

熔盐氯化废渣综合利用研究进展

付刚华, 姚洪国, 陈凤, 郑富强, 王帅, 杨凌志

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410000)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。钛的高端产品金属钛和氯化法钛白粉对发展国民经济、巩固国家安全具有重要战略意义。 TiCl_4 是高端钛产品生产过程中的中间体, 主要工业生产方法有熔盐氯化法和沸腾氯化法。我国钛资源 Ca、Mg 杂质含量高, 更适合采用熔盐氯化法生产 TiCl_4 。但熔盐氯化工艺产生大量的熔盐氯化废渣, 组分复杂, 回收处理困难, 直接排放造成环境污染, 资源浪费。本文对国内外熔盐氯化废渣综合处理的研究现状及发展动态进行了分析, 指出目前国内外主要采用的深埋及石灰中和处理后堆积的方法, 并不能解决其对环境的污染问题; 水溶法处理可针对性回收滤液中某些物质, 但废水量大, 杂质脱除困难, 工艺流程复杂, 且滤渣无有效的处理方法; 非水溶法处理具有独特的发展优势, 其中高温相转化法不需要经过冷却、水溶等操作, 避免了除杂后大量废水的产生、流程对环境造成污染、资源利用率低等问题, 该方法能在高温下实现熔盐氯化废渣的整体回收利用, 值得进一步研究。

关键词: 熔盐氯化废渣; 综合利用; 水溶; 氯化盐; 高温相转化; 冶金工程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.019

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0112-07

我国钛资源储量丰富, 目前已探明二氧化钛总储量达 9 亿多吨, 居世界第一。四川攀枝花地区储量最大^[1-3], 其钛资源占全国钛储量超过 90%^[4-5], 但主要以岩型钛铁矿为主, 矿石成分复杂、伴生矿种多、品位低、钙镁杂质含量高, 其中 $\text{CaO}+\text{MgO}>5\%$ ^[6-7]。

四氯化钛是生产高端产品钛白粉、海绵钛的原料, 是钛相关工业最基础的中间原料。我国生产四氯化钛的工艺方法主要有沸腾氯化法和熔盐氯化法两种。在沸腾氯化工艺中, 由于高温加碳氯化时生成的高沸点熔融物 CaCl_2 和 MgCl_2 , 破坏正常流态化, 所以沸腾氯化工艺对入炉原料有一定要求, 常选用钙镁含量较低的高品质富钛料为原料 ($\text{TiO}_2>92\%$, $\text{CaO}+\text{MgO}<1.5\%$ ^[8]), 且原料应具有合适的粒度分布范围 (0.25~0.1 mm), 以保证沸腾氯化能始终处于可控的流态化状态下进行^[9]; 而熔盐氯化工艺生产中 CaCl_2 、 MgCl_2 等以熔融态存在于熔盐中, 降低了 CaCl_2 、 MgCl_2 对生产的不利影响, 可使用含高钙镁的原料, 因此该

工艺流程更适合处理我国高钙、镁杂质钛铁矿资源, 熔盐氯化法生产的 TiCl_4 占目前世界钛工业的 40% 左右^[7]。此外, 熔盐还具有诸多优越性质, 如高温下的稳定性、在较宽范围内的低蒸汽压、具有溶解不同材料的能力等^[10], 不仅能够提供良好的反应界面, 提高反应区氯浓度, 同时能够对气态产物 TiCl_4 进行预净化, 可有效提高最终产品的质量。

熔盐氯化法在生产 TiCl_4 过程中会产生大量的熔盐氯化废渣。据统计, 每生产 10 kt 商品海绵钛, 在熔盐氯化生产过程中会产生熔盐氯化废渣约 11.7 kt^[11], 废渣中含有多种氯化盐, 包括 NaCl 、 MgCl_2 、 MnCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 及 AlCl_3 等, 除此之外, 还富集了由富钛料和石油焦中带入的多种金属杂质、氧化物, 有 TiO_2 、 SiO_2 及 C 单质等。这部分废渣回收处理困难, 最常采用的直接堆放或填埋处理会使废渣中的可溶性氯化盐进入地下水和土壤造成地下水污染、土壤盐化等环境问题^[12]; 废渣中存在的氯气等有毒气体, 在受到

收稿日期: 2021-03-20

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金课题; 国家自然科学基金青年科学基金 (51904348); 湖南省自然科学基金青年基金项目 (2019JJ50816)

作者简介: 付刚华 (1970-), 男, 研究员, 研究方向为冶金工程。

通信作者: 陈凤 (1987-), 女, 副教授, 研究方向为冶金工程。

温度、阳光和风力作用下容易散发，进入大气中造成大气污染；同时，废渣中还富集了从矿物带入的各类金属，如不及时处理，也会对环境造成严重破坏^[13-14]。解决熔盐氯化废渣回收处理困难问题，对我国储量丰富的高钙镁型钛资源采用熔盐氯化法技术路线发展高端钛产业具有重要意义。目前针对熔盐氯化废渣的回收处理方法主要有堆放深埋、水溶法处理及非水溶法三种^[15]。

1 堆放深埋处理

按照危险废物的处置要求，废渣需要先经过固化/稳定化预处理后方可送渣场分区填埋^[6]。国外是将熔盐氯化废渣填埋入废矿井或与石灰间隔铺放于荒地，国内通常采用石灰搅拌中和处理再堆放渣场以减小其对环境的影响，尽管如此，该方法仅能起到中和溶解液及固化部分金属离子的作用，并不能达到固化可溶性氯化物的目的^[16]，因此其仍然存在污染地下水、盐化土地等潜在隐患。堆放、深埋处理已经不适用于当前的资源循环利用模式，探索新的处理方法，在保护环境的同时将渣中资源“变废为宝”是解决熔盐氯化废渣处理问题的根本途径。

2 水溶法

熔盐氯化废渣由大量可溶氯化盐及不溶氧化物和焦炭组成，经水溶后，可实现可溶物与不溶物的分离。水溶法根据水溶处理在工艺流程中的位置又可分为前端水溶法和后端水溶法。

2.1 前端水溶法

前端水溶法处理熔盐氯化废渣是指将熔盐氯化废渣先经水溶后再对水溶后的溶解液及滤渣进行处理以回收有用物质。熔盐氯化废渣水溶后溶解液中主要阴离子为 Cl^- ，阳离子有 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 及 Sc^{3+} 等。对溶解液，国外将其通过专门的地下灌注系统注入 1600 m 以下地层，尽管灌注较深，然而一旦发生地质运动，可能会对地下水甚至地表生态造成危害。工业上常采用工业废水处理法处理溶解液中的氯化盐及由富钛料和石油焦带入的杂质，包括蒸发结晶法、沉淀法、萃取法及树脂吸附法等。

2.1.1 蒸发结晶法

熔盐氯化废渣经溶解后的溶解液在降低温度时可结晶析出氯化盐晶体，析出的晶体常为氯化盐混合物，可通过控制温度分步结晶的方法分别得到氯化钠和氯化镁等各种氯化盐产品^[17]。

因溶解液析出的氯化盐混合物中各组分分离困难，常对其进行整体利用以避免对混合氯化盐进行分离的操作。有学者研究将熔盐氯化废渣溶解液结晶所得的混合氯化盐加入到钛铁矿盐酸浸出制造人造金红石工序中，以提高其浸出效率^[17-18]，攀钢集团攀枝花钢铁研究院对混合氯化盐的加入对人造金红石品位的影响进行了研究，结果显示混合氯化盐的加入可提高人造金红石品位 3~6 个百分点，同时可以缩短酸浸时间，得到滤渣渣量小^[19]，该工艺需经水浸，再蒸发结晶回收氯化盐，由于人造金红石工艺只能使用部分氯化盐，无法全部利用，造成浪费，同时工艺没有能够回收溶解液中其他的金属离子。

蒸发结晶法回收熔盐氯化废渣溶解液中的氯化盐可同时得到多种氯化盐，这使制得的氯化盐使用受限，分步结晶可先后制得各种氯化盐产物，但过程需控制温度，同时蒸发大量的溶解液需要提供大量的热量，这提高了工艺的成本。目前攀钢对该工艺的可行性研究表明该工艺在理论上是可行的，但还应明确氯化盐的加入对后续酸回收工艺的影响，同时，氯化盐的回收及添加氯化盐的钛铁矿盐酸浸出工艺条件还需进一步优化，工业应用可能性较大。

2.1.2 氢氧化物沉淀法

工业中常采用氢氧化物沉淀法处理生产中产生的废水，研究表明，氢氧化物的生成及存在情况与体系中溶液的 pH 值有很大关系^[20]。氯碱工业上除去溶液中金属离子的常用方法是加入 NaOH 沉淀^[21-22]。对于熔盐氯化废渣溶解液，能在碱性条件生成氢氧化物沉淀的元素离子有 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} ；在酸性条件下生成氢氧化物沉淀的有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ， Al^{3+} 为两性金属，在碱性条件下不生成沉淀，而生成可溶解的酸根；此外 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 易水解生成胶体。各离子沉淀时分别发生如下反应。



根据氯化盐溶解液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Sc^{3+} 的氢氧化物溶度积差异较大的原因，通过控制沉淀过程中溶液的 pH 值可实现钕、铁、锰的依次富集^[23]。刘昌林等^[17]将熔盐氯化废渣水溶后溶解液中 Fe 、

Mn 等元素的回收与熔盐氯化工艺相结合。通过将溶解液与净化熔盐氯化尾气所产生的强氧化性、碱性废盐水或氯碱化工尾气按一定比例混合使 Fe、Mn 等元素以渣的形式分离出来, 所得铁锰渣主要成分为铁、锰的氢氧化物或碳酸盐, 其中 Cl 含量 $\leq 0.5\%$, 流程中得到的盐水可继续循环利用或用于制取其他产品, 该方法可广泛应用于国内外熔盐氯化—镁热电解海绵钛企业和熔盐氯化海绵钛企业中, 应用前景较广阔。

氯碱工业, 是指使用饱和食盐水制取氯气、氢气及 NaOH 的过程。工业上用电解饱和 NaCl 溶液的方法来制取 NaOH、Cl₂ 和 H₂, 并以它们为原料生产一系列化工产品, 发生的反应为



其中, 阴阳极发生的反应分别为



通过向溶解液中加入 NaOH, 调节溶液的 pH 值使各溶解液中的杂质离子按不同顺序依次除去, 最终得到满足氯碱工业要求的盐水^[24], 从而使熔盐氯化废渣的处理与氯碱工业相结合, 但该工艺除杂路线较为繁琐。

氢氧化物沉淀法处理熔盐氯化废渣溶解液通过调节溶液的 pH 值使溶液中的元素按先后次序依次沉淀, 除杂能力强, 能够实现对熔盐氯化废渣中的某些物质进行针对性的回收利用, 但方法对溶液 pH 值精度要求较高、除杂时还应考虑所加试剂的先后顺序、是否会除去其他不用除去的离子以及试剂过量后如何除去新引进杂质等, 工艺流程较复杂, 目前处于理论阶段, 尚未获得实际应用。

2.1.3 碳酸盐沉淀法

常温下, CaCO₃、MgCO₃、Ca(OH)₂ 和 Mg(OH)₂ 的溶度积常数分别为 2.8×10^{-9} 、 3.5×10^{-8} 、 5.5×10^{-6} 和 1.8×10^{-11} , 当采用氢氧化物沉淀法时较难除去溶解液中的钙离子, 而碳酸盐沉淀法便很容易达到这个目标, 两种方法均能有效地分离出镁离子。沉淀法除去溶解液中 Ca²⁺、Mg²⁺ 的特效离子分别为 CO₃²⁻ 和 OH⁻/CO₃²⁻。

张衡等^[22] 通过将熔盐氯化废渣溶解液除杂沉淀后得到氯化镁盐水溶液, 加入碳酸钠溶液得到碱式碳酸镁, 最后经过洗涤烘干煅烧得到纯度在 95% 以上的镁砂 (MgO)。此外, 向氯化盐溶解液中先后加入碱液 (NaOH、Ca(OH)₂、EDTA、还原剂保险粉) 及碳酸钠并处理以分别获得氢氧化镁

阻燃剂及碳酸钙微粉, 可实现 Mg、Ca 元素的回收^[25]。氯碱工业中在以 Na₂CO₃ 除去熔盐氯化废渣溶解液中的 Ca²⁺ 时, 生成的 CaCO₃ 可作为后续氢氧化物沉淀的结晶中心, 随着工艺的进行, CaCO₃ 颗粒逐渐长大。所以在除杂过程中, 将 pH 值调至 7 以上时加入碳酸钠, 生成一部分碳酸盐沉淀, 可提高除杂程度。由于 CO₃²⁻ 离子无色, 相较于其他离子更容易除去, 不会带入杂质, 不会影响盐水质量。

2.1.4 萃取及树脂吸附法

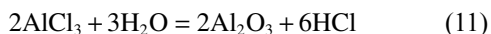
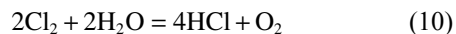
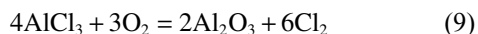
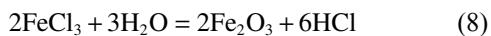
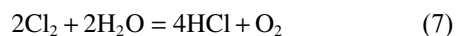
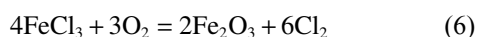
萃取法提取熔盐氯化废渣溶解液中稀有金属的思路是选择合适的萃取剂使目标金属在萃取剂中富集, 通过萃取、洗涤和反萃取等操作得到该金属纯溶液, 经过反复多次萃取, 将绝大部分金属元素提取出来。

有学者^[26] 以 (2-乙基己基)-2-乙基己基膦酸脂为萃取剂、盐酸溶液为洗涤剂、氢氧化钠溶液为反萃取剂对熔盐氯化废渣水溶后的溶解液提取稀有元素 Sc 进行了研究, 实验得到品位为 95% 左右的氧化钐。由于酸性磷萃取剂对钐、钷及铀较强的萃取能力有较大区别, 故可据此选用不同的萃取剂和反萃取剂, 在提取熔盐氯化废渣溶解液中钐的同时, 对放射性元素钷和铀进行回收^[27]。此外, 针对熔盐氯化废渣溶解液也可采用树脂吸附的方法提取其中的稀土元素^[19], 树脂富集所得的稀土元素以氧化钐为主, 其产品品位在 99% 以上。萃取法及树脂吸附提取稀有元素所使用化工原料简单易得, 成本较低, 过程简单, 但由于原料中钐、钷及铀元素含量较少, 仅处于实验室研究阶段, 其应用经济性有待工业化验证。

2.2 后端水溶法

2.2.1 高温氧化焙烧法

熔盐氯化废渣中的 Cl 元素以氯化盐的形式存在, 常见的氯化盐, 如 FeCl₃、AlCl₃、MnCl₂、MgCl₂ 及 CaCl₂ 等均具有熔点低、易潮解及在空气中加热易分解的性质, 高温加热时发生如下化学反应:



熔盐氯化废渣经高温氧化焙烧, 渣中的氯化

物与氧气发生化学反应生成相应的氧化物、氯气及氯化氢气体，气体经淋洗后可得到盐酸，以达到回收Cl⁻离子的目的，焙烧残渣通过水溶除杂等操作后，可继续回收氯化盐及不溶固体物^[28]。高温焙烧法处理熔盐氯化废渣可以有效回收熔盐氯化废渣中的氯离子及部分有价元素，过程中产生大量的工业盐水经处理可用于氯碱工业，减轻其为环境带来的压力，具有较好的工业应用前景。但制得的烧结料碱金属含量高，难以利用，其二次废渣处理问题的解决对工艺的发展将会起到促进作用。

2.2.2 相分离处理法

由于熔盐氯化废渣中含有多种物质，在高温熔融状态下静置可使其分层，各层物质不同，可对每一层物质进行针对性的回收处理。在500~900℃时，熔盐氯化废渣熔体经保温静置后可分三层，上层焦炭可回收或返回熔盐氯化炉重复使用，中层熔盐经还原除铁、除锰操作后，冷却到室温，经水溶和碳酸钠处理后，可生产多种产品，从而实现熔盐氯化废渣的综合回收利用^[7]，下层废渣仅含有少量氯化盐，石灰中和后可直接堆放。此外，熔盐氯化废渣出炉冷却后也可直接分层破碎，中层经水溶后制成含NaCl的溶液，进而通过除杂等操作回收利用其中各种物质。分层处理熔盐氯化废渣可对各层不同物质采取不同的处理方法，但不可避免的在后续处理中还会对溶解液进行除杂等操作应用困难。

整体而言，熔盐氯化废渣溶解液中氯化盐种类较多，水溶法工艺复杂，产生废水量大，处理困难，大量的废盐未得到有效回收利用，工业应用难度较大，同时，过滤后残渣仍需堆放处理，容易产生二次污染。寻找合适的处理方法，提高溶解液中氯化盐的利用率，同时将二次残渣处理后应用于公路、建筑等行业，会大大促进水溶法处理熔盐氯化废渣的应用范围。

3 非水溶法

3.1 电解法

电解是将电流通过电解质溶液或熔融态电解质（又称电解液），在阴极和阳极上引起氧化还原反应的过程。工业上常使用电解的方法制得某些金属，常用的电解方法主要有重熔法、金属热还原法等^[29]。高温熔盐的电化学相对于传统水溶液具有更大的适用范围，其电化学溶解和沉积可以在较大的电极电位下进行，这预示着电解法在处理熔盐氯化废渣上较水溶法有着明显的优势。

电解法处理熔盐氯化废渣所常使用的阴极材质为铁，阳极材质为石墨，通过调节熔盐体系的物质组成，电解低铁熔盐（铁含量在5%以下）可制取金属镁及镁锰合金，在温度700℃，槽电压3.6V条件下获得的镁锰合金含锰量约2%^[30]。电解法制取镁锰合金的工艺流程简单，产品质量高、纯度大，且易于通过改变工艺条件来控制镁锰合金中的锰含量，制得不同规格的产品，具有良好的应用前景，但一些工程问题还有待进一步考核，目前仅处于理论研究阶段，尚未获得工业化应用。方法在电解时需随时调控熔盐中各组分的含量，同时生产过程需要消耗大量的电能。

3.2 高温相转化法

中南大学与攀研院共同研究开发，提出了“高温相转化法循环利用熔盐氯化废渣”的处理方法。其技术思路为，熔盐氯化废渣不经过冷却水溶，在高温熔融状态下直接对其进行处理，通过改变体系的温度，使废熔盐中各物质根据挥发性强弱进行分离，低沸点氯化物首先挥发后通过冷凝分步回收，难挥发物通过过滤操作将液态熔盐和残渣分离开，残渣可返回熔盐氯化炉使用，液态熔盐通过改变条件使其组分发生相转变，最后通过合适的操作对转化后的组分进行分离，使分离后的氯化盐满足应用于熔盐氯化工艺的要求，以达到循环利用熔盐氯化废渣的目的。该方法思路新颖，目前该工艺的理论研究正在进行，工业化验证也即将开展。

非水溶法处理工艺避免了熔盐氯化废渣经水溶后处理工艺冗长，除杂条件要求苛刻，操作复杂，资源利用不全面及废水处理困难等问题。高温相转化法处理工艺是非水溶法处理熔盐氯化废渣的又一个发展，与电解法相比，可以有效利用大多数的熔盐氯化废渣，处理后的熔盐可重新返回熔盐氯化炉，以达到高效利用的目的，具有很大的发展前景。

4 熔盐氯化废渣综合处理的建议

熔盐氯化废渣的化学成分复杂，因含有大量的Cl元素，很难做到无害化处理，目前其处理方式可分为堆放深埋处理、水溶法及非水溶法处理，现阶段工艺应用较多的是水溶法处理。

水溶法处理仅针对性地回收熔盐氯化废渣中某些物质，但工艺复杂，产生废水量大，杂质处理困难，大量的废盐未得到有效回收利用，工业应用难度较大，同时，过滤后残渣大都仍需堆放

处理, 容易造成二次污染, 不能有效解决熔盐氯化废渣油价组分回收和安全处置问题。

非水溶法避免了水溶法中熔盐氯化废渣需经水溶后处理导致工艺冗长、除杂操作复杂、资源利用不全面及废水处理困难等问题, 可以有效利用大多数的熔盐氯化废渣。其中高温相转化法在高温下对熔盐氯化废渣进行处理, 处理后的熔盐可满足熔盐氯化工艺入炉要求而重新返回熔盐氯化炉, 从原理和处置产物回收角度, 具备解决熔盐氯化废渣安全处置的潜力。目前该方法还处于研究开发阶段, 应对其转化行为和高温固液分离机制进行深入研究, 使之成为熔盐氯化废渣安全处置可行的新方法, 为熔盐氯化工艺大规模处理我国高钙镁型钛资源提供技术支撑。

参考文献:

- [1] 严伟平, 曾小波. 攀西地区钒钛磁铁矿资源开发利用水平评估方法研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):79-83.
- YAN W P, ZENG X B. Study on the evaluation method of development and utilization level of vanadium-titanium magnetite mine in Panxi district[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):79-83.
- [2] 张贤明, 曾亚, 陈凌, 等. 高炉钛渣综合利用研究现状及展望[J]. *环境工程*, 2015, 33(12):100-104.
- ZHANG X M, ZENG Y, CHEN L, et al. Present and development of research on comprehensive utilization of titanium slag from blast furnace[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(12):100-104.
- [3] 姜宝伟. 攀钢全流程海绵钛工艺技术及其高品质生产[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(3):164-168.
- JIANG B W. Technologies and qualities of the whole-process titanium sponge in Panzhihua Iron and Steel Group[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(3):164-168.
- [4] 陈福林, 杨晓军, 蔡炎炎, 等. 攀西地区白马辉长岩型超低品位钒钛磁铁矿选铁试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):26-30.
- CHEN F L, YANG X J, CAI X Y, et al. Experimental study on iron separation of baima gabbro-type ultra-low-grade vanadium-titanomagnetite in panxi area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):26-30.
- [5] 吴恩辉, 李军, 侯静, 等. 攀西地区钛中矿盐酸常压浸出制备钛精矿探索实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):48-51.
- WU E H, LI J, HOU J, et al. Experimental study on preparation of ilmenite concentrate by hydrochloric acid leaching of titanium middling ore at atmospheric pressure[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):48-51.
- [6] 胡元金. 熔盐氯化主要影响因素及控制方法[J]. *科技信息*, 2011(19):47-47.
- HU J Y. Main influence factors and control methods of molten salt chlorination[J]. *Science & Technology Information*, 2011(19):47-47.
- [7] 曹大力, 张帆. 处理熔盐氯化法生产 $TiCl_4$ 所产生废熔盐的方法 [P]. 中国: CN201110420036.1, 2011-12-15.
- CAO D L, ZHANG F. Method for processing waste molten salt produced by the production of $TiCl_4$ by molten salt chlorination method[P]. China: CN201110420036.1, 2011-12-15.
- [8] 陈朝华, 刘长河. 钛白粉生产及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- CHEN C H, LIU C H. Titanium dioxide production and application technology[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2006.
- [9] 刘娟. 攀枝花钛资源制备沸腾氯化用富钛原料研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(6):49-53.
- LIU J. Development of study on preparation of Ti-rich raw materials forboiling chlorinated from Panzhihua titanium resources[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(6):49-53.
- [10] 谢刚. 熔融盐理论与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- XIE G. Theory and application of molten salt[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
- [11] 王祥丁, 雷霆, 邹平. 熔盐氯化渣中氯化物的处理研究[J]. *云南冶金*, 2009, 38(3):24-28.
- WANG X D, LEI T, ZHOU P. Research on treatment of the chloride in the slag from molten salt chlorination process[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2009, 38(3):24-28.
- [12] 李卡佳. $TiCl_4$ 生产现状及市场前景探讨 [J]. *化工管理*, 2019(15):3-4.
- LI K J. Discussion on the production status and market prospect of $TiCl_4$ [J]. *Chemical Management*, 2019(15):3-4.
- [13] 程国荣. 攀枝花钛渣熔盐氯化盐系组成的研究[J]. *钢铁钒钛*, 1998(2):9-12.
- CHENG G R. Study of salt system components for panzhihua titanium bearing slag fused salt chlorination[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1998(2):9-12.
- [14] 王汝臣. 原苏联的钛渣熔盐氯化[J]. *钒钛*, 1993(1):73-74,83.
- WANG R C. Molten salt chlorination of titanium slag in the former Soviet Union[J]. *Vanadium Titanium*, 1993(1):73-74,83.
- [15] 蒲灵, 兰石, 田犀. 海绵钛生产工艺中氯化物废渣的处置研究[J]. *中国有色冶金*, 2007(4):59-62.
- PU L, LAN S, TIAN X. Solvent extracting and traditional hydrometallurgycombined treatment to zinc oxide ore[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2007(4):59-62.
- [16] 王祥丁, 雷霆, 邹平, 等. 海绵钛生产中熔盐氯化废渣无害化处理的研究[J]. *中国有色冶金*, 2008(4):63-66.
- WANG D X, LEI T, ZHOU P, et al. Application of neural network control system on titanium slag furnace[J]. *China*

Nonferrous Metallurgy, 2008(4):63-66.

[17] 刘昌林, 侯盛东, 阳露波, 等. 熔盐氯化渣资源化处理方法 [P]. 中国: CN201610213027.8, 2016-08-24.

LIU C L, HOU S D, YANG L B, et al. Molten salt chlorinated slag resource treatment method[P]. China: CN201610213027.8, 2016-08-24.

[18] 张溅波, 吴轩, 缪辉俊, 等. 熔盐氯化废渣回收氯化盐及其促进钛铁矿盐酸浸出研究 [J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(4):48-52.

ZHANG J B, WU X, MIAO H J, et al. Preliminary studies on the chloride recycle from residue of fused salt chlorination and the effect of recycled chloride on hydrochloric acid leaching of ilmenite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(4):48-52.

[19] 吴轩, 程晓哲, 缪辉俊, 等. 熔盐氯化废渣的回收方法 [P]. 中国: CN201510003509.6, 2015-03-25.

WU X, CHENG X Z, MIAO J H, et al. Recovery method of molten salt chlorinated waste residue[P]. China: CN201510003509.6, 2015-03-25.

[20] 孟长功. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

MENG C G. Inorganic Chemistry[M]. Beijing: High Education Press, 2001.

[21] 杨山. 影响一次盐水制备质量的因素 [J]. *中国氯碱*, 2003(6):12-13.

YANG S. Factors affecting the quality of primary brine preparation[J]. *China Chlor-Alkali*, 2003(6):12-13.

[22] 张文勤, 宋春林, 杨学迎. 原盐中钙、镁含量波动对盐水质量的影响及采取的措施 [J]. *氯碱工业*, 2000(5):8-9.

ZHANG W Q, SONG C L, YANG X Y. The influence of the fluctuation of calcium and magnesium content in raw salt on the quality of brine and the measures taken[J]. *Chlor-Alkali Industry*, 2000(5):8-9.

[23] 崔小莉, 李俊强, 杨平, 等. 熔盐氯化废盐综合利用技术经济分析 [C]. 第26届全国铁合金学术研讨会论文集, 2018: 220-222.

CUI X L, LI J Q, YANG P, et al. Technical and economic analysis on comprehensive utilization of waste salt of molten salt chlorination[C]. Proceedings of the 26th National

Ferroalloy Symposium, 2018: 220-222.

[24] 张衡, 刘昌林, 阳露波. 一种利用熔盐氯化渣制备镁砂的方法: CN201910960337. X[P]. 2020-01-10.

ZAHNG H, LIU C L, YANG L B. Method for preparing magnesia by using molten salt chlorinated slag[P]. China: CN201910960337. X, 2020-01-10.

[25] 曹大力, 张帆. 一种处理生产 $TiCl_4$ 过程中产生的氯化废熔盐的方法: CN201210521732.6[P]. 2013-04-03.

CAO D L, ZHANG F. Method for processing waste chlorinated molten salt produced in the process of producing $TiCl_4$ [P]. China: CN201210521732.6, 2013-04-03.

[26] 刘松利, 张雪峰, 方民宪, 等. 利用钛渣氯化废弃物提取氧化钪的方法 CN201210308090.1[P]. 2012-11-28.

LIU S L, ZHANG X F, FANG M X, et al. Method for extracting scandium oxide from titanium slag chlorinated waste[P]. China: CN201210308090.1, 2012-11-28.

[27] 廖伍平, 张志峰, 毕研峰, 峰. 一种熔盐氯化渣的处理方法: CN201310177584.5[P]. 2013-08-14.

LIAO W P, ZHANG Z F, BI Y F, et al. Method for processing molten salt chlorinated slag [P]. China: CN201310177584.5, 2013-08-14.

[28] 路辉. 一种四氯化钛熔盐氯化产生废熔盐及收尘渣综合处理方法: CN201410014683.6[P]. 2015-07-15.

LU H. Comprehensive treatment method for waste molten salt produced by chlorination of $TiCl_4$ molten salt and dust collection slag[P]. China: CN201410014683.6, 2015-07-15.

[29] 贾雷, 严红燕, 李慧, 等. 熔盐电脱氧法制备金属及合金的研究进展 [J]. *矿产综合利用*, 2020(3):69-77.

JIA L, YAN H Y, LI H, et al. Research progress of FFC molten salt electro-deoxidation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):69-77.

[30] 杨健, 李宗雄, 覃事彪, 等. 从攀矿钛渣熔盐氯化废盐中制取镁及镁锰合金 [J]. *矿冶工程*, 1994(4):43-47.

YANG J, LI Z X, TAN S B, et al. The preparation of magnesium metal and magnesium alloys from the waste salt from molten salt chloridization of panzihua titanium slag[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1994(4):43-47.

Development Status on Comprehensive Utilization of Residue of Molten Salt Chlorination

Fu Ganghua, Yao Hongguo, Chen Feng, Zheng Fuqiang, Wang Shuai, Yang Lingzhi

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. High-end titanium products, metallic titanium and chlorinated titanium dioxide, are of great strategic significance to economic development and national security. $TiCl_4$ is an intermediate for the production of high-end titanium products. The main industrial production methods are molten salt chlorination and boiling chlorination. The titanium resources in

our country contain high Ca and Mg impurities, which are more suitable for the production of $TiCl_4$ by the molten salt chlorination method. However, there is a large amount of residue of molten salt chlorination generated, which has complex components and is difficult to be recycled. Direct discharge of those residue will pollute the environment and waste resources. This paper systematically analyzes the research status and development trends of comprehensive treatments of residue of molten salt chlorination at home and abroad. It is pointed out that deep burial and accumulation after lime neutralization treatment of residue of molten salt chlorination cannot solve the environmental pollution problem. The water solution treatment can specifically recover certain substances in the filtrate, but the amount of wastewater is large, and the removal of impurities is difficult. Additionally, the process flow of those water solution treatments are always complicated, and there is no effective utilization of the filter residue. The non-water-soluble methods have unique development advantages, among which the method of high-temperature phase transformation is a promising treatment, which could recycle and utilize the residue of molten salt chlorination at high temperature without cooling and water dissolution, quite reducing the amount of wastewater, environmental pollution, and resources loss.

Keywords: Residue of molten salt chlorination; Comprehensive utilization; Water soluble; Chloride; High temperature phase transformation; Metallurgical engineering

(上接第 111 页)

[34] 蔡改贫, 宗路, 罗小燕, 等. 基于 CEEMDAN-云模型特征熵和 LSSVM 的磨机负荷预测研究[J]. *振动与冲击*, 2019, 38(7):128-133.

CAI G P, ZONG L, LUO X Y, et al. Research on mill load prediction based on CEEMDAN-cloud model feature entropy and LSSVM[J]. *Vibration and Shock*, 2019, 38(7):128-133.

[35] 刘吉顺, 杨丽荣, 罗小燕, 等. CEEMDAN 和样本熵相结合的球磨机负荷识别方法[J/OL]. *机械科学与技术*: 1-8.

LIU J S, YANG L R, LUO X Y, et al. Load identification method of ball mill based on CEEMDAN and sample entropy[J/OL]. *Mechanical Science and Technology*: 1-8.

[36] 刘卓, 汤健, 柴天佑, 等. 基于多模态特征子集选择性集成建模的磨机负荷参数预测方法[J/OL]. *自动化学报*: 1-15.

LIU Z, TANG J, CHAI T Y, et al. A method for predicting mill load parameters based on selective integrated modeling of multi-modal feature subsets[J/OL]. *Acta Automatica Sinica*: 1-15

Research Progress of Mill Load Detection and Modeling Methods

Wang Ting¹, Zhao Jianjun², Tao Le¹, Tian Rui¹, Zou Wenjie¹

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China;

2. State Key Laboratory of Process Automation in Mining & Metallurgy, Beijing, China)

Abstract: This is a paper in the field of mining engineering. With the increasing demands for energy conservation and consumption reduction in mineral processing plants, ball mill load measurement is the key technology to realize mill control and optimize the grinding process. This paper summarizes the measurement methods of mill load in the recent years: differential pressure method, grinding sound method, vibration method, power method, ultrasonic method, indirect detection method based on multi-source signal fusion. Moreover, it summarizes and analyzes the mill load modeling methods that have emerged in recent years. In the future, the indirect methods of multi-source information fusion will still be the main methods to detect mill load, modeling methods based on improvement of neural network and new online detection methods, as well as the establishment of efficient and accurate load detection models will be the main development direction of mill load detection.

Keywords: Mill load; Soft measurement; Modeling; Neural network; Online detection; Mining engineering