

动态氧化条件下含钛高炉熔渣中钙钛矿析出与长大机理

张 力^{1)✉}, 张 武¹⁾, 李光强²⁾

1) 东北大学冶金学院, 沈阳 110006 2) 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081

✉ 通信作者, E-mail: zhangl@smm.neu.edu.cn

摘 要 动态氧化不仅有利于含钛高炉熔渣中钛组分富集于设计相(钙钛矿相) 同时还会促进钙钛矿相析出与粗化, 在自然重力作用下粗化的钙钛矿实现重力富集与沉降分离. 本文运用玻璃形成动力学方程, 对动态氧化条件下含钛熔渣中钙钛矿相形核速率和晶体生长速率进行分析和研究. 结果表明, 向熔渣鼓入氧气, 低价钛逐渐氧化为四价钛, 促进钙钛矿析出反应的进行, 提高了钙钛矿晶体生长速率. 继续通入氧气则氧化时间过长, 熔渣中高熔点 TiC 和 TiN 固体颗粒基本消失, 黏度降低, 异相形核转化为均相形核, 析出温度显著降低, 析晶温度区间缩短, 不利于钙钛矿晶粒粗化和长大.

关键词 高炉渣; 氧化; 钙钛矿; 形核速率; 生长速率

分类号 TF524

Precipitation and growth mechanism of perovskite phase in molten Ti-bearing blast furnace slag under dynamic oxidation condition

ZHANG Li^{1)✉}, ZHANG Wu¹⁾, LI Guang-qiang²⁾

1) School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China

2) Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of the Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhangl@smm.neu.edu.cn

ABSTRACT Dynamic oxidation is not only in favor of that Ti components in molten Ti-bearing blast furnace slag enrich into the design phase (perovskite), but also promotes the coarsening and growth of perovskite phase. The enrichment and settlement of coarsened perovskite are carried out under the action of gravity. The nucleation rate and the crystal growth rate of perovskite phase in molten Ti-bearing blast furnace slag under dynamic oxidation condition were studied by using the kinetic equation of glass formation. The results show that low valence titanium (Ti^{2+}) and (Ti^{3+}) are oxidized to (Ti^{4+}) under dynamic oxidation condition by blowing oxygen, which can promote the precipitation of perovskite and increase the crystal growth rate. When continuing to blow oxygen, the oxidizing time would be too long, TiC and TiN particles decrease and finally almost vanish, the slag viscosity decreases, and the crystallization of perovskite phase transforms from heterogeneous nucleation into homogeneous nucleation. As a result, the precipitation temperature decreases and the precipitation temperature range shortens, which restrain the coarsening and growth of perovskite.

KEY WORDS blast furnace slag; oxidation; perovskite; nucleation rate; growth rate

我国是钛资源大国, 蕴藏了丰富的钒钛磁铁矿资源, 钒钛磁铁矿是一种以铁、钒和钛为主, 伴生多种有

价元素的多元共生铁矿. 钒钛磁铁矿经过传统冶金工艺流程“高炉炼铁—转炉炼钢”分离后, 产生含钛高

炉渣.

含钛高炉渣中 TiO₂ 质量分数 6% ~ 30% ,含钒生铁质量分数为 4% ~ 8% ,五氧化二钒质量分数为 0.1% ~ 0.5% . 按 TiO₂ 含量不同,含钛高炉渣分为低钛型(TiO₂ 质量分数小于 10%)、中钛型(TiO₂ 质量分数 10% ~ 18%) 和高钛型(TiO₂ 质量分数 18% ~ 26%) . 我国每年排放 4000 万 t 以上含钛高炉渣,炉渣每年带走 600 万 t 以上的 TiO₂ ,含钒生铁 200 万 t 以上,含钛高炉渣是一种重要的二次资源. 由高炉放出的含钛高炉熔渣温度高于 1300 °C ,每年排放大量的物理热,含钛高炉熔渣也是重要的物理热资源.

含钛高炉渣属人造矿,含钛物相分散细小 (< 10 μm) 属难处理矿,其综合利用问题未得到高效解决,造成大量堆积,已累计堆积上亿吨,既浪费资源,又污染环境.

含钛高炉渣不仅含有钛组分,还含有钒、铁、钙等有价值组分. 国内外对含钛渣的综合利用做了大量的研究,取得了一定成果,很多方法尽管在技术上可行,但经济和环境上却不可行,至今尚不能用于工业应用和开发.

基于东北大学提出的“选择性富集—选择性长大—选择性分离”学术思想^[1-4],利用含钛熔渣高温、高化学反应活性的特点,向含钛高炉熔渣中通入氧化性气体,实现动态氧化,使“弥散”分布的钛组分,在化学位梯度的作用下,富集于设计矿物相,即钙钛矿,通过热处理工艺促进“细小”的钙钛矿析出、粗化与沉降,重选工艺将其分离出来,获得钙钛矿精矿与尾矿.

与此同时,熔渣中含钒生铁实现聚集与长大,大部分沉降到熔渣底部以利于分离,剩余含钒生铁采用磁选分离将其分离. 分离工艺(重选与磁选)的介质为水,在分离过程中可以循环使用. 重选尾矿(TiO₂ 质量分数 < 10%) 可作为生产高标号水泥的优质原料.

该技术同时回收利用含钛高炉渣中钛、钒、铁等有价值组分(其中每百吨熔渣可以回收 5 ~ 10 吨含钒生铁),无固体废弃物与废水产生,具有清洁、环保、高效、节约能源、生产成本低、综合回收、处理量大等特点.

动态氧化条件下,熔渣中“弥散”分布的钛组分选择性富集于钙钛矿相,“细小”的钙钛矿粗化与长大. 实验室研究以及 30、60、100 和 300 kg 扩大试验结果表明^[5-8],钙钛矿晶粒度可以达到天然矿物标准,晶粒长

度达到 500 ~ 1000 μm ,晶粒直径在 100 μm 以上.

动态氧化条件下,大粒径的钙钛矿实现重力富集与沉降分离,这与北京科技大学的研究结果一致. 北京科技大学郭占成教授科研团队,利用超重力装置,对含钛高炉熔渣中钙钛矿的超重力富集分离行为进行了研究,得到极佳的重力富集分离结果^[9-12]. 重力分离一般指火法冶金中渣—金分离,在自然重力条件下,利用金属与熔渣的密度差进行分离. 熔渣中氧化物矿相间密度差小,熔渣中氧化物相重力富集分离困难,火法冶金工业中尚未见应用.

动态氧化与自然重力共同作用,无需超重力装置,大粒径的钙钛矿相可以实现自然重力富集与沉降分离,为含钛高炉熔渣中钙钛矿相重力分离技术的工业化创造条件,目标矿物相(钙钛矿相)的析出量决定该技术中钛的最终回收率,而其长大过程则直接关系到分离过程的难易程度,因而动态氧化条件下钙钛矿析出与长大机理研究是技术的关键所在.

动态氧化条件下钙钛矿析出与长大的研究已经完成实验室及扩大试验,正在进行 20 ~ 50 工业化试验及 10 万 t 示范线建设. 20 ~ 50 t 工业化试验的重要参数是熔渣氧化终点. 动态氧化条件下钙钛矿析出与长大机理研究将为熔渣氧化终点判断提供重要依据,而相关文献尚未见报道.

动态氧化条件下,渣中低价钛化合物及高熔点 TiC 和 TiN 基本消失,熔渣的黏度和熔化性温度也随之变化. 根据玻璃形成动力学方程^[13],在冷却过程中,黏度和熔化性温度影响渣中钙钛矿相形核率和晶体生长速率,是综合利用含钛高炉渣、提取和回收渣中钙钛矿相的关键. 本文研究结果将为含钛高炉渣综合利用理论研究及工程化提供依据.

1 实验部分

1.1 实验仪器

实验采用立式 MoSi₂ 高温炉,校准的 Pt-13% Rh/Pt 热电偶测温,控温用 Shimaden SR 53 型智能温控仪,控温精度为 ±3 °C ,转子流量计监测流量.

1.2 原料

渣样为攀枝花钢铁公司提供的含钛高炉渣,其化学成分示于表 1. 实验前,渣样破碎、筛分到 120 μm ,然后将渣样装入球磨罐,混料 48 h 后在烘箱烘干(180 °C 保温 3 h) 待用.

表 1 渣样组成(质量分数)
Table 1 Composition of samples

CaO	SiO ₂	TiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	V ₂ O ₅	MnO	MFe	其他
25.85	22.93	21.32	1.72	13.98	7.22	0.363	0.714	>4	1 ~ 2

1.3 实验方法

(1) 将混合均匀的渣样 No. 1 ~ 6 (每个渣样质量为 2000 g) 分别置于 MoSi₂ 炉中的恒温带, 升温至 1420 °C, 充分熔化后, 用 $\phi 6$ mm 刚玉管将氧气鼓入熔渣中, 按渣样顺序, 氧化时间分别为 8、12、20、26、34 和 40 min, 气体流量 10 L·min⁻¹ 氧化后, 以 5 °C·min⁻¹ 降温速率至室温, 制样分析与检测。

(2) 物相分析与检测. 采用矿相显微镜结合 Quantime520 图像分析仪测定光片渣样的钙钛矿相体积分数与晶粒度. 每个样品随机测定 10 个视域, 统计平均值. 每个试样重复实验两次, 取各测定结果的算术平均值。

(3) 黏度测定. 采用上旋法, 使用 ZCN-1600 型高温物性综合测试仪, 对不同氧化时间的缓冷渣样 No. 1 ~ 3 (No. 1, 8 min; No. 2, 12 min; No. 3, 20 min) 与原渣分别测定黏度-温度关系。

(4) 化学分析. 采用重铬酸钾容量法分别测定渣样中全铁、金属铁及氧化亚铁的含量, 然后采用减量法确定 Fe₂O₃ 的含量。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化对熔渣黏度的影响

图 1 为不同氧化时间熔渣黏度与温度的关系曲线. 图 2 为纯氧化过程中 (FeO_n) 的质量分数 (渣中铁氧化物总量, FeO + FeO_{1.5}) 和 Fe³⁺/Fe²⁺ 比值与氧化时间的关系曲线。

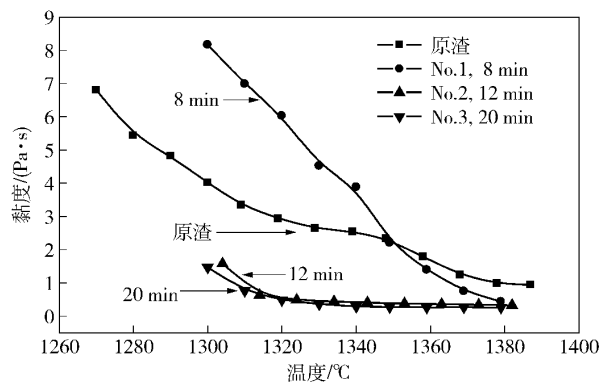


图 1 不同氧化时间熔渣黏度与温度的关系曲线 (No. 1, 8 min; No. 2, 12 min; No. 3, 20 min)

Fig. 1 Relationships between viscosity and temperature for various oxidation time (No. 1, 8 min; No. 2, 12 min; No. 3, 20 min)

由图 1 可见, 在 1350 °C 以上, 氧化时间延长, 黏度曲线下移, 即黏度减小. 原因在于引起原渣黏度增加的低价钛化合物及高熔点 TiC 和 TiN 基本消失. 在低于 1350 °C 时, 原渣和 No. 1 渣样 (氧化 8 min) 的黏度的差异显著, 前者明显较后者低. 从熔化性温度看, 原渣熔化性温度为 1360 °C, No. 1 渣样为 1380 °C, 后者高

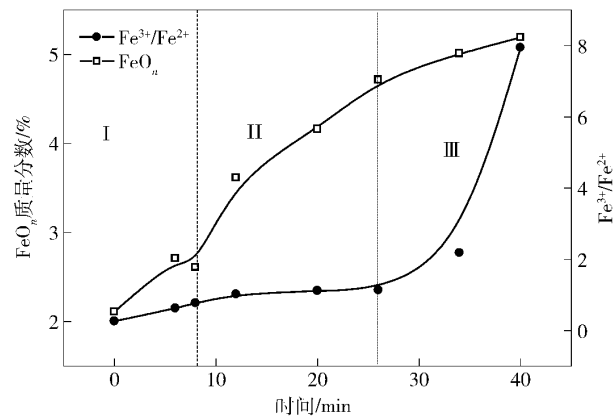


图 2 氧化过程中渣中 FeO_n 和 Fe³⁺/Fe²⁺ 与氧化时间的关系曲线

Fig. 2 Relations of Fe³⁺/Fe²⁺ ratio and FeO_n mass fraction with oxidation time during oxidation

20 °C 左右. 与 No. 1 渣样相比, No. 2 渣样 (氧化 12 min) 和 No. 3 渣样 (氧化 20 min) 的黏度和熔化性温度降低明显, 主要与 (FeO_n) 含量、(Ti³⁺) 含量及 (Ti⁴⁺) 的存在形式密切相关^[8]。

动态氧化过程中, (FeO_n) 含量的变化分为 I、II 和 III 三个阶段 (图 2). 第 I 阶段 (氧化 0 ~ 8 min), (FeO) 氧化为 (Fe₂O₃). 原渣中含有较高的单质铁 (质量分数 > 4%), 但铁珠的氧化反应涉及气、液和固三相的多相反应, 受动力学条件限制, 氧化初期, 实际上, 仅发生铁珠表面 TiC、TiN 及 Ti(C, N) 的氧化, 单质铁氧化缓慢, (FeO_n) 增加缓慢^[8]. 同时, 低价钛逐渐氧化 (Ti³⁺ 氧化为 Ti⁴⁺), (Ti⁴⁺) 急剧增多. 在碱性条件下, (Ti⁴⁺) 以酸性的复合阴离子 (TiO₃²⁻) 存在^[6-8], 复合阴离子 (TiO₃²⁻) 增加. 一方面, 复合阴离子结构复杂, 半径大, 碱性氧化物 (FeO_n) 含量较低, 渣中游离态的 (O²⁻) 较少, 不利于复合阴离子解体, 熔渣黏度增加; 另一方面, 阴离子 (TiO₃²⁻) 增多, 增强了析出反应 (TiO₂) + (CaO) = CaTiO₃ (s) 正向进行的热力学趋势. 温度低于析晶温度, 钙钛矿析出量增多, 熔渣中出现大量固体粒子, 使熔渣由均相熔体向非均相熔体转变, 黏度增大, 出现反黏。

第 II 阶段 (氧化 8 ~ 26 min), Fe³⁺/Fe²⁺ 比值大于 2, 并持续增加, 熔渣氧位升高, 反应 (Fe₂O₃) + (Ti₂O₃) = 2(TiO₂) + 2(FeO) 的热力学趋势加大, 铁珠表面 TiC、TiN 及 Ti(C, N) 已经氧化消失, 低价钛逐渐氧化消失. 单质铁氧化加速, 缓冷渣样可以观察到沉积在渣样底部的单质铁氧化减少, 氧化 26 min 时单质铁氧化结束, 缓冷渣样可以观察到沉积在坩埚底部的单质铁氧化消失, (FeO_n) 含量增加迅速, 使渣呈碱性, 渣中游离态 (O²⁻) 增多, 使渣中复合阴离子解体, No. 2 ~ 3 渣样的黏度和熔化性温度急剧降低。

第Ⅲ阶段(氧化 26 ~ 40 min), (FeO) 快速氧化, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值急剧增加, (FeO_n) 含量缓慢上升.

2.2 动态氧化过程中钙钛矿析出与长大机理

图 3 为氧化过程中钙钛矿晶粒度与氧化时间的关系曲线. 图 4 为不同氧化时间缓冷渣样显微形貌. 由图 3 和图 4 可知, 氧化时间的延长使钙钛矿晶粒度减少. 含钛高炉熔渣中钙钛矿析出与长大机理如下所述.

前期研究^[14]表明, 原渣中存在高熔点 TiC 和 TiN 固体颗粒, 能促进异相形核, 降低钙钛矿的成核势垒. 但在本实验中, 由于氧化使熔渣中 TiC 和 TiN 固体颗粒基本消失, 异相形核转为均相形核. 均相熔体的析晶由形核与晶体长大两步构成. 成核速率表示为^[15-16]

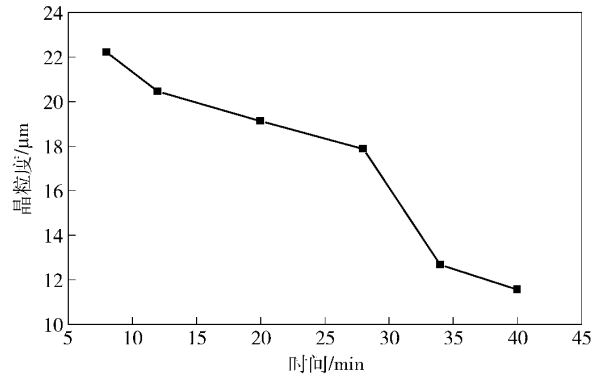


图 3 钙钛矿平均晶粒尺寸与氧化时间的关系
Fig.3 Relationship between grain size and oxidation time

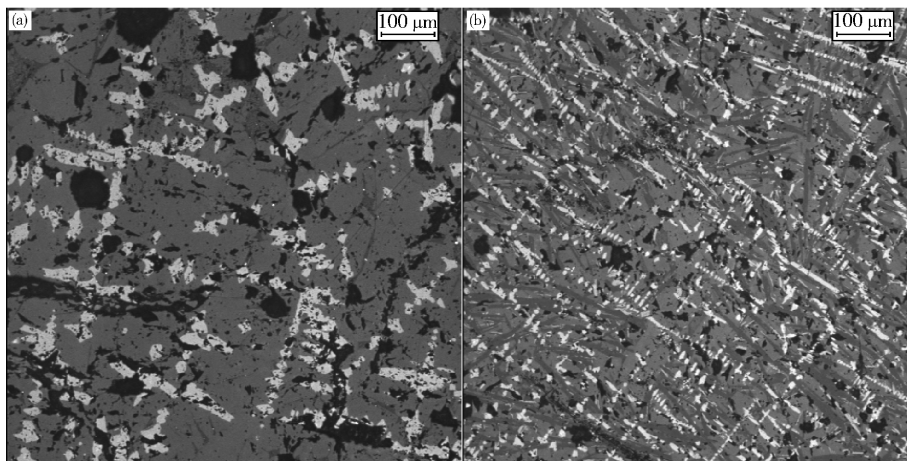


图 4 纯氧氧化过程中不同氧化时间缓冷渣样显微形貌. (a) 8 min; (b) 26 min

Fig.4 Morphology of the oxidized slag for different oxidation times in pure oxygen atmosphere: (a) 8 min; (b) 26 min

$$I = \frac{N_0 k T}{3 \pi \eta a^3} \exp \left[-b \cdot \frac{\alpha^3 \beta}{(\Delta T_r)^2 T_r} \right]. \quad (1)$$

式中 η 为黏度, Pa·s; N_0 为单位体积内的原子数; α 为约化表面张力; β 为约化溶解焓, β 取值范围 1 ~ 10; 约化温度 $T_r = \frac{T}{T_m}$, 过冷度 $\Delta T_r = 1 - T_r$; k 为波尔兹曼常数, J·K⁻¹; T 为热力学温度, K; T_m 为渣的熔化性温度, K; a 为原子间距, nm; b 为几何因子.

晶体生长速率可表示为^[17]

$$U = \frac{fkT}{3 \pi \eta a^2} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{\beta \Delta T_r}{T_r} \right) \right]. \quad (2)$$

式中 f 为晶体表面能接受到分子或原子的有效格位分数.

氧化 12 min 和 20 min 的黏度-温度关系是由测定的黏度值拟合下述表达式, 分别为:

$$\eta_{12} = 0.28474 + 0.95842 \exp \left[-\frac{(T - 1577)}{8.9584} \right] + 0.33503 \exp \left[-\frac{(T - 1577)}{38.6594} \right], \quad (3)$$

$$\eta_{20} = 0.25736 + 1.20518 \exp \left[-\frac{(T - 1575)}{11.74137} \right]. \quad (4)$$

氧化过程中钙钛矿晶体的析出与长大是决定氧化终点的主要依据, 因此本文计算钙钛矿的成核速率和晶体生长速率, 定量分析氧化对钙钛矿析出与长大的影响. 取钙钛矿的熔点为 1600 °C^[18], 原子间距 0.53 nm^[15, 19], 波尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23}$, 取 $\alpha = 1/3$, $\beta = 1$, $f = 0.2 \Delta T_r^{[15, 20]}$. 将这些系数代入(1)和式(2), 分别得到氧化 12 min 和 20 min 时熔渣中钙钛矿晶体的成核速率和晶体生长速率, 结果如图 5 和图 6 所示. 由图可见, 成核速率和晶体生长速率各自存在相应于最高时的最佳温度. 但 I 和 U 的最佳温度并不一致, 只有在两条曲线重叠区域对应的温度区间内才有可能同时兼备较高的成核与晶体生长速率.

氧化时间 20 min 时, 两曲线重叠区域很小, 不利于钙钛矿析晶; 氧化 12 min 时, 两线重叠区域较大, 利于钙钛矿析晶. 原渣(还原性渣)中钙钛矿析晶温度在 1400 °C, 中性渣样为 1420 °C^[15, 21-22]. 而由图 5 和图 6 可知, 氧化时间 12 min 和 20 min 时钙钛矿析晶温度分别为 1330 °C 和 1315 °C, 与淬火样的结果一致. 在温度高于 1330 °C 时, 淬火样呈玻璃态, 表明经氧化以后, 异

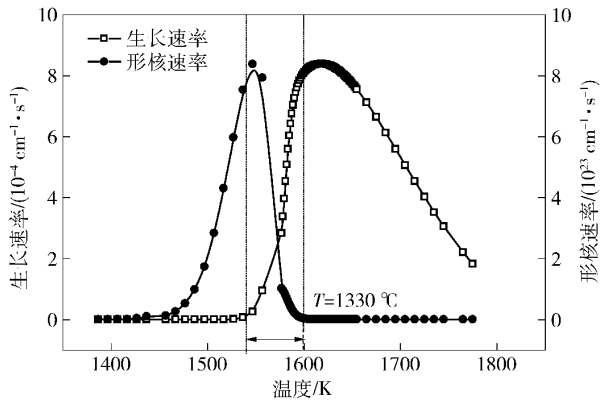


图5 温度对钙钛矿形核速率 (I) 和晶体生长速率 (U) 的影响 (氧化时间 12 min)

Fig.5 Relations of I and U with temperature (the oxidation time is 12 min)

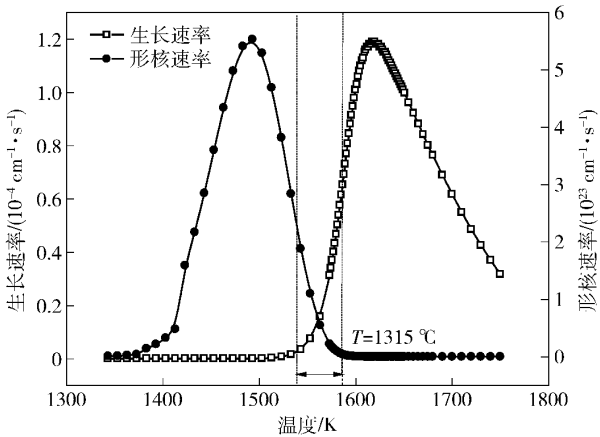


图6 温度对钙钛矿形核速率 (I) 和晶体生长速率 (U) 的影响 (氧化时间 20 min)

Fig.6 Relations of I and U with temperature (the oxidation time is 20 min)

相形核转为均相形核,需要较高的过冷度.因此,析晶温度降低,过冷度增大,晶体生长速率增大, U 的数量级为 10^{-4} ,但由于析晶温度下降快,析晶区间缩短,粗化时间减少,氧化时间延长,钙钛矿晶粒度减小.相反,为了钙钛矿晶体有较长时间粗化,氧化时间不宜过长,不以低价钛消失作为氧化终点的判据.

与纯氧化时间过长相比,短时间纯氧化或空气氧化的情况下,熔渣中低价钛氧化物、TiC和TiN高熔点矿物含量变化较慢,钙钛矿结晶为异相形核和均相形核共同控制,总的形核速率应等于均相形核速率 I_1 与非均相形核速率 I_2 之和^[15 22]:

$$I = I_1 + I_2 \quad (5)$$

熔渣在形核过程中, $I_1 \ll I_2$,因而在计算总的形核速率时,以异相形核速率 I_2 表示总的形核速率.异相形核过程中,形核速率可表示为^[15 22]

$$I = \frac{DN_0}{3\pi\eta a^3} \cdot \exp \left[-b \cdot \frac{\alpha^3 \beta}{\Delta T_r^2 T_r} \cdot f(\theta) \right] \quad (6)$$

式中 D 为扩散系数, $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$f(\theta)$ 由下式表示^[15 20 22]:

$$f(\theta) = \frac{[(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2]}{4} \quad (7)$$

式中 θ 为接触角.当 $\theta = 0^\circ$,完全润湿,不存在成核势垒;当 $\theta = 180^\circ$,完全不润湿,为均相形核,成核势垒增加.熔渣中氧化物和氮化物的润湿性较差, $90^\circ < \theta < 180^\circ$,因此为异相形核所控制.

异相形核能力较强,成核的热力学势垒较低,原渣钙钛矿成核速度最大,析晶温度较高;随着氧化的进行,熔渣中低价钛氧化物、TiC和TiN高熔点矿物含量减少,异相形核能力减弱,成核的热力学势垒增加,过冷度提高,形核温度相应降低,形核速率减小.晶核形成后,温度、黏度、过冷度等因素决定晶体生长速率.在黏性熔体中,晶体生长速率可近似用下式描述^[15 22]:

$$U = \frac{kTf}{3\pi\eta a^2} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{\beta\Delta T_r}{T_r} \right) \right] \quad (8)$$

由式(8)可知:异相形核时,过冷度减小, $1 - \exp \left(-\frac{\beta\Delta T_r}{T_r} \right)$ 减小,晶体生长速率减小;短时间纯氧化或空气氧化,异相形核和均相形核共同控制,异相形核能力减弱,过冷度增大, $1 - \exp \left(-\frac{\beta\Delta T_r}{T_r} \right)$ 增大,晶体生长速率增大.

原渣或中性渣中由于存在的TiN、TiC等固体颗粒能降低成核位垒,在较低过冷度下可形核,析晶温度高,晶体生长速率减小, U 的数量级为 10^{-6} (见图7),钙钛矿晶粒细小($< 10 \mu\text{m}$).随着氧化的进行,异相形核减弱,过冷度增大,黏度减小,晶体生长速率增大, U 的数量级由 10^{-6} 增大到空气氧化6 min时的 10^{-5} ^[15],纯氧化12 min和20 min时的 10^{-4} .

在空气氧化过程中,氧化6 min的晶体生长速率数量级为 10^{-5} ^[15],钙钛矿的析晶温度相应降低,与纯氧化相比,降低幅度较小,钙钛矿粗化时间较长,钙钛矿尺寸较大,钙钛矿晶粒度可以达到天然矿物标准,晶粒长度达到500~1000 μm ,晶粒直径在100 μm 以上.

由以上分析可知,氧化时间过长,异相形核转为均相形核,析晶温度降低,过冷度增大,晶体生长速率数量级由 10^{-6} 增大为 10^{-4} ,但由于析晶温度下降快,析晶区间缩短,粗化时间减少,钙钛矿晶粒度减小.因此,为了钙钛矿晶体有较长时间粗化,氧化时间不宜过长,不以低价钛消失作为氧化终点的判据,应以保留少量低价钛作为终点判断的依据.在这一过程中钙钛矿结晶为异相形核和均相形核共同控制,并且异相形核能力逐渐减弱.这一结论与以空气为氧化介质的结果保持一致^[22].

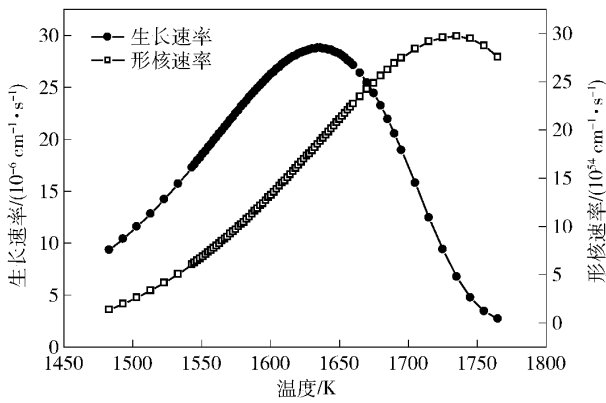


图7 温度对钙钛矿形核速率 (I) 和晶体生长速率 (U) 的影响 (原渣)

Fig.7 Relations of I and U with temperature (raw slag)

3 结论

(1) 动态氧化破坏原有的化学平衡, (FeO_n) 含量逐渐增加, 渣中 (Ti^{2+}) 与 (Ti^{3+}) 逐渐氧化为高价 (Ti^{4+}), 钛组分选择性富集于钙钛矿相。

(2) 当氧化时间 12 min 时, 渣中复合阴离子 (TiO_3^{2-}) 增加。一方面, 复合阴离子半径大, 渣中游离态 (O^{2-}) 少, 不利于离子团解体, 黏度增加; 另一方面, 促进钙钛矿析出, 熔渣中出现大量固体粒子, 熔渣由均相熔体向非均相熔体转变, 熔化性温度升高, 黏度增大。当氧化时间高于 12 min, (FeO_n) 含量增加迅速, 熔渣呈碱性, 渣中游离态 (O^{2-}) 增多, 使渣中复合阴离子 (TiO_3^{2-}) 解体, 渣样的黏度和熔化性温度显著降低。

(3) 氧化时间延长, 使得熔渣黏度降低, 钙钛矿晶粒粒度减小。根据玻璃形成动力学方程, 动态氧化使形核温度降低, 晶体生长速率数量级由原渣的 10^{-6} 增大到 10^{-4} 。随着氧化时间的延长, 熔渣中高熔点 TiC 和 TiN 固体颗粒基本消失, 黏度降低, 异相形核转化为均相形核, 析晶温度区间缩短, 粗化时间减少, 不利于钙钛矿粗化和长大。因此, 氧化时间不宜过长, 不以低价钛消失作为氧化终点的判据, 应以保留少量低价钛作为终点判断的依据。

参 考 文 献

[1] Zhang W, Zhang L, Zhang J H, et al. Crystallization and coarsening kinetics of rutile phase in modified Ti-bearing blast furnace slag. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(38): 12294

[2] Zhang W, Zhang L, Li Y H, et al. An environmental procedure to extract titanium components and metallic iron from Ti-bearing blast furnace slag. *Green Process Synth*, 2015, 4(4): 307

[3] Zhang L, Li G Q, Zhang W. Synthesis of rutile from high titania slag by pyrometallurgical route. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011, 21(10): 2317

[4] Ren S, Zhao Q, Yao L, et al. Precipitation behavior of perovskite and anosovite crystals from high Ti-bearing blast furnace slag with

small amount of B_2O_3 . *CrystEngComm*, 2016, 18(8): 1393

[5] Zhang L, Zhang J H, Zhang W, et al. Thermodynamic analysis of extraction of synthetic rutile from modified slag. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(13): 4924

[6] Zhang W, Zhang L, Feng N X. Effect of oxidation on phase transformation in Ti-bearing blast furnace slag. *Adv Mater Res*, 2013, 641-642: 363

[7] Ren Q Q, Hao S J, Jiang W F, et al. Study of comprehensive utilization on Ti-bearing blast furnace slag. *Appl Mech Mater*, 2014, 488-489: 141

[8] Zhang L, Zhang L N, Wang M Y, et al. Precipitation selectivity of perovskite phase from Ti-bearing blast furnace slag. *J Non Cryst Solids*, 2007, 353(22): 2214

[9] Li J C, Guo Z C, Gao J T, et al. Evaluation of isothermal separating perovskite phase from $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ melt by super gravity. *Metall Mater Trans B*, 2014, 45(4): 1171

[10] Li J C, Guo Z C, Gao J T. Isothermal enriching perovskite phase from $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system by super gravity. *ISIJ Int*, 2014, 54(4): 743

[11] Li J C, Guo Z C, Gao J T. Isothermal enriching and separation of perovskite phase from $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ melt by centrifugal force. *Ironmaking Steelmaking*, 2014, 41(10): 776

[12] Lei X F, Xue X X, Yang H. Preparation of UV-visible light responsive photocatalyst from titania-bearing blast furnace slag modified with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, 22(7): 1771

[13] Sui Z T, Zhang P X, Yamauchi C. Precipitation selectivity boron compounds from slags. *Acta Mater*, 1999, 47(4): 1337

[14] Ma G Q, Cheng M. Technological study of titanium slag production from titanium-bearing blast furnace slag. *Adv Mater Res*, 2014, 962-965: 793

[15] Zhang L. *Selective Enrichment and Growth Behavior of Ti Component Bearing Titania Slag* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2002
(张力. 含钛渣中钛的选择性富集与长大行为[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2002)

[16] Chen H S, Kimerling L C. Diffusion in a Pd-Cu-Si metallic glass. *Appl Phys Lett*, 1978, 32(8): 461

[17] Renninger A L, Uhlmann D R. Small angle X-ray scattering from glassy SiO_2 . *J Non Crystal Solids*, 1974, 16(2): 325

[18] Eisenhüttenleute V D. *Slag Atlas*. 2nd Ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995

[19] Sun Y, Li J, Wang X, et al. The effect of P_2O_5 on the crystallization behaviors of Ti-bearing blast furnace slags using single hot thermocouple technique. *Metall Mater Trans B*, 2014, 45(4): 1446

[20] Sun Y, Zhang Z. Structural roles of boron and silicon in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses using FTIR, Raman, and NMR spectroscopy. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(4): 1549

[21] Guo D Y, Zhang J, Lu D C, et al. Effect of R on viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ in blast furnace slags. *Iron Steel*, 2014, 49(10): 13

[22] Li Y H. *Selective Precipitation and Growth of Perovskite Phase in Titanium-bearing Blast Furnace Slag* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 1999
(李玉海. 含钛高炉渣中钙钛矿相选择性析出与长大[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 1999)