

# 氧化性含钛高炉渣中钙钛矿相的析出行为

王明玉<sup>1</sup>, 姜太平<sup>2</sup>, 隋智通<sup>2</sup>

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:** 为使含钛高炉渣中的钛组分富集于钙钛矿相中, 基于选择性析出技术, 需要对炉渣进行氧化处理. 用淬火法研究了氧化处理后含钛高炉渣非等温过程钙钛矿相的结晶行为, 并讨论了其析出动力学规律. 实验结果表明, 钙钛矿相的析出与冷却速度有关. 冷却速度小, 钙钛矿相的析出量大. 钙钛矿相的析出动力学过程可近似用 JMAK 经验方程描述.

**关键词:** 含钛高炉渣; 钙钛矿相; 冷却速度; 析出

**中图分类号:** TF534.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2007)01-0110-03

## 1 前言

针对我国复合矿中含有多种有价值元素的特点, 在其选矿、冶炼后的二次资源综合利用方面, 提出了“选择性富集、析出、长大和分离”的思路<sup>[1]</sup>. 围绕着选择性析出, Sui 等<sup>[2,3]</sup>通过淬火法研究了变温过程硼渣中含硼组分的析出行为; 姜太平等<sup>[4,5]</sup>研究了非等温和等温过程还原性含钛炉渣中钙钛矿相析出和长大的动力学规律; 李大纲等<sup>[6]</sup>用淬火法研究了非等温过程含稀土高炉渣中铈钙硅石相的析出行为; Zhang 等<sup>[7]</sup>研究了等温氧化过程铜渣中磁铁矿的析出行为. 所有这些研究奠定了选择性析出的理论基础. 为利用含钛高炉渣中钛资源, 根据选择性析出理论, 采取氧化熔渣、提高氧位的措施达到富集、长大钙钛矿的目的. 还原性高炉渣在氧化过

程中放出一定热量并可以引起熔渣温度的升高<sup>[8]</sup>, 这为含钛高炉渣经济、合理的工业化应用提供了有利的因素. 经过氧化处理后的含钛高炉渣在凝固过程中, 钛元素可向钙钛矿相中富集<sup>[9]</sup>. 目前, 对于氧化性含钛高炉渣中钙钛矿相的析出行为研究尚不深入, 因此研究其析出过程的动力学行为, 对丰富选择性析出理论及含钛高炉渣的综合利用有重要的意义.

## 2 实验过程

氧化性含钛高炉渣取自半工业化试验现场(西昌新钢铁业有限公司), 基本氧化过程是将约 1.2 t 熔融的含钛高炉渣下渣注入到设计的渣罐中, 然后通入空气进行氧化处理 15 min, 将熔渣降温冷却, 得到氧化性含钛高炉渣, 其主要成分见表 1.

表 1 渣样组成

Table 1 Chemical composition of oxidized slag

Component	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Others
Content (% , ω)	28.98	6.21	21.17	11.05	27.15	0.22	4.35	0.49	0.38

实验在立式 MoSi<sub>2</sub> 高温炉中进行. 用 Pt-13%Rh/Pt 热电偶测温, 控温装置为 ShimadenSR 53 型智能温控仪, 控温精度为±3 K. 取 200 g 氧化后含钛高炉渣充分研磨后放入金属钨坩埚中, 将坩埚置入 MoSi<sub>2</sub> 高温炉刚玉管的恒温带, 用氩气保护. 参考文献[4], 升温至 1723 K, 保温 30 min, 使渣样充分熔化均匀, 然后分别以 0.5, 1, 3 和 5 K/min 的降温速率冷却, 研究降温速率对钙钛矿结晶的影响. 降温过程中每降到选定的温度就淬火取样. 用光学显微镜观察钙钛矿形貌, X 射线衍射分析其矿物组成, 并用 Quantiment 520 图像分析仪测定钙钛矿相的面积分数. 在渣样截面上随机选取 15 个视场, 测定钙钛矿相的面积分数, 取其平均值作为体积分数.

## 3 结果与分析

### 3.1 钙钛矿相的析出行为

图 1 为 5 K/min 降温速率时不同温度下淬火渣样的 X 射线衍射谱. 可以看到, 1623 K 时的淬火渣样中只有钙钛矿晶体析出; 当温度为 1503 K 时, 渣中有 2 种晶体析出, 分别是钙钛矿相和尖晶石相.

图 2 给出了降温速率为 5 K/min 时, 不同温度下淬火渣样的显微形貌. 从图可以看出, 1623 K 时的淬火渣样中只有 1 种晶体析出, 结合图 1 可知, 这种白色矿物就是钙钛矿相. 可以看到, 钙钛矿相析出的早期形貌呈絮状、网状, 枝晶间距离很小, 晶体析出具有很强的方向性. 随着温度的降低, 钙钛矿相的析出量逐渐变大,

收稿日期: 2006-04-11, 修回日期: 2006-05-23

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 50234040)

作者简介: 王明玉(1976-), 男, 山东省博兴县人, 博士, 讲师, 主要从事稀有金属的提取和冶金分离研究; 隋智通, 通讯联系人, Tel: 024-83681310.

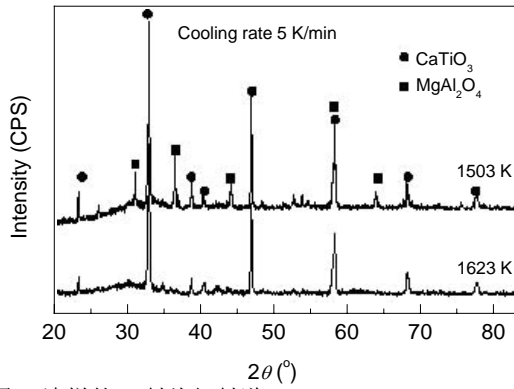


图 1 渣样的 X 射线衍射谱  
Fig.1 XRD patterns of the sample at different temperatures

逐渐发展成粗大的柱状晶和针状晶. 熔渣中钙钛矿相是由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{TiO}_3^{2-}$  缔合而成<sup>[10]</sup>:  $\text{Ca}^{2+} + \text{TiO}_3^{2-} = \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ , 钙钛矿相熔点较高, 随着其较早析出, 使枝晶周围区域中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{TiO}_3^{2-}$  浓度降低, 造成局部离子浓度梯度, 使附近的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{TiO}_3^{2-}$  向已析出晶体区域扩散, 提供结晶物质; 随着温度进一步降低, 继续有新的晶核产生, 而已产生的尺寸较大的晶体通过与相邻晶体的聚合或从熔体中获得  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{TiO}_3^{2-}$  而开始生长. 与此同时, 熔体中供给钙钛矿相结晶的结构单元  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{TiO}_3^{2-}$  浓度逐渐减小, 钙钛矿相的析出减弱. 所以继续降温虽然钙钛矿晶体仍有析出, 但增加不明显.

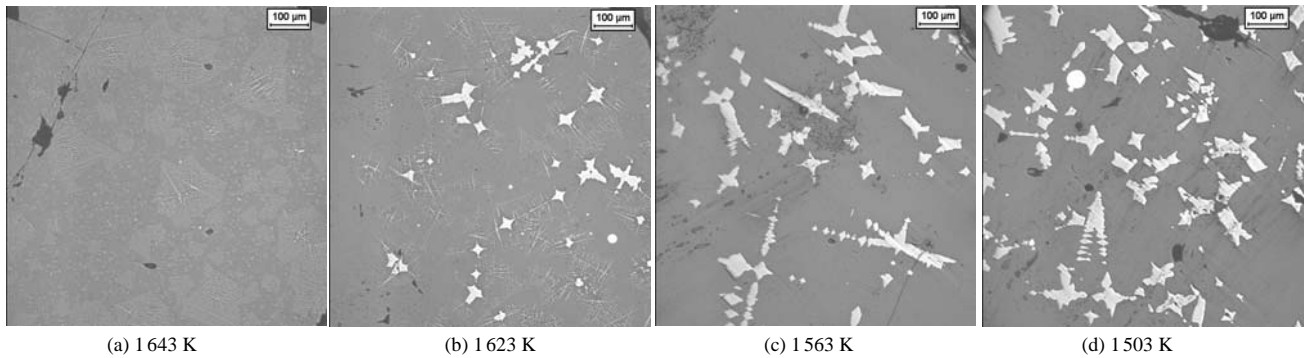


图 2 以 5 K/min 速率降温至不同温度时钙钛矿的形貌  
Fig.2 The morphology of perovskite at different temperatures with the cooling rate of 5 K/min

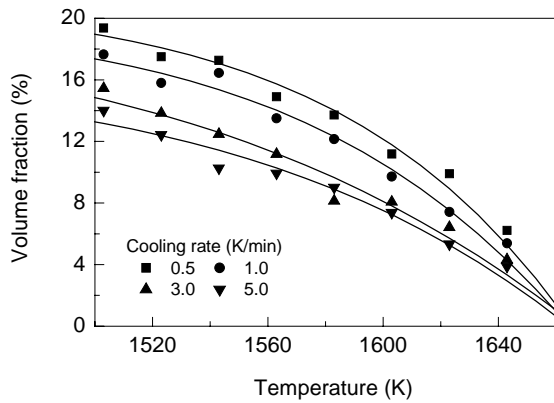


图 3 温度与渣中钙钛矿体积分数的关系  
Fig.3 Relation of temperature and perovskite volume fraction

图 3 是不同降温速率下钙钛矿相体积分数与温度的关系. 可以看出, 在冷却速度一定时, 随着温度的降低, 钙钛矿相的体积分数增大, 但降温初始阶段的析晶速度明显高于后半段; 此外还可看出, 降温速率越低, 同温度下钙钛矿相析出量越大. 钙钛矿相析出量(体积分数)趋于 0 时对应的温度表示在该冷却速度下钙钛矿相的初晶温度, 可以看出氧化性含钛高炉渣中钙钛矿相的初晶温度为 1663 K 左右.

### 3.2 钙钛矿相析出动力学

图 4 是不同冷却速度与钙钛矿相体积分数的关系,

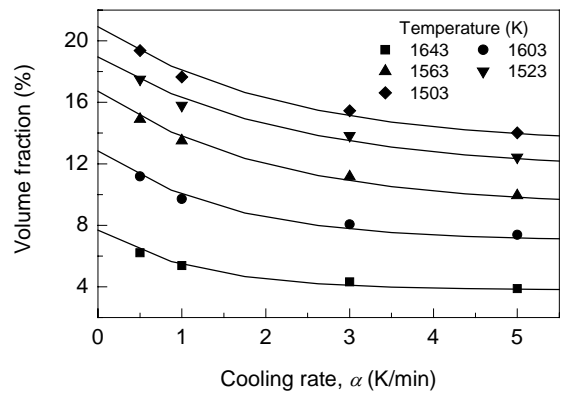


图 4 体积分数随冷却速度变化曲线  
Fig.4 Variations of perovskite volume fraction against cooling rate

可以看出, 当冷却速率  $\alpha \rightarrow 0$  时, 体积分数趋于一个有限值, 这说明体系接近于化学平衡状态, 钙钛矿相析出的体积分数达到最大值. 当  $\alpha \rightarrow \infty$  时, 体积分数趋于 0, 即以足够大的冷却速率冷却, 钙钛矿相的析出受到抑制.

为了获得非等温过程钙钛矿相结晶动力学的表述, 引入玻璃晶化过程的非等温动力学方程<sup>[11,12]</sup>:

$$-\ln[1-X(T)] = (C/\alpha^n) \exp[-1.052nE/(RT)], \quad (1)$$

式中,  $X(T)$  为结晶相的体积分数(%),  $\alpha$  为冷却速率 (K/min),  $E$  为晶体生长激活能(J/mol),  $C$  和  $n$  为常数,  $T$  为

绝对温度(K). 将钙钛矿相的相对转变分数 $\chi$ 代入式(1), 并改写为以下形式:

$$-\ln(1-\chi)=(C/\alpha^n)\exp\{-1.052nE/[R(T_0-T)]\}, \quad (2)$$

式中 $\chi=f(\alpha, T)/f(0, T)$ , 其中 $f(\alpha, T)$ 为温度 $T$ 和冷却速率为 $\alpha$ 时钙钛矿相的体积分数,  $f(0, T)$ 为温度 $T$ 和冷却速率为0时(体系处于化学平衡态时)的体积分数,  $T_0$ 为渣中钙钛矿的析出温度. 将上式简化就得到经典的JMAK方程的形式:

$$\chi=1-\exp(-c/\alpha^n), \quad (3)$$

其中 $c=C\exp\{-1.052nE/[R(T_0-T)]\}$ . 将式(3)变化后取对数, 方程变为如下形式:

$$\ln[-\ln(1-\chi)]=-n\ln\alpha+\ln c. \quad (4)$$

图5给出了1503和1643 K下,  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 随 $\ln\alpha$ 的变化曲线. 可以看出, 2条曲线的斜率基本相同, 说明符合JMAK方程. 由实验结果拟合可得:  $n=0.356$ ,  $c=2.07\exp[-10.72/(1663-T)]$ .

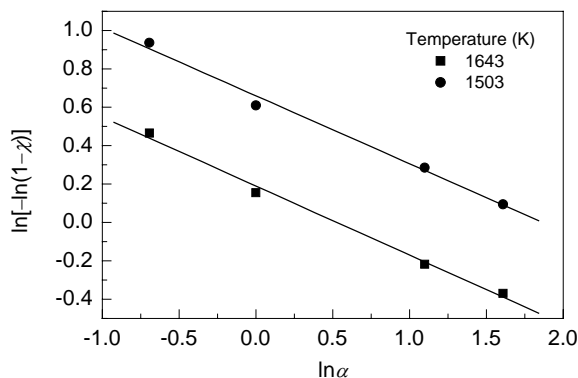


图5  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 与 $\ln\alpha$ 的关系  
Fig.5  $\ln[-\ln(1-\chi)]$  against  $\ln\alpha$

## 4 结论

(1) 在氧化性含钛高炉渣中, 钙钛矿相开始析出的温度为1663 K.

(2) 冷却速度对钙钛矿相析出有明显影响, 冷却速度越低, 钙钛矿相析出量越大. 氧化性含钛高炉渣中钙钛矿相析出动力学过程可用JMAK经验方程近似描述.

### 参考文献:

- [1] 隋智通, 张力, 姜太平, 等. 冶金渣中有价金属的绿色分离技术 [J]. 金属矿山, 2003, (增刊): 356-358.
- [2] Sui Z T, Zhang P X, Yamauchi C. Precipitation Selectivity of Boron Compounds from Slags [J]. Acta Mater., 1999, 47(4): 1337-1344.
- [3] 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): 943-950.
- [4] 姜太平, 李玉海, 李辽沙, 等. 含钛炉渣中钙钛矿相析出动力学研究 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(3): 255-258.
- [5] 姜太平, 李玉海, 马俊伟, 等. 等温过程含Ti炉渣中钙钛矿相弥散颗粒长大研究 [J]. 金属学报, 1999, 35(8): 834-837.
- [6] 李大纲, 王佳夫, 姜太平, 等. 含稀土高炉渣中锆钙硅石相的析出动力学 [J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(4): 64-67.
- [7] Zhang L N, Zhang L, Wang M Y, et al. Oxidization Mechanism in CaO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> Slag with High Iron Content [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2005, 15(4): 938-943.
- [8] 王明玉, 张力, 张林楠, 等. 含钛高炉熔渣氧化过程温度变化匡算 [J]. 过程工程学报, 2005, 5(4): 407-410.
- [9] Wang M Y, Li L S, Zhang L, et al. Effect of Oxidization on Enrichment Behavior of TiO<sub>2</sub> in Titanium Bearing Slag [J]. Rare Metals, 2006, 25(2): 106-110.
- [10] 傅念新, 卢玲, 隋智通. 高钛高炉渣中钙钛矿相的析出行为 [J]. 钢铁研究学报, 1998, 10(3): 70-73.
- [11] Erukhimovitch V, Baram J. Discussion of "An Analysis of Static Recrystallization during Continuous Rapid Heat Treatment" [J]. Metall. Trans. A, 1997, 28: 2763.
- [12] Bratland D H, Grong O, Shercliff H, et al. Modeling of Precipitation Reactions in Industrial Processing [J]. Acta Mater., 1997, 45(1): 1-22.

## Precipitation Behavior of Perovskite Phase in Oxidized Titanium-bearing Slag

WANG Ming-yu<sup>1</sup>, LOU Tai-ping<sup>2</sup>, SUI Zhi-tong<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

**Abstract:** In order to promote the enrichment of titanium component in perovskite phase, based on the technology of selective precipitation, the slag is supposed to be oxidized. In this work, the non-isothermal precipitating behavior of perovskite phase in oxidized titanium bearing slag was studied by quenching method, and the precipitating process kinetics of perovskite phase was analyzed. The results show that the precipitating of perovskite phase is related to the cooling rate, i.e. the lower the cooling rate, the higher the volume fraction of perovskite phase. The precipitation kinetics of perovskite phase can be approximately described by the JMAK equation.

**Key words:** titanium-bearing slag; perovskite phase; cooling rate; precipitation