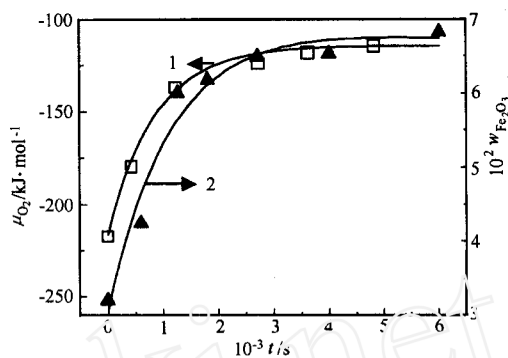


图3  $\mu_{O_2}$ ,  $w_{Fe_2O_3}$  随时间变化关系

Fig. 3 Plots of  $\mu_{O_2}$  and  $w_{Fe_2O_3}$  against time

1) for  $\mu_{O_2}$ , 2) for  $w_{Fe_2O_3}$ ,  $w_{Fe_2O_3}$  was oxygen mass fraction,  $\mu_{O_2}$  was chemical potential

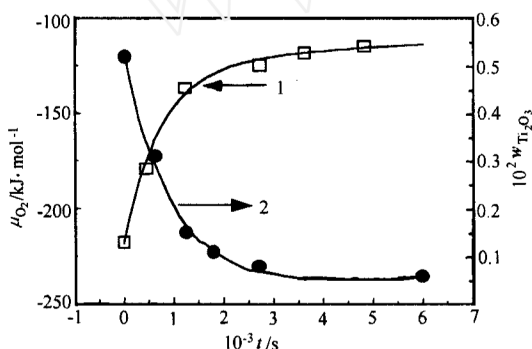


图4  $\mu_{O_2}$ ,  $w_{Ti_2O_3}$  随时间变化关系

Fig. 4 Plots of  $\mu_{O_2}$ ,  $w_{Ti_2O_3}$  against time

1) for  $\mu_{O_2}$ , 2) for  $w_{Ti_2O_3}$ ,  $w_{Ti_2O_3}$  was mass fraction

### 2.3 结果讨论

由图(2-4)明显看出,由电动势法得到的  $E-t$ 、 $\mu_{O_2}-t$  以及  $P_{O_2}^{1/2}-t$  的变化规律与化学分析得到的  $Fe_2O_3$ 、 $Ti_2O_3$  质量分数 ( $10^2 \times w_i$ ) 随时间增减规律一致,说明测得的电动势与熔渣的氧化程度直接相关,其与时间的对应关系即为熔渣氧化的动力学规律。

由式(3)、(4)知,可以用  $dp_{O_2}^{1/2}/dt$  表示熔渣的氧化速率。

前已述及,熔渣中氧的传输速率代表了熔渣的氧化速率,则有

$$\begin{aligned} dp_{O_2}^{1/2}/dt &= \frac{DA}{\delta V} (p_{O_2}^{*,1/2} - p_{O_2}^{1/2}) = \frac{k_d A}{V} (p_{O_2}^{*,1/2} - p_{O_2}^{1/2}) \\ &= \frac{k_d}{h} (p_{O_2}^{*,1/2} - p_{O_2}^{1/2}) \end{aligned} \quad (6)$$

积分上式得

$$\ln \frac{p_{O_2}^{*,1/2} - p_{O_2}^{1/2}}{p_{O_2}^{*,1/2} - p_{O_2,t=0}^{1/2}} = -\frac{k_d}{h} t \quad (7)$$

式中:  $p_{O_2}^*$  是渣-气界面的氧分压(kPa),可由  $p_{O_2}$  外推到  $t \rightarrow \infty$  时得到;  $D$  是氧的扩散系数 ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),  $\delta$  是浓度有效边界层厚度(m);  $V$  是熔渣体积 ( $m^3$ );  $A$  是渣-气界面面积 ( $m^2$ );  $h$  是熔渣池深度 ( $h = V/A = 0.02$  m),  $k_d$  是氧扩散速率常数 ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $p_{O_2,t=0}$  是  $t=0$  s 时的  $p_{O_2}$  (kPa). 将有关参数代入式(7),可绘出图5的直线,由直线斜率得出氧在熔渣中的扩散速率常数  $k_d$  为  $0.66 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$ .

(7)式亦可写为:

$$p_{O_2}^{1/2} = p_{O_2}^{*,1/2} - (p_{O_2}^{*,1/2} - p_{O_2,t=0}^{1/2}) \exp\left(-\frac{k_d t}{h}\right) \quad (8)$$

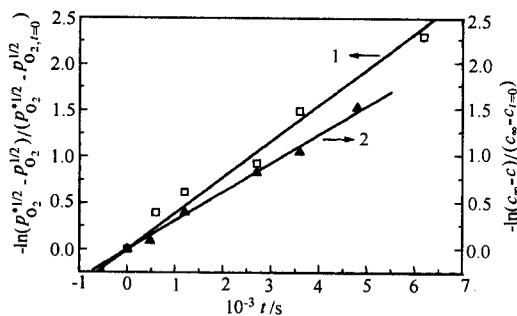


图5  $-\ln(p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}) / (p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}, t=0)$ ,  
 $-\ln(c_\infty - c) / (c_\infty - c_{t=0})$  与时间关系图

Fig. 5 Plots of  $-\ln(p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}) / (p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}, t=0)$   
and  $-\ln(c_\infty - c) / (c_\infty - c_{t=0})$  against time

- 1) for  $-\ln(p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}) / (p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}, t=0)$
- 2) for  $-\ln(c_\infty - c) / (c_\infty - c_{t=0})$

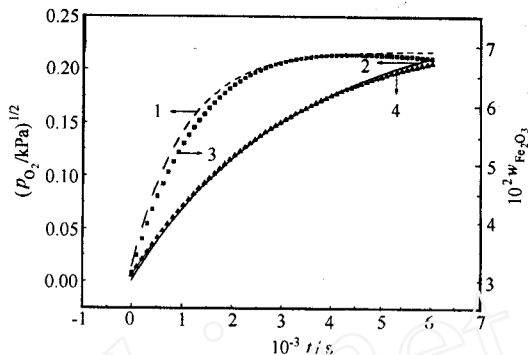


图6 两种方法的理论结果与实验结果比较

Fig. 6 Comparison between calculated and  
experimental results with both  
approaches

- 1) calculated result of  $p_{O_2}$  against time
- 2) calculated result of  $w_{Fe_2O_3}$  against time
- 3) experimental result of  $p_{O_2}$  against time
- 4) experimental result of  $w_{Fe_2O_3}$  against time

将  $k_d$  等代入式(8), 绘出  $p_{O_2}^{1/2} - t$  关系曲线(由动力学方程得出)于图6中, 可看出其与图中实验回归结果偏差不大, 说明得出的动力学方程真实反映了实验的结果. 方程(6) - (8)的可靠性可以用化学分析的结果建立动力学方程进行验证.

同样假定熔渣中变价氧化物的迁移为速率限制步骤, 由式(4)知, 可用  $Fe_2O_3$  的迁移速率来表征熔渣的氧化速率.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DA}{\delta V} (c_\infty - c) = \frac{k_{d, Fe_2O_3}}{h} (c_\infty - c) \quad (9)$$

积分得

$$\ln \frac{c_\infty - c}{c_\infty - c_{t=0}} = -\frac{k_{d, Fe_2O_3}}{h} t \quad (10)$$

或

$$c = c_\infty - (c_\infty - c_{t=0}) \cdot \exp\left(-\frac{k_{d, Fe_2O_3}}{h} t\right) \quad (11)$$

以上三式即为用化学分析数据建立的熔渣氧化的速率方程和动力学方程. 式中:  $k_{d, Fe_2O_3}$  是  $Fe_2O_3$  在渣中的扩散速率常数;  $c$  是  $Fe_2O_3$  质量百分浓度;  $c_\infty$  是渣 - 气界面的  $Fe_2O_3$  浓度, 由  $c$  外推到  $t \rightarrow \infty$  时得到;  $c_{t=0}$  是  $t=0$  时的  $Fe_2O_3$  质量百分浓度; 将实验数据代入式(10)可绘出直线于图5中, 由此得出  $k_{d, Fe_2O_3}$  为  $1.98 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$ .

如前所述, 渣中任一可变价氧化物的扩散即表征渣中氧的迁移, 所以  $k_{d, Fe_2O_3}$  和  $k_d$  无本质差异, 皆可视为氧的表观传质系数, 但二者的值存在差异, 这是由于方法不同及测量误差造成, 其相互接近程度对于高温实验而言此结果可认为是相近的. 由文献数据<sup>[5]</sup>(氧在同类渣中的扩散系数  $D$ )估算出的  $k_d$  值约为  $1.2 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$ . 图6为两种方法的理论分析结果与实验结果的对比, 可看出: 偏离程度都较小, 表明所得出的理论方程能真实地反映各对应方法的实验

规律,也说明所假定的熔渣氧化机理是可信的.而  $k_d$  的结果和图(2-4)中曲线变化规律的一致性表明此两种不同方法得出的动力学规律是等效的,因此,固体电解质氧浓差电池用于熔渣氧化的宏观动力学研究得出的结论不仅可靠,且因其瞬间给出信息而使得该方法更为快捷、简便.

### 3 结论

熔渣中变价氧化物的传输是熔渣氧化的速率限制步骤,用电动势法与用化学分析法的实验结果分析熔渣的氧化动力学规律是等效的,而前者更快捷、简便.动力学方程分别为:

由电动势法得出

$$\ln \frac{p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2}^{1/2}}{p_{O_2}^{*1/2} - p_{O_2, t=0}^{1/2}} = -\frac{k_d}{h} t$$

其中,  $k_d = 0.66 \times 10^{-5}$ , 由化学分析数据得出

$$\ln \frac{c_{O_2} - c}{c_{O_2} - c_{O_2=0}} = -\frac{k_{d, Fe_2O_3}}{h} t$$

其中,  $k_{d, Fe_2O_3} = 1.98 \times 10^{-5}$ .

致谢: 刘梅林、白玉霞分别参与了部分实验工作.

### 参 考 文 献

- 1 Sui Zhitong, Fu Nianxin. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1998, 16: 731  
[隋智通, 付念新. 中国稀土学报 (*Zhongguo Xitu Xuebao*), 1998, 16: 731]
- 2 Sui. Zhitong, et al. *Acta mater*, 1999: 47(4): 1337
- 3 Huang Keqin, Liu Qinguo, Techniques of direct detection for oxygen by solid electrolyte. Beijing: Metallurgy Press, 1993  
[黄克勤, 刘庆国. 固体电解质直接定氧技术, 北京: 冶金工业出版社, 1993]
- 4 Zhao Yuxiang, Shen Yishen. Modern metallurgic theory, Beijing: Metallurgy Press, 1993  
[赵玉祥, 沈颐身. 现代冶金原理, 北京: 冶金工业出版社, 1993]
- 5 Han Qiyong. Kinetics for metallurgy. Beijing: Metallurgy Press, 1983  
[韩其勇. 冶金过程动力学, 北京: 冶金工业出版社, 1983]

## Kinetics on the Oxidation of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>x</sub>-FeO<sub>y</sub> System

Li Liaosha Lou Taiping Che Yinchang Sui Zhitong  
(Northeastern University, Shenyang 110006)

**Abstract** Study on the kinetics of oxidation of Ti-enriched slag (CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>x</sub>-FeO<sub>y</sub> system) was carried out by E. M. F. method and chemical analysis. The diffusion rate constants of oxygen within the molten slag were obtained which are  $0.66 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $1.98 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  respectively. The experimental work showed that E. M. F. is a quick and convenient method.

**Keywords:** Slag, Kinetics, Solid electrolyte, Diffusion, TiO<sub>2</sub>

Received 1999-11-26. revised 2000-02-16. Correspondent: Li Liaosha (E-mail: Liliaosha@263.net).  
ported by NSFC (59574021)

\*The Project Sup-