

# SOM 法电解过细高钛渣制备金属钛

申园园<sup>1,2</sup>, 陈朝轶<sup>1,2</sup>, 李军旗<sup>1,2</sup>, 兰苑培<sup>1,2</sup>

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

(2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 为回收利用 TiCl<sub>4</sub> 生产过程中产生的过细高钛渣, 在 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中以预烧成形的过细高钛渣为阴极, 采用固体透氧膜法 (SOM 法) 直接电解制备金属钛, 并研究了在 1100 °C、3.5 V 电压下, 高钛渣阴极的电脱氧历程和杂质的去除行为。结果表明: 随着电解时间延长, 阴极片逐渐收缩, 孔隙率下降, 颗粒尺寸增大, 且电解 6 h 得到金属钛表明 SOM 法具有较高的电流效率。过细高钛渣电脱氧历程为: TiO<sub>2</sub>→CaTiO<sub>3</sub>→Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)→TiO→Ti, 而 Al、Mn、Fe、Si 等杂质通过电解得到相应单质且大部分进入 CaCl<sub>2</sub> 熔盐, 少量残留经稀盐酸洗涤被去除。

**关键词:** 固体透氧膜; 过细高钛渣; 金属钛; 电脱氧历程; 杂质行为

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1671-06

在海绵钛生产过程中, 每生产 1 t TiCl<sub>4</sub> 将产生约 200 kg 的含钛废渣 (电炉烟尘、钛铁渣、过细高钛渣、氯化炉渣和收尘残渣), 生产企业一般采用石灰水冲洗后填埋, 导致钛资源浪费和环境污染<sup>[1,2]</sup>。学者对含钛废渣的回收利用进行了一系列的探索研究, 余代权<sup>[2]</sup>将过细高钛渣掺入返回电炉熔炼工序, 当掺入量超过 15% 时, 过细高钛渣导致炉内透气性降低, 熔炼时间延长, 能耗升高; 陈林等<sup>[3]</sup>用盐酸浸出处理电炉烟尘, 可将电炉烟尘中 TiO<sub>2</sub> 质量分数从 38.3% 提高到 58.5%, 但浸出条件中盐酸浓度为 4 mol·L<sup>-1</sup>、液固比为 10:1, 酸耗较高; 赵海涛<sup>[4]</sup>利用摇床水洗重选法从氯化炉渣中回收 TiO<sub>2</sub> 作为氯化工序的原料, 每吨氯化炉渣回收 150 kg 金红石, 回收率还有待提高; 因此, 大量的含钛废渣仍未得到充分利用。

熔盐电解制备金属钛或钛合金是能充分利用含钛废渣的一种有效的绿色途径。Ma 等<sup>[5]</sup>、Chen 等<sup>[6]</sup>采用剑桥法 (FFC 法) 直接电解高钛渣分别制备出金属钛和 TiC/SiC 合金。而固体透氧膜法 (SOM 法) 利用透氧膜隔离阴极和阳极, 在较高槽电压条件下熔盐仍然保持电中性, 避免了副反应的发生, 大幅提高电流效率, 较 FFC 法具有明显的优势, 适合处理钛精矿和含钛高炉渣制备合金 TiFe 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>[7-9]</sup>; 本课题组利用该方法电解含钛收尘渣和钛铁渣制备了金属钛及钛合金<sup>[10,11]</sup>。若能将 SOM 法应用于含钛废渣的电解回收中, 那便能充分利用含钛废渣资源, 但是相关的文献

报道较少, 且基于钛渣的电解还原机理和杂质去除机制还尚不清晰, 因此, 本实验开展了采用 SOM 法电解过细高钛渣制备金属钛, 并针对过细高钛渣的电脱氧历程及杂质行为进行研究和讨论。

## 1 实验

SOM 法所用固体透氧膜为 8% 氧化钇掺杂的氧化锆 (8Y-ZrO<sub>2</sub>) 管, 作为氧离子载体, 一定温度下只是 O<sup>2-</sup> 的导体。过细高钛渣电脱氧原理与文献<sup>[11-13]</sup>一致, 技术原理图和电解槽装置示意图分别如图 1a、1b 所示, 主要电极反应如下:

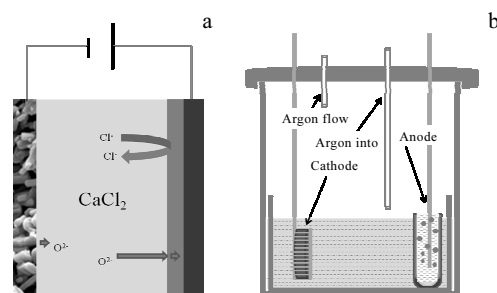
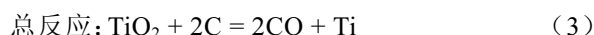
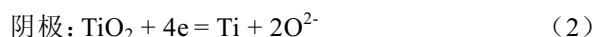
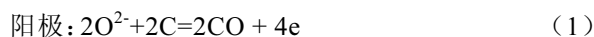


图 1 SOM 电解实验示意图

Fig.1 Schematic of SOM experiment: (a) electrolysis principle and (b) schematic of SOM system

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51664005, 51574095, 51474079); 黔教合 KY 字 (2015) 334 号; 黔科合人才团队 (2015) 4005 号; 黔教合平台人才 (2017) 5626 号

作者简介: 申园园, 男, 1991 年生, 硕士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: 328247879@qq.com

过细高钛渣取自贵州遵义钛厂，元素含量（质量分数）如表 1 所示。

称取适量过细高钛渣，添加 5% 的聚乙烯醇缩丁醛（PVB）为粘结剂，研磨混合均匀，每次称取 1.4 g 混合后的过细高钛渣，利用 YP-30T 型粉末压片机在 15 MPa 压强下压制成  $\Phi 15$  mm 的圆片，圆片在空气气氛中经 1150 °C 烧结 2 h 后制成阴极。阳极为 8Y-ZrO<sub>2</sub> 固体透氧膜管内的碳饱和铜液，电极以钼丝为电极引线，使用刚玉坩埚为电解槽，无水 CaCl<sub>2</sub> 为熔盐电解质。电解槽采用高温井式炉加热，KPS 型直流稳压电源施加电压，电解过程中使用高纯氩气作为保护气体。电解反应在 1100 °C、3.5 V 槽电压下进行，电解时间分别为 3、6 和 9 h。电解结束后，阴极片经水冲洗、稀盐酸洗涤、去离子水清洗数遍，干燥后待用。利用日本电子 JSM-6700F 型扫描电镜及所带能谱分析阴极的微观形貌及元素分布，使用日本理学 D/max22500PC 型 X 射线衍射仪分析产物的物相。

## 2 结果与讨论

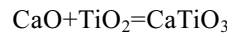
### 2.1 电脱氧历程

图 2 所示为 15 MPa 压制的阴极片烧结前后 SEM 照片。由图 2 可知，烧结前，阴极颗粒间连接松散，颗粒棱角分明。1150 °C 烧结后，颗粒间粘结程度增加，阴极颗粒表面圆润，机械强度增加。因粘结剂挥发，阴极孔隙率相对增加，有利于 CaCl<sub>2</sub> 熔盐向阴极内部扩散。因此，阴极孔隙率增加及颗粒粘结程度增加表明烧结后的阴极结构更有利于电脱氧的进行。

图 3 所示为阴极片 1100 °C、3.5 V 电解前后的宏观形貌。由图 3 可知，随电解时间延长，阴极收缩，且颜色变浅，逐渐产生金属光泽。这是因为在电解初期，阴极的电脱氧主要发生在阴极表面，阴极表面脱氧生成低价钛的化合物，阴极表面颜色变浅；随电解时间延长，阴极表面完全脱氧生成金属钛，并向电极内部扩展，金属化程度增加，整个阴极出现明显收缩，电解 6 h 后，阴极收缩明显，且有一定金属光泽；电解 9 h 后，金属光泽更加明显。

图 4 所示为阴极在 1100 °C 的 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中浸泡前后的 XRD 图谱。由图 4 可知，1150 °C 烧结后，阴极主要为 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>1.95</sub>。TiO<sub>1.95</sub> 中存在氧空位，而李泽

全等<sup>[14]</sup>研究发现高温促使 TiO<sub>2</sub> 结构中形成氧空位，并且氧空位有利于 O<sup>2-</sup> 的迁移。CaCl<sub>2</sub> 熔盐浸泡后，主要为 CaTiO<sub>3</sub>，由式(4)可知，在 1100 °C 的电解温度下，TiO<sub>2</sub> 与 CaO 反应生成 CaTiO<sub>3</sub> 的反应  $\Delta G^\theta = -93.07$  kJ，能自发进行；熔盐中 CaO 以 Ca<sup>2+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 形式存在，O<sup>2-</sup> 来源于阴极中的氧化物溶解和水的离子化；翁启钢<sup>[15]</sup> 研究认为适量水分存在有利于 CaTiO<sub>3</sub> 生成，更确切的说水的离子化有利于 CaTiO<sub>3</sub> 的产生。



$$\Delta G^\theta = -81129.67364 - 8.699477T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

图 5 所示为电解不同时间后阴极产物的 XRD 图谱。由图 5 可知，电解 3 h 后阴极主要产物为 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)，这是因为阴极中 CaTiO<sub>3</sub> 得到电子，生成 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 中间产物。电解 6 h 后，XRD 图谱仅发现金属 Ti 的衍射峰，Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 脱氧得到金属 Ti 和 CaO；CaO 在 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中溶解度为 19.4%（摩尔分数），CaO 溶解在熔盐后，增加了电极的有效面积，促进电解反应的进行<sup>[16]</sup>；电解 9 h，产物的 XRD 物相图谱更为平滑，说明电解 6 h，TiO<sub>2</sub> 已完全脱氧，得到了金属钛。与 FFC 法电解 24 h 得到金属钛相比，SOM 法较大地提高了电流效率<sup>[17]</sup>。

表 2 为不同价态的钛离子间相互转化的标准电极电位。由表 2 可知，(Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>)/Pt 的标准电极电位为 -0.04 V，Ca<sup>2+</sup>/Ca 的标准电极电位为 -2.866 V，远低于 (Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>)/Pt 的电极电位；根据还原电位的大小，第

表 1 过细高钛渣元素含量

Table 1 Composition of the high titanium slag ( $\omega/\%$ )

Ti	O	Fe	Si	Mn	Al
49.60	38.46	4.76	3.07	2.75	1.20

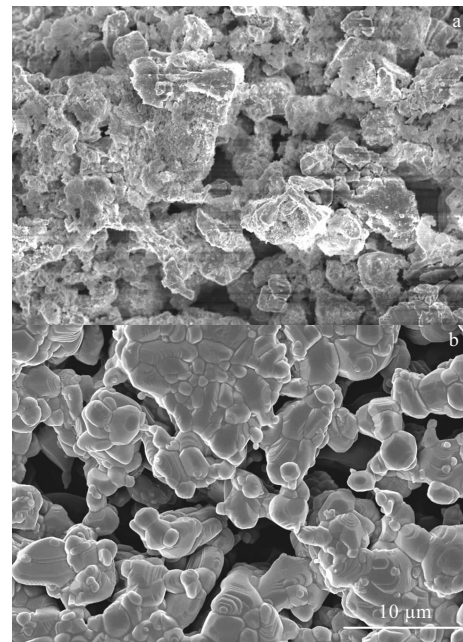


图 2 阴极的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of cathode before sintering (a) and after sintering (b) at 1150 °C

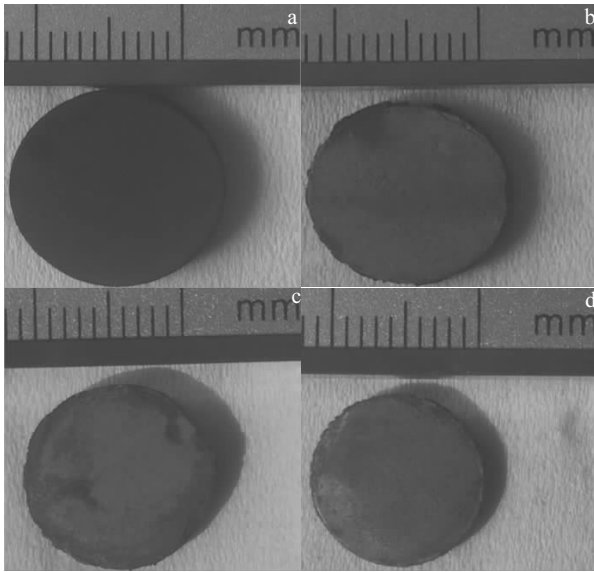


图 3 阴极的宏观形貌

Fig.3 Macrostructure of cathode sintered (a) and electrolyzed for 3 h (b), 6 h (c), and 9 h (d)

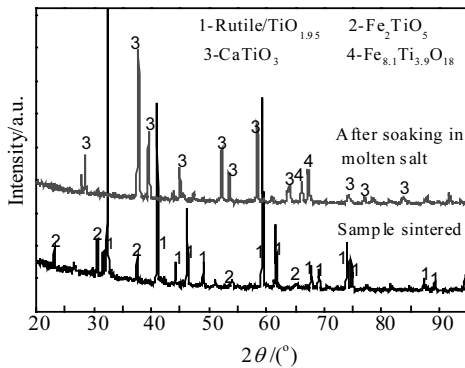


图 4 浸泡前后阴极片的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of cathode before and after soaking in CaCl<sub>2</sub>

一步主反应为 CaTiO<sub>3</sub> 的电子生成 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); 因电解电压为 3.5 V, Ca<sup>2+</sup>/Ca 的标准电极电位为-2.866 V, 会有少量的 Ca<sup>2+</sup>被还原成金属 Ca, 金属 Ca 与钛的化合物发生钙热还原反应, 但此反应不是主反应<sup>[18,19]</sup>; (Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup>)/Pt 的标准电极电位-0.369 V, Ti<sup>3+</sup>直接转化为 Ti 的电极电位为-1.208 V, 所以 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)在脱氧生成金属钛的过程中会有产生钛的低价氧化物 TiO, 然后 TiO 脱氧生成金属 Ti. Schwandt 等<sup>[20]</sup>研究 FFC 法电解制备金属钛过程中发现电解电压在 416 mV 时 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 转化成 TiO; 因此电脱氧历程为: TiO<sub>2</sub>→CaTiO<sub>3</sub>→Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)→TiO→Ti, 具体的反应历程如下:

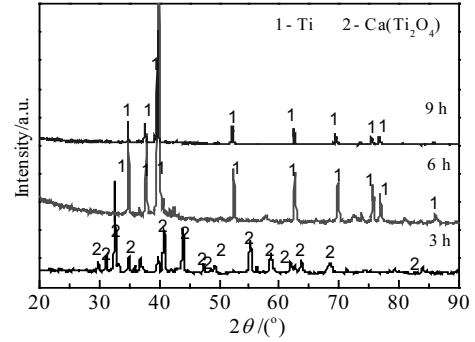


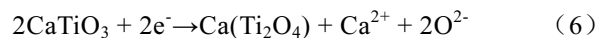
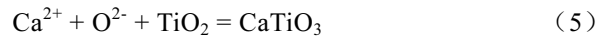
图 5 不同电解时间下阴极的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of cathode electrolyzed for different time

表 2 标准电极电位

Table 2 Standard electrode potential

Electrode	Electrode reaction	Standard electrode potential/V
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> →Ca	-2.866
Ti <sup>4+</sup> ,Ti <sup>3+</sup> /Pt	Ti <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> →Ti <sup>3+</sup>	-0.04
Ti <sup>3+</sup> ,Ti <sup>2+</sup> /Pt	Ti <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> →Ti <sup>2+</sup>	-0.369
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> →Ti	-1.628



## 2.2 杂质行为

图 6 所示为电解后阴极的 SEM 形貌和 EDS 能谱。由图 6 可知, 随着电解时间延长, 阴极颗粒度增大, 且致密性增加, Ca 含量降低, Cl、Ti 含量增加。电解 3 h, Ca 含量较高, 因为形成了 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)中间产物(如图 5 所示), 且存在少量的杂质元素的能谱峰; 电解 6 h, 由于 Ca(Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)分解产生金属 Ti 和 Ca<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>溶解于熔盐, Ca 含量降低, 由于孔隙率降低, 空隙收缩, 使 CaCl<sub>2</sub> 残留增加, Cl 含量增加, 此时已没有杂质元素的能谱峰; 电解 9 h, 颗粒团聚, 能谱图与电解 6 h 相似, 说明电解 6 h 阴极已完全脱氧得到金属钛, 且杂质得到去除。

表 3 为阴极中杂质金属元素单质的物理化学特性。由表 3 可知, 3.5 V 条件下, 阴极中的杂质金属元素均能被还原成单质, Fe、Al 和 Si 的氯化物沸点均小于 1100 °C; 方程 (9)、(10)、(11) 的 ΔG<sup>θ</sup> 为电解温度 1100 °C 时的反应的标准吉布斯自由能, 由方程 (9)、(10)、(11) 可知, 生成 SiCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub> 的 ΔG<sup>θ</sup> 均远大于零, 不能自发进行, 因此, 高温加热不会生成 SiCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 挥发; 虽然方程 (12)、(13)、(14) 可以自发进行, 但由于透氧膜的存在,

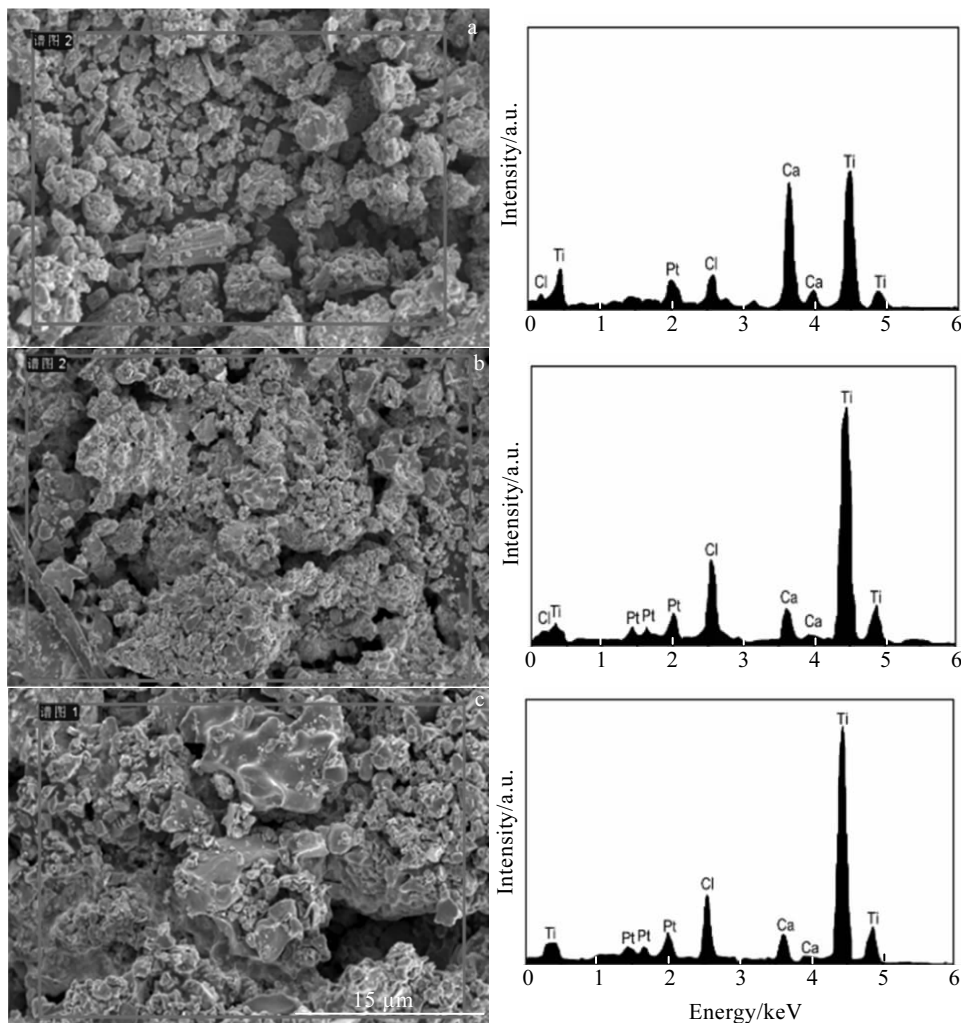


图 6 电解不同时间下产物的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig.6 SEM images and EDS spectra of cathode electrolyzed for different electrolytic time: (a) 3 h, (b) 6 h, and (c) 9 h

阻碍 Cl<sup>-</sup>到达阴极，阴极不会产生 Cl<sub>2</sub>，因此，不会发生方程 (12)、(13)、(14) 的化学反应生成 SiCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 挥发；因为整个电解过程中不会有 SiCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 挥发。

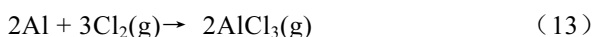
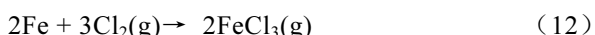


表 4 为阴极片电解结束后 CaCl<sub>2</sub> 熔盐及 HCl 洗涤液中的杂质元素成分的分析结果。由表 4 可知，熔盐中的杂质含量比重相对较高，且在熔盐中 Al 的质量占阴极中总 Al 质量的 78.7%，这是由于电解过程 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被还原成金属 Al，在 1100 °C 条件下，金属 Al 成液体，

液态 Al 沿孔隙扩散至阴极表面进入熔盐；Fe、Si、Mn 单质熔点均大于电解温度，但由于这些单质在熔盐中有一定的溶解度，Fe、Si、Mn 单质溶解在阴极孔隙中的熔盐中，而后随熔盐扩散出阴极，使得大部分电解还原的杂质单质进入 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中。HCl 洗涤液中含有一定量的杂质，这是因为电解后阴极片中存在少量的杂质单质或未还原的氧化物与 HCl 反应生成可溶性氯化物溶解在洗涤液中；但由于电解过程中，阴极内部与熔盐和 HCl 洗涤液接触有限，很难使杂质元素全部从阴极去除，因此，熔盐和 HCl 洗涤液中的杂质总量小于极片中杂质总量。

因此，基于阴极的 SEM/EDS 和熔盐、酸洗液的成分分析结果，得出了 SOM 法电解过细高钛渣过程中杂质元素的去除机理，如图 7 所示。即大部分的杂质元素通过电解还原成单质进入到 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中，另

表 3 金属的物理化学特性

Table 3 Physical and chemical properties of metals

Metal	Electrode reaction	Electrode potential/V	Boiling point of chloride/°C
Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.036	315
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.180	1190
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.866	1600
Si	$\text{Si}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si}$	-0.843	57.6
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662	178

表 4 杂质在不同处理过程的残留质量

Table 4 Mass of residual impurities in different treatment processes (mg)

Metal impurity	Fe	Al	Si	Mn
Total amount of impurity	66.70	16.81	43.02	38.53
Impurities in $\text{CaCl}_2$ molten salt	26.06	13.24	13.46	18.10
Impurities in HCl wash	10.20	2.40	2.64	1.54

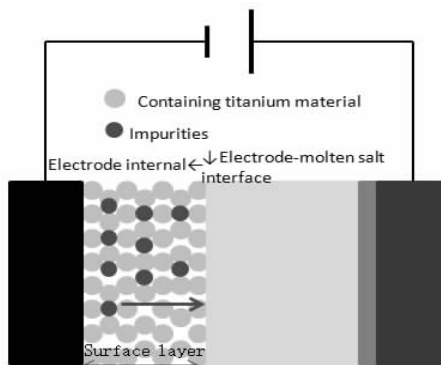


图 7 阴极片中杂质去除示意图

Fig.7 Schematic diagram of impurity removing in cathode

外一小部分杂质元素可通过 HCl 酸洗去除,但由于电解过程阴极孔隙率降低,导致仍有小部分杂质元素残留在阴极中。

### 3 结论

1) 1150 °C 烧结 2 h 后,阴极孔隙率增加,颗粒粘结程度增加,机械强度增加;烧结后金红石型  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_{1.95}$  的产生,增加了阴极导电性和电化学活性。

2) 在 1100 °C,槽电压 3.5 V 条件下,随电解时间的延长,阴极颗粒团聚程度增加,孔隙率降低,含钛废渣阴极片中 Ti 含量增加;电解 6 h,阴极完全脱氧,得到金属钛,SOM 法具有较高的电流效率;电极反应历程:  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{Ti}_2\text{O}_4) \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 。

3) 电解过程中,过细高钛渣中 Mn、Ca、Fe、Al、

Si 等杂质被还原为对应的单质,其中大部分进入熔盐,小部分经盐酸洗涤形成氯化物溶解在 HCl 洗涤液中,因电解过程阴极部分孔隙率闭合,导致仍有小部分杂质元素残留在阴极中。

### 参考文献 References

- [1] Xiong Yingyu (熊英禹). *Light Metals*(轻金属)[J], 2014(5): 59
- [2] Yu Daiquan(余代权). *Titanium Industry*(钛工业进展)[J], 2002(1): 42
- [3] Chen Lin(陈林), Lei Ting(雷霆), Li Nan(李楠). *Titanium Industry*(钛工业进展)[J], 2013(6): 34
- [4] Zhao Haitao(赵海涛). *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 2015, 5(1): 94
- [5] Ma M, Wang D, Wang W et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2006, 420(1-2): 37
- [6] Chen K, Hua Y, Xu C et al. *Ceramics International*[J], 2015, 41(9): 11 428
- [7] Lu X, Zou X, Li C et al. *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2012, 43(3): 503
- [8] Zou X, Lu X, Zhou Z et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(20): 7421
- [9] Zou Xingli(邹星礼), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Chonghe(李重河) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 173
- [10] Chen Chaoyi(陈朝轶), Zhang Man(张曼), Li Junqi(李军旗) et al. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*(武汉科技大学学报)[J], 2014, 37(4): 250
- [11] Chen C, Zhao C, Li J et al. *High Temperature Materials & Processes*[J], 2016, 35(6): 591
- [12] Pal U B, Woolley D E, Kenney G B. *JOM*[J], 2001, 53(10): 32
- [13] Shen Bin(沈斌), Zou Xingli(邹星礼), Cheng Hongwei(程红伟) et al. *Journal of Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(6): 781
- [14] Li Zequan(李泽全), Zhang Na(张娜), Bai Chengguang(白晨光) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 473
- [15] Wong Qigang(翁启钢), Qiu Zili(邱子力), Yuan Tiechui(袁铁锤) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(2): 155
- [16] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 96
- [17] Centeno Sánchez R L, Fray D J, Chen G Z. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(17): 7494

[18] Ono K, Suzuki R O. *JOM*[J], 2002, 54(2): 59

[20] Schwandt C, Doughty G R, Fray D J. *Key Engineering*

[19] Suzuki R O, Inoue S. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2003, 34(3): 287

*Materials*[J], 2010, 436: 13

## Preparation of Titanium by SOM Electrolytic Process from Ultrafine High Titanium Slag

Shen Yuanyuan<sup>1,2</sup>, Chen Chaoyi<sup>1,2</sup>, Li Junqi<sup>1,2</sup>, Lan Yuanpei<sup>1,2</sup>

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** In order to recycle the ultrafine high titanium slag produced in  $\text{TiCl}_4$  production process, the titanium slag was sintered and employed as the cathode in a solid oxide membrane (SOM) electrolytic process in molten  $\text{CaCl}_2$  to prepare metal Ti. The deoxidization process of the cathode and the behavior of impurities removing were studied at an electrolytic temperature of 1100 °C with an electrolytic voltage of 3.5 V. Results show that with the increasing of electrolytic time, the size and porosity of cathode is decreased while the particle size in cathode is increased, and after 6 h electrolyzing metal titanium is obtained which indicates the SOM process offers a high current efficiency. The deoxidization process of this electrolysis process is carried out as:  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{Ti}_2\text{O}_4) \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ . Impurities such as Al, Mn, Fe, and Si are mostly reduced to the corresponding elementary substance, and move into melting  $\text{CaCl}_2$ . A small amount of residual impurities in cathode can be removed by washing with dilute hydrochloric acid.

**Key words:** solid oxide membrane (SOM); ultrafine high titanium slag; titanium; deoxidization process; impurities removing

---

Corresponding author: Shen Yuanyuan, Candidate for Master, College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, E-mail: 328247879@qq.com