

## 试验研究

引文格式:丁华清,姜成龙,邱玉超,等. 氧分压和温度对  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$  渣系钛组元价态及赋存相的影响[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(4): 132-141.

DING Huaqing, JIANG Chenglong, QIU Yuchao, et al. Effects of oxygen partial pressure and temperature on valence state and enrichment phase of titanium in  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$  slag system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 132-141.

# 氧分压和温度对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$ 渣系钛组元价态及赋存相的影响

丁华清<sup>1,2</sup>, 姜成龙<sup>1,2</sup>, 邱玉超<sup>1,2</sup>, 陈尚武<sup>1,2</sup>, 石俊杰<sup>1,2</sup>, 李建中<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 从含钛高炉渣中绿色高效提取钛资源是实现高附加值钛制品持续开发的有力保障, 目前与含钛氧化物渣系相关的关键热力学数据匮乏, 严重制约了相关提钛工艺的开发。本文基于典型含钛高炉渣成分及矿物特征, 结合 FactSage 8.2 热力学软件的“Phase Diagram”模块和“FactPS”、“FToxid”数据库, 计算分析了含钛矿物在高炉不同区域还原过程中钛赋存相的变化规律, 并进一步计算分析了 1400~1600 °C 下  $0.21\sim 10^{-18}$  atm 氧分压范围内  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$  渣系平衡相的演变规律。结果表明, 当温度一定时, 随着氧分压的降低, 液相区范围先增大后减小, 钛的氧化物被逐级还原; 当氧分压一定时, 随着温度的增加, 液相区逐渐变大, 液相与钙钛矿两相共存区随温度升高先小幅增大后小幅缩小, 且向  $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$  比增大的方向移动, 液相与金红石两相共存区先大幅增大后小幅缩小。本文结果对于深入理解含钛赋存相在不同工艺参数下的演变规律, 进而开发更加绿色高效钛资源提取工艺具有重要意义。

[关键词] 含钛高炉渣; FactSage; 热力学;  $\text{TiO}_x$ ; 相图;  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$  渣系; 钛提取

[中图分类号] TF534 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0132-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.015

## 0 引言

钛金属及其合金由于高比强度、良好的抗腐蚀性能、优异的阻尼而被广泛应用于高温领域、航空航天、生物医疗、电力领域和高端制造业等<sup>[1-3]</sup>。同时, 钛的氧化物和其他化合物在锂电池、光催化剂和太阳能电池等领域发挥着重要作用, 钛金属还可作为添加剂增加复合材料的力学性能、腐蚀性能、拉伸性能和摩擦性能等<sup>[4-6]</sup>。

自然界中钛元素主要以氧化物的形式赋存于钒钛磁铁矿、钛铁矿和金红石等矿物中, 随着钛铁矿和金红石等富钛矿物的储量逐年降低, 钒钛磁铁矿已成为钛资源提取的主要矿物<sup>[7-9]</sup>。钒钛磁铁矿经高炉冶炼后, 钛组元几乎全部进入炉渣相, 形成  $\text{TiO}_2$

[收稿日期] 2023-12-24

[第一作者] 丁华清(2001—), 辽宁营口人, 学士, 研究方向为冶金热力学。

[通信作者] 石俊杰(1988—), 湖北随州人, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为冶金氧化物体系热力学、城市矿产资源回收和防护涂层。

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(No. 52204310); 中国博士后科学基金第68批面上项目(No. 2020M570967); 中国博士后科学基金第2批特别资助(站前)(No. 2020TQ0059); 辽宁省自然科学基金面上项目(2021-MS-083); 中央高校基本科研业务费专项资金(N2125010); 安徽工业大学冶金减排与资源循环利用教育部重点实验室(No. JKF22-02); 材料各向异性与织构教育部重点实验室资助。

质量比20%以上的含钛高炉渣,是名副其实的富钛二次宝贵资源<sup>[10-11]</sup>。截至2022年底,中国的含钛高炉渣堆存量已超过8 000万t,并依然以每年360万t的速度增长,实现含钛高炉渣的绿色高效综合利用迫在眉睫<sup>[12]</sup>。国内钒钛磁铁矿高炉冶炼产生的典型含钛高炉渣中TiO<sub>2</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO等主要氧化物的含量超过80%以上<sup>[13]</sup>,含钛高炉渣中主要物相为钙钛矿、辉石和磁性氧化铁<sup>[14]</sup>。含钛高炉渣中的钛组分主要以Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>和TiO<sub>2</sub>等多种价态的氧化物形式存在,这些钛氧化物粒度细小且弥散分布于多种矿相之中,且各矿相间嵌布生长,导致钛组分难以通过传统的重选或浮选方法直接分离<sup>[15]</sup>。

近年来,选择性富集提取工艺已在含硼渣系、含铜渣系、含稀土渣系、含钒渣系和含钛渣系等二次资源综合利用过程得到广泛应用<sup>[16-22]</sup>。选择性提钛工艺主要分为选择性富集、选择性长大、选择性分离三个阶段。其中选择性富集作为整个工艺的前提,对后续过程的顺行具有重要影响<sup>[23]</sup>。选择性富集的原理是在适宜的物理化学条件下,将含钛高炉渣中的钛组元在化学位梯度的驱动下选择性富集于某一特定富钛相中。钙钛矿、黑钛石和金红石作为常见富钛相而受到广泛关注,不同学者对CaO-TiO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>[25-27]</sup>和SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>[28]</sup>等二元子体系通过理论计算和试验测定进行深入研究。Devries等<sup>[29]</sup>通过淬火技术对CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>体系在1 300~1 700℃空气气氛下进行了全面的相图研究,然后使用透射光和X射线方法进行了岩相显微镜观察,在此基础上,通过热力学分析、高温质谱研究确定了1 600℃时的相边界,进一步优化了CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>体系<sup>[30]</sup>;Qiu等<sup>[31-32]</sup>通过高温平衡试验结合XRD、XPS和SEM-EDS检测阐明了黑钛石固溶体相的形成机理,并绘制了空气气氛下MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub>体系在1 600℃和1 700℃下的等温截面图;Ilatovskaia等<sup>[33]</sup>通过动力学实验和热力学模型计算绘制了空气气氛下Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>体系1 449~1 519℃温度范围内的等温截面图;Shi等<sup>[34]</sup>研究表明10<sup>-16</sup> atm氧分压下TiO<sub>2</sub>会被还原为Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并构建了该氧分压下CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>体系1 400℃等温截面图,与空气气氛下等温相图对比发现,还原气氛下1 400℃液相区面积明显缩小。由于钛是变价元素,温度、氧分压、成分等因素均会影

响其赋存价态和赋存相,系统研究分析不同工艺参数对钛元素价态和赋存相的影响规律具有重要的理论及应用价值。

实现对含钛高炉渣热力学性质的全面研究,必须完成CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub>五元含钛渣系热力学性质的系统性研究<sup>[35-37]</sup>,前提则是完成对核心三元系CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>体系在不同温度和氧分压等工艺条件下平衡相、液相线等性质的研究。同时,该体系是钛铁矿物高炉冶炼渣综合利用基础研究大项目的一个子任务,故在本文中,选择含钛高炉渣系CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>三元核心体系为研究对象,基于FactSage 8.2热力学软件系统计算分析温度、氧分压等参数对钛组元价态及赋存相的影响规律,阐明该体系平衡相、等温线和液相区随温度和氧分压的演变规律,以期含钛高炉渣及相关钛资源的高附加值资源综合利用提供重要热力学基础数据。

## 1 热力学计算原理

相图计算(CALPHAD, Calculate PHase Diagram)是根据各相的晶体结构、磁性有序和化学有序转变等信息结合能量最小原理,在设定的温度和氧分压条件下,计算出不同物相的吉布斯自由能,构建各相的热力学模型,通过平衡条件得到相图<sup>[38]</sup>。随着相图计算技术的逐步成熟,GTT-Technologies和Thermfact/CRCT在2001年发布了世界上最大的化学热力学集成数据库计算系统——FactSage,由FACT-Win/F \* A \* C \* T和ChemSage/SOLGAMIX热力学软件包构成,涵盖评估和优化的纯物质、金属熔体、氧化物熔体等冶金常见体系数据库。FactSage热力学软件已被广泛应用于材料科学、湿法冶金、火法冶金、电冶金、腐蚀、燃烧和陶瓷等领域<sup>[38]</sup>。

本文基于热力学计算软件FactSage 8.2中的FactPS和FToxid数据库,使用“Phase Diagram”模块对CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>三元体系进行计算。其中,FToxid数据库包含了20多种元素的纯氧化物溶液数据。在空气氧化气氛下,含钛组元与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、FeO、MgO、MnO、SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O等氧化物组成的二元及部分三元体系热力学性质均得到了评估和优化,但与高阶体系相关的优化相对较少;在还原气氛下,与钛铁矿、板钛矿、金红石和钛尖晶石等固溶体相关的数据库得到了完善,但由于缺乏实验数据支撑,对四元等高阶体系的计算结果只能基于模

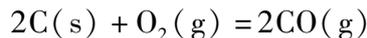
型假设。

## 2 结果及讨论

### 2.1 Ti-O 优势区域图

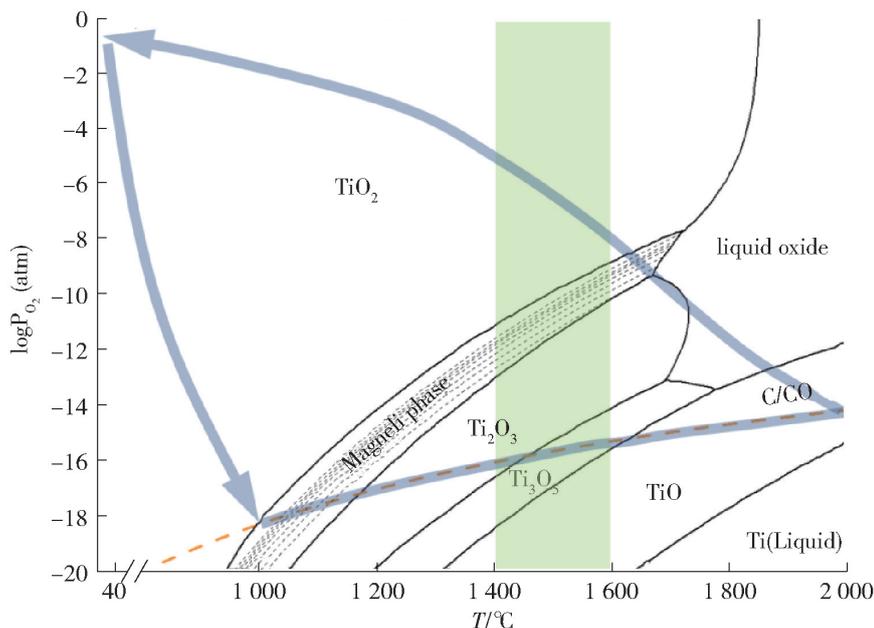
为了明确氧分压和温度对钛赋存价态的影响,通过 FactSage 热力学软件的“Phase diagram”模块计算了 Ti-O 体系优势区域图,如图 1(a)所示。根据 Ti-O 体系优势区域图可知,在 25~2 000 °C 温度范围内和 0.21~10<sup>-20</sup> atm 氧分压范围内,钛元素可以 TiO<sub>2</sub>、Magneli phase(亚氧化钛)、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、TiO、Ti 和 Liquid oxide 的形式赋存。Ti-O 体系优势区域图中不同价态氧化物随温度和氧分压的变化规律,对于理解钒钛磁铁矿在高炉冶炼不同区域钛赋存相的变化有直接指导作用。在钒钛磁铁矿高炉冶炼过程中(图 1(b)),由于碳过量存在,所以高炉内氧分压实际上由反应式(1)控制,该反应的吉布斯自由能由 FactSage8.2 “Reaction” 模块计算,反应式

(1)在优势区域图中由橘黄色虚线表示。

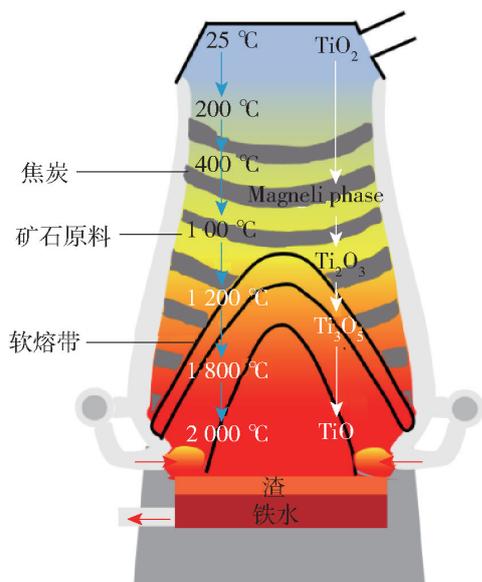


$$\Delta G^\ominus = -232\,920.4 - 169.685T(K) \quad (1)$$

高炉冶炼钒钛磁铁矿的组元变化情况如图 1(b)所示,随着钒钛磁铁矿被逐渐冶炼为铁水,温度逐渐由 25 °C 升高至 2 000 °C 左右,随着温度不断上升,炉体内氧分压逐渐下降,炉体内氧分压变化由反应式(1)控制。在高炉内,钛由 TiO<sub>2</sub> 被逐级还原为 Magneli phase、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO 相,钛元素不同价态氧化物在高炉不同区域的变化趋势如图 1(b)中白色箭头所示,对应的变化趋势在 Ti-O 优势区域图上如图 1(a)中淡蓝色箭头所示。在高炉铁水排除的同时,炉渣被排出至空气中,渣中部分 TiO、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 低价态氧化物在降温过程中被氧化成为 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或者 TiO<sub>2</sub>,由于动力学原因,这种氧化反应很难达到平衡,故常温下含钛高炉渣中钛组元主要以 TiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 赋存。



(a) Ti-O 优势区域图



(b) 钒钛磁铁矿高炉冶炼含钛组元变化

图 1 Ti-O 优势区域图及钒钛磁铁矿高炉冶炼含钛组元变化情况

Fig. 1 Ti-O predominance area diagram and variations of titanium-bearing components in blast furnace smelting of vanadium-titanium magnetite iron ore

### 2.2 温度对 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系相平衡关系的影响

为了考察 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系相平衡关系和钛的价态随温度的变化关系,基于 FactSage 热力学软件的“Phase diagram”模块分别计算氧分压为 0.21 atm 和 10<sup>-16</sup> atm 时 1 400~1 600 °C 温度范围内的 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系的等温截面图,结果分别如

图 2、图 3 和图 4 所示。

在 0.21 atm 氧分压下,CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系在 1 400 °C、1 500 °C 和 1 600 °C 下的等温相图分别如图 2(a)、图 2(b)和图 2(c)所示。由图 2(a)可知,在 1 400 °C 等温截面图中与选择性提钛工艺相关的相区主要包含一个单一液相区,3 个两相平衡共存区(液相-TiO<sub>2</sub>、液相-SiO<sub>2</sub>、液相-CaTiO<sub>3</sub>)和 1 个三相

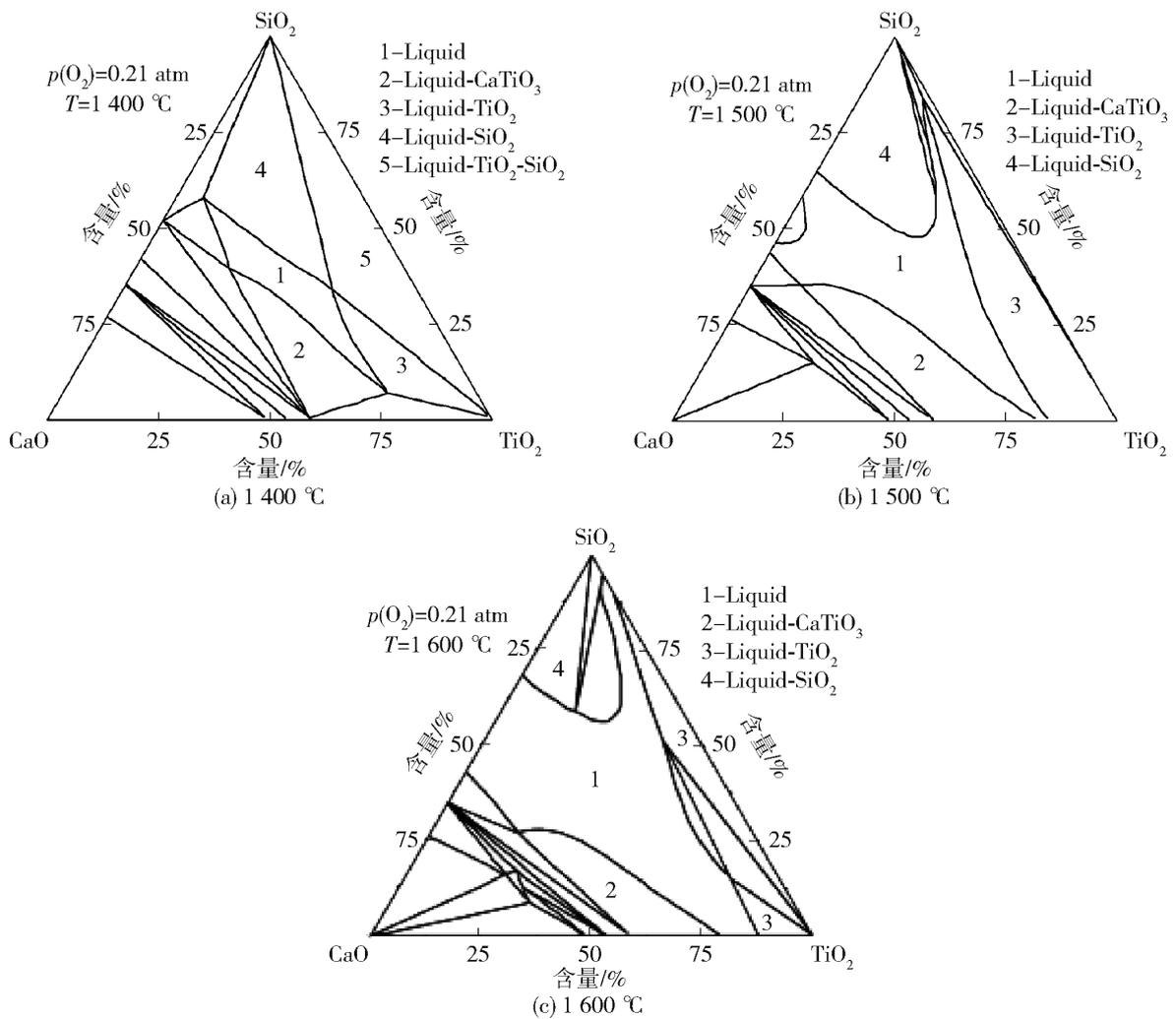


图 2 1 400 ~ 1 600 °C、0.21 atm 条件下 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系相图

Fig. 2 Phase diagram of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> system under 1 400 ~ 1 600 °C, 0.21 atm

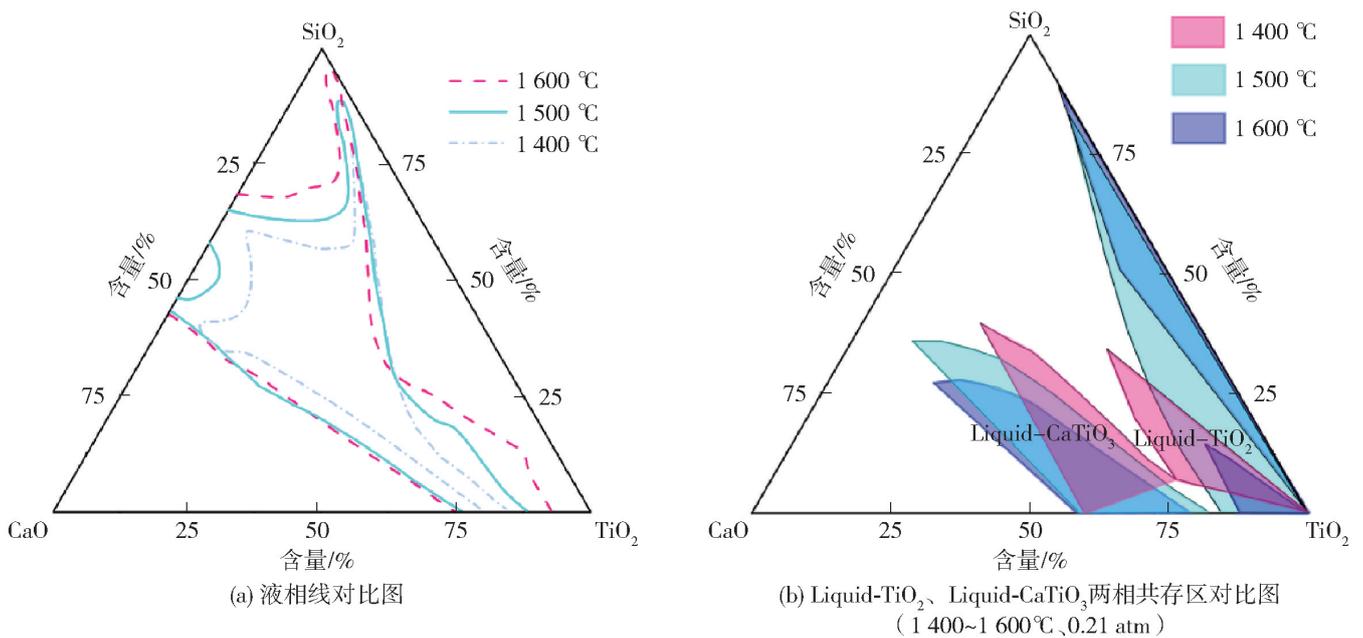


图 3 液相线对比图及 Liquid-TiO<sub>2</sub>、Liquid-CaTiO<sub>3</sub> 两相共存区对比图

Fig. 3 Comparison of liquid phase lines and Liquid-TiO<sub>2</sub>, Liquid-CaTiO<sub>3</sub> two-phase coexistence zone

平衡共存区(液相-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)。不同温度下液相区的分布如图 3(a) 所示,随着温度由 1 400 °C 升高

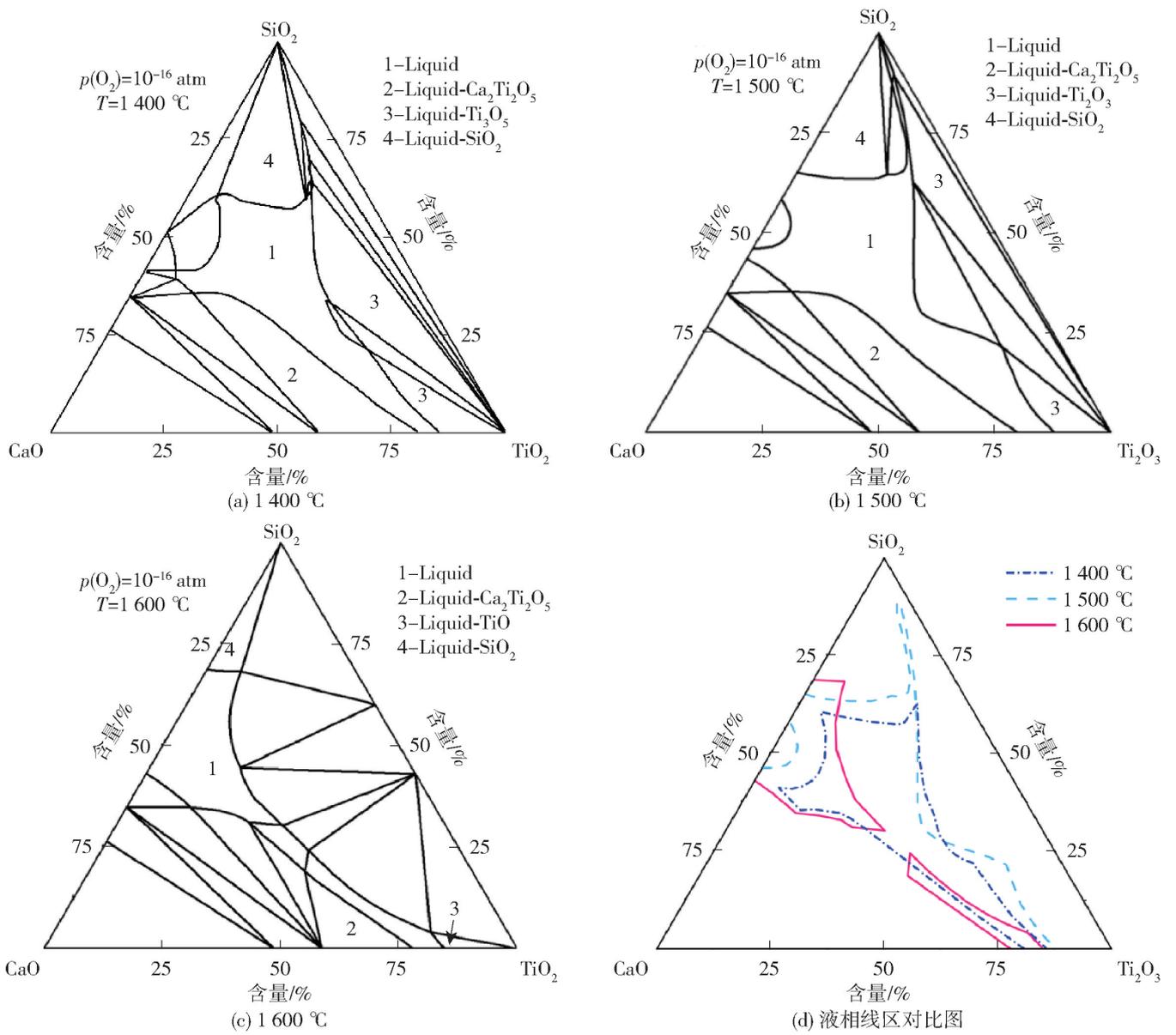


图4 FactSage 计算 1 400 ~ 1 600 °C、10<sup>-16</sup> atm 下 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系相图及液相区对比图

Fig. 4 Comparison of phase diagram and liquid phase region of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> system

at 1 400 ~ 1 600 °C and 10<sup>-16</sup> atm calculated by FactSage

至 1 600 °C,液相区呈逐渐变大趋势。进一步可以确定不同温度下含钛物相与液相两相共存区的变化趋势,如图 3(b)所示,随着温度升高至 1 600 °C,液相-CaTiO<sub>3</sub>两相区随着温度升高先小幅增大后小幅缩小,且朝着  $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$  比增大的方向移动;而液相-TiO<sub>2</sub>两相区先大幅增大后大幅缩小。在当前温度范围内,随着温度的升高液相区逐渐变大。在当前温度和氧分压条件下,Ti 以 TiO<sub>2</sub> 的赋存形式存在,价态未发生变化。

10<sup>-16</sup> atm 氧分压下,CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系在 1 400 °C、1 500 °C 和 1 600 °C 下的等温相图分别如图 4(a)、图 4(b) 和图 4(c) 所示。由图 4 可知,该体系主要包括单一液相区,以及与液相共存的双相区如

液相-TiO<sub>x</sub>、液相-SiO<sub>2</sub>、液相-Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,与液相共存的三相区如液相-TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>。随着温度由 1 400 °C 升高至 1 600 °C,Ti 的赋存形式发生改变,由 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 被还原为 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再被还原为 TiO,钛价态由 +10/3 价被逐级还原为 +3 价和 +2 价。液相区范围变化如图 4(d) 所示,当温度由 1 400 °C 升至 1 500 °C,液相区逐渐变大,然而,当温度提高至 1 600 °C,液相区面积明显缩小,且与 1 400 °C 和 1 500 °C 的等温线发生明显的交叉,主要原因便是因为钛的赋存价态和赋存物相发生改变。

### 2.3 氧分压对 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub> 体系相平衡关系的影响

为阐明在确定温度下,相平衡关系和钛价态随

氧分压变化的关系, 分别计算 1 400 °C 和 1 600 °C 下

不同氧分压的等温相图, 结果如图 5 和图 6 所示。

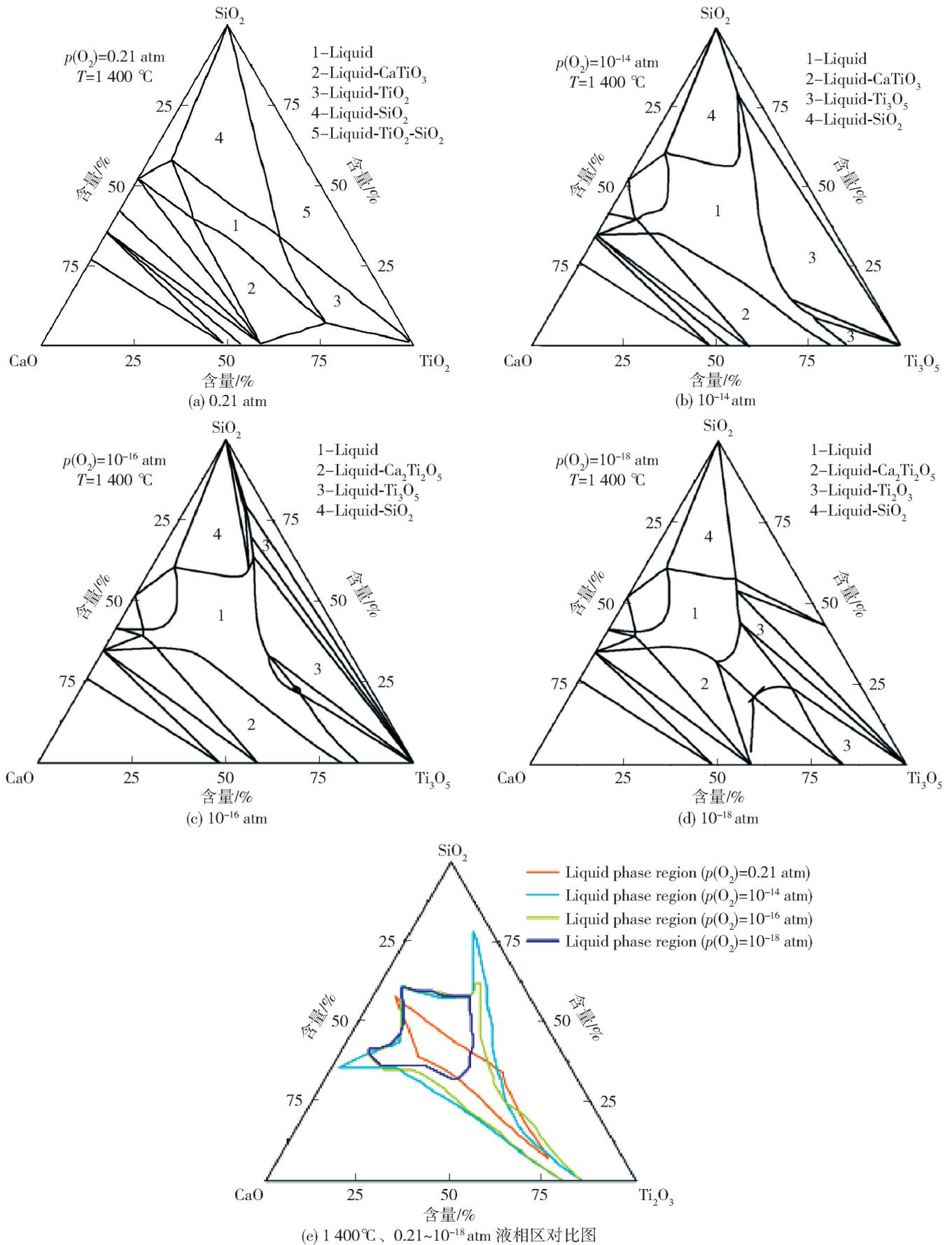


图 5 1 400 °C、0.21 ~  $10^{-18}$  atm 下  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_x$  体系相图及 Liquid-TiO<sub>x</sub>、Liquid-Ca<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 两相共存区对比图

Fig. 5 Phase diagram of  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_x$  system at 1 400 °C and 0.21 ~  $10^{-18}$  atm and comparison of Liquid-TiO<sub>x</sub>, Liquid-Ca<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> two-phase coexistence zone

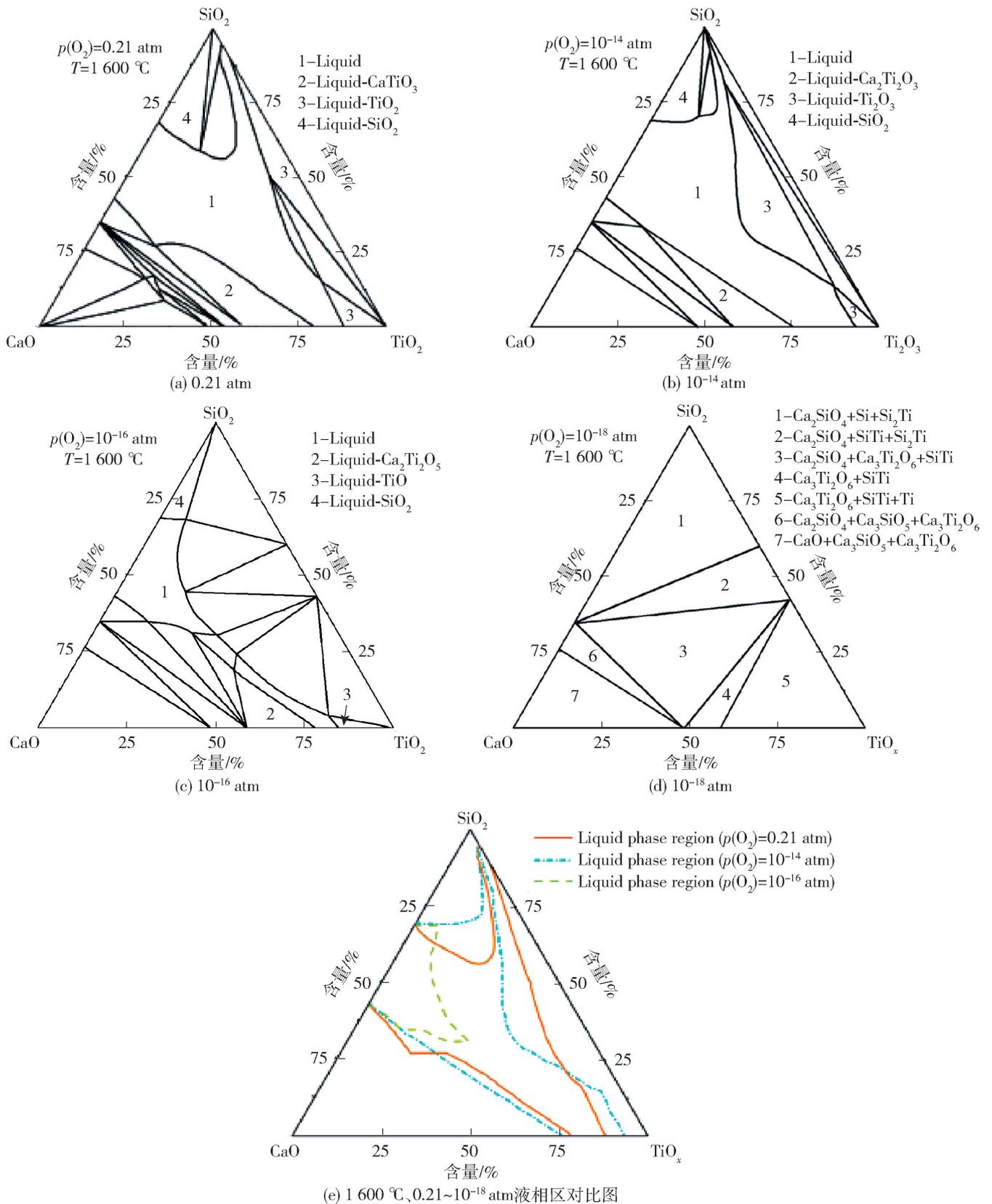


图6 FactSage 计算  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.21 \sim 10^{-18} \text{ atm}$  下  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_x$  体系相图

Fig. 6 Phase diagram of  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_x$  system at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $0.21 \sim 10^{-18} \text{ atm}$  calculated by FactSage

$1400 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $0.21 \text{ atm}$ 、 $10^{-14} \text{ atm}$ 、 $10^{-16} \text{ atm}$  和  $10^{-18} \text{ atm}$  下的等温相图分别如图 5(a)、5(b)、5(c) 和 5(d) 所示。随着氧分压的降低, 液相区范围先增大后逐渐减小, 如图 5(f) 所示; 液相- $\text{SiO}_2$  的两相共存区范围逐渐减小, 但是缩小的幅度不大, 均向富

$\text{SiO}_2$  角移动。在  $10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ atm}$  氧分压下, 钛一直以  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的形式赋存, 当氧分压降至  $10^{-18} \text{ atm}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  被还原为  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ; 价态由  $+10/3$  价还原为  $+3$  价。随着氧分压的降低, 液相- $\text{TiO}_x$  的两相共存区范围先变大后减小, 在  $0.21 \text{ atm}$  和  $10^{-14} \text{ atm}$  氧分压

范围内,变化较为明显;随着氧分压的降低,CaTiO<sub>3</sub>相转化为Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相,值得注意的是,只有分压降至10<sup>-16</sup> atm时,此转变才会发生。

1 600 °C时,0.21 atm、10<sup>-14</sup> atm、10<sup>-16</sup> atm和10<sup>-18</sup> atm下的等温相图分别如图6(a)、6(b)、6(c)和6(d)所示,随着氧分压逐渐降低,钛的赋存形式先由TiO<sub>2</sub>转化为Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再转化为TiO;液相区随着氧分压降低逐渐缩小直至完全消失,如图6(e)所示;液相-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>共存区范围逐渐减小;CaTiO<sub>3</sub>相在氧分压降至10<sup>-14</sup> atm时,转化为Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相。液相-TiO<sub>x</sub>共存区在0.21~10<sup>-16</sup> atm范围内逐渐变小,但是缩小幅度不大,直至氧分压降至10<sup>-18</sup> atm时,液相-TiO<sub>x</sub>共存区完全消失,且出现了Si<sub>2</sub>Ti和SiTi合金相。

### 3 结论

为了阐明温度和氧分压变化对含钛高炉渣中钛的赋存形式和价态以及相平衡关系的影响,本文基于FactSage8.2热力学计算软件“Rection”和“Phase diagram”模块、“FToxid”和“FactPS”数据库,计算了高炉内碳热反应的吉布斯自由能、Ti-O优势区域图,得到以下主要结论。

1)随着温度和氧分压的变化,在25~2 000 °C温度范围和0.21~10<sup>-18</sup> atm氧分压范围内,Ti可赋存为TiO<sub>2</sub>、Magneli phase、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、TiO、Ti和Liquid oxide。

2)1 400~1 600 °C温度范围内和0.21~10<sup>-18</sup> atm氧分压下,CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>三元体系等温相图明确了液相区、部分两相共存区和三相共存区随温度和氧分压的变化关系。

3)随着钛价态的变化,富钛相以CaTiO<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、SiTi和Ti的形式赋存,本研究结果对TiO<sub>x</sub>基渣系提钛工艺的发展和优化具有重要意义。

#### [参考文献]

[1] ZHANG Yuan, FU Shan, YANG Lei, et al. A nano-structured TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O coating on Ti-Cu alloy with dual function of antibacterial ability and osteogenic activity [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 201-212.

[2] ZHAO Yu, ZHANG Xin, HAN Xuefei, et al. Tuning the reactivity of PbI<sub>2</sub> film via monolayer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene for two-step-processed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 127912.

[3] REN Ling, XU Xiaohe, LIU Hui, et al. Biocompatibility and Cu ions release kinetics of copper-bearing titanium alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 95: 237-248.

[4] CHANG Yanjiao, HUANG Hongliang, YANG Tong, et al. Simultaneous introduction of oxygen vacancies and hierarchical pores into titanium-based metal-organic framework for enhanced photocatalytic performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 599: 785-794.

[5] WANG Zhenyang, ZHANG Jianliang, ZHAO Baojun, et al. Extraction of titanium resources from the titanium-containing waste slag: Thermodynamic analysis and experimental verification [J]. Calphad, 2020, 71: 102211.

[6] ZHAN Yongzhong, ZHANG Xinjiang, HU Jing, et al. Evolution of the microstructure and hardness of the Ti-Si alloys during high temperature heat-treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479(1-2): 246-251.

[7] YANG Zhuoying, YANG Fan, YI Meigui, et al. Estimation of reaction heat in Ti-Bearing Blast furnace slag-sulfuric acid system based on mechanical mixture model [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2021, 38(2): 1247-1252.

[8] 高洋, 贵永亮, 宋春燕, 等. 高钛高炉渣综合利用现状及展望 [J]. 矿产综合利用, 2019, 205(1): 6-10.

GAO Yang, GUI Yongliang, SONG Chunyan, et al. Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019, 205(1): 6-10.

[9] 李兴华, 王雪松, 刘知路, 等. 高钛高炉渣综合利用新方向 [J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(3): 10-16.

LI Xinghua, WANG Xuesong, LIU Zhilu, et al. The new direction of comprehensive utilization of high titanium-bearing slag [J]. IRON STEEL VANADIUM TITANIUM, 2009, 30(3): 10-16.

[10] MA Hengbao, JIAO Kexin, ZHANG Jianliang, et al. Viscosity of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-FeO slag with varying TiO<sub>2</sub> content: the effect of crystallization on viscosity abrupt behavior [J]. Ceramics International, 2021, 47(12): 17445-17454.

[11] CHEN Desheng, ZHAO Longsheng, LIU Yahui, et al. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244: 588-595.

[12] SHI Junjie, QIU Yuchao, YU Bin, et al. Titanium extraction from titania-bearing blast furnace slag: a review [J]. JOM, 2022, 74(2): 654-667.

[13] 冯聪, 储满生, 唐钰, 等. 不同类型含钛高炉渣主要冶金性能及物相 [J]. 中南大学学报, 2016, 47(8): 2556-2562.

FENG Cong, CHU Mansheng, TANG Yu, et al. Main metallurgical performance and phases for different types of titanium-bearing blast furnace slags [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(8): 2556-

- 2562.
- [14] ZHANG Li, ZHANG Linnan, WANG Mingyu, et al. Recovery of titanium compounds from molten Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(7): 684-693.
- [15] WANG Zhen, ZHU Qingshan, SUN Haoyan. Phase equilibria in the TiO<sub>2</sub>-rich part of the TiO<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-10 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 wt. % MgO system at 1773 K[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 50: 357-366.
- [16] 许仁泽, 张建良, 常治宇, 等. 高钛型高炉渣中钛组分选择性富集与析出研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(6): 6-12.
- XU Renze, ZHANG Jianliang, CHANG Zhiyu, et al. Research progress of selective enrichment and precipitation of titanium in high titanium blast furnace slag[J]. IRON STEEL VANADIUM TITANIUM, 2017, 38(6): 6-12.
- [17] REN Shan, ZHAO Qi, YAO Lu, et al. Precipitation behavior of perovskite and anosovite crystals from high Ti-bearing blast furnace slag with small amount of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. CrystEngComm, 2016, 18(8): 1393-1402.
- [18] WANG Mingyu, WANG Xuewen, HE Yuehui, et al. Isothermal precipitation and growth process of perovskite phase in oxidized titanium bearing slag [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(2): 459-462.
- [19] ZHANG Li, ZHANG Linnan, WANG Mingyu, et al. Effect of perovskite phase precipitation on viscosity of Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(2): 123-129.
- [20] WANG Mingyu, ZHANG Linnan, ZHANG Li, et al. Selective enrichment of TiO<sub>2</sub> and precipitation behavior of perovskite phase in titania bearing slag [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 421-425.
- [21] WAN Xingbang, CHEN Min, QIU Yuchao, et al. Influence of manganese oxide on the liquid-perovskite equilibrium in the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system at 1400 degrees C in air[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 11176-11182.
- [22] QIU Yuchao, SHI Junjie, YU Bin, et al. Review and perspective of the vanadium extraction techniques from converter vanadium-bearing slag[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 40(10): 5281-5292.
- [23] WAN Xingbang, CHEN Min, QIU Yuchao, et al. Influence of manganese oxide on the liquid-perovskite equilibrium in the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system at 1400 degrees C in air [J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 11176-11182.
- [24] GUPTA K. Phase diagram of the system Ca-Ti-O at 1200 K [J]. Bulletin of Materials Science, 2009, 32(6): 611-616.
- [25] PARK Young Joon. Phase equilibria of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub> system under various oxygen partial pressure: Emphasis on stability of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> pseudobrookite solid solution[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021. 41(14): 7362-7374.
- [26] ROGACHEV S., Mukasyan S., Phase diagram of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system[J]. Inorganic Materials, 2006,42(2): 121-128.
- [27] LI Pan, Sasaki T., Watanabe R. Phase equilibrium in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996. 79(12): 3169-3175.
- [28] KIRILLOVA S., V. Almjashv, and V. Gusarov. Phase relationships in the SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011. 56(9): 1464-1471.
- [29] DEVRIES R, Osborn E. Phase equilibria in the system CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [J]. Journal of The American Ceramic Society, 1955. 38(5): 158-171.
- [30] OSTROVSKI O. High-temperature mass spectrometric study of the CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system[J]. High Temperature Materials & Processes, 1998. 19(5): 345-356.
- [31] QIU Yuchao, SHI Junjie, YU Bin, et al. Phase equilibria of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system at 1600 °C in air: Emphasis on pseudobrookite and spinel solid solution phases [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(11): 6953-6964.
- [32] QIU Yuchao, SHI Junjie, HOU Changle, et al. 1700 °C Isothermal Phase Diagram of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System in Air Related to Pseudobrookite and Spinel Ceramics [J]. JOM, 2022, 1-11.
- [33] ILATOVSKAIA M, SAENKO I, SAVINYKH G, et al. Experimental study of phase equilibria in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub> system and thermodynamic assessment of the binary MgO-TiO<sub>2</sub> system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(11): 5198-5218.
- [34] SHI Junjie, QIU Yuchao, WANG Xingbang, et al. Equilibrium phase relations of the CaO-SiO<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> system at 1400 degree C and a p(O<sub>2</sub>) of 10-16 atm [J]. JOM, 2022, 74(2): 668-675.
- [35] KOU Mingyin, WU Shengli, MA Xiaodong, et al. Phase equilibrium studies of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system with binary basicity of 1.5 related to blast furnace slag [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47: 1093-1102.
- [36] ZHANG Dianwei, JAK E, HAYES P, et al. Investigation and application of phase equilibria in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> relevant to BF Slag [J]. High Temperature Processing Symposium 2012.
- [37] LIU Jingjing, CHEN Gong, YAN Pengcheng, et al. In-situ observation of isothermal CaSiO<sub>3</sub> crystallization in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melts: A study of the effects of temperature and composition [J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 402: 1-8.
- [38] JUNG Inho, ENDE M A V. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD thermodynamic database to virtual process simulation [J]. Metallurgical and Materials Transactions B - Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2020, 51(5): 1851-1874.

## Effects of oxygen partial pressure and temperature on valence state and enrichment phase of titanium in $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$ slag system

DING Huaqing<sup>1,2</sup>, JIANG Chenglong<sup>1,2</sup>, QIU Yuchao<sup>1,2</sup>, CHEN Shangwu<sup>1,2</sup>, SHI Junjie<sup>1,2</sup>, LI Jianzhong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),

Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The green and efficient extraction of titanium resources from titania-bearing blast furnace slag is a powerful guarantee for the continuous development of high-value-added titanium products. However, there is a lack of key thermodynamic data related to titania-bearing oxide slag systems, which seriously restricts the development of related titanium extraction processes. Based on the composition and mineral characteristics of typical titania-bearing blast furnace slag, combined with the “Phase Diagram” module of FactSage 8.2 thermodynamic software and the “FactPS” and “FToxid” databases, the evolution of equilibrium coexisting phases was determined in the temperature range of 1 400 ~ 1 600 °C and the oxygen partial pressure range of 0.21 ~  $10^{-18}$  atm in the present work. The results show that when the temperature is constant, as the oxygen partial pressure decreases, the range of the liquid phase region first increases and then decreases, and titanium is reduced step by step; While the oxygen partial pressure is constant, as the temperature increases, the liquid phase region gradually enlarged, the liquid phase- $\text{CaTiO}_3$  first increases slightly and then decreases slightly with the increase of temperature, and moving in the direction of increasing  $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$  ratio. The liquid phase- $\text{TiO}_2$  first increases greatly and then decreases slightly. The research results are important for understanding the evolution of titania-bearing phases under different process parameters, and then developing a more environmentally friendly and more efficient titanium resource extraction process.

**Key words:** titania-bearing slag; FactSage; thermodynamic;  $\text{TiO}_x$ ; phase diagram;  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_x$  system; titanium extraction

## 加速布局 未来产业中国五矿牵头成立两大创新联合体

日前,中国五矿集团有限公司牵头组建的深部、深海矿产资源勘探开发未来产业创新联合体(以下简称联合体)正式成立,并同步启动了深部、深海、冶金环保3个原创技术策源地的建设工作。

联合体由中国五矿担任总指挥,中国船舶、招商局集团担任深海联合总指挥,矿冶集团担任深部常务副总指挥,10余家中央企业担任副总指挥,并与高等院校、科研院所和民营企业等多方创新主体紧密合作,共同构建。

在7月5日召开的深部、深海矿产资源勘探开发未来产业创新联合体成立暨原创技术策源地建设启动大会上,中国五矿党组书记、董事长翁祖亮就下一步工作提出了强化顶层设计、以项目为纽带统筹调配资源、加强科技金融体系创新、发挥专家咨询委员会作用等4点倡议。

展望未来,联合体将以攻克关键核心技术为目标,系统布局重点技术、典型场景及重大工程项目,推动深部、深海矿产资源勘探开发领域未来产业的稳健发展与全面进步。

(资料来源:中国有色金属报社)