



SiO₂ 对 CaCl₂ 熔盐电解还原钛铁矿精矿制备 FeTi 合金的影响

艾刚华¹, 华一新^{1,2*}, 徐存英^{1,2}, 武腾¹, 苏波¹, 王运¹

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 在不同电解时间和槽电压下, 添加 SiO₂ 电解还原钛铁矿精矿制备钛铁合金。结果表明, 以添加一定量 SiO₂ 的钛铁矿精矿为阴极, 控制阴极中主要组元的摩尔比 Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2, 以石墨棒为阳极、CaCl₂ 熔盐为电解质, 在槽电压 3.2 V、温度 900 °C 下电解 2 h, 可制得疏松多孔、颗粒尺寸较均匀的 FeTi 合金粉体。钛铁矿精矿电解还原过程中会生成 CaTiO₃ 和 Fe-Ti-O 等中间产物, 添加的 SiO₂ 在电解时会优先还原生成单质 Si, 并参与 CaTiO₃ 等中间产物的还原反应, 降低中间产物电解还原生成 FeTi 合金的理论电压, 有利于加快电解还原钛铁矿精矿制备钛铁合金的速率。

关键词: 钛铁矿精矿; SiO₂; 钛铁合金; 熔盐电解还原

中图分类号: TF651 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)03-0537-07

Effect of SiO₂ on Preparation of Ferrotitanium Alloy from Ilmenite Concentrate by Electroreduction in CaCl₂ Molten Salt

Ganghua AI¹, Yixin HUA^{1,2*}, Cunying XU^{1,2}, Teng WU¹, Bo SU¹, Yun WANG¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract: The effect of SiO₂ on preparation of ferrotitanium alloy from ilmenite concentrate by electroreduction in CaCl₂ molten salt was investigated against electrolysis time and cell voltage. The results showed that the ferrotitanium alloy was prepared via electroreduction in CaCl₂ molten salt at 900 °C with a cell voltage of 3.2 V for 2 h when the mixture of ilmenite concentrate and SiO₂ with a molar ratio of Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 was served as cathode and the graphite rod as anode. The FeTi product prepared was porous in structure and uniform in particles size. The intermediates CaTiO₃ and Fe-Ti-O were observed during the electroreduction of FeTiO₃. The SiO₂ added in the cathode was preferentially reduced to Si, which could in turn participate in the reduction of CaTiO₃ and other intermediates. The theoretical potentials for the formation of FeTi alloy from the intermediates would be reduced. Therefore, addition of a suitable amount of SiO₂ into the cathode could accelerate the electroreduction rate for the preparation of ferrotitanium from ilmenite concentrate.

Keywords: ilmenite concentrate; SiO₂; ferrotitanium alloy; molten salt electroreduction

1 前言

钛铁合金作为铁合金材料中重要的一类合金, 在储氢、炼钢等产业中应用广泛, 炼钢过程中作为脱氧剂及添加剂可改善钢的机械性能。目前, 工业上制备钛铁合金的方法主要有铝热还原法和重熔法^[1,2]。铝热法是用金属铝作还原剂还原钛铁矿, 工艺简单、产量大, 但存在产品中氧含量高^[3,4]、Al 等杂质元素难去除等缺点^[5,6]。重熔法是以废钛材或海绵钛和金属铁为原料, 在感应

炉、自耗电极电弧炉中熔炼, 虽然可制备优质的钛铁合金, 但原料成本极高且能耗高, 使其发展受到限制。

FFC 剑桥工艺 (Fray-Farthing-Chen Cambridge Process) 是一种将传统高温冶金和电化学结合的现代金属冶炼工艺^[7,8], 是在熔盐中直接电解固体金属氧化物或金属氧化物混合物制备金属或合金的方法^[9-15], 与传统方法相比, 具有生产流程短、设备要求简单等优点。文献^[16-18]在 CaCl₂ 熔盐中电解 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 的混合物成功制备出了 FeTi 合金。但目前熔盐电解钛铁矿制备 FeTi

收稿日期: 2017-09-07, 修回日期: 2017-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51274108; 21263007)

作者简介: 艾刚华(1992-), 男, 江西省新余市人, 硕士研究生, 有色金属冶金专业; 华一新, 通讯联系人, E-mail: yxhua@kmust.edu.cn.

引用格式: 艾刚华, 华一新, 徐存英, 等. SiO₂ 对 CaCl₂ 熔盐电解还原钛铁矿精矿制备 FeTi 合金的影响. 过程工程学报, 2018, 18(3): 537-543.
Ai G H, Hua Y X, Xu C Y, et al. Effect of SiO₂ on Preparation of Ferrotitanium Alloy from Ilmenite Concentrate by Electroreduction in CaCl₂ Molten Salt (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 537-543, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217303.

合金电解时间长几乎是一个不可避免的问题^[19,20]. Xiong 等^[20]发现 CaO 作为碱性金属氧化物参与钛铁矿的还原, 将其控制在合理含量内可加快钛铁矿还原. 酸性氧化物 SiO_2 对钛铁矿还原的影响目前未见报道, 而我国生产的钛铁矿精矿中都含一定量的 SiO_2 ^[21]. 为此, 本研究以钛铁矿精矿、钛铁矿精矿和 SiO_2 的混合物为原料, 探讨 SiO_2 对钛铁矿熔盐电解制备 FeTi 的影响.

2 实验

2.1 实验原料

钛铁矿精矿成分如表 1 所示, 摩尔比 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$. 经 XRD 分析(图 1), 钛铁矿精矿的钛氧化物主要以钛铁矿(FeTiO_3)形态存在, 其它以锐钛矿或金红石(TiO_2)形态存在.

表 1 钛铁矿精矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of the ilmenite concentrate					
Component	Ti	Fe	Si	O	Others
Content/wt%	31.27	30.41	1.12	30.95	6.25

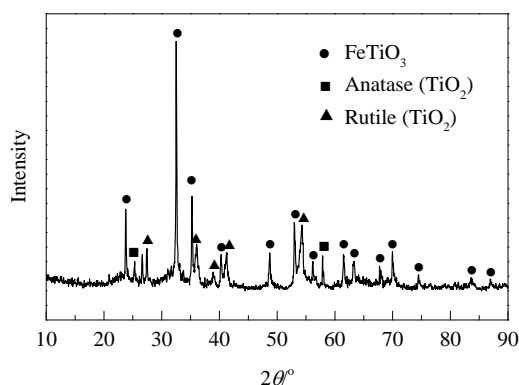


图 1 钛铁矿精矿的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of ilmenite concentrate

2.2 阴极制备

将钛铁矿精矿磨成平均粒度约 $50\ \mu\text{m}$ 的粉料, 按摩尔比 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.2$ 加入纯度 $\geq 99\%$ 的 SiO_2 或不加 SiO_2 , 加入 25wt% NH_4HCO_3 作造孔剂. 将试料在研钵内混匀, 加入适量聚乙烯醇(PVA)为粘结剂, 用 YP-24T 手动粉末压片机(天津市金浮伦科技有限公司)在 15 MPa 压力下静置 5 min, 压成直径 20 mm、厚约 2 mm 的圆片状阴极. 在氩气气氛下, 用 YFK60X600/120H-6C 高温管式炉(上海意丰电阻炉有限公司)在 $1100\ ^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h, 以获得足够的强度和一定孔隙率.

2.3 熔盐电解

将纯度 $\geq 96\%$ 的 CaCl_2 在 $300\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 除去水分, 放入 Al_2O_3 坩埚中作为电解质, 用钼丝将烧结好的

圆片状钛铁矿精矿绑在钼棒上作为阴极, 将石墨棒固定在钼棒上作为阳极. 电解实验在 SG-1.5-9 坩埚电阻炉(南昌科腾化验仪器成套设备有限公司)中进行, 电解装置如图 2 所示. 在氩气气氛下将电阻炉升温至 $900\ ^\circ\text{C}$ 使 CaCl_2 熔化, 电极插入 CaCl_2 熔盐中, 先在 2.5 V 的槽电压下预电解 1 h, 除去熔盐中残余的水分, 再将电压升至 2.8~3.2 V 进行电解. 电解结束后, 将阴极片留在熔盐中在氩气保护下自然冷却到室温, 取出阴极产物, 水洗、超声、干燥.

干燥后的产物分别用 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司)、PHI5000 Versaprobe-II 型多功能扫描成像光电子能谱仪(XPS)和扫描电镜(LEO-FEGSEM, 美国 FEI 公司)进行分析和表征.

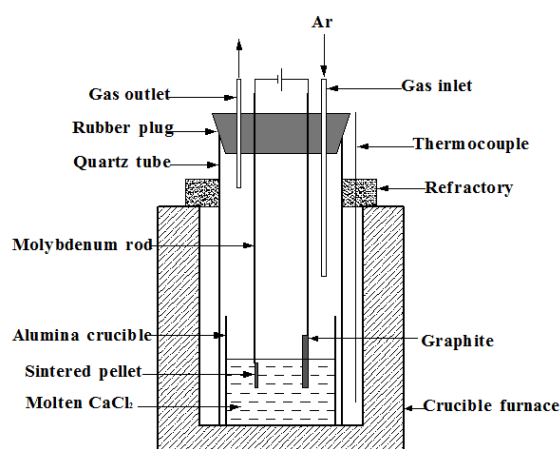


图 2 电解装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of the electro-reduction apparatus

3 结果与讨论

3.1 SiO_2 对电解产物的影响

3.1.1 不同电解时间下 SiO_2 对电解产物的影响

在 $900\ ^\circ\text{C}$ 、槽电压 3.2 V 下对 Ti:Fe:Si 摩尔比为 1.2:1:0.076 和 1.2:1:0.2 的钛铁矿精矿阴极进行电解, 不同电解时间所得产物的 XRD 谱如图 3 所示. 由图可见, 阴极电解产物有 Fe-Ti-O, CaTiO_3 , Fe_2Ti , FeTi, Fe, Si, Ti_5Si_3 和 SiO_2 等. 反应初期(0.5 h)主要为 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 等中间产物, 也有少量 FeTi 等最终产物, 但未检测到反应物 FeTiO_3 , 表明 FeTiO_3 在电解还原过程中很容易转化成中间产物, 中间产物进一步还原是生成 FeTi 的限制性环节. 电解时间从 1 h 延长到 2 h, 中间产物含量逐渐减少, 最终的阴极产物主要为 FeTi, 可见配料中 SiO_2 含量对电解产物的影响较显著.

槽电压 3.2 V 和 $900\ ^\circ\text{C}$ 的条件下, 不同配比的阴极电解产物的 XRD 最强峰对比如图 4 所示. 由图可以看

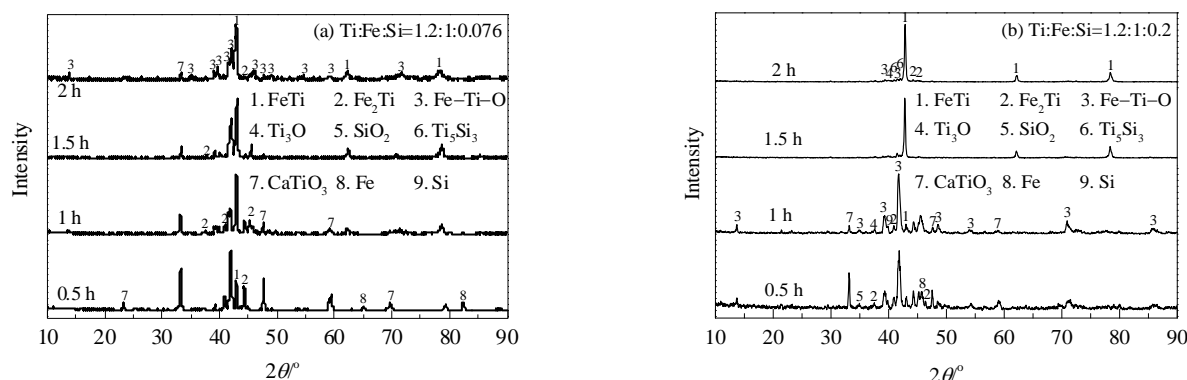


图3 槽电压 3.2 V 和 900 °C 下电解不同时间所得产物的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of the reduced samples at different electrolytic time with voltage 3.2 V and 900 °C

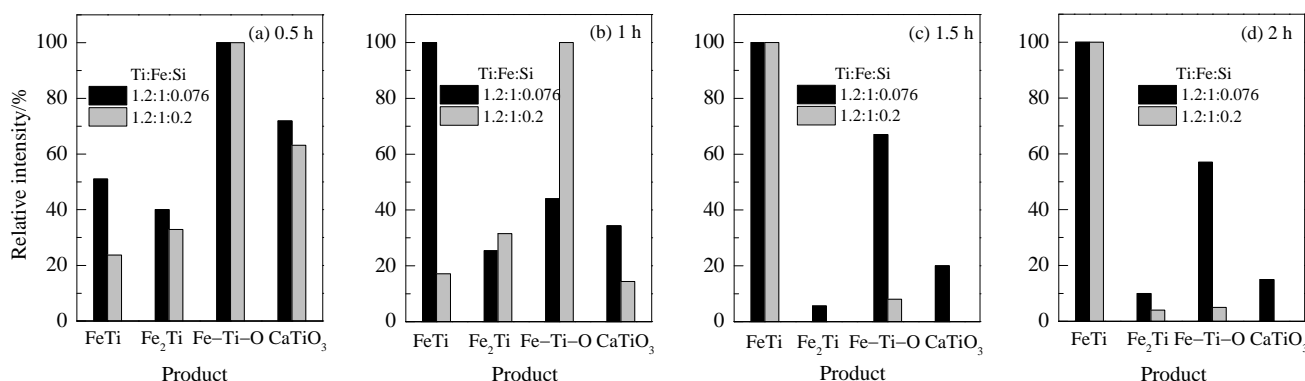


图4 槽电压 3.2 V 和 900 °C 下电解不同时间所得产物的 XRD 最强峰

Fig.4 The peak intensity of XRD patterns of products at different electrolytic time with voltage 3.2 V and 900 °C

出, 电解时间为 0.5 h 时, 不同配料比的阴极电解产物的 XRD 最强峰相对强度在 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$ 时为 $\text{Fe-Ti-O} > \text{CaTiO}_3 > \text{FeTi} > \text{Fe}_2\text{Ti}$, 而 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.2$ 时为 $\text{Fe-Ti-O} > \text{CaTiO}_3 > \text{Fe}_2\text{Ti} > \text{FeTi}$. 两种配料比下阴极产物中的最强峰均为 Fe-Ti-O , 次强峰均为 CaTiO_3 , 表明 SiO_2 在电解初期对中间产物的生成没有明显影响; 但添加 SiO_2 后阴极产物中 CaTiO_3 的衍射峰强度相对变小, 表明添加一定量 SiO_2 可促进中间产物 CaTiO_3 还原。

电解时间为 1 h 时, 不同配比的阴极电解产物的 XRD 最强峰相对强度发生了变化, $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$ 时为 $\text{FeTi} > \text{Fe-Ti-O} > \text{CaTiO}_3 > \text{Fe}_2\text{Ti}$, 而 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.2$ 时为 $\text{Fe-Ti-O} > \text{Fe}_2\text{Ti} > \text{FeTi} > \text{CaTiO}_3$. $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$ 的阴极电解产物主要为 FeTi , 但尚有未还原的中间产物 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 ; 而 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.2$ 的阴极电解产物主要为中间产物 Fe-Ti-O , 并生成了一定量 Fe_2Ti 和 FeTi , 中间产物 CaTiO_3 的衍射峰强度相对较弱, 进一步表明 SiO_2 对 CaTiO_3 的还原有促进作用。

电解时间为 1.5 和 2.0 h 时, 不同配料比的阴极电解产物主要均为 FeTi , 但 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$ 时有 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 等中间产物, 而 $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.2$

时中间产物 Fe-Ti-O 的衍射峰强度明显降低, 且检测不到 CaTiO_3 , 表明 SiO_2 在反应后期不仅能促进 CaTiO_3 还原, 还能促进 Fe-Ti-O 还原。

3.1.2 不同槽电压下 SiO_2 对电解产物的影响

图 5 为 900 °C 电解 2 h 的条件下, 不同槽电压时电解产物的 XRD 谱. 由图可以看出, 槽电压为 2.8 V 时, 产物中存在大量中间产物 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 及少量 Fe_2Ti , 没有 FeTiO_3 , 表明该槽电压下 FeTiO_3 很容易被还原生成中间产物 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 , 但这些中间产物进一步还原比较困难. 槽电压从 2.9 V 增加到 3.2 V, 中间产物的含量逐渐降低, 最终的电解产物主要为 FeTi .

将不同配料比的阴极电解产物的 XRD 最强峰进行对比, 如图 6 所示. 从图可以看出, 槽电压为 2.8 V 时, $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$ 的阴极电解产物的 XRD 谱峰强为 $\text{CaTiO}_3 > \text{Fe}_2\text{Ti} > \text{Fe-Ti-O} > \text{FeTi}=0$, $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.2$ 时则为 $\text{Fe-Ti-O} > \text{CaTiO}_3 > \text{Fe}_2\text{Ti} > \text{FeTi}$, 表明槽电压为 2.8 V 时添加一定量 SiO_2 对中间产物 CaTiO_3 还原有促进作用。

槽电压为 2.9 V 时, 电解产物的 XRD 最强峰发生了变化, $\text{Ti:Fe:Si}=1.2:1:0.076$ 时为 $\text{Fe-Ti-O} > \text{CaTiO}_3 > \text{Fe}_2\text{Ti} > \text{FeTi}$, 主要物相是中间产物 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 ,

Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 时为 $\text{FeTi} > \text{Fe-Ti-O} > \text{Fe}_2\text{Ti} > \text{CaTiO}_3 = 0$, FeTi 成为主要物相, 中间产物 CaTiO_3 消失. 表明在较高的槽电压下, 适量的 SiO_2 不仅可促进中间产物 CaTiO_3 还原, 还有利于 FeTi 合金生成.

槽电压为 3.0 V 时, 钛铁矿中不加 SiO_2 时阴极电解产物主要为 FeTi 和 Fe-Ti-O, 仍有一定量中间产物 CaTiO_3 . 而钛铁矿中添加 SiO_2 后, 电解产物主要是 FeTi, 还有一定量 Fe-Ti-O, 没有中间产物 CaTiO_3 ; 且

随 SiO_2 加入, Fe-Ti-O 的峰强大幅度降低, FeTi 的峰强增加, 进一步表明 SiO_2 对中间产物 CaTiO_3 和 Fe-Ti-O 的还原均具有促进作用.

槽电压为 3.2 V 时, 钛铁矿中加入 SiO_2 时阴极电解产物基本为 FeTi, 有极少量 Fe-Ti-O; 而不加 SiO_2 时还有大量中间产物 Fe-Ti-O 和少量 CaTiO_3 . 可见槽电压控制为 3.2 V、加入一定量 SiO_2 可有效促进 Fe-Ti-O 和 CaTiO_3 等中间产物还原, 有利于 FeTi 合

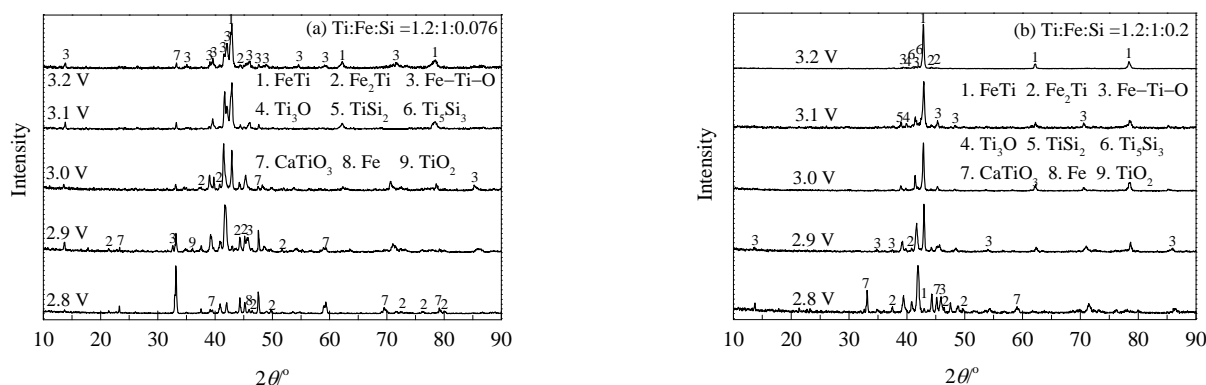


图 5 不同槽电压下 900 °C 电解 2 h 所得产物的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of products electrolysis under different voltages at 900 °C for 2 h

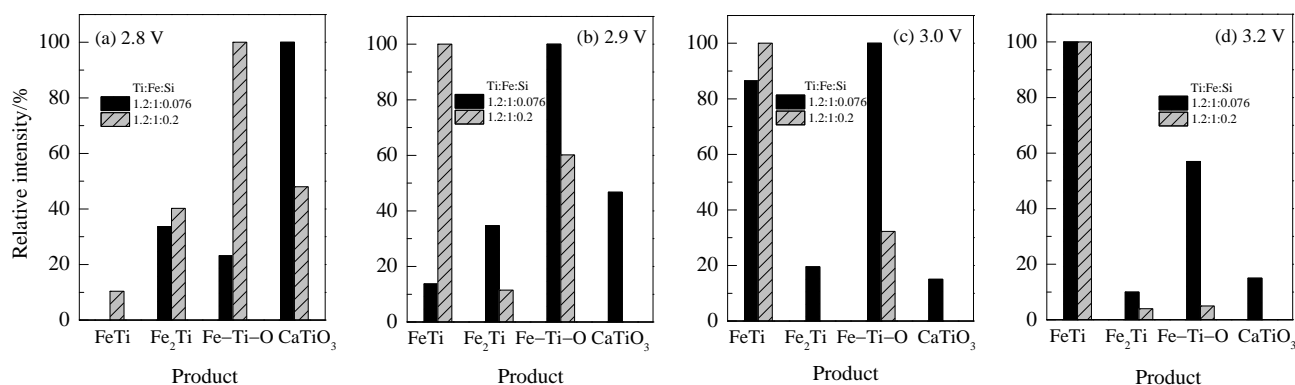


图 6 不同槽电压下 900 °C 电解 2 h 所得产物的 XRD 最强峰

Fig.6 The peak intensity of XRD patterns of product electrolysis under different voltages at 900 °C for 2 h

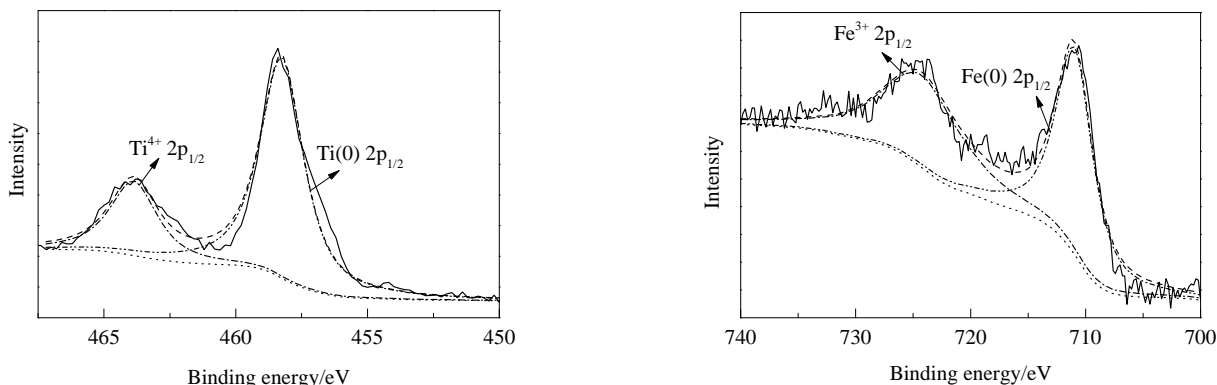


图 7 电解产物的 XPS 谱

Fig.7 XPS spectra of electrolytic product

金生成。

3.1.3 合金分析

XRD 谱显示, Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 的阴极在 900℃、槽电压 3.2 V 条件下电解 2 h 的产物基本为 FeTi。为进一步分析 Ti 和 Fe 元素的价态及比例, 对电解产物中的 Ti 和 Fe 元素进行 XPS 分析, 结果见图 7。由图可知, Ti 元素可拟合为两种形式, 即 Ti(0)和 Ti⁴⁺, Ti(0) 2p_{1/2} 的结合能为 458.29 eV, 占 83.02%, Ti⁴⁺ 2p_{1/2} 的结合能为 463.87 eV, 占 16.98%。Fe 元素可拟合为 0 价与 3 价两种价态, 710.97 eV 处为 Fe(0)的拟合特征峰, 占 87.54%, 724.21 eV 处为 Fe³⁺的拟合特征峰, 占 12.46%。

3.2 SiO₂ 影响电解的机理

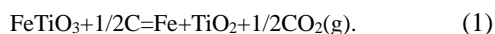
从以上结果可以看出, 钛铁矿精矿电解还原制备 FeTi 合金的反应不是一步完成的, 而是一个复杂的反应过程, 电解过程中会生成 Fe-Ti-O 和 CaTiO₃ 等中间产物, 而且 SiO₂ 对中间产物的还原有明显的促进作用。采用 HSC6.0 热力学软件对钛铁矿精矿电解还原制备 FeTi 合金过程中可能发生的化学反应进行了热力学计算, 结果见表 2, 由于没有 Fe-Ti-O 的热力学数据, 因此未给出与其相关的反应, 但不会影响对实验结果的分析。

表 2 温度 1173 K 下可能的电化学反应及其标准吉布斯自由能变(ΔG^θ)和理论分解电压(E^θ)

Table 2 Possible electrolytic reduction reactions and their standard Gibbs free energy change (ΔG^θ) and theoretical decomposition potentials (E^θ) at 1173 K

Reaction No.	$\Delta G^\theta/\text{kJ}$	E^θ/V
(1)	145.36-0.180T=-65.78	-
(2)	-80.50-0.0107T=-86.30	-
(3)	538.93-0.1577T=354.76	0.92
(4)	587.44-0.1667T=392.72	1.02
(5)	687.12-0.3577T=268.36	0.69
(6)	324.89-0.0727T=240.43	0.62

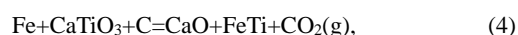
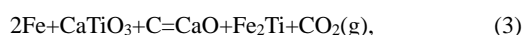
由表可以看出, 钛铁矿还原成 Fe 和 TiO₂ 的反应为



900℃下, 该反应的标准吉布斯自由能变为-65.78 kJ, 可自发进行, 生成的 TiO₂ 会进一步与熔盐中的 Ca²⁺和 O²⁻反应生成中间产物 CaTiO₃:

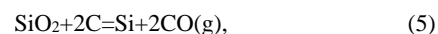


该反应在 900℃下的标准吉布斯自由能变为-86.30 kJ, 也可自发进行, 因此反应初期钛铁矿很易转化为 CaTiO₃ 等中间产物, 但 CaTiO₃ 还原生成钛铁合金的反应

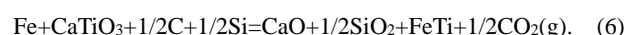


在 900℃下的标准吉布斯自由能变均大于 0, 不能自发进行, 需施加一定的槽电压才能进行, 表明中间产物 CaTiO₃ 还原是钛铁矿精矿电解还原制备钛铁合金的限制性步骤。因此, 促进中间产物 CaTiO₃ 还原是提高总体反应速率的关键。

由表 2 可见, 当阴极反应物中有 SiO₂ 存在时, 其电解还原反应



的理论分解电压仅为 0.69 V, 明显低于反应(3)和(4)的理论分解电压(0.92 和 1.02 V)。因此, 在钛铁矿精矿电解还原过程中, 有 SiO₂ 存在时, SiO₂ 将优先还原成单质 Si(图 3)。一旦有 Si 生成, 它便会参与 CaTiO₃ 的还原:



该反应的理论分解电压为 0.62 V, 比反应(3)和(4)明显降低。因此, 在相同槽电压下, 反应(6)比反应(3)和(4)有更大的过电位, 电化学反应速率更快。可见在钛铁矿精矿中加入一定量 SiO₂ 可有效促进中间产物 CaTiO₃ 还原, 从而有利于 FeTi 合金生成。

3.3 形貌表征

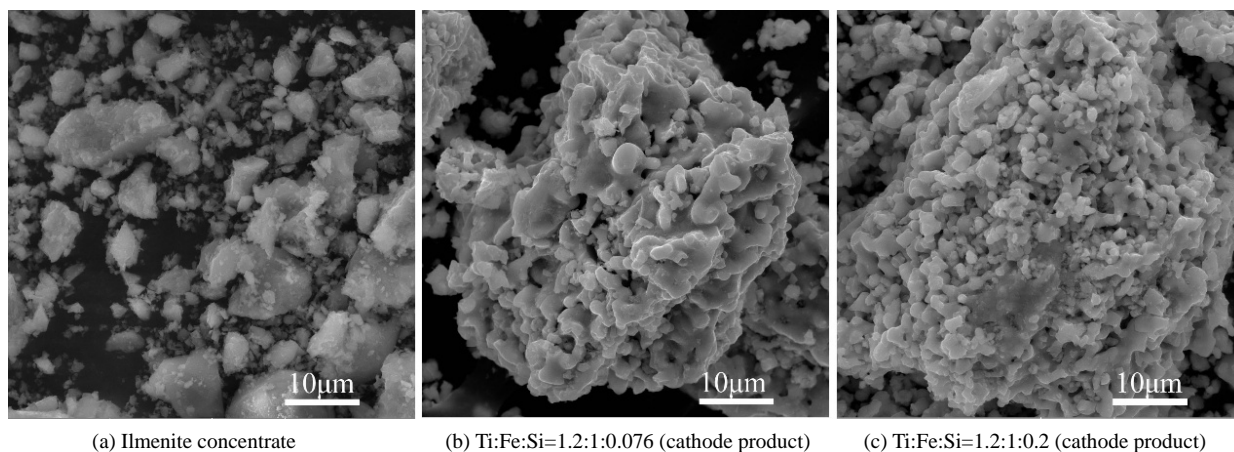
图 8 为钛铁矿精矿及其加入不同量 SiO₂ 后在 900℃、槽电压 3.2 V 下电解 2 h 所得产物的 SEM 图。电解前钛铁矿精矿为块状, 颗粒大小不一, 形状各异。Ti:Fe:Si=1.2:1:0.076 的阴极电解产物中块状颗粒已消失, 形成了具有一定孔隙的颗粒状钛铁合金。Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 时电解产物变得疏松多孔, 颗粒细小且表面产生了粒径更小的颗粒, 表明在钛铁矿精矿中添加一定量 SiO₂ 有利于减少钛铁合金颗粒的尺寸。

图 9 为 Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 的阴极在 900℃、槽电压 3.2 V 下电解 2 h 后产物中钛、铁和硅元素的分布。从图可以看出, 钛和铁元素均匀分布在产物中, 硅元素分布不太均匀, 原因主要是原料中钛、铁、硅含量不同。从图还可以看出, 硅元素在小颗粒中, 表明小颗粒是钛硅合金颗粒, 而大块相对致密的颗粒是钛铁合金。

4 结论

以 CaCl₂ 熔盐为电解质, 在槽电压 3.2 V、温度 900℃的条件下, 分别对配料摩尔比 Ti:Fe:Si=1.2:1:0.076 和 1.2:1:0.2 的阴极电解钛铁矿精矿制备钛铁合金, 对电解产物进行物相和形貌分析, 得到如下结论:

(1) SiO₂ 对 CaCl₂ 熔盐电解钛铁矿精矿制备钛铁合金有重要影响。在钛铁矿精矿中添加一定量 SiO₂, 电解时 SiO₂ 会优先还原成单质 Si, 再参与 CaTiO₃ 等中间产物的还原, 降低中间产物电解还原生成 FeTi 合金的理



(a) Ilmenite concentrate

(b) Ti:Fe:Si=1.2:1:0.076 (cathode product)

(c) Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 (cathode product)

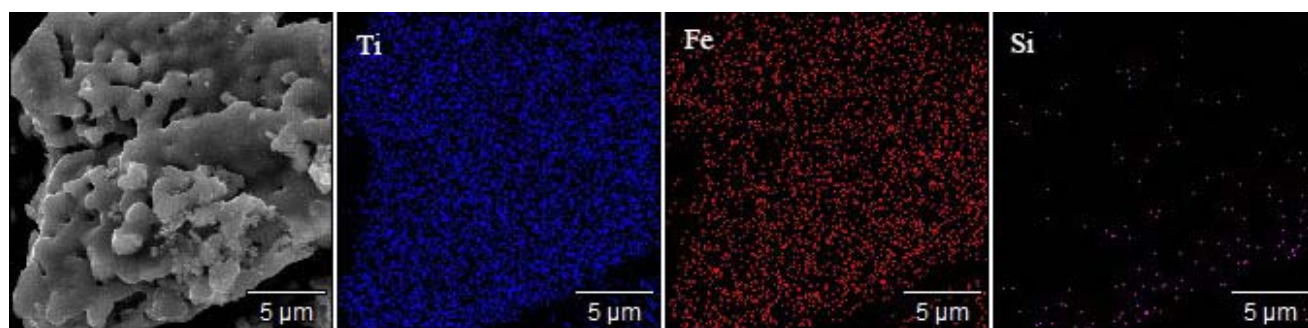
图 8 钛铁矿精矿和不同 SiO_2 加入量的阴极在槽电压 3.2 V 下 900℃ 电解 2 h 产物的 SEM 图Fig.8 SEM images of ilmenite concentrate and electrolytic products with different SiO_2 additions at 900℃ for 2 h with voltage 3.2 V

图 9 配料比 Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 的阴极在槽电压 3.2 V 及 900℃ 下电解 2 h 产物的元素分布

Fig.9 Element distribution of product from cathode with molar ratio of Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 electrolytic at 900℃ and voltage 3.2 V for 2 h

论电压, 从而促进电解进行。

(2) 摩尔比 Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2 时电解, 可直接将钛铁矿精矿中的 FeTiO_3 和 TiO_2 还原成疏松多孔、尺寸细小的 FeTi 合金。

参考文献:

- [1] 周进华. 铁合金生产技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1991: 384-393.
Zhou J H. Ferroalloy Production Technology [M]. Beijing: Science Press, 1991: 384-393.
- [2] 汪汉臣, 王农, 侯长征, 等. 用残钛料真空试炼高钛铁 [J]. 铁合金, 1996, (1): 36-38.
Wang H C, Wang N, Hou C Z, et al. The Vacuum Melting of High-Ti Ferrotitanium with Waste Titanium [J]. Ferroalloy, 1996, (1): 36-38.
- [3] 王碧侠, 兰新哲, 赵西成, 等. 二氧化钛直接还原制取金属钛的工艺进展 [J]. 稀有金属, 2006, 30(5): 671-677.
Wang B X, Lan X Z, Zhao X C, et al. Progress in Research of Direct Reduction of Titanium Dioxide to Titanium [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(5): 671-677.
- [4] 郭胜惠, 彭金辉, 张世敏, 等. 熔盐电解法生产海绵钛的回顾和新技术开发 [J]. 轻金属, 2002, (11): 51-53.
Guo S H, Peng J H, Zhang S M, et al. Review of Production Sponge Titanium with Molten Salt Electrolysis and Development of New Process [J]. Light Metals, 2002, (11): 51-53.
- [5] 李春德. 铁合金冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 161-166.
Li C D. Metallurgy of Ferroalloy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004: 161-166.
- [6] 宋雪静, 魏莉, 张延安, 等. 高钛铁中氧形成机理分析及脱氧实验 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(增刊1): 176-180.
Song X J, Wei L, Zhang T A, et al. Analysis of Forming Mechanism of Oxygen in High Ferrotitanium and Deoxidizing Oxygen Experiment [J]. Chin. J. Process Eng., 2008, 8(S1): 176-180.
- [7] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride [J]. Nature, 2000, 407(6802): 361-364.
- [8] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic Deoxygenation of the Alpha Case on Titanium and Alloys in Molten Calcium Chloride [J]. Metall. Mater. Trans. B, 2001, 30(6): 1041-1052.
- [9] Claux B, Serp J, Fouletier J. Electrochemical Reduction of Cerium Oxide into Metal [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(7): 2771-2780.
- [10] Song Q S, Xu Q, Meng J C, et al. Preparation of Niobium Carbide Powder by Electrochemical Reduction in Molten Salt [J]. J. Alloys Compd., 2015, 647: 245-251.
- [11] Chen K H, Hua Y X, Xu C Y, et al. Preparation of TiC/SiC Composites from Ti-enriched Slag by an Electrochemical Process in Molten Salts [J]. Ceram. Int., 2015, 41(9): 11428-11435.
- [12] 刘美凤, 卢世刚, 阚素荣. 熔盐电解直接制备钛铬合金的研究

- [J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 526–530.
- Liu M F, Lu S G, Kan S R. Study on Preparation of TiCr Alloy by Direct Electrochemical Reduction in Molten Salt [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(4): 526–530.
- [13] Zou X L, Lu X G, Li C H, et al. A Direct Electrochemical Route from Oxides to Ti–Si Intermetallics [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(18): 5173–5179.
- [14] Mohandas K S, Fray D J. Electrochemical Deoxidation of Solid Zirconium Dioxide in Molten Calcium Chloride [J]. Metall. Mater. Trans. B, 2009, 40(5): 685–699.
- [15] Song Q S, Xu Q, Kang X, et al. Mechanistic Insight of Electrochemical Reduction of Ta_2O_5 to Tantalum in a Eutectic CaCl_2 – NaCl Molten Salt [J]. J. Alloys Compd., 2010, 490(1/2): 241–246.
- [16] Tan S, Örs T, Aydinol M K, et al. Synthesis of FeTi from Mixed Oxide Precursors [J]. J. Alloys Compd., 2009, 475(1/2): 368–372.
- [17] Panigrahi M, Shibata E, Iizuka A, et al. Production of Fe–Ti Alloy from Mixed Ilmenite and Titanium Dioxide by Direct Electrochemical Reduction in Molten Calcium Chloride [J]. Electrochim. Acta, 2013, 93(4): 143–151.
- [18] 郭晓玲, 郭占成, 王志. TiO_2 和 Fe_2O_3 直接电解还原制备TiFe合金 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(6): 620–624.
- Gou X L, Guo Z C, Wang Z. Direct Preparation of TiFe Alloy by Electrolytic Reduction from TiO_2 and Fe_2O_3 [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(6): 620–624.
- [19] Zhou Z R, Hua Y X, Xu C Y, et al. Synthesis of Micro-FeTi Powders by Direct Electrochemical Reduction of Ilmenite in CaCl_2 – NaCl Molten Salt [J]. Ionics, 2017, 23: 213–221.
- [20] Xiong L, Hua Y X, Xu C Y, et al. Effect of CaO Addition on Preparation of Ferrotitanium from Ilmenite by Electrochemical Reduction in CaCl_2 – NaCl Molten Salt [J]. J. Alloys Compd., 2016, 676: 383–389.
- [21] 雷霆, 朱从杰, 张强, 等. 云南钛资源现状及开发利用对策 [J]. 中国矿业, 2005, 14(10): 26–29.
- Lei T, Zhu C J, Zhang Q, et al. Study on the Present Situation of Titanium Resource in Yunnan and Its Exploitation Countermove [J]. China Mining Magazine, 2005, 14(10): 26–29.