

冶炼工艺

引文格式:张亚奇,贺永东,王黄河. Na_2SO_4 对熔盐氯化渣中钙镁离子的固化分层处理工艺[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(6): 100-107.

ZHANG Yaqi, HE Yongdong, WANG huanghe. Solidification and layering treatment process of calcium and magnesium ions in molten salt chloride slag by Na_2SO_4 [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(6): 100-107.

Na_2SO_4 对熔盐氯化渣中钙镁离子的固化分层处理工艺

张亚奇¹, 贺永东¹, 王黄河²

(1. 新疆大学, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆湘润科技新材料有限公司, 新疆 哈密 839000)

[摘要] 针对钛冶金过程中熔盐氯化废渣中杂质含量高、再利用受限及环境危害等问题,提出了一种硫酸钠高温分层处理工艺。该工艺采用硫酸钠与废渣中钙、镁离子的反应,生成难溶的硫酸盐,并通过分层沉积法分离回收上中层熔盐。热力学研究表明,在400~1200℃温度范围内,固化反应均能自发进行,但反应驱动力随温度升高而减弱。当温度低于800℃时, $K_p(\text{MgSO}_4)$ 和 $K_p(\text{CaSO}_4)$ 均小于 2.01×10^{-3} ;而当温度超过800℃后,由于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的竞争效应, $K_p(\text{MgSO}_4)$ 逐渐超过 $K_p(\text{CaSO}_4)$,因此最佳反应温度应控制在850~950℃之间。试验结果表明,在反应温度900℃、硫酸钠与杂质物质的量比为1的优化条件下,工艺处理效果最佳,上、中层熔盐中钙的脱除率分别达到69%和88%,镁的脱除率分别高达93%和89%,满足钙镁脱除率60%的回炉标准。通过对下层样品的SEM-EDS微观分析证实,杂质元素主要以 MgSO_4 、 CaMgSiO_4 和 $\text{CaMg}_3(\text{SO}_4)_4$ 等难溶化合物的形式稳定沉积。该工艺不仅实现了废渣中杂质元素的高效分离,还具有操作简便、运行成本低等显著优势,为钛冶金废渣的资源化利用提供了切实可行的技术方案,具有重要的工业应用价值和环保意义。

[关键词] 钛冶炼; 熔盐氯化废渣; NaCl 回收; 除钙、镁; 无水硫酸钠; 高温固化

[中图分类号] TF823; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0100-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2025.06.009

四氯化钛是生产钛白粉和氯化钛白粉的重要中间产品,其制备主要依赖于沸腾氯化法和熔盐氯化法两种工艺^[1]。由于沸腾氯化法对原料中Ca、Mg等杂质的含量有严格限制,而我国钛资源普遍含有

较高的Ca、Mg杂质^[2-3],因此更适合采用熔盐氯化法进行生产^[4-5]。

熔盐氯化技术面临的主要问题是其生产过程中产生大量废熔盐,每生产1t TiCl_4 约产生300~500kg的熔盐氯化渣^[6-8],若这些炉渣未得到有效利用而被随意堆放,将引发严重的环境污染,因此其处理成为该工艺的一项重大挑战^[9]。目前,国内外对熔盐氯化渣的研究相对较少^[10],主要处理方法为水溶法,即先将渣溶解于水,再对滤液和滤渣进行处理回收有用物质^[11]。此外,也有研究者尝试通过高温相变技术处理熔盐氯化渣^[12-15]。然而,现有的水溶法尚未从根本上解决熔盐氯化渣的问题,导致回收利用效率低下、工艺复杂,并伴随大量二次废物的

[收稿日期] 2025-05-16

[第一作者] 张亚奇(1997—),男,河南汝州人,硕士生,研究方向为固废处理。

[通信作者] 贺永东(1965—),男,湖北黄冈人,博士,教授,博导,研究方向为有色金属。

[基金项目] 国家自然科学基金资助(51861033);新疆维吾尔自治区重点研发计划项目资助(2023B01002);哈密高新区科学研究与技术开发计划项目(HGX2023KJXM006);新疆大学-新疆湘润科技新材料有限公司横向合作项目“钛冶金熔盐氯化废渣循环利用减排与尾渣无害化处理研究”(XJXR-FZFW-202309001)。

产生^[16]。

熔盐氯化渣的成分复杂,其中含有大量的可溶性氯化物盐^[17],特别是 CaCl₂ 和 MgCl₂,这两种物质对 NaCl 熔盐的特性影响显著,是关键杂质^[18-20]。因此,脱除 NaCl 熔盐中的 CaCl₂ 和 MgCl₂,成为熔盐氯化渣处理的核心问题。

本文提出了一种基于硫酸钠固化钙镁离子的高温处理工艺,该工艺通过在高温条件下向熔盐氯化渣中添加 Na₂SO₄,促使钙、镁离子与其反应,生成高密度、高熔点的沉积物,从而达到上中层盐液钙镁元素 60% 脱除率的工业目标,实现盐液的回收利用。研究采用 X 射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体

发射光谱仪(ICP)和场发射扫描电镜(SEM)对反应后的样品进行深入分析,以明确不同因素对固化效果的具体影响。本研究旨在为钛冶金废渣处理提供一种高效、经济且环保的解决方案,进而推动钛冶金行业的绿色发展和资源的可持续利用。

1 试验

1.1 试验原料

以新疆某公司提供的熔盐氯化渣为原料,将破碎研磨后,采用电感耦合等离子体发射光谱法进行化学成分分析,分析结果见表 1。氯化渣的 XRD 结果见图 1。

表 1 熔盐氯化渣化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of molten salt chlorinated slag (mass percent)

成分	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	C	TiO ₂	SiO ₂	FeCl ₂	AlCl ₃
含量	58.81	7.31	17.16	0.78	0.76	2.06	8.02	5.1

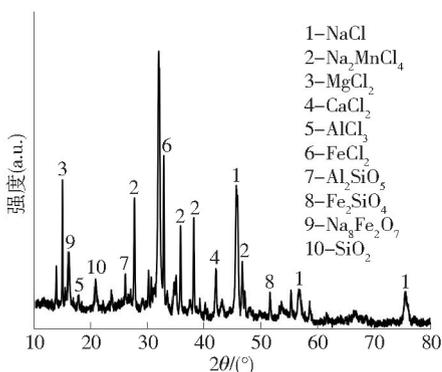


图 1 氯化渣 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of chlorinated slag

根据 XRD 图谱和化学成分分析,样品主要由氯化物构成,其中硅酸盐相的形成主要发生在熔盐生产运行过程中。由于高温作用,热稳定性较差的氯化物发生分解,并与二氧化硅反应生成硅酸盐。硅酸盐相具有较高的稳定性和高熔点特性,因此有利于在高温条件下进行沉积。然而,熔盐中的氯化钙和氯化镁因其良好的热稳定性,难以在熔盐中发生反应,需借助外部添加剂进行转化。

1.2 试验方法

称取 200 g 废渣,放入氧化锆陶瓷坩埚(30ppi)中,使用高温电阻炉(SG2-5-11.5 东台市泽胜工业电炉厂)升温熔融,升温至一定温度后添加固化剂

硫酸钠(分析纯),保温反应 1 h 后随炉冷却至室温,对上中下层分别取样,利用 XRD、ICP、SEM 等手段分析固化效果。

1.3 分析方法

1.3.1 钙、镁脱除率

采用硫酸钠作为添加剂进行高温分层的目的是将钙镁杂质转化为高熔点物质,随后通过沉积分层的方法使钙镁杂质沉积,从而回收上中层熔盐。因此,本研究的核心在于分析沉积分离后上中层钙镁元素的脱除率,评估杂质元素的含量,并计算高温反应前后杂质的脱除率。杂质的脱除率计算公式见式(1)。

$$\eta = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 表示反应前熔盐中的钙(镁)含量,%; m_1 表示反应后不同分层熔盐中的钙(镁)含量,%。

1.3.2 物相分析

采用美国 Optima 5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定试验中各种元素的含量和化学成分。采用德国布鲁克公司 D8 advance 型 X 射线衍射仪进行表征分析熔盐氯化渣的物相成分。采用日本日立公司 SU8010 型场发射扫描电镜仪对固化反应后的最佳工艺进行相关检测,分析试验样品的形貌及元素分布。

1.4 添加剂用量

本文硫酸钠添加量为其与熔盐氯化废渣中氯化钙和氯化镁的反应物质的量比之和,当硫酸钠与氯化钙和氯化镁各自物质的量比均为 1 时,称为与杂质物质的量比为 1,其他比例以此类推。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

以 Na_2SO_4 作为添加剂,分析了熔盐氯化废渣中 CaCl_2 、 MgCl_2 与添加剂之间发生的化学反应见式(2)(3)。



利用 HSC 软件计算反应在不同温度下的吉布斯自由能,结果如图 2 所示。

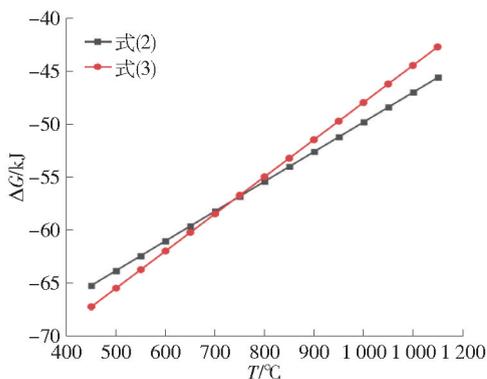


图 2 吉布斯自由能曲线图

Fig. 2 Gibbs free energy curve

由图 2 可知,在 400 ~ 1 200 °C 时, ΔG 均小于零,说明固化反应在此温度区间内均可自发进行。但是随着温度升高, ΔG 逐渐变大,导致反应自发进行的驱动力减弱,因此并不能无限升高温度。随后通过范特霍夫方程计算平衡常数并进行分析,见式(4)(5)。

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (4)$$

$$K_p = \text{EXP} \left[-\frac{\Delta G}{RT} \right] \quad (5)$$

如果以氯化物熔盐介质 NaCl 为溶剂, CaSO_4 、 MgSO_4 为溶质,则有式(6)(7)。

$$K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (6)$$

$$K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (7)$$

将图 3 吉布兹自由能曲线数据代入式(5),得到的钙镁离子固化反应的平衡常数如图 3 所示。

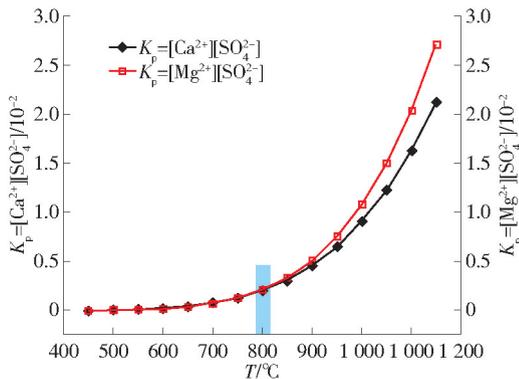


图 3 平衡常数与温度关系图

Fig. 3 Relationship between equilibrium constant and temperature

由图 3 可知,当 $T < 800$ °C 时, $K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 均小于 2.01×10^{-3} ;而当温度 $T > 800$ °C 时, $K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 开始逐渐超过 $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 。由于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 存在竞争关系,可能导致除杂效果不佳和反应不充分等问题。因此,需探索加入 SO_4^{2-} 的平衡点,以实现脱除 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的最佳效果。

结合氯化钠、氯化钙、氯化镁的熔点分析,以硫酸钠作为添加剂时,熔盐介质温度宜控制在 850 ~ 950 °C。在此温度范围内,氯化物发生相变形成熔液,且 $K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 较为接近,有利于难溶物的沉降分离。

2.2 反应温度的影响

对温度为 850 °C、900 °C、950 °C,硫酸钠与杂质物质的量比为 1 时,反应所得样品分层取样,并对每层样品进行物相 XRD 分析和元素含量的 ICP 分析。试验生成物样品实物和 XRD 分析结果分别如图 4、图 5 所示。

图 4 展示了样品在 850 °C、900 °C、950 °C 热处理后的分层结构特征。在 850 °C 下,样品的上、中层均呈现多孔疏松结构,且两层之间的形貌差异不明显。当温度升高至 900 °C 时,样品的上、中、下层均转变为致密结构,其中上、中层呈现出白色透明状。在 950 °C 下,样品的上层仅形成一层薄片状结构,中层表现为疏松多孔特征,而下层则保持致密状态。通过对这三个温度下样品的宏观形貌进行对比分析,可以观察到在所有温度条件下,下层均表现出明显的致密化趋势,且未发现显著孔洞结构。这一现

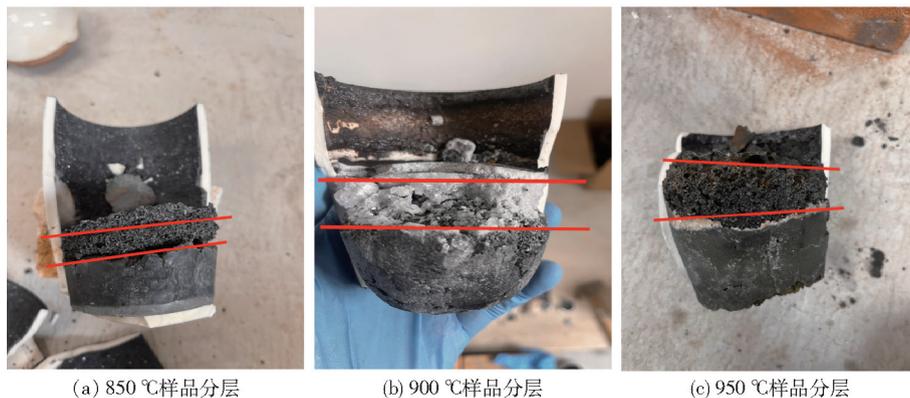


图 4 试验样品图

Fig. 4 Experimental sample diagram

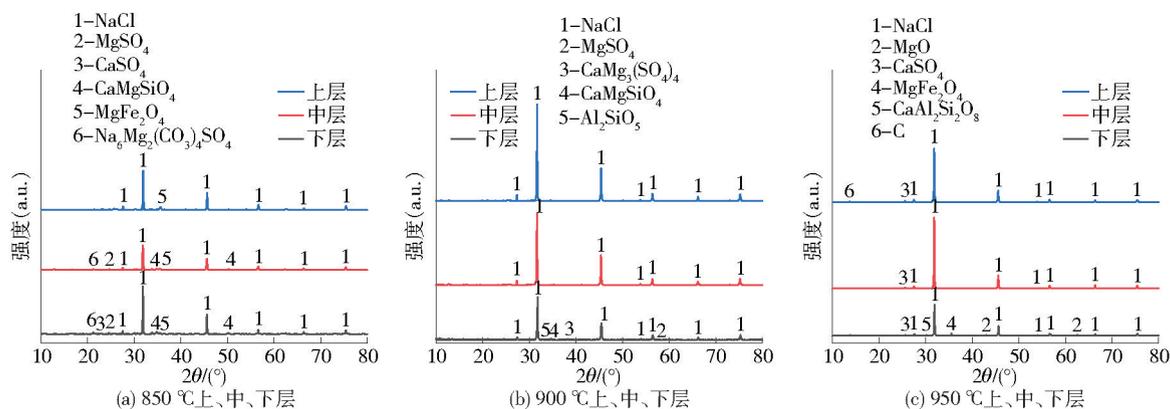


图 5 不同温度时各层 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of each layer at different temperatures

象表明难溶物质可能在下层区域发生了集中沉积。为进一步验证这一推测,对样品的上、中、下三层分别进行了 XRD 物相分析,结果如图 6 所示。

根据图 5 分析结果,可以看出,850 °C 下上层物相仅包含 NaCl 和 MgFe_2O_4 ,而中、下层物相组成较为复杂,主要包括 CaSO_4 、 MgSO_4 、 CaMgSiO_4 和 $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ 。这一结果表明,尽管在该温度下发生了沉积现象,但沉积效果并不理想,可能是由于温度较低导致熔盐流动性不足,难溶物质未能充分迁移至下层。

当温度升至 900 °C 时,上、中层物相趋于单一,仅检测到 NaCl ,而下层物相由 MgSO_4 、 CaMgSiO_4 、 $\text{CaMg}_3(\text{SO}_4)_4$ 和 Al_2SiO_5 组成。这一现象表明,随着温度升高,熔盐流动性增强^[21],难溶物质更有效地迁移并沉积于下层,沉积效果显著改善。此外,上、中层物相的高度一致性表明该温度下熔盐杂质沉积效果较好。

然而,当温度进一步升高至 950 °C 时,上层物相中出现了 C 和 CaSO_4 。结合宏观形貌观察,上层仅形成一层薄片,同时在 XRD 图谱中检测到底层存在 MgO 物相。这一结果表明,在 950 °C 下, MgSO_4 发生了显著分解,生成大量气体并逸出,导致部分高熔点物质被气体推动至上、中层,从而影响了沉积效果。此外, MgO 物相的出现进一步证实了 MgSO_4 的分解反应。这一现象说明,温度过高不仅会加剧熔盐中物相的分解,还会对沉积过程产生不利影响。

综合以上分析,900 °C 为最优温度。在该温度下,既能获得较为纯净的上、中层熔盐,又能有效促进难溶物质向下层迁移并沉积,同时避免了高温导致的物相分解和沉积效果下降。此外,900 °C 的操作温度相对较低,有助于降低能耗和成本。

为进一步验证试验结果,对不同温度下样品的上、中层进行了 ICP 元素分析,计算了上、中层钙镁的脱除率,以定量评估钙镁离子的沉积情况。相关

分析结果如图 6 所示,为上述结论提供了进一步支持。

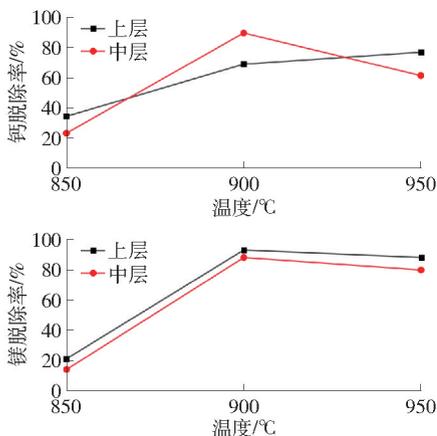


图 6 不同温度上、中层钙镁脱除率

Fig. 6 Removal rates of calcium and magnesium in the upper and middle layers at different temperatures

ICP 分析结果与 XRD 数据基本一致,显示随着温度的升高,钙镁离子的沉积效果得到显著改善,这与之前的分析结果相符。在 900 °C 和 950 °C 之间,钙镁离子的沉积效果相似。考虑到成本和设备的限制,并为避免资源浪费,同时实现钙镁离子的有效沉积,选择 900 °C 作为最佳的升温条件。

2.3 添加量的影响

以 900 °C 为最佳温度,分别对杂质物质的量比为 0.5、1、1.5 的样品进行分析,优选最佳添加剂用量。反应生成物上、中层钙镁脱除率见图 7。

图 7 表明,随着硫酸钠添加量的增加,钙、镁脱除率呈现出先升高后降低的趋势。杂质物质的量比为 1 时,上层与中层的钙脱除率分别达到约 69% 和 88%,镁上中层脱除率同步大幅提升至 93% 和 89%,表明该条件下固化反应最为充分,杂质分离效果最佳。

在物质的量比为 0.5 时,钙、镁的脱除率偏低,尤其是中层样品中,镁脱除率仅为 15%,反映出反应不充分,固化剂用量不足以完全促使钙、镁形成稳定的固态分离物。当硫酸钠与杂质的物质的量比由 1.0 增加至 1.5 时,钙镁脱除率大幅下降,结合热力学分析,此现象可能归因于沉淀溶解平衡的破坏。随着熔液中 SO_4^{2-} 浓度的显著增加,体系中的离子强度上升,导致沉淀形成的驱动力减弱,同时部分已

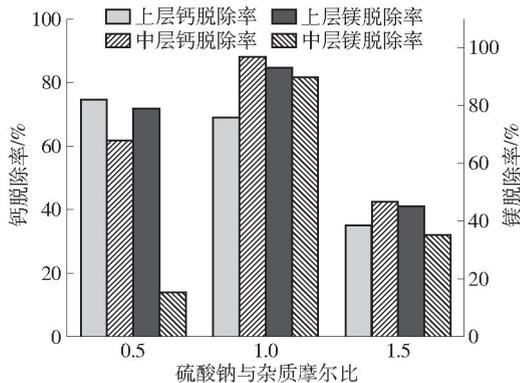


图 7 900 °C 时与杂质不同物质的量比的上中层钙镁脱除率

Fig. 7 Removal rate of calcium and magnesium in the upper middle layer at 900 °C with different molar ratio of impurities

生成的沉淀,如 $CaSO_4$ 和 $MgSO_4$,可能因溶解度的提高而重新解离回熔液,从而降低了钙镁的总体去除效率。

综上所述,硫酸钠与杂质物质的量比为 1 时是实现钙、镁杂质高效脱除的最优条件,该条件下反应充分且沉积效果最佳,钙、镁的脱除率在上层和中层均达到峰值。同时,过量硫酸钠会导致沉淀溶解平衡破坏,产生返析现象,影响最终脱除效果。最后对最佳工艺温度 900 °C、硫酸钠与杂质物质的量比 1 时样品下层熔盐进行 SEM 分析,进一步支撑上述结论。SEM 形貌图见图 8,EDS 分析结果见表 2。

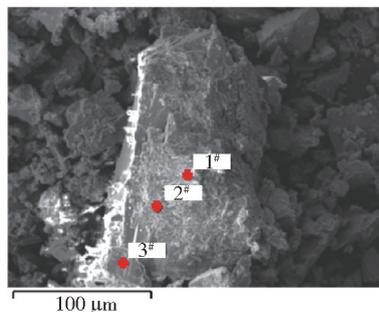


图 8 最佳工艺时下层熔盐 SEM 形貌图
Fig. 8 SEM morphology of lower molten salt during optimal process

SEM 分析表明,样品整体呈现分散的块状结构。结合 XRD 与 EDS 分析结果,样点 1# 和样点 3# 的 Na、Cl 元素含量较高,证实其主要由 NaCl 组成,结构较为稳定。相比之下,样点 2# 的 Na、Cl 含量显

表 2 样品微区 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of sample micro areas

元素	样点 1 [#]	样点 2 [#]	样点 3 [#]
	wt%	wt%	wt%
O	5.84	39.42	3.91
Na	36.99	22.07	36.86
Si	0.8	18.51	0.00
Cl	48.89	1.02	58.72
Ca	0.84	5.17	0.00
S	6.21	4.31	0.51
Mg	0.43	9.5	0.00

著降低,而 Si、Ca、Mg 元素含量明显增加,表明 Si、Ca、Mg 会在添加剂的作用下聚集。根据 XRD 物相分析进一步表明,该区域的元素组成与 MgSO_4 、 CaMgSiO_4 、 $\text{CaMg}_3(\text{SO}_4)_4$ 等物相对应,表明在温度为 900 °C、硫酸钠与杂质物质的量比为 1 时,固化反应产生的高熔点物相确实沉积到下层,证明该条件下确实实现了钙镁杂质的脱除分离。

3 结论

针对熔盐氯化法生产四氯化钛产生的大量熔渣难以处理的问题,本文提出了一种基于硫酸钠固化钙镁离子的高温处理工艺,并采用 X 射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)和场发射扫描电镜(SEM)对反应后的样品进行分析表征,得到以下主要结论。

1) 通过吉布斯自由能曲线分析,确定在 400 ~ 1 200 °C 范围内,固化反应均可自发进行。然而,随着温度升高,反应的自发性会减弱。

2) 分析平衡常数曲线,当温度 $T < 800$ °C 时, $K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 均小于 2.01×10^{-3} ; 当温度 $T > 800$ °C 时, $K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 开始逐渐大于 $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 。由于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的竞争关系,会导致除杂效果差、反应不充分等问题,因此需要控制反应温度在 850 ~ 950 °C 范围内。

3) 试验确定硫酸钠固化氯化渣的最佳反应温度为 900 °C,与杂质的最优物质的量比为 1,上中层钙脱除率分别为 69% 和 88%,上中层镁脱除率分别为 93% 和 89%,盐液达到钙镁脱出率 60% 的回炉标准,可以重新进入循环工艺。

4) 通过 SEM-EDS 对反应温度为 900 °C、与杂质物质的量比为 1 的下层样品分析证实,杂质元素主要以 MgSO_4 、 CaMgSiO_4 和 $\text{CaMg}_3(\text{SO}_4)_4$ 等难溶化合物的形式稳定沉积。

[参考文献]

- [1] 赵海涛. 沸腾氯化法四氯化钛生产中固体废物的综合利用[J]. 有色金属工程, 2015, 5(1): 94-96.
ZHAO Haitao. Comprehensive utilization of solid waste from titanium tetrachloride production by fluidized bed chlorination process[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(1): 94-96.
- [2] 李兴华, 文书明. 国内外钛白及海绵钛主要原料产业现状及我国发展重点[J]. 钛工业进展, 2011, 28(3): 9-13.
LI Xinhua. Actuality of titanium dioxide and titanium sponge feedstock industry in the world and key points of domestic developing[J]. Titanium Industry Progress, 2011, 28(3): 9-13.
- [3] 贾翊, 逯福生, 郝斌. 2020 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2021, 42(3): 1-9.
JIA Hong, LU Fusheng, HAO Bin. Report on China titanium industry progress in 2020[J]. Titanium Industry Progress, 2021, 42(3): 1-9.
- [4] 冯宁, 马锦红, 曹坤. 熔盐氯化法生产粗四氯化钛应用研究[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版), 2017, 37(3): 180-182.
FENG Ning, MA Jinhong, CAO Kun. Applied research on the production of crude titanium tetrachloride by the means of molten salt chlorination[J]. Journal of Liaoning University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 37(3): 180-182.
- [5] 田键, 张祥, 黄季宇. 沸腾氯化生产 TiCl_4 工艺分析及氯化废料的综合利用[J]. 钛工业进展, 2018, 35(3): 6-10.
TIAN Jian, ZHANG Xiang, HUANG Jiyu. Technical analysis and comprehensive utilization of chlorinated waste during the production of TiCl_4 by fluidized bed chlorination[J]. Titanium Industry Progress, 2018, 35(3): 6-10.
- [6] 马超. 四氯化钛生产工艺分析[J]. 大众标准化, 2022(24): 137-139.
MA Chao. Analysis of titanium tetrachloride production process. Popular Standardization, 2022(24): 137-139.
- [7] 代应杰, 魏治中, 王丽娟. 沸腾氯化生产四氯化钛除杂工艺探讨[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(5): 40-44.
DAI Yingjie, WEI Zhizhong, WANG Lijuan. Study on impurity removal process of titanium tetrachloride produced by boiling chlorination[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(5): 40-44.
- [8] 李列. 氯化法钛白综述[J]. 广州化工, 2022, 50(4): 9-11.
LI Lie. Overview of chlorination titanium dioxide[J]. GuangZhou Chemical Industry, 2022, 50(4): 9-11.
- [9] 付刚华, 姚洪国, 陈凤, 等. 熔盐氯化废渣综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023(3): 112-118.

- FU Ganghua, YAO Hongguo, CHEN Feng. Development status on comprehensive utilization of residue of molten salt chlorination[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(3): 112 - 118.
- [10] 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, 36(4): 59 - 62.
PU Ling, LAN Shi, TIAN Xi. Research on the disposal of chloride waste from the sponge titanium production[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007, 36(4): 59 - 62.
- [11] 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, 37(4): 63 - 66.
WANG Xiangding, LEI Ting, ZOU Ping. Study on safe disposal of molten salt chlorination residue in sponge titanium production[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, 37(4): 63 - 66.
- [12] 秦兴华. 全攀枝花钛精矿冶炼渣渣熔盐氯化技术应用分析[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(5): 16 - 19.
QING Huaxing. Analysis of process of melting salt chlorination with titanium slag in Panzhihua [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(5): 16 - 19.
- [13] LI Liang, ZHU Fuxing, DENG Pan, et al. Behavior of magnesium impurity during carbochlorination of magnesium-bearing titanium slag in chloride media[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 204 - 215.
- [14] 居殿春, 卿阳, 严定鏊, 等. 氯化物熔盐中钙镁离子固化工艺的热力学分析[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(3): 25 - 29.
JU Dianchun, QING Yang, YAN Dingliu. Thermodynamic analysis of Ca^{2+} and Mg^{2+} curing process in molten chlorides[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011, 32(3): 25 - 29.
- [15] 路辉, 王浩, 杨仁牧, 等. TiCl_4 熔盐氯化炉熔盐体系恶化原因分析及稳定控制措施探究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(2): 16 - 22.
LU Hui, WANG Hao, YANG Renmu. Analysis of deterioration cause and investigation on the stability control measures of molten salt system in TiCl_4 molten salt chlorinator[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(2): 16 - 22.
- [16] 王祥丁. 海绵钛生产中熔盐氯化渣的处理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
WANG Xiangding. Research on the treatment of molten salt chlorination slag in the production of titanium sponge [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.
- [17] 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 Xiangding, LEI Ting, ZOU Ping. Research on Treatment of the chloride in the slag from molten salt chlorination process [J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(3): 24 - 28.
- [18] RONG Zhenzhou, PAN Gechuanqi, LU Jianfeng, et al. Ab-initio molecular dynamics study on thermal property of NaCl-CaCl_2 molten salt for high-temperature heat transfer and storage [J]. Renewable Energy, 2021.
- [19] 魏小兰, 谢佩, 张雪钊, 等. 氯化物熔盐材料的制备及其热物理性质研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2423 - 2431.
WEI Xiaolan, XIE Pei, ZHANG Xuechuan. Research on preparation and thermodynamic properties of chloride molten salt materials[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2423 - 2431.
- [20] 陈凤, 问悦凯, 郭宇峰, 等. 氯化熔盐体系黏度特性研究现状[J]. 无机盐工业, 2022, 54(6): 1 - 5.
CHEN Feng, WEN Yuekai, GUO Yufeng. Research status of viscosity characteristics of chlorinated molten salt system [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(6): 1 - 5.
- [21] 范建峰 袁章福, 李晶, 等. 熔融 $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$ 体系的粘度[J]. 中国有色金属学报, 2004(10): 1759 - 1762.
FAN Jianfeng, YUAN Zhangfu, LI Jing, et al. Viscosity properties of molten $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$ system [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004(10): 1759 - 1762.

Solidification and layering treatment process of calcium and magnesium ions in molten salt chloride slag by Na_2SO_4

ZHANG Yaqi¹, HE Yongdong¹, WANG Huanghe²

(1. Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Xinjiang Xiangrun Technology New Materials Co., Ltd., Hami 839000, China)

Abstract: To address issues such as high impurity content, limited reusability, and environmental hazards in molten salt chloride residues from titanium metallurgy processes, a high-temperature stratified treatment process using sodium sulphate has been proposed. This process generates insoluble sulphates through the reaction of sodium sulphate with calcium and magnesium ions in the residues, subsequently employing stratified deposition to separate and recover the upper and middle layers of molten salt. Thermodynamic studies indicate that solidification reactions proceed spontaneously within the 400 ~ 1 200 °C temperature range, though the reaction driving force diminishes with increasing temperature. When temperatures fall below 800 °C, both $K_p(\text{MgSO}_4)$ and $K_p(\text{CaSO}_4)$ are less than 2.01×10^{-3} ; conversely, when temperatures exceed 800 °C, $K_p(\text{MgSO}_4)$ progressively surpasses $K_p(\text{CaSO}_4)$ due to competitive effects between Mg^{2+} and Ca^{2+} ions. Consequently, the optimal reaction temperature

should be maintained between 800 and 950 °C. Experimental results indicate that under optimised conditions of 900 °C reaction temperature and a molar ratio of sodium sulphate to impurities of 1:1, the process treatment achieves optimal performance. Calcium removal rates in the upper and middle molten salt layers reached 69% and 88% respectively, while magnesium removal rates attained 93% and 89% respectively, satisfying the 60% calcium-magnesium removal standard for re-melting. Microstructural analysis of the lower layer sample via SEM – EDS confirmed that impurity elements predominantly precipitated as stable, insoluble compounds such as MgSO_4 , CaMgSiO_4 , and $\text{CaMg}_3(\text{SO}_4)_4$. This process not only achieves efficient separation of impurity elements from waste slag but also offers significant advantages including straightforward operation and low running costs. It provides a practical technical solution for the resource recovery of titanium metallurgical waste slag, holding considerable industrial application value and environmental significance.

Key words: titanium smelting; molten salt chlorination residues; NaCl recovery; calcium and magnesium removal; anhydrous sodium sulphate; high-temperature solidification

中国瑞林承担 EPCM 的刚果(金)卡莫阿—卡库拉铜冶炼厂成功点火烘炉

近日,由中国瑞林工程技术股份有限公司(以下简称“中国瑞林”)提供 EPCM 全过程服务的刚果(金)卡莫阿—卡库拉 50 万吨/年一步炼铜冶炼厂正式点火烘炉。这一里程碑事件,标志着这座全球规模领先、技术引领行业的现代化绿色铜冶炼项目全面竣工,正式迈入投产倒计时阶段。

该项目采用的一步炼铜技术,专为处理成分复杂的高品位铜精矿量身打造。其一步炼铜规模创下全球之最,不仅具有开创性意义,更将为行业树立技术应用与产业升级的示范标杆。

作为项目 EPCM 服务商,中国瑞林全面承接了设计、核心设备供货、采购管理、施工管理、试车管理及投产保驾等全流程服务。自与卡莫阿铜业签约以来,瑞林团队直面海外建设的多重挑战,既发挥了自身深耕闪速冶金领域多年的技术优势,又充分兼顾中西方文化差异,高质量按期完成项目建设,为顺利投产筑牢坚实基础。

目前,冶炼厂炉温已稳定升至 800 摄氏度。后续将推进锅炉、蒸汽系统等带料试车,以及制酸流程热试车工作。项目预计于年底前实现投料生产,产出纯度达 99.7% 的阳极铜;2026 年完成产能爬坡达产后,将优先处理卡莫阿—卡库拉矿山 I、II、III 期选厂的铜精矿,在大幅降低物流成本的同时,助力刚果(金)铜产业价值链向高端化升级。

依托 60 余年有色金属冶炼领域的技术积淀,中国瑞林为项目量身定制核心工艺方案,集成自主知识产权的智能装备与数智化解决方案,提供了电炉、阳极炉、锅炉、转化器等核心工艺装备及全厂控制系统,充分彰显中国工程技术的核心竞争力。项目建设全程深度融入中国元素,依托中国近半个世纪铜冶炼工业的深厚积累,从设备制造到生产管理,向全球展现了中国供应链与工业体系的雄厚实力,更是践行“一带一路”倡议、深化中非矿业合作的重要成果。

(资料来源:中国有色金属报)