

文章编号: 1004-0609(2004)10-1759-04

熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系的粘度^①

范建峰, 袁章福, 李 晶, 徐 聪

(中国科学院 过程工程研究所 多相反应重点实验室, 北京 100080, 中国)

摘 要: 用旋转柱体法系统测量了 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 熔融盐体系的粘度, 考察了熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系粘度随温度和组成的变化关系。比较了实验测得的数据与文献报道值, 根据熔融盐体系粘度变化规律对熔融体系结构进行了推断。实验测得熔融物体系粘度随温度升高而明显降低, 由于所用试剂含有少量杂质, 与文献报道的纯 CaCl_2 和 MgCl_2 的粘度值相比, 实验测得值出现偏差。熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 混和体系的粘度明显要比纯物质的粘度大, 这说明在熔融条件下, $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系生成了体积较大的配合物粒子, 增加了熔体粘度。在不同的温度条件下, 由于有不同组成的配合物生成, 体系粘度最大值对应了不同熔体组分。

关键词: 氯化物熔盐; 粘度; 旋转柱体法

中图分类号: O 645. 4; O 645. 16; TG 111. 19

文献标识码: A

Viscosity properties of molten $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ system

FAN Jian-feng, YUAN Zhang-fu, LI Jing, XU Cong

(Multi-phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The viscosities of molten $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ system were measured using rotating cylinder method, and the variations with temperature and components were explored. The experimental data were compared with the literatural ones, the deduction and prediction to the structure of molten $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ proceeded on the base of varying regulations of molten melts with temperature and components as well. The viscosities of molten chlorides were decreasing apparently with increasing temperature, however, because of the impurity in experimental reagents, there were discriminations between literatural and experimental values. As larger volume complex ions being formed, the viscosities of molten mixing $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ melts were higher than those of the pure components. And different complex ions were formed at different temperatures, the highest points of viscosity in the system are corresponding with different compositions.

Key words: molten chloride melt; viscosity; rotating cylinder method

粘度是高温熔体的重要物性参数, 是影响高温熔体反应特性的主要因素之一, 粘度对冶炼、提纯、铸造、急冷非晶体材料制备、液相烧结、核反应堆的液态金属冷却及焊接过程等动力学都有显著的影响。同时, 熔体粘度的变化是其结构变化的宏观反应之一, 对熔体粘度的研究也有助于研究高温熔体的微观结构。美国、欧洲和日本^[1~6]均成立了

专门的研究机构, 对熔融金属和各种冶金渣熔盐粘度进行了充分的研究, 并将其编成相应的手册。尽管人们进行了很多粘度实验检测工作, 但是粘度数据远满足不了现代科学技术发展的需要, 很多学者根据熔融盐体系的物理化学性质对其粘度值进行预测, 建立了经验数学模型^[7,8], 但是经验的数学模型也是以精确的实验数据为基础。熔融盐的粘度测

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20306030)

收稿日期: 2004-04-20; 修订日期: 2004-06-20

作者简介: 范建峰(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 袁章福, 教授; 电话: 010-62527440; E-mail: yuanzhf@home.ipe.ac.cn

试要在高温条件下进行, 较难精确获得其粘度数据。

氯化物熔融盐体系的粘度研究比较少, 国内外报道相关文献也不多, 但氯化物熔盐的粘度物性对熔盐氯化、熔盐电解和流化床生产 TiCl_4 等工艺有着重要的意义。氯化物熔融盐的粘度物性是熔盐氯化工艺参数设定的重要条件, 对于熔盐氯化的反应过程中涉及的熔盐物化性质有粘度、表面张力和密度^[9]。在熔盐电解制取镁、钛等贵重金属工艺过程中, 熔盐物性对电解过程也有很重要的影响^[10, 11]。在氯化法生产钛白粉工艺中, 氯化生成的部分氯化物熔盐(CaCl_2 和 MgCl_2) 在流化床中的反应温度条件下呈熔融状态, 这是产生流化床中堵床影响流化床顺行的主要因素。对流化床中熔融氯化物的物性进行系统研究, 可以建立熔盐熔融状态下物理化学性质与流化床中结块的理论关系。这可以为设定防止熔融氯化物粘床结块工艺条件提供有力保证, 对于用我国钙镁含量高的钛矿资源进行氯化法生产钛白更有着重大的意义^[12]。

本文作者用旋转柱体法 (Rotating cylinder method) 高温粘度计系统测量了熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系的粘度, 考察了纯 CaCl_2 和 MgCl_2 熔融粘度随温度的变化关系, 同时研究了由二者组成的 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 二元体系粘度随温度和组分的变化。并将其与文献报道的纯熔融 CaCl_2 和 MgCl_2 熔体的粘度值^[13~15]进行了比较。根据熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系的粘度随温度和成分的变化规律, 对熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系的结构进行了分析和预测。

1 实验

1.1 实验材料和设备

主要实验材料有: 无水氯化钙, CaCl_2 含量大于 96%, 分析纯, 北京试剂红星化工有限公司生产; 无水氯化镁, 分析纯, 美国 Strem Chemical 试剂公司生产, MgCl_2 含量为 97.5%, H_2O 含量为 2%。

高温回转粘度计装置示意图如图 1 所示, 该粘度计控温精度是 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$, 粘度测头位控误差 $< 1\text{ mm}$, 测试误差 1%。

1.2 实验过程

首先校定粘度计系统的常数, 将其作为粘度测试软件的计算参数。将盛有约 150 g (保证有 50 mm 左右的熔池深度) 化学分析纯实验试剂的氧化铝坩埚放置在高温炉体的恒温段中加热, 升温过程中,

通有氩气保护和冷却水, 使炉内保持惰性气体气氛以及炉体外壳温度处于常温状态。升温到设定的温度后, 恒温 40 min, 保证炉内温度和坩埚熔池温度恒定统一。启动粘度测试软件, 控制炉体升高到设定高度使粘度测头离熔池液面 10 mm 处空转 3 min 保持稳定, 炉体继续升高使粘度测头插入到熔池内设定深度 (一般为 20 mm), 在熔池中旋转 3 min 稳定后, 计算机开始取粘度数据, 每隔 5 s 取一个值, 连续取 41 个数据点作为 1 组保存, 在同一温度下的每 1 种试样成分条件下取 5 组数据, 对 5 组数据进行结果分析。

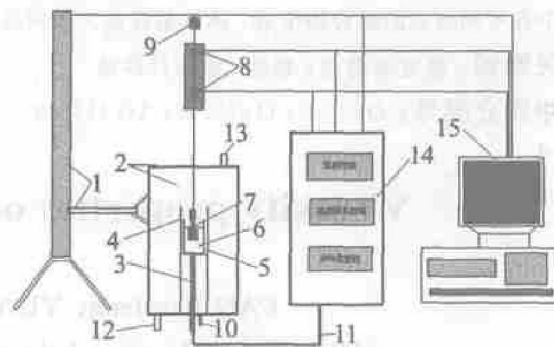


图 1 粘度测试仪的实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of viscosity measurement equipment

- 1—Furnace bracket; 2—Heating furnace;
- 3—Crucible bracket; 4— Al_2O_3 tube;
- 5— Al_2O_3 crucible; 6—Molten reagent;
- 7—Detector; 8—Photoelectric sensor;
- 9—Synchronous dynamo; 10—Gas inlet;
- 11—Thermocouple; 12—Water inlet;
- 13—Water outlet; 14—Controller; 15—Computer system

2 结果和讨论

2.1 温度对纯熔融 CaCl_2 和 MgCl_2 粘度的影响

温度是熔盐体系粘度的主要影响因素之一, 纯 CaCl_2 的熔点是 1 055 K, 纯 MgCl_2 的熔点是 981 K^[14], 实验选取 1 073~ 1 273 K 温度范围研究纯熔融 CaCl_2 和 MgCl_2 体系的粘度随温度的变化规律。由于纯熔融盐的粘度值相对较小, 当粘度计出现系统波动而影响实验取值时, 取值表现为大幅度的波动, 则认为该组实验取值失败。通过大量的实验取值结果可以得到如图 2 所示的熔盐粘度同温度的关系曲线, 可以看出熔融盐粘度随温度升高下降明显。与文献[13]和[15] (都只有熔融 CaCl_2 的粘度数据) 记录的粘度值相比, 实验测得纯熔融 CaCl_2 和 MgCl_2 的粘度值偏高, 与文献[14]报道的粘度数据

(只有 1 073 K 条件下的数据) 相比, 熔融 CaCl_2 粘度值吻合较好, 文献报道的无水 CaCl_2 粘度值相互的差别也较大, 这是因为实验所用试剂无水 CaCl_2 中含有不同杂质影响体系粘度。而无水 MgCl_2 中含有约 2% 的结晶水, 在升温熔化过程中与 MgCl_2 发生水解生成 MgO , 增加了熔融盐体系的粘度使熔融 MgCl_2 的实验数据则偏高。这也可以说明氯化物熔盐中如果加入少量氧化物, 可以明显提高体系的粘度。

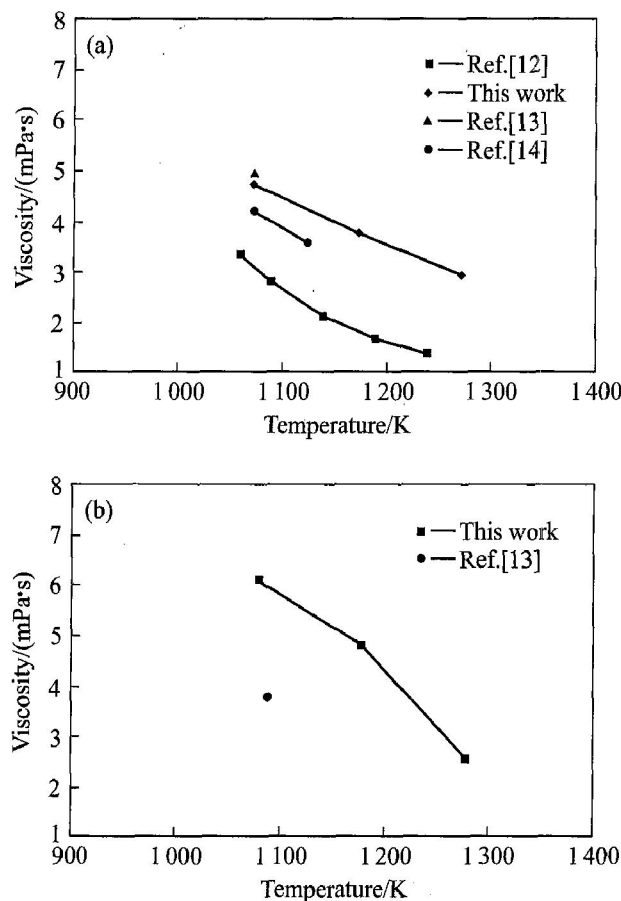


图 2 纯熔融 CaCl_2 和 MgCl_2 粘度随温度的变化

Fig. 2 Viscosity of molten CaCl_2 and MgCl_2 varying with temperature

- (a) — CaCl_2 (molten CaCl_2 melt);
(b) — MgCl_2 (molten MgCl_2 melt)

2.2 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 二元氯化物熔盐体系粘度随温度和成分的变化

熔盐混合物体系的粘度与熔盐体系组成有一定的关系, 氯化法生产钛白工艺中熔融粘结物的主要组成是 CaCl_2 和 MgCl_2 的混合物。本实验研究了 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 组成的二元混和体系粘度随成分和温度的变化关系, 考察了在 1 073 K 到 1 373 K 温度范围内, CaCl_2 与 MgCl_2 摩尔比分别为 1: 1, 2: 1, 3: 1 和 4: 1 体系的粘度随温度的变化关系。如图 3 所示, 所

有的熔盐体系粘度随温度升高而明显降低。

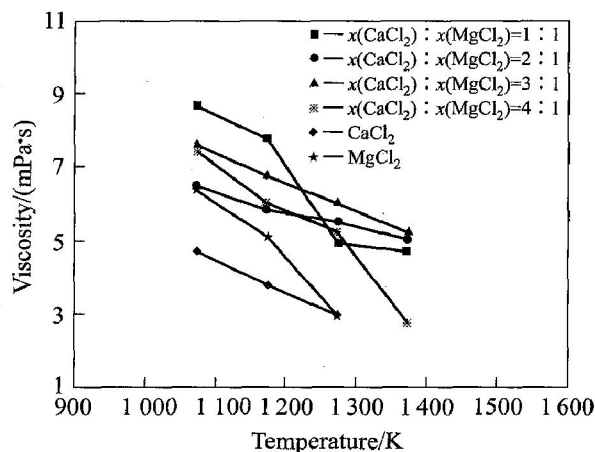


图 3 不同组分 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系粘度随温度的变化

Fig. 3 Variation of viscosity of different component molten $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ with temperature

从图 4 可以看出, 在相同温度条件下, 纯熔融熔盐的粘度处于曲线最低点, 这是因为不同组元熔盐间相互作用大, 在混和熔融状态下相互作用形成配合离子, 配合离子是体积较大的粒子, 排列也更紧密, 增加了熔体中粒子的流动难度, 从而提高了熔体体系的粘度。在不同温度时, 熔体体系粘度最高点有所不同, 这说明在不同的温度条件下熔体形成了不同配合物, 而造成熔体流体流动难易程度不相同。比较所有温度条件下的曲线, 温度较低 (1 073 K 和 1 173 K) 时熔融体系粘度最高点出现在当二元混合物组成摩尔比为 1: 1 (MgCl_2 摩尔分数是 50%), 而当温度较高时 (1 273 K 和 1 373 K), 熔融体系粘度最高点出现在当二元组成混合摩尔比为

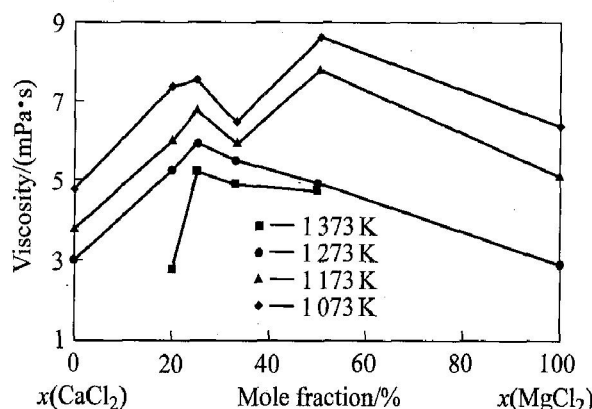


图 4 熔融盐体系粘度随体系组成的变化

Fig. 4 Variation of viscosity of molten melt with component

3: 1(MgCl_2 的摩尔分数是 25%)。

3 结论

1) 实验测得熔融盐的粘度比文献报道的数据大, 这是由于实验试剂含有少量杂质的原因, 也可以说明, 含有少量氧化物(氯化物水解的产物)可以明显增加氯化物熔盐体系的粘度。

2) 随着温度的升高, 熔融盐体系粘度明显降低, 验证了温度升高有助于提高熔融粒子的活性, 提高熔盐流动性的理论。

3) 混合物熔盐的粘度明显要比纯熔融物质的粘度要高, 说明在熔融状态下, 熔盐体系形成了体积较大的配合物粒子, 增加了熔融盐体系流动的难度, 体系粘度增加。

4) 在不同温度下, 混合物熔盐在不同摩尔比组成条件下体系有最大粘度值, 这说明在不同温度条件下, 熔融盐体系形成的配合物粒子组成有所不同。

REFERENCES

- [1] Mudersbach D, Drissen P M, Michael Kühn, et al. Viscosity of slags[J]. Steel Research, 2001, 72(3): 86 - 90.
- [2] Ji F Z, Du S C, Seetharaman S. Experimental studies of the viscosities in the CaO-FeO-SiO_2 slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28B(5): 827 - 834.
- [3] Wright S, Zhang L, Jahanshahi S. Viscosity of a $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melt containing spinel particles at 1 646 K[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31B(1): 97 - 104.
- [4] Overfelt R A, Matlock C A, Wells M E. Viscosity of Super-alloy 718 by the oscillating vessel technique[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27B(4): 698 - 701.
- [5] Gupta S K. Viscosity of PbO-SiO_2 melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, 26B(2): 281 - 287.
- [6] Kawai Y, Shiraishi Y. Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures[M]. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1988. 93 - 144.
- [7] 王习东, 包 宏, 李文超. 一种新的多元金属熔体粘度预报模型[J]. 金属学报, 2001, 37(1): 52 - 56.
- [8] WANG Xi-dong, BAO Hong, LI Werr-chao. A new model to predict the viscosity of multi-component metallic melts[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2001, 37(1): 52 - 56.
- [9] DU Si-chen, Bygden J, Seetharaman S. A model for estimation of viscosities of complex metallic and ionic melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994, 25B(4): 519 - 525.
- [10] 杨 健, 李宗雄, 覃事彪, 等. 从攀矿钛渣熔渣氯化废盐中制取镁及镁锰合金[J]. 矿冶工程, 1994, 14(4): 43 - 47.
- [11] YANG Jian, LI Zong-xiong, TAN Shi-biao, et al. The preparation of magnesium metal and magnesium alloys from the waste salt from molten salt chlorization of Panzhihua titanium slag[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1994, 14(4): 43 - 47.
- [12] 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, 19(2): 9 - 12, 19.
- [13] CHENG Guo-rong. Study of salt system components for Panzhihua titanium bearing slag fused salt chlorination[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1998, 19(2): 9 - 12, 19.
- [14] 王 志, 袁章福, 郭占成. 熔盐电解法直接制备钛合金新工艺探讨[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 32 - 34, 43.
- [15] WANG Zhi, YUAN Zhang-fu, GUO Zhan-cheng. Discussion on titanium alloys preparation by molten salt electrolysis[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4): 32 - 34, 43.
- [16] 袁章福, 徐 聪, 郑少华, 等. 攀枝花钛资源综合利用的新思路[J]. 现代化工, 2003, 23(5): 1 - 4, 8.
- [17] YUAN Zhang-fu, XU Cong, ZHENG Shao-hua, et al. Comprehensive utilization of titanium resources in Panzhihua[J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(5): 1 - 4, 8.
- [18] 刘光启, 马连湘, 刘 杰, 等. 化学化工物性手册(无机卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 468.
- [19] LIU Guang-qi, MA Lian-xiang, LIU Jie, et al. Properties Handbook of Chemistry and Chemical Industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 468.
- [20] Belev A I, Zhemchuzhena I A, Firsanova L A. 熔盐物理化学[M]. 胡方华译. 北京: 中国工业出版社, 1963.
- [21] Belev A I, Zhemchuzhena I A, Firsanova L A. Molten Salt Physico-Chimica[M]. HU Fang-hua transl. Beijing: China Industry Press, 1963. 91.
- [22] Blander M. Molten Salt Chemistry[M]. California: Interscience Publisher Press, 1963. 569.

(编辑 龙怀中)