

熔盐氯化用熔体组分对体系物性的影响研究

何艺霖^{1,2}, 徐健淋^{1,2}, 马占山^{1,2}, 庞忠亚¹, 朱福兴², 邹星礼^{1*}, 鲁雄刚¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 氯化物熔盐物性对于熔盐氯化法制备四氯化钛效率至关重要。为了考察氯化用熔盐组分含量变化对熔盐体系物性的影响规律, 以工业生产中的熔盐为对象, 对正常原盐、泡沫盐和过滤熔盐的电导率和粘度物性进行了测试以及 XRD 物相分析、化学成分分析。根据实际生产中的组分配比以及化学分析结果, 设置了三因素为 FeCl_2 、 FeCl_3 以及 MgCl_2 : NaCl 的正交试验, 研究不同组分配比下熔盐体系的物性变化。结果表明: FeCl_2 含量对熔盐体系电导率影响最为显著, 每 5% 的 FeCl_2 增加量会使熔盐整体电导率提高 0.33 S/cm; FeCl_3 含量对熔盐体系粘度影响最大, 其组分占比在 10% ~ 15% 区间内的影响最为明显。最后, 利用综合评分法评估出最佳的熔盐氯化组分方案为: CaCl_2 4%、 FeCl_2 20%、 FeCl_3 5%、 MgCl_2 : NaCl = 1 : 1。

关键词: 四氯化钛; 熔盐氯化; 熔盐组分; 正常盐; 泡沫盐; 过滤熔盐; 电导率; 粘度

中图分类号: TF823, TQ151.9

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0008-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.002

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on the influences of melt components on the physical properties of molten salt chlorination system

He Yilin^{1,2}, Xu Jianlin^{1,2}, Ma Zhanshan^{1,2}, Pang Zhongya¹, Zhu Fuxing², Zou Xingli^{1*}, Lu Xionggang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The physical properties of chloride molten salt are very important for the preparation efficiency of titanium tetrachloride produced by molten salt chlorination. To investigate the influence of changes in chloride-containing molten salt composition on the physical properties of molten salt systems, this study conducted the physical property tests including conductivity and viscosity on normal raw salt, foam salt and filtered molten salt. Furthermore, XRD analysis and chemical composition analysis were also performed. Based on the component ratios in actual production and chemical analysis results, an orthogonal experiment with three factors including FeCl_2 , FeCl_3 , and MgCl_2 : NaCl was designed to study the changes of physical properties of molten salt systems under different component ra-

收稿日期: 2024-04-19

基金项目: 钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟 2022 年协同研发项目 (FTLM-202212); 国家重点研发计划项目 (2022YFC2906100); 国家自然科学基金 (52022054)。

作者简介: 何艺霖, 1999 年出生, 男, 江苏扬州人, 在读硕士, 研究方向为热力学计算和熔盐物性研究, E-mail: heyilin20212021@163.com; * 通讯作者: 邹星礼, 1984 年出生, 男, 重庆黔江人, 教授, 长期从事熔盐电化学、冶金物化、复杂含钛矿精准提纯等方面的基础研究工作, E-mail: xlzou@shu.edu.cn。

tios. The results indicate that the FeCl_2 content has the most significant effect on the conductivity of the molten salt system, with an increase of 5% FeCl_2 resulting in a 0.33 S/cm increase in overall molten salt conductivity. The FeCl_3 content has the greatest impact on the viscosity of the molten salt system, with the effect being most pronounced within the 10% to 15% range of its composition. Finally, utilizing a comprehensive scoring method, the optimal chlorinated component scheme for molten salt was determined to be CaCl_2 4%, FeCl_2 20%, FeCl_3 5% and MgCl_2 : NaCl = 1 : 1.

Key words: TiCl_4 , molten salt chlorination, melt components, normal raw salt, foam salt, filtered molten salt, electrical conductivity, viscosity

0 引言

钛是一种高比强度的金属材料,具有优良的耐腐蚀性能,在高温、高压、恶劣环境下,钛的出色表现能够保证设备的长期稳定运行,因此被广泛用于工业领域,享有“太空金属”、“战略金属”等美誉,是航空航天、船舶、汽车、化工设备等领域极具应用前景的结构材料^[1]。除此之外,钛及其合金也因其低弹性模量和优异的生物相容性等,在生物材料市场上颇受关注,如泡沫钛^[2]。我国是全球重要的钒钛磁铁矿资源产地,已探明的储量约为 100 亿 t^[3-4],其中攀枝花地区储量最大,占全国钛储量的九成以上,但如今我国钒钛磁铁矿资源综合利用率仍然有待提高。其中四氯化钛是实现矿石到金属钛、钛合金以及钛白粉的重要中间产物,目前工业上主要采用沸腾氯化法和熔盐氯化法生产。

沸腾氯化法的工艺步骤主要包括配料(高钛渣与石油焦)、混磨、风选,而后以氯气为流体和氯化剂,使高钛渣与石油焦的混合料在沸腾炉内充分反应^[5],反应后再经淋洗、冷凝得到四氯化钛液体。将液态的四氯化钛进行沉降分离、过滤后便得到了粗四氯化钛。沸腾床反应器是沸腾氯化法的核心,通过鼓入气体氯化剂,使得固态床料在气流作用下呈现流态化状态,形成沸腾床,从而更好地完成氯化反应。沸腾氯化工艺按照氯化炉的结构差异分为无筛板和有筛板两种^[6-7],两者的区别在于氯气通孔方向的不同。有筛板的通氯方式为垂直向上,因而高沸点物质融化后容易从上方掉落,掉入氯气孔,造成堵塞问题。无筛板的通氯方式为横向开孔,避免了氯孔堵塞问题的出现,同时也减少了更换炉底所需的停炉次数,提高了生产效率。

熔盐氯化法发展于前苏联时期,根据所处理的矿石种类和金属的物化性质来选择合适的熔盐,常用的熔盐包括 NaCl 和 KCl 。熔盐氯化法的主要工艺流程为配料、氯化、收尘、冷凝、淋洗、沉降等。

钛渣、石油焦、氯化钠、焦炭等原料在高温环境下与氯气接触发生氯化反应,该熔盐氯化反应为三相共存的复杂化学反应过程。经氯化反应生成的含有四氯化钛的气体会从熔盐氯化炉的出气孔排出,同四氯化钛一起生成的还有 AlCl_3 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_2 、 FeCl_3 等副产物,这其中蒸气压较低的氯化副产物存留在反应区域内形成复合盐,蒸气压较高的氯化副产物会以气相的形式同四氯化钛的气体一起排出,进入收尘冷凝系统,这些混合气体通过收尘系统完成气固分离。再经淋洗工序完成气液分离,最终在沉降槽中依靠重力使悬浮在四氯化钛溶液中的固体杂质沉积,形成的泥浆从沉降槽底部排除,最终便得到粗四氯化钛。在实际工业生产中,熔盐氯化往往会搭配镁电解生产,依靠镁电解产生的电解质产物和 Cl_2 ,从而形成一定的循环利用^[8-9]。

相比而言,沸腾氯化法较熔盐氯化法有着产能大、资源利用率较高、三废较少等优势,但其对原料要求较高,适合钙镁含量较低的钛原料;熔盐氯化法的工艺特点主要为:对原料的适应性强、熔盐氯化温度较低、还原剂消耗量少等。由于攀西地区钒钛磁铁矿具有高钙镁杂质含量的特征,使得经高温冶炼后的钛渣中仍存在大量的钙镁杂质。 CaCl_2 、 MgCl_2 等杂质会包裹炉料,造成物料失流,难以连续稳定地氯化,不能满足沸腾氯化的炉料要求,因此比较适合直接采用熔盐氯化法来处理该钛渣^[10]。高钙镁钛渣熔盐氯化过程中,高粘度的钙镁等氯化物随着反应的不进行在炉内富集,会降低熔盐内部介质的传递速率,影响 Ti 的氯化效率,同时组分的变化也会影响熔盐体系的物性,实际工业生产中须定时排盐并补充新盐,以维持氯化反应的正常进行,目前有关工业用熔盐体系的物性参数,如密度、电导率、粘度等的研究报道很少。

笔者以工业原盐为研究对象,测试了粘度、电导率等物性参数,通过化学分析检测了各盐系的组

分,并在工业氯化用熔盐组分配比的基础上设计了3因素4水平的正交试验,以此来考察出不同因素对熔盐物性的影响程度,最终对工业氯化用熔盐体系组分的优化提供参考和帮助。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

三种工业原盐(图1):正常原盐,该盐系为实际工业生产中炉内所排出的熔盐。正常原盐存在一定的分层现象,试验前将柱状原盐进行破碎、研磨,使各部分充分混合均匀。泡沫盐,该盐系为实际工业生产中炉内所排出的性质发生恶化的熔盐,该盐系较正常原盐来说颜色更加深红,表面气孔较多,形状也大都不规则。过滤熔盐是指将高温熔融状态下的正常原盐经过滤后所得到的熔盐体系,该体系与正常原盐相比,最大的区别就在于体系中固相物含量较少。



(a)正常原盐; (b)泡沫盐; (c)过滤熔盐

图1 熔盐表现形态

Fig. 1 Photos of the molten salts

除上述工业原料外,试验中所用到的试剂样品详细信息列于表1中。

表1 试剂样品信息

Table 1 Reagent sample information

试剂名称	纯度(AR)/%	品牌
氯化钠	≥99.5	Greagent
无水氯化镁	99.5	益之辰
氯化钙	99.0	阿拉丁
无水氯化亚铁	99.5	麦克林
无水氯化铁	99.5	麦克林

主要设备: X射线衍射仪(XRD, Empyrean型, 荷兰 PANalytical 公司); 熔盐物性综合测定仪(RTW-10, 上海煜志); 安东帕流变仪(DSR 502型, 奥地利安东帕有限公司); LCR测试仪(TH2830型, 长沙艾克赛普仪器设备有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 电导率测试方法

熔盐电导率的测试方法有很多,如四电极法、交流阻抗法、CVCC(continuously vary cell constant)

等^[11-13]。本研究工作所采用的 CVCC 法,即连续改变电导池常数法是一种采用长度连续变化的毛细管电导池测量熔盐或溶液电导率的方法。主要原理是通过对固定电路施加一个固定频率的电流,电路中总电阻的变化与电导池常数的变化呈线性关系,线性系数是关于测试熔盐电导率的一个常数,而电导池常数的变化则是由电导池长度的变化所引起的,通过式(1)便可计算得到所需的电导率。

$$\kappa = \frac{1}{A \left(\frac{dZ}{dL} \right)} \quad (1)$$

式中, κ 为熔盐的电导率, S/cm; A 为电导池的横截面积, cm^2 , 需要通过测定标准溶液(如 NaCl/KCl 溶液)来标定; Z 为电路中的总阻值, Ω , 通过 LCR 测试仪完成读数; L 为电导池的长度, cm。

1.2.2 粘度测试方法

粘度是高温熔体的重要物理性质,是熔体内部相互摩擦的一种表现,描述了熔体流动时剪切速率与剪切应力之间的关系。目前测量熔体粘度的方法主要有:毛细管法、落体法、振荡法、旋转法等^[14-16]。此次试验中采用的是旋转法,由旋转的转子浸没到待测熔体中带动熔体转动,先转动的流层带动未转动的流层,以此测出其间产生的内摩擦力。试验中所用的设备是安东帕公司生产的高温流变仪,通过剪切应力、转子直径以及转子转速,结合牛顿粘度方程便可求出所测对象的粘度,如式(2)所示。

$$\eta = \frac{M}{4\pi h \omega} \left(\frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{R_1^2} \right) \quad (2)$$

式中, ω 为转动的角速度, rad/s; h 为柱体浸入熔盐内的深度, cm; M 为转动时产生的力矩, $\text{N} \cdot \text{m}$; R 为柱体半径, cm。

2 结果和讨论

2.1 正常原盐、泡沫盐及过滤熔盐物相分析

三种工业盐的 XRD 测试结果如图2所示,从图2可以看出正常原盐的物相绝大部分都是 Na 的化合物,如: Na_2MgCl_4 、 Na_2FeCl_4 、 Na_2MnCl_4 等;相比于正常原盐,泡沫盐中的氧化物特征峰明显,表明泡沫盐中存在较多氧化物,这也从一定程度上解释了泡沫盐组织多气孔的原因,该熔盐物相中除了 Na、Mg、Fe 等元素的复杂化合物之外,还有许多 $\text{CaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$ 、 $\text{Mg}_{1.6}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$ 之类的复杂氧化物;过滤熔盐物相相组成中出现了 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ 、 $\text{Na}_2(\text{TiCl}_4)$ 等化合物。三种

体系中其他未注明的 XRD 衍射峰基本上为硅酸盐类的复合氧化物。

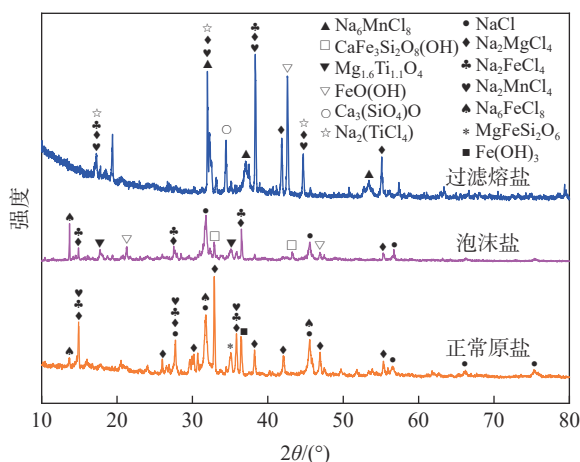


图 2 正常原盐、泡沫盐和过滤熔盐的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of normal raw salt, foam salt and filtered molten salt

2.2 正常原盐、泡沫盐及过滤熔盐电导率测试结果

首先配制浓度为 1 mol/L 的 KCl 溶液, 进行热解氮化硼(PBN)管的面积标定。24 °C 下 KCl 溶液的电阻值测试结果如图 3 所示, 线性回归方程为: $y = 37.165x + 21.594$, 将相关数据带入公式 (1) 便可推算出 PBN 管的面积为 0.244 94 cm²。

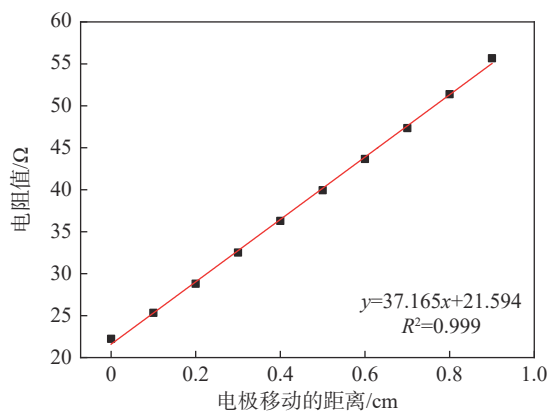


图 3 24 °C 的 1 mol/L KCl 溶液电导率测试标定结果

Fig. 3 Conductivity test result for 1 mol/L KCl solution at 24 °C

正常原盐、泡沫盐、过滤熔盐的电导率测试结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 过滤熔盐的电导率最高, 正常原盐其次, 泡沫盐最低, 而且泡沫盐电导率测试结果波动较大, 数据线性拟合度较低, 其熔盐体系的性质恶化、固相物含量高等因素给测量带来了一定困难。在 700 ~ 800 °C 的实际服役温度范围内, 泡沫盐体系的最大电导率约为 0.644 S/cm, 过滤熔盐体系在此温度范围内的最大电导率为

1.669 S/cm, 是泡沫盐的 2 倍多; 正常原盐的电导率为 0.981 S/cm, 比泡沫盐略高, 且测量数据点的线性拟合度也较好, 这也表明其体系性质在高温下较泡沫盐体系而言相对稳定。总体而言, 三种工业盐体系均表现出温度升高熔盐流动性增加, 分子动能增加, 传输能力增强, 电导率也随之增大的规律。

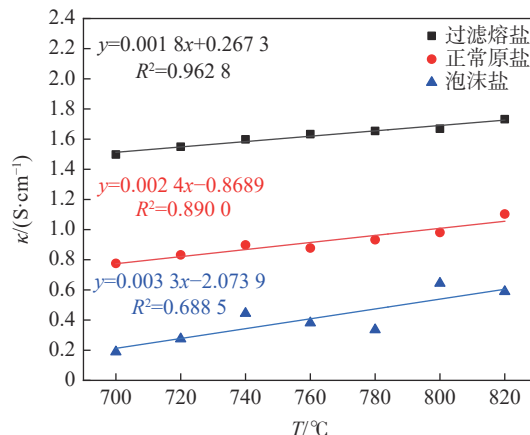


图 4 三种工业盐的电导率

Fig. 4 Conductivity of three industrial salts

2.3 正常原盐、泡沫盐及过滤熔盐粘度测试结果

粘度试验测试前选用粘度为 4.778 mPa·s 的标准粘度液进行校准测试。转子的剪切速率从 0 s⁻¹ 升至 100 s⁻¹, 在此范围内找到粘度数据相对稳定的区间, 记录下此时对应的转子的剪切速率。在该剪切速率下对标准粘度液进行测试, 每隔 6 s 进行一次记录, 测试结果如图 5 所示, 最终流变仪测得标准粘度液的粘度值约为 4.985 mPa·s, 试验值较理论值偏高, 在此基础上引入适当的校正因子进行校准。

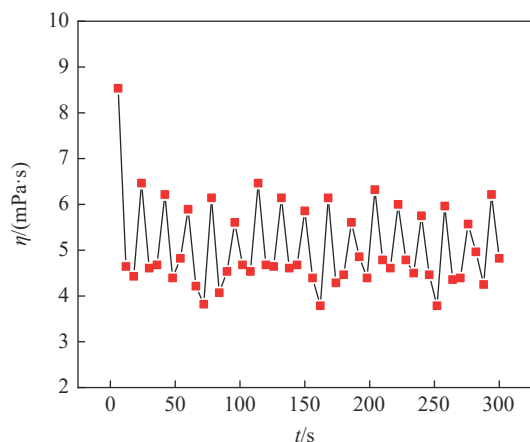


图 5 标准粘度液的粘度值

Fig. 5 The viscosity of standard viscosity liquid

正常原盐、泡沫盐、过滤熔盐在 750 °C 下的粘度测试结果如图 6、7 所示。从图 6、7 可知, 正常原盐和过滤熔盐体系在试验过程中状态较为稳定, 粘

度数据点随着转子的转动呈现出周期性的变化规律。其中正常原盐的粘度测试值在 12 ~ 15 mPa·s, 体系粘度平均值约为 13.217 mPa·s; 过滤熔盐的粘度测试值在 9 ~ 11 mPa·s, 体系粘度平均值约为 10.096 mPa·s。泡沫盐体系在粘度测试过程中呈现出和电导率试验一样的不稳定性, 测试结果在 55 ~ 85 mPa·s 范围内波动, 难以准确获取体系粘度值。

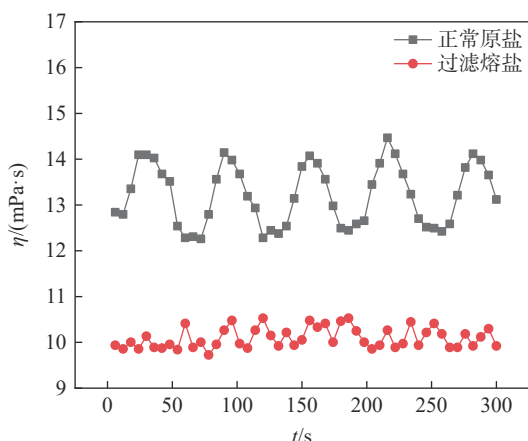


图 6 正常原盐和过滤熔盐粘度

Fig. 6 Viscosity of normal raw salt and filtered molten salt

综合三种工业熔盐体系的电导和粘度测试结果, 可以看出在过滤掉一定含量的难熔固相物后, 熔盐体系的稳定性有所上升, 同时体系的电导率呈现出增强的现象, 粘度呈现出下降趋势。泡沫盐体系因体系泡沫化严重、难熔固相物含量高等原因给试验测试带来了不少难度, 如: 粘度测试中, 大量的难熔固相物可能粘附在转子表面间接造成转子半径的变化, 其次, 体系泡沫化严重, 高温环境下大量气泡的存在也对转子的转动造成了影响, 从而可能导致试验测试结果的不稳定性。

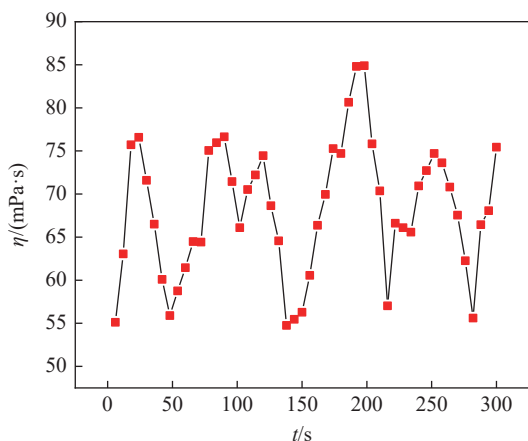


图 7 泡沫盐粘度

Fig. 7 Viscosity of foam salt

2.4 氯化熔盐正交试验结果

根据试验中各盐系化学分析的结果, 发现三种工业熔盐体系成分的主要差异集中在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的含量上, 本工作在此基础上结合工业熔盐组分配比, 设置了三因素为 FeCl_2 、 FeCl_3 以及 $L = \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$ 的正交试验, 其中每个因素设四个水平, 并根据熔盐的实际服役温度设定了 700、750、800 °C 三个温度测试点。以期考察出 FeCl_2 、 FeCl_3 、 MgCl_2 、 NaCl 含量变化对工业熔盐物性的影响。由于 MgCl_2 、 FeCl_2 等物质化学性质较活泼、易潮解, 为避免熔盐体系的成分发生变化^[17-18], 在试验过程中不断通入高纯氩气来保持炉内的惰性气氛。试验各因素及水平信息列于表 2。

表 2 正交试验因素及水平

Table 2 Orthogonal experimental factors and horizontal parameters

水平	因素		
	A FeCl_2 含量/%	B FeCl_3 含量/%	C $L = \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$
1	5	0	3 : 2
2	10	5	1 : 1
3	15	10	2 : 3
4	20	15	1 : 2

注: CaCl_2 含量占比固定为 4%, 基础盐系即 $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$ 的含量占比由 $1 - \text{FeCl}_2\% - \text{FeCl}_3\% - \text{CaCl}_2\%$ 得出

图 8 和图 9 分别展示了 FeCl_2 、 FeCl_3 以及 $L = \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$ 三个因素对氯化熔盐体系粘度和电导率的影响结果, 从整体变化趋势来看, 随着服役温度的升高, 分子动能增大, 熔盐体系的传质能力增强, 电导率呈现单调上升趋势, 粘度呈现单调下降趋势。

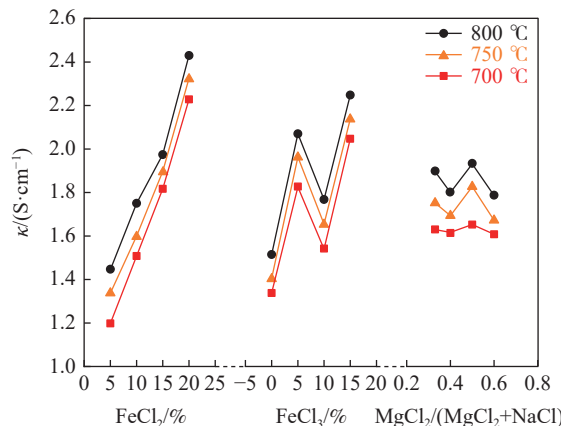


图 8 氯化熔盐体系在 700、750、800 °C 条件下的电导率测试
Fig. 8 Conductivity test of chlorinated molten salt system at 700, 750 °C and 800 °C

对各因素分析可知,随着 FeCl_2 含量的不断增加,熔盐体系电导率不断增加,相比较 FeCl_3 和 L 而言, FeCl_2 含量的变化对熔盐电导率的影响更为稳定,平均每 5% 的 FeCl_2 增加量会使熔盐整体电导率提高 0.33 S/cm。 FeCl_3 含量的变化对氯化熔盐体系电导的影响存在一定的波动,随着其含量占比的增加,氯化熔盐体系电导率呈现先增大后下降随后再次增大的变化趋势。 L 即 MgCl_2 和 NaCl 组分配比对氯化熔盐体系电导率的影响不是特别的显著,对体系电导率影响的最大极值差为 750 °C 下的 0.14 S/cm 左右。

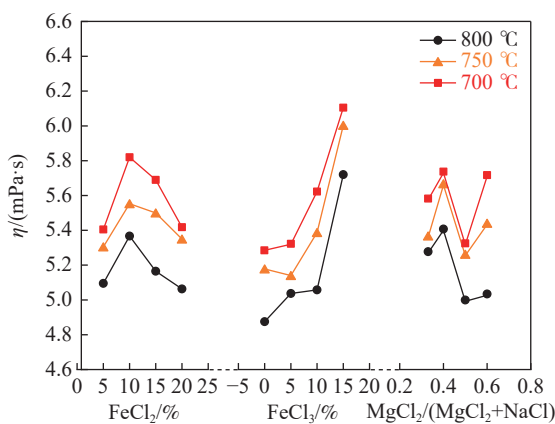


图 9 氯化熔盐体系在 700、750、800 °C 条件下的粘度测试
Fig. 9 Viscosity test of chlorinated molten salt system at 700, 750 °C and 800 °C

在粘度测试结果图 9 中,可以看出对氯化熔盐体系粘度影响最大的因素为 FeCl_3 含量。从整体趋势来看, FeCl_3 含量的增多会使熔盐体系粘度上升,组分占比在 10% ~ 15% 区间内的变化对熔盐体系粘度的影响最为明显。 FeCl_2 含量变化对熔盐体系粘度的影响为先增大后减少,在 5% ~ 10% 的区间内 FeCl_2 含量的增加会导致熔盐体系粘度上升,在 10% ~ 20% 的区间内 FeCl_2 含量的增加会导致熔盐体系粘度逐渐下降。 L 值在 2 : 3 ~ 1 : 1 区间内对氯化熔盐体系粘度的影响最为显著,而在 1 : 1 ~ 3 : 2 区间内,熔盐体系温度的变化会在一定程度上影响 L 因素对熔盐体系粘度的影响。在较高的服役温度 800 °C 下, L 在 1 : 1 ~ 3 : 2 区间内的变化会导致对熔盐体系粘度的增大,但是影响并不明显,只有些许的增加,然而随着服役温度的下降, L 在该区间内的变化会导致熔盐体系粘度增长得更快。 Na^+ 作为氯化熔盐体系中含量最高的阳离子,其含量的高低对整个熔盐体系粘度有一定影响,Wu 等

人^[19]通过反向非平衡分子动力学模拟对不同 KCl 组分含量的熔盐体系粘度进行了计算,结果表明 NaCl 含量的增加会导致熔盐的粘度有些微的上升,但对于本研究中的复杂氯化熔盐体系,其影响可以忽略^[20]。而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 相比于 Na^+ 具有更高的电荷数,对 Cl^- 及其他阴离子之间具有更大的引力,并不断形成复杂的网络结构,除此之外彼此之间还会存在相互作用形成配合离子,其体积更大,排列也更为紧密^[21-22],最终造成熔盐体系粘度的不断增大。

为了更为直观地看出 FeCl_2 、 FeCl_3 以及 $L = \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$ 三个因素对熔盐体系电导率和粘度的影响,首先对熔盐服役温度的中间值即 750 °C 的试验数据进行了直观分析,随后利用综合评分法进行多指标的考量,以此更好地筛选出最适宜的熔盐组分配比方案。分析结果列于表 3 ~ 4。

表 3 氯化熔盐在 750 °C 条件下的电导率分析结果
Table 3 Conductivity analysis results of chlorinated molten salt at 750 °C

试验号	$w(\text{FeCl}_2)/\%$	$w(\text{FeCl}_3)/\%$	基础盐系 L	$\kappa/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
1	5	0	3:2	1.30
2	5	5	1:1	1.45
3	5	10	2:3	1.42
4	5	15	1:2	1.18
5	10	0	1:1	1.58
6	10	5	3:2	1.17
7	10	10	1:2	2.35
8	10	15	2:3	1.30
9	15	0	2:3	1.29
10	15	5	1:2	2.24
11	15	10	3:2	1.22
12	15	15	1:1	2.84
13	20	0	1:2	1.45
14	20	5	2:3	2.99
15	20	10	1:1	1.63
16	20	15	3:2	3.23
k_1	1.337	1.405	1.730	
k_2	1.600	1.963	1.875	
k_3	1.897	1.655	1.750	
k_4	2.325	2.138	1.805	
极差 R	0.988	0.733	0.145	

从直观分析的数据来看,对熔盐体系电导率影响最大的因素为 FeCl_2 含量,其次是 FeCl_3 含量, L 值对体系电导率的影响最不显著。单以熔盐电导率为参考,最佳的熔盐组分配比方案为 $\text{A}_4\text{B}_4\text{C}_2$, 即 $\text{FeCl}_2 - 20\%$ 、 $\text{FeCl}_3 - 15\%$ 、 $\text{MgCl}_2 : \text{NaCl} = 1 : 1$ 。对熔

盐体系粘度影响最大的因素为 FeCl_3 含量, L 值次之, 影响程度最小的为 FeCl_2 含量。在实际工业生产中, 氯化熔盐体系粘度会对熔盐的流动性以及气泡的上升速度产生影响, 熔盐体系粘度越大, 熔盐中物料的传质阻力也就越大, 反应速度也就越慢, 因此要保证熔盐体系粘度尽可能的小。单以熔盐粘度为参考, 最佳的熔盐组分配比方案为 $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_2$, 即 FeCl_2 - 5%、 FeCl_3 - 5%、 MgCl_2 : NaCl = 1 : 1。

表 4 氯化熔盐在 750 °C 条件下的粘度分析结果

Table 4 Viscosity analysis results of chlorinated molten salt at 750 °C

试验号	$w(\text{FeCl}_2)/\%$	$w(\text{FeCl}_3)/\%$	基础盐系 L	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
1	5	0	3:2	4.69
2	5	5	1:1	4.89
3	5	10	2:3	5.28
4	5	15	1:2	6.36
5	10	0	1:1	5.24
6	10	5	3:2	5.49
7	10	10	1:2	5.10
8	10	15	2:3	6.38
9	15	0	2:3	5.77
10	15	5	1:2	4.97
11	15	10	3:2	5.77
12	15	15	1:1	5.49
13	20	0	1:2	5.01
14	20	5	2:3	5.21
15	20	10	1:1	5.40
16	20	15	3:2	5.78
k_1	5.305	5.178	5.433	
k_2	5.553	5.140	5.255	
k_3	5.500	5.387	5.660	
k_4	5.350	6.003	5.360	
极差 R	0.248	0.863	0.405	

现将熔盐体系电导率和粘度测试结果进行综合评估, 指标隶属度以及综合评分的计算公式如式(3)(4)所示。

$$\text{指标隶属度} = \frac{\text{指标值} - \text{指标的最小值}}{\text{指标的最大值} - \text{指标的最小值}} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{综合评分} &= \text{电导率隶属度} \times \text{权重} \\ &+ \text{粘度隶属度} \times \text{权重} \end{aligned} \quad (4)$$

需要注意的是, 粘度的隶属度在计算的过程中按“1 - 指标隶属度”进行赋值, 因为实际生产中需要低的熔盐粘度, 从而保证更好的传质效果。式中, 电导率隶属度和粘度隶属度的权重分别赋予 0.5。从多指标的分析结果(表 5)中可以得知, 对熔盐体系电导率和粘度两者综合影响的显著性因素排序结

果为: $\text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3 > L$ 。其中最佳的熔盐体系组分配比方案为 $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_2$, 即 FeCl_2 20%、 FeCl_3 5%、 MgCl_2 : NaCl = 1 : 1。

表 5 氯化熔盐在 750 °C 条件下的多指标综合评分结果

Table 5 Results of multi-index comprehensive score of chlorinated molten salt at 750 °C

试验号	$w(\text{FeCl}_2)/\%$	$w(\text{FeCl}_3)/\%$	基础盐系 L	电导率隶属度	粘度隶属度	综合分
1	5	0	3:2	0.06	1.00	0.53
2	5	5	1:1	0.14	0.88	0.51
3	5	10	2:3	0.12	0.65	0.39
4	5	15	1:2	0.00	0.01	0.01
5	10	0	1:1	0.20	0.67	0.44
6	10	5	3:2	0.00	0.53	0.26
7	10	10	1:2	0.57	0.76	0.67
8	10	15	2:3	0.06	0.00	0.03
9	15	0	2:3	0.06	0.36	0.21
10	15	5	1:2	0.52	0.83	0.68
11	15	10	3:2	0.02	0.36	0.19
12	15	15	1:1	0.81	0.53	0.67
13	20	0	1:2	0.14	0.81	0.47
14	20	5	2:3	0.88	0.69	0.79
15	20	10	1:1	0.22	0.58	0.40
16	20	15	3:2	1.00	0.36	0.68
k_1	1.44	1.65	1.66			
k_2	1.40	2.24	2.02			
k_3	1.75	1.65	1.42			
k_4	2.34	1.39	1.83			
极差 R	0.94	0.85	0.60			

3 结论

1) 在 700 ~ 800 °C 的实际服役温度范围内, 随温度的升高, 熔盐流动性增加, 熔盐电导率呈现上升趋势, 正常原盐最大电导率为 0.981 S/cm, 泡沫盐最大电导率为 0.644 S/cm, 过滤熔盐最大电导率为 1.669 S/cm。

2) 750 °C 下, 正常原盐的粘度测试值在 12 ~ 15 mPa·s, 体系粘度平均值为 13.217 mPa·s; 过滤熔盐的粘度测试值在 9 ~ 11 mPa·s, 体系粘度平均值为 10.096 mPa·s。泡沫盐因含有较多难熔固相物以及体系恶化等原因, 粘度测试不稳定, 数据波动较大, 粘度测试值在 55 ~ 85 mPa·s 波动。

3) 正交试验中, 各因素对熔盐体系电导率的影响程度为: $\text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3 > L = \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$, 其中每 5% 的 FeCl_2 增加量使熔盐整体电导率提高 0.33 S/cm; 各因素对熔盐体系粘度的影响程度为: $\text{FeCl}_3 > L = \text{MgCl}_2 : \text{NaCl} > \text{FeCl}_2$, 其中 FeCl_3 含量的增多会使熔盐体系粘度上升, 组分占比在 10% ~

15% 区间内的变化对熔盐体系粘度的影响最为明显, L 在 2:3 ~ 1:1 区间内的变化对熔盐体系粘度的影响最为显著。

4)综合电导率和粘度的试验测试结果,氯化用熔盐的组分配比最优方案为: CaCl_2 4%、 FeCl_2 20%、 FeCl_3 5%、 MgCl_2 : NaCl = 1:1。

参考文献

- [1] Yang Fang, Li Yanli, Shen Chengxiu, *et al.* Research progress on preparation and forming technology of titanium and titanium alloy powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2023, 41(4): 330-337.
(杨芳, 李延丽, 申承秀, 等. 钛及钛合金粉末制备与成形工艺研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(4): 330-337.)
- [2] Isaac M M, Mxolisi B S. Effects of porosity on the corrosion behaviour of PM-fabricated titanium foams for biomedical applications[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2024, 19(3): 100495.
- [3] Yang Yaohui, Hui Bo, Yan Shiqiang, *et al.* Research progress on global vanadium-titanium-magnetite resources and comprehensive utilization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(4): 1-11.
(杨耀辉, 惠博, 颜世强, 等. 全球钒钛磁铁矿资源概况与综合利用研究进展 [J]. 矿产综合利用, 2023(4): 1-11.)
- [4] Fu Ganghua, Yao Hongguo, Chen Feng, *et al.* Research progress on comprehensive utilization of chlorination waste slag of molten salt[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(3): 112-118.
(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.)
- [5] Li Liang. Research progress on the application and technology of titanium tetrachloride at home and abroad[J]. Light Metals, 2021(10): 42-48.
(李亮. 国内外四氯化钛的应用及工艺技术研究进展 [J]. 轻金属, 2021(10): 42-48.)
- [6] Luo Zaiguo, Yang Zhen, Yang Xiaodong, *et al.* Study on the production of TiCl_4 by boiling chlorination furnace without sieve plate[J]. Yunnan Metallurgy, 2018, 47(2): 65-68.
(罗在国, 杨振, 杨晓东, 等. 无筛板沸腾氯化炉生产 TiCl_4 工艺研究 [J]. 云南冶金, 2018, 47(2): 65-68.)
- [7] Wang Jun, Zhao Yingtao, Cao Li, *et al.* Numerical simulation of boiling chlorinated gas-solid two-phase flow in a spouted bed of titanium slag[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 66-74.
(王军, 赵英涛, 曹丽, 等. 钛渣喷动床沸腾氯化气固两相流数值模拟 [J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 66-74.)
- [8] Bordbar H, Yousefi A A, Abedini H. Production of titanium tetrachloride (TiCl_4) from titanium ores: A review[J]. Polyolefins Journal, 2017, 4(2): 149-173.
- [9] Kroll W. The production of ductile titanium[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1940, 78(1): 35-47.
- [10] Qi Manfu. Analysis of titanium tetrachloride production technology[J]. Chemical Enterprise Management, 2022(3): 55-57.
(齐满富. 四氯化钛生产工艺分析 [J]. 化工管理, 2022(3): 55-57.)
- [11] Yang Xinping, Wang Xiufeng. Research progress in conductivity measurement of high-temperature melt[J]. China Ceramics, 2010, 46(11): 12-16.
(杨新平, 王秀峰. 高温熔体电导率测试研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2010, 46(11): 12-16.)
- [12] Kan H M, Wang Z W, Ban Y G, *et al.* Electrical conductivity of Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 - CaF_2 - LiF (NaCl) system electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007(1): 181-186.
- [13] Shigeta H, Hidehiro H, Kazumi O. Electrical conductivity of molten slags for electro-slag remelting[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2006, 23(12): 1053-1058.
- [14] Long Yao, Yu Zhefeng, Wang Xin, *et al.* Research progress of viscosity and measurement technology of high-temperature melt[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(3): 483-494.
(龙耀, 于哲峰, 王昕, 等. 高温熔体粘度及其测量技术的研究进展 [J]. 材料研究与应用, 2023, 17(3): 483-494.)
- [15] Shao Hongfei, Liu Yuanjun, Ren Wanjie, *et al.* Research progress of viscosity measurement methods and reference materials for non-Newtonian fluids[J]. Journal of Astronautic Metrology and Measurement, 2019, 39(Z1): 1-5.
(邵鸿飞, 刘元俊, 任万杰, 等. 非牛顿流体粘度测试方法及标准物质研究进展 [J]. 宇航计测技术, 2019, 39(Z1): 1-5.)

(下转第 28 页)

- alloy powder for 3D printing[J]. Non Ferrous Metals Engineering, 2019, 9(9): 45-50.
(刘少伟, 段望春, 董兵斌. PREP 工艺参数对 3D 打印用 AlSi10Mg 铝合金粉末性能的影响 [J]. 有色金属工程, 2019, 9(9): 45-50.)
- [14] Hsu T I, Wei C M, Wu L D, *et al.* Nitinol powders generate from plasma rotation electrode process provide clean powder for biomedical devices used with suitable size, spheroid surface and pure composition[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 13776.
- [15] Tang Junjie, Nie Yan, Lei Qian, *et al.* Characteristics and atomization behavior of Ti-6Al-4V powder produced by plasma rotating electrode process[J]. Advanced Powder Technology: The International Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 2019, 30(10): 2330-2337.
- [16] Champagne B, Angers R. REP atomization mechanisms[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1984, 16(3): 125.
- [17] Xie Bo, Li Jianjun, Qiao Zhonglu. Oxygenation of TC4 powder for 3D printing by electrode induction gas atomization[J]. Vacuum, 2020, 57(6): 80-83.
(谢波, 李建军, 乔忠路. 电极感应气雾化法制备 3D 打印用 TC4 粉末增氧量研究 [J]. 真空, 2020, 57(6): 80-83.)
- [18] Wang Dongjun, Zhou Rui, Shen Jun. Solidification characteristics of rapidly solidified water atomized high strength steel powder[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(2): 159-164.
(王东君, 周瑞, 沈军. 快速凝固水雾化高强钢粉末的凝固特征 [J]. 金属学报, 2008, 44(2): 159-164.)
- [19] Wang Qi, Li Shenggang, Lü Hongjun, *et al.* Research on high quality titanium alloy production by atomization technology[J]. Titanium Industry Progress, 2010, 27(5): 16-18.
(王琪, 李圣刚, 吕宏军, 等. 雾化法制备高品质钛合金粉末技术研究 [J]. 钛工业进展, 2010, 27(5): 16-18.)

编辑 张维娜

(上接第 15 页)

- [16] Wang Xiaojie, Zhu Shanshan, Wang Xiaopo, *et al.* High pressure liquid viscosity test system for falling body method[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(4): 788-791.
(王小杰, 朱山杉, 王晓坡, 等. 落体法流体高压液相黏度实验系统 [J]. 工程热物理学报, 2020, 41(4): 788-791.)
- [17] Wei Xiaolan, Xie Pei, Wang Weilong, *et al.* Calculation of phase diagram of ternary chloride system containing calcium and thermal stability of molten salt[J]. CIESC Journal, 2021, 72(6): 3074-3083.
(魏小兰, 谢佩, 王维龙, 等. 含钙三元氯化物体系相图计算与熔盐热稳定性 [J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3074-3083.)
- [18] Yin Yue. Thermal stability of chloride molten salt and thermal properties of molten salt enhancement[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
(尹月. 氯化物熔盐热稳定性与熔盐热物性强化 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.)
- [19] Wu J, Ni H, Liang W, *et al.* Molecular dynamics simulation on local structure and thermodynamic properties of molten ternary chlorides systems for thermal energy storage[J]. Computational Materials Science, 2019, 170: 109051.
- [20] Chen Feng, Wen Yuekai, Guo Yufeng, *et al.* Research status of viscosity characteristics of chlorinated molten salt system[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(6): 1-5.
(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.)
- [21] Fan Jianfeng, Yuan Zhangfu, Li Jing, *et al.* Viscosity of molten $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004(10): 1759-1762.
(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.)
- [22] Wei Xiaolan, Xie Pei, Zhang Xuechuan, *et al.* Study on preparation and thermophysical properties of chloride molten salt materials[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2423-2431.
(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.)

编辑 杨冬梅