

# 钛精矿熔盐电解动力学研究

施瑞盟<sup>1</sup>, 白晨光<sup>2</sup>, 吕学伟<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 重庆大学, 重庆 400044)

**摘要:** 目前利用熔盐电解的方法直接使用 TiO<sub>2</sub> 等氧化物原料来生产金属钛或者钛合金, 是国内外对钛及其合金生产的重要研究方向, 然而关于熔盐电解动力学的研究相对较少。本实验对传统的未反应核模型进行改进, 研究了不同反应温度下钛精矿熔盐电解的动力学过程, 发现钛精矿熔盐电解过程的还原速率, 受到氧离子在产物层中的扩散速率控制, 电解反应中的内扩散为整个电解还原过程的限制性环节。提高反应温度, 增加孔隙率有利于内扩散过程。

**关键词:** 未反应核模型; 熔盐电解; 动力学; 钛合金

中图分类号: TF803.27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0907-06

金属钛性能优良, 广泛应用于航天工业、船舶、化学、医疗器械等领域。高温下的钛的化学性质极为活泼, 其制取非常困难<sup>[1,2]</sup>。目前直接使用 TiO<sub>2</sub> 原料来生产钛或者钛合金成为国内外专家的研究热点<sup>[3-9]</sup>。熔盐电解钛精矿制备钛铁合金过程, 目的就是将氧化物阴极上的氧脱去使阴极合金化, 实现电解金属氧化物生成金属或者合金的目的。根据熔盐电解过程的特点可以发现, 电解过程的情况与动力学中的未反应核模型建立的条件一致, 完全可以通过建立未反应核模型, 对熔盐电解过程的动力学问题进行理论分析和实验研究<sup>[10-12]</sup>。这对于深入了解电解过程, 判断电解过程的控制性环节, 进而提高电解效率有着重要意义。

传统的失重法实验是未反应核模型运用于动力学研究的主要方法<sup>[13,14]</sup>, 可以通过简单的推导得出反应物失重与反应度  $R$  以及反应时间  $t$  之间的函数关系, 最后通过相关函数类型判断出反应过程的动力学限制性条件。然而传统的失重法运用于熔盐电解过程的动力学研究存在以下问题: (1) 失重法使用大批物料在体系中反应并通过反应物质量的前后变化快速获取数据, 熔盐电解过程反应物为单一试样且称量难度大; (2) 制备满足模型计算的球形钛精矿阴极存在一定困难, 且球形阴极造成实验过程与数据处理难度加大; (3) 由于多个反应同时进行, 失重实验无法准确获知还原度与时间的函数关系式。因此必须对未反应核模型进行变形处理, 以便于实验过程的准确控制以及实验数据的准确测量与分析, 并制备出符合模型计算的

阴极反应物, 最终实验数据分析判断出整个电解过程的动力学限制性环节。本实验对传统的动力学模型进行改进, 研究钛精矿电解过程的动力学。

## 1 钛精矿电解动力学模型的改进

### 1.1 未反应核模型的改进

针对钛精矿熔盐电解过程中, 球形未反应核模型的实现与计算所存在的问题, 以及失重实验无法获知熔盐电解过程中动力学限制性因素条件, 依据实际实验条件, 并结合钛精矿电解特点, 对未反应核模型做了相应的变形, 建立适用于钛精矿电解过程的动力学模型, 改进后的未反应核模型如图 1 所示。

通过对模型进行如图 1 所述的变形处理, 模型由三维球形结构变为一维柱状结构。由于电解过程是从阴极表面逐步向底部推进, 因此反应区域的面积始终等于柱状阴极的横截面  $A$ 。经过简单分析便可得到  $R=(H_0-h)/H_0$  的关系, 因此可以通过直接测量产物层的厚度后经过简单计算求得还原度  $R$ 。考虑到  $H_0$  为常数, 则产物层厚度与还原度之间将是简单的线性关系, 那么完全可以通过产物层厚度与电解时间之间的函数关系来分析电解过程的动力学问题。经过对未反应核模型的一维变形, 模型推导计算过程将更加容易, 后期实验数据的测量与分析将更加简单易行。而实心致密电解阴极的制备相对也将更加容易, 同时避免了失重法无法得到还原度与反应时间之间函数关系的问题。

收稿日期: 2015-04-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2007CB613801)

作者简介: 施瑞盟, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202923, E-mail: shiruiheng@163.com

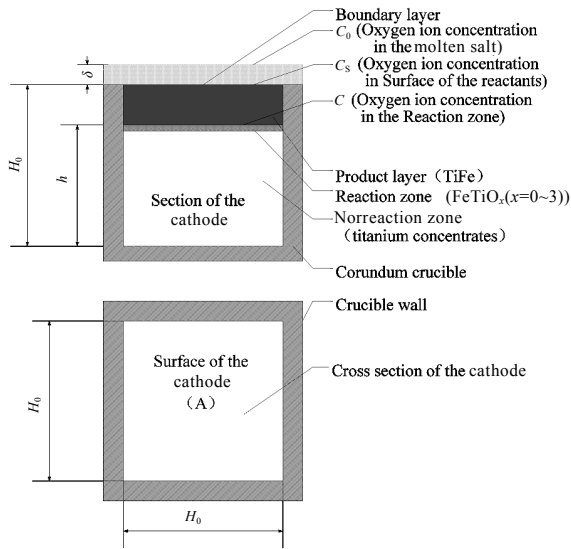


图 1 改进后的未反应核模型

Fig.1 Schematic diagram of modified unreacted core model

1.2 动力学模型的建立

假设电解反应为  $MO_x + 2\alpha e = M + \alpha O^{2-}$ 。对于熔盐电解钛精矿制备钛铁合金的过程，主要由 3 个重要环节构成：(1) 在反应区域钛精矿阴极电解产生氧离子的电化学反应过程；(2) 氧离子通过阴极上金属产物层的扩散过程；(3) 氧离子在固体阴极外的扩散过程。由以上 3 个环节所组成的串联式多相化学反应过程速率，仍然取决于其中的限制性环节的速率。现就全过程的综合速率及其限制性环节展开讨论。主要分为 4 种情况。

(1) 界面化学反应为限制性环节时的速率式

假设反应沿着如图 1 所示柱体固相反应物(钛精矿阴极)的未反应核模型进行，对于反应产物氧离子是一级化学反应，不考虑逆反应的存在。因为区域化学反应的速率无法用体积浓度的变化率来表示，所以将采用固相反应物的摩尔量变化率来表示化学反应的速率：

$$-\frac{dn}{d\tau} = -\frac{d(W/M)}{d\tau} = kAC_0/\alpha \quad (1)$$

式中  $W$ —氧化物阴极  $\tau$  时刻的质量，kg； $M$ —反应物的摩尔质量，kg/mol； $A$ —时间  $\tau$  时刻两相间反应界面的面积， $m^2$ ； $C$ —界面化学反应产物氧离子的浓度， $mol/m^3$ ； $k$ —化学反应的速率常数，m/s。

在  $\tau$  时刻，固相反应物未反应部分的高度为  $h$ ，结合改进的动力学模型中  $R$  与  $h$  的关系式  $R=(H_0-h)/H_0$ ，推导可得：

$$R = \frac{kC}{\alpha\rho H_0} \tau \quad (2)$$

式中， $\rho$ —固体反应物(矿球)的密度， $mol/m^3$ ； $H_0$ —反应物的高度。

图 2 给出了界面化学反应成为限制性环节的电解时间与还原度之间的曲线关系。

(2) 内扩散为限制环节时的速率式

在高温条件下，如果生成物是致密的固相，那么氧离子通过熔盐相边界层内受到的阻力要比在致密固相生成物内受到的扩散阻力小得多，这种情况下前者可以忽略不计，而化学反应过程的速率将由氧离子在致密固相生成物中的内扩散控制。内扩散为限制性环节时，界面反应在接近于平衡状态下进行，化学反应氧离子浓度  $C$  为常数，反应物表面浓度与熔盐中相同，及  $C_s=C_0$  且为常数。化学反应过程的速率可用氧离子在致密固相生成物中的扩散通量表示：

$$J = -D_e A \frac{dC}{dh} \quad (3)$$

式中， $J$ —氧离子在  $\tau$  时通过固相生成物层的扩散通量， $mol/s$ ； $D_e$ —氧离子在固相生成物层内的有效扩散系数， $D_e=D_e\zeta$ 。 $D$  为氧离子在熔盐中的扩散系数， $\varepsilon$  为反应物的孔隙率， $\zeta$  为迷宫系数。

结合之前的改进动力学模型关系式  $R=(H_0-h)/H_0$ ，推导可得：

$$R = \sqrt{\frac{2D_e(C-C_s)}{\alpha\rho H_0^2} \tau} \quad (4)$$

图 3 给出了内扩散成为限制性环节的电解时间与还原度之间的曲线关系。

(3) 外扩散为限制环节时的速率式

对于生成物可能形成多孔固相结构的熔盐电解反应，化学反应过程的动力学限制环节可能是氧离子通过固相物上方边界层的外扩散。这个环节的速率式是：

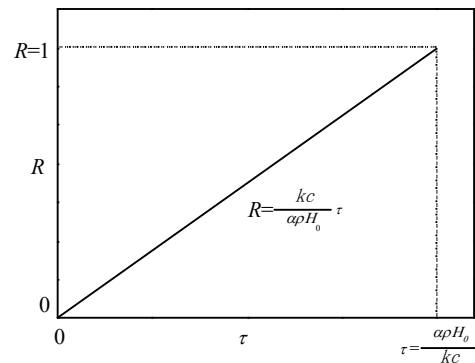


图 2 界面化学反应成为限制性环节的  $\tau$ - $R$  曲线

Fig.2  $\tau$ - $R$  curve of interface reaction controlling step

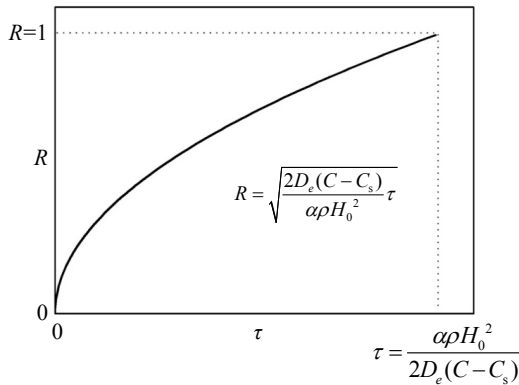


图 3 内扩散成为限制性环节的  $\tau$ - $R$  曲线

Fig.3  $\tau$ - $R$  curve of inner diffusion controlling step

$$V = \frac{DA}{\delta} (C_s - C_0) = \beta A (C_s - C_0) \quad (5)$$

式中,  $A$  为常数, 即氧离子扩散通过的反应物表面的有效面积;  $\delta$  为反应物外氧离子扩散边界层的厚度,  $D$  为氧离子在熔盐中的扩散系数, 而  $\beta$  为其传质系数;  $C_s$  为反应物表面氧离子的浓度;  $C_0$  为熔盐体系中氧离子浓度。

结合之前的改进动力学模型关系式  $R=(H_0-h)/H_0$ , 推导可得:

$$R = \frac{\beta(C_s - C_0)}{\alpha\rho H_0} \tau \quad (6)$$

图 4 给出了外扩散成为限制性环节的电解时间与还原度之间的曲线关系。

#### (4) 混合限制的速率式

当产生致密的固相生成物, 内扩散以及界面反应均可能对反应过程起限制作用时, 化学反应的速率可由混合限制的速率式来表示。

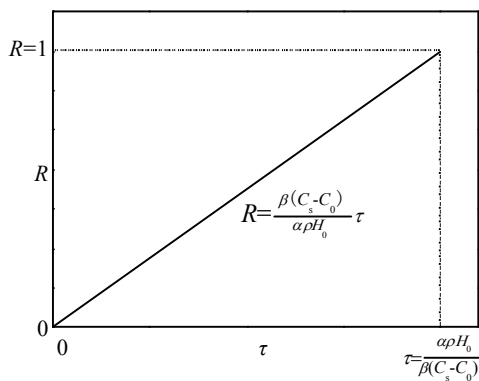


图 4 外扩散成为限制性环节的  $\tau$ - $R$  曲线

Fig.4  $\tau$ - $R$  curve of external diffusion controlling step

由上述可知: 界面反应速率:  $\bar{r} = Akc = \frac{c}{1/AK}$

内扩散速率:  $J = \frac{AD_e}{(H_0 - h)} (C - C_s) = \frac{(C - C_s)}{(H_0 - h)/(AD_e)}$

外扩散速率:  $V = \beta A (C_s - C_0) = \frac{(C_s - C_0)}{1/(\beta A)}$

准稳定态下, 上 3 环节的速率相等, 整理得:

$$\bar{r} = \frac{AD_e k \beta (2C - C_0)}{k \beta (H_0 - h) + D_e \beta + D_e k} \quad (7)$$

引入固相反应物摩尔量变化率的速率式:

$$\bar{r} = -\frac{dn}{d\tau} = -\frac{dn}{dh} \frac{dh}{d\tau} = -\frac{d}{dr} (Ah \frac{\rho}{M}) \frac{dh}{d\tau} = -A\rho \frac{dh}{d\tau} \quad (8)$$

因化学反应产生的氧离子摩尔量与固相反应物消耗量之比为  $\alpha$ , 即

$$-A\alpha\rho \frac{dh}{d\tau} = \frac{AD_e k \beta (2C - C_0)}{k \beta (H_0 - h) + D_e \beta + D_e k} \quad (9)$$

将上式在  $0 \sim \tau$  及  $H_0 \sim h$  内积分, 并将  $h=H_0(1-R)$  代入得

$$\frac{D_e k \beta (2C - C_0)}{\alpha\rho} \tau = \frac{1}{2} k \beta H_0^2 R^2 + D_e H_0 (\beta + k) R \quad (10)$$

此为界面反应、内扩散和外扩散对化学反应混合限制的速率式。

## 2 实验

### 2.1 原料

阴极制备实验所用原料为我国攀枝花地区生产的钛精矿, 密度为  $4.579 \text{ g/cm}^3$ 。钛精矿元素分析如表 1 所示, 其中钛元素含量 26.93%, 铁元素含量 28.90%。钛铁元素摩尔比为 1.08, 同时含有少量 Si、Ca、Al 等元素的氧化物。图 5 为钛精矿的 XRD 检测结果, 钛精矿的主要物相为  $\text{FeTiO}_3$ , 结合元素分析可知  $\text{FeTiO}_3$  含量约为 90%。

### 2.2 电解实验

柱形未反应核模型阴极的制备如图 6 所示, 将一定质量的  $75 \mu\text{m}$  钛精矿放入一定规格的柱状刚玉坩埚中, 在  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  通 Ar 气保护的条件下使钛精矿熔化。熔化后搅动钛精矿液体使成分均匀, 随后在通 Ar 气保护的条件下使钛精矿凝固并降至室温。此时将得到存在中间空心的钛精矿固体, 取钛精矿固体中致密部分磨制成多个边长为  $10 \text{ mm}$  的立方体。对这些钛精矿立方体进行统一标准的导线连接(见图 7), 最后分别进行电解实验。

表 1 钛精矿元素分析

Table 1 Element analysis of titanium concentrate ( $\omega/\%$ )							
O	Fe	Ti	Mg	Si	Ca	Al	S
34.01	28.90	26.93	3.44	3.31	1.35	1.20	0.27

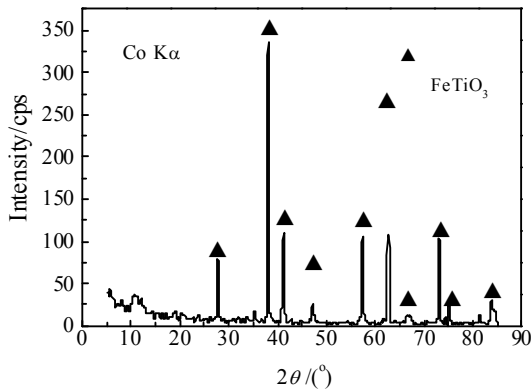


图 5 钛精矿的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of titanium concentrate

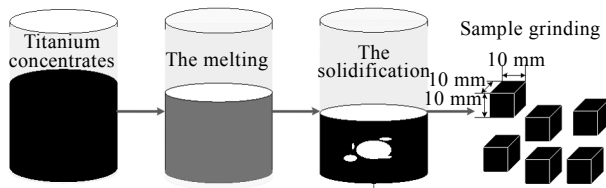


图 6 柱形未反应核模型阴极的制备

Fig.6 Preparation of cylindrical cathode for the unreacted core model

以分析纯  $\text{CaCl}_2$  为电解质，以石墨棒为阳极，以石墨坩埚为反应器进行电解实验，电解实验取 850 和 900 °C 2 个水平分别进行时间为 1, 3, 5, 7, 9, 11 h 的电解实验，电解过程在 Ar 气保护的条件下进行。使用美国普林斯顿公司的 PARSTAT2273 型电化学工作站提供电解过程中的恒压直流电源，电解电压输入值为 3.1 V。电解后将阴极取出，电解产物用蒸馏水洗去表面粘附的熔盐后，再用 KQ2200E 型超声波清洗器清洗干净，并进行低温烘烤脱水。

为保证实验数据之间的可比性，产物层厚度的测量均选择在阴极反应物面心点为测量点，阴极的处理过程如图 7 所示。对电解一定时间的阴极反应物沿其一个表面磨制，使得其厚度变为 5 mm，取截面上棱边中心 5 mm 处为测量点，通过扫描电镜测量电解反应的产物层厚度以待进一步的数据分析处理，从而求出还原度与反应时间的函数关系。

### 3 结果与讨论

在实验温度分别为 850 和 900 °C 条件下的氯化钙熔盐体系中，对若干大小为  $1 \text{ cm}^3$  的钛精矿阴极进行了反应时间为 1, 3, 5, 7, 9 和 11 h 的电解实验，阴极的处理按照图 7 所示进行。随后对各个不同反应温

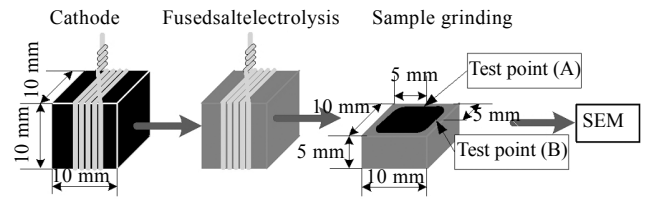


图 7 阴极的处理与产物层厚度的测量

Fig.7 Treatment for cathode and measurement for thickness of product layer

度、不同反应时间的阴极进行扫描电镜分析，并在指定位置测量阴极产物层厚度，图 8 所示为电解时间 1 h 下的阴极产物 SEM 照片，不同时间、不同温度条件下产物层厚度值见表 2。

由图 8 中各个阴极截面可以发现，SEM 照片中在靠近阴极表面区域颜色较深，而靠近阴极中心一侧颜色较浅，两者之间存在明显界限。根据扫描电镜成像原理可知，在同一平面下 SEM 照片颜色越深导电性能越强。这现象与表面区域为导电能力强的电解产物钛铁合金，内部为导电能力弱的钛精矿阴极反应物相一致。

通过分析发现，相同电解时间条件下，900 °C 的阴极产物层厚度明显大于 850 °C，温度的提高有利于电解反应的进行且提高了离子的扩散速率。在温度相同的实验条件下，阴极产物层的厚度随着电解的进行不断增加。由于阴极表面到中心位置为 5 mm，根据化

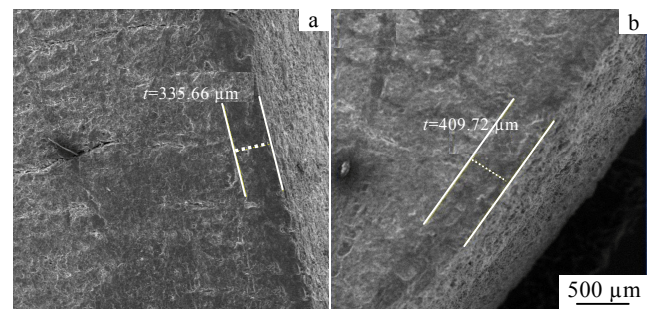


图 8 阴极产物层 SEM 照片与厚度值

Fig.8 SEM images and thickness of cathode product layer (1 h): (a) 850 °C and (b) 900 °C

表 2 阴极产物层厚度

Table 2 Thickness of cathode product layer ( $\mu\text{m}$ )

Temperature/ °C	Time/h					
	1	3	5	7	9	11
850	335.66	444.31	548.50	625.55	717.62	763.37
900	409.72	524.85	740.25	830.84	984.92	1106.16

学反应还原度的定义, 该实验还原度的计算式为:

$$R = \frac{\text{产物层厚度}}{5 \text{ mm}} \times 100\% \quad (11)$$

根据表 2 中的数据分别计算不同反应时间和时间条件下的电解反应还原度, 以时间为横坐标, 还原度为纵坐标做图, 并拟合  $t$ - $R$  曲线。

图 9 和图 10 分别为 850 和 900 °C 条件下, 钛精矿熔盐电解反应的反应时间与还原度关系。根据拟合曲线可以发现, 钛精矿熔盐电解反应的还原度与反应时间的平方根呈线性关系。2 条拟合曲线的相关系数分别为 0.966 和 0.986, 具有很高的可信度。这种线性关系与理论计算中内扩散成为限制性环节时, 电解时间与还原度之间的曲线关系相一致, 在相同的实验条件下固相扩散系数 ( $D_e$ )、反应物浓度 ( $C_s$ 、 $C$ )、反应物密度 ( $\rho$ ) 等因素均为常数并进行了合并, 因此拟合方程以还原度等于常数与时间平方根乘积的形式出现。所以通过实验计算与分析最终认为钛精矿熔盐电解过程的还原速率, 受到氧离子在产物层中的扩散

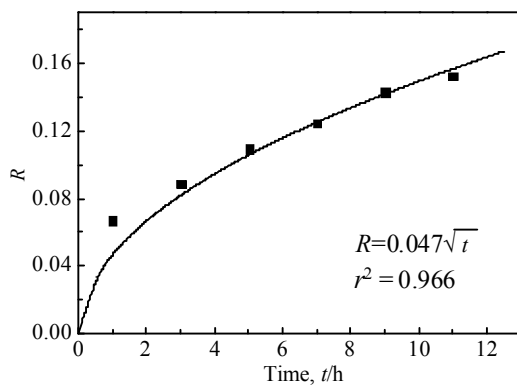


图 9 850 °C 电解反应时间与还原度曲线

Fig.9 Curve of reducibility and reaction time at 850 °C

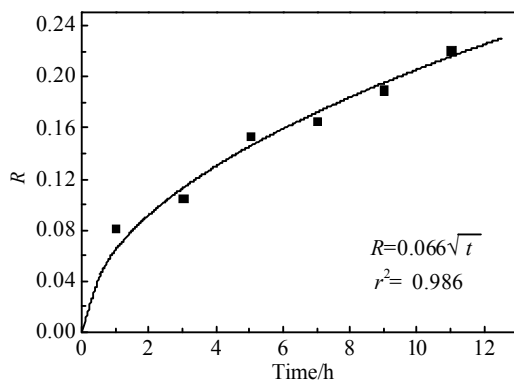


图 10 900 °C 电解反应时间与还原度曲线

Fig.10 Curve of reducibility and reaction time at 900 °C

速率控制, 电解反应中的内扩散为整个电解还原过程的限制性环节。提高反应温度有利于内扩散的进行, 增加空隙率可以有效缩短内扩散的距离, 但产生钙钛矿的副反应将大量进行, 同样影响着电解还原的反应速率。

## 4 结 论

1) 对传统的未反应核模型进行改进, 研究了不同反应温度下钛精矿熔盐电解的反应时间与还原度关系, 发现钛精矿熔盐电解反应的还原度与反应时间的平方根呈线性关系。表明钛精矿熔盐电解过程的还原速率, 受到氧离子在产物层中的扩散速率控制, 电解反应中的内扩散为整个电解还原过程的限制性环节。

2) 提高反应温度有利于内扩散的进行, 增加空隙率可以有效缩短内扩散的距离。

## 参考文献 References

- [1] Deng Guozhu(邓国珠). *Rare Metals* (稀有金属)[J], 2002, 26(5): 391
- [2] Sun Kang(孙 康). *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶)[J], 1996, 12(4): 31
- [3] Shi R, Bai C, Hu M et al. *Journal of Mining & Metallurgy, Section B: Metallurgy* [J], 2011, 47(3): 99
- [4] Chen G Z, Fray D J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(11): E455
- [5] Fray D J. *Maters Science and Technology*[J], 2004, 20: 295
- [6] Pal U B, Woolley D E, Kenney G B. *JOM*[J], 2001, 53(10): 32
- [7] Wang S, Li Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2004, 571(1): 37
- [8] Shi Ruimeng(施瑞盟), Bai Chenguang(白晨光), Du Jihong(杜继红). *Journal of Chongqing University, Natural Science Edition*(重庆大学学报, 自然科学版)[J], 2011, 34(7): 34
- [9] Shi Ruimeng(施瑞盟), Bai Chenguang(白晨光), Du Jihong(杜继红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 40(11): 2043
- [10] Homma S, Ogata S, Koga J et al. *Chemical Engineering Science* [J], 2005, 60(18): 4971
- [11] Lee K T, Koon O W. *Chemical Engineering Journal*[J], 2009, 146(1): 57
- [12] Ryu H J, Bae D H, Han K H et al. *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2001, 18(6): 831
- [13] Pohlman S, Olson F. *Solution Mining Symposium*[C]. Dallas, Texas: Soc Min Engr AIME, 1974
- [14] Cheng K C, Wang L Y. *Macromolecules*[J], 2002, 35(14): 5657

## Kinetics of Titanium Concentrates Electrolysis Process in Molten Salt

Shi Ruimeng<sup>1</sup>, Bai Chenguang<sup>2</sup>, Lv Xuewei<sup>2</sup>

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Now the fused salt electrolysis method is used to produce titanium and titanium alloys with titanium-bearing material as starting materials and it has become an important research direction. But less research has been done on the kinetics of the fused salt electrolysis process. In the present paper, electrolysis kinetics at different temperatures was studied using an improved model. Results show that internal diffusion is considered as the restrictive link of electrolysis process of ilmenite concentrate in molten salt. High reaction temperature and big porosity of cathode can improve the internal diffusion speed; however, at the same time, side reaction will increase, which affects the electrolysis speed.

**Key words:** unreacted core model; fused salt electrolysis; kinetics; titanium concentrates

---

Corresponding author: Shi Ruimeng, Ph. D., Lecturer, Metallurgical Engineering College, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202923, E-mail: shiruimeng@163.com