

铝镁技术报导

镁83-04

光卤石脱水

(第三集)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八三年十一月

目 录

1、在光卤石脱水和熔融时氧化镁晶粒的细度	2
2、工艺杂质对光卤石热分解的影响	11
3、含氯化钾和氯化钠熔体中 $MgCl_2$ 的热力学性质	16
4、无水光卤石的制取方法	21
5、无水光卤石的生产	24

在光卤石脱水和熔融时氧化镁晶粒的细度

耶、依、卡维科瓦

弗、勒、勃拉亚洛弗斯卡亚

弗、阿、鲁达科夫

(马拉尔工艺研究院, 卡芦什化学冶金公司, “生产氯乙烯”) .

在光卤石脱水和熔融过程中, 熔融时氯化镁的水解产物分解生成结晶氧化镁, 然后结晶氧化镁部份被氯化并成为泥浆状从系统中排出。若不考虑所生成的氧化镁粒子的细度, 那么以减少处理过程的费用和较充分利用镁为目的的光卤石脱水过程是不可能实现的 [1、2]。早已证明, 在予脱水的氯化镁原料熔融时, 同样也出现 $MgOHCl$ 的分解, 生成氧化镁并使氧化镁结晶增长。

本文研究了熔融物的温度 (予脱水的氯化镁及部份水解光卤石在此熔融物中熔解) 以及光卤石中氯化钠的含量对所生成的氧化镁结晶大小的影响。

用沉降和结晶光学的方法研究了予脱水光卤石的熔融, 进而测定了熔融物中 $MgOHCl$ 的含量和氧化镁晶粒的大小。氧化镁有八面形和立方形的多细粒结晶。根据所得的物料和每种粒级的结晶大小, 计算出 100 克熔融物中晶粒的当量半径和成份数量。

用如下成份的予脱水光卤石进行研究 % :

1) $MgCl_2$ —43.90, KCl —40.54, H_2O —3.50

2) MgO —1.71, $CaCl_2$ —0.80, $NaCl$ —9.25;

2) MgCl_2 —48.50, KCl —39.74, H_2O —5.33,

MgO —2.03,

NaCl —4.46。除此而外，还制备了各种

不同氯化钠含量的光卤石。将 NaCl 和 KCl 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合所制成的试样进行予脱水并使含水量降低3—4%。试验和计算结果附于表内。

整理试验资料证明，氧化镁晶粒的当量半径与熔融物中 MgOHCl 过饱和度有关：

$$\frac{C_{\text{固体}}^{\text{MgOHCl}} - C_{\text{过饱和}}^{\text{MgOHCl}}}{C_{\text{过饱和}}^{\text{MgOHCl}}} = \frac{\Delta C}{C_{\text{过饱和}}^{\text{MgOHCl}}} \quad (1)$$

式中： $C_{\text{固体}}^{\text{MgOHCl}}$ 和 $C_{\text{过饱和}}^{\text{MgOHCl}}$ —— 熔化前和熔化后光卤石中 MgOHCl 含量

$$\text{当 } \frac{\Delta C}{C_{\text{过饱和}}^{\text{MgOHCl}}} = 0 \text{ 时, } C_{\text{固体}}^{\text{MgOHCl}} = C_{\text{过饱和}}^{\text{MgOHCl}},$$

这时， MgOHCl 尚未进行热分解，固体状就可能转变为水解产物进入熔融物中并生成 MgO 。当固体产物中 MgOHCl 浓度超过熔融物中 MgOHCl 含量时，部份热分解的水解产物进入熔融过程中并生成新的结核——氧化镁极细粒子。

这样，予脱水固体光卤石的熔化是根据原料和熔融物中 MgOHCl 含量以及熔融物中 MgOHCl 的过饱和度而定的，因此熔融物中 MgOHCl 过饱和到一定程度就使 MgOHCl 热分解并生成各种细度的氧化镁晶粒。

在图 1 和图 2 上, 示出 $\frac{\Delta C}{C_{\text{MgOHC1}}^{\text{过饱和}}}$ 过饱和度对粒子当量半径 $r_{\text{当量}}$ 变化和其数量 n 的影响。

这种关系可用下式很好说明:

$$r_{\text{当量}} = 28 \left[1 - 0.794 \left(\frac{\Delta C}{C_{\text{MgOHC1}}^{\text{过饱和}}} \right) \right] (\text{MKM}) \quad (2)$$

$$n = 14 \cdot 010^6 \left[1 + 6.08 \left(\frac{\Delta C}{C_{\text{MgOHC1}}^{\text{过饱和}}} \right)^3 \right] \quad (3)$$

试验结果

试验号	温度 ℃	光卤石中氯化钠的含量 %	熔化前光卤石中 MgOHC1 的最初含量 %	熔化后过饱和熔 融物中 MgOHC1 的含量 C MgOHC1	开始 C MgOHC1 — 过饱和 C MgOHC1 过饱和 C MgOHC1	氯化镁粒子的 当量半径 r 当量 (MKM)	100克熔 融物中氧化 镁粒子数 n · 10 ⁶
1、	500	0.20	10.60	6.05	0.752	18.17	4.86
2、	500	4.70	8.41	5.95	0.413	22.10	24.65
3、	500	7.00	7.23	5.70	0.269	22.05	17.10
4、	500	9.00	8.34	6.29	0.326	23.10	20.10
5、	500	9.53	8.57	4.75	0.807	16.35	51.00
6、	450	9.00	8.34	7.70	0.083	27.20	11.00
7、	550	9.00	8.34	5.07	0.643	17.60	48.30
8、	550	4.55	10.57	5.72	0.848	16.10	65.76
9、	700	4.55	10.57	2.47	3.280	11.25	325.00

ΔC

随着过饱和度 $\frac{\text{过饱和}}{C_{\text{MgOHCl}}}$ 的增加，粒子的当量半径减小，数量增加。

人造光卤石的化学成分的影响（其中包括氯化钠的含量）示于图3上。当水解光卤石中氯化钠的含量从0增加到9%时（换算为六面形的水合晶体）熔融物中 MgOHCl 的过饱和度下降，而氯化钠的含量进一步增加到9.53%时，熔融物中 MgOHCl 的过饱和度又会升高。由于氯化钠与光卤石相互作用的结果，随着熔融物中氯化钠含量的变化，过饱和度发生变化，相应地也使水解光卤石的熔解温度发生变化。已知〔4〕，当 NaCl 的浓度在0~9%的范围内时，光卤石中生成 NaCl 的固溶体。随着 NaCl 含量的升高其熔化温度降低。

根据文献资料〔4〕，对于含0, 4, 9, 7.0和9.0% NaCl 的光卤石，熔化温度分别为476, 440, 420和400℃。当氯化钠的浓度升高到9.53%时，熔化温度重新升高到475℃，这是由于生成化学化合物 $0.5 \text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的缘故，按其物理性能，此化合物与光卤石中 NaCl 固溶体差别很大。

可见熔化温度的变化使熔融物中 MgOHCl 含量发生变化，因而也使过饱和度产生变化并生成各种不同细度的 MgO 晶粒。最初出现的氧化镁晶粒与最初出现的液相有关，此液相中含有一定量的 MgOHCl ， MgOHCl 量与熔融物的温度的化学成份有关。

将熔融光卤石的温度进一步提高到在其中进行熔化的熔融物主要物

质的温度，就使过饱和度局部下降，因而使晶粒增长并生成新的晶核。

在图3上，a说明含氯化钠9%的予脱水光卤石熔化时所获得的熔融物的温度的影响。正如所见，随着温度的升高，过饱和度升高，晶核的数量增加（图2）。

所以，可用熔融物中 $MgO \cdot HCl$ 的含量来测定水解光卤石熔化时所生成的氧化镁晶粒的细度和用改变光卤石熔化制度及光卤石化学成分的方法很容易地来调节晶粒的细度。降低氯化镁的浓度和提高熔融物的温度将促进细晶粒的产生。在氯化镁浓度不大的熔融物中（例如在加热到 $700^{\circ}C$ 的废电解质中）熔化水解光卤石时，可以获得最细的晶粒。在尽可能低的温度（ $460^{\circ}C$ ）下，熔化含7~8% $NaCl$ 的光卤石时，可以获得最大晶粒。

为了说明光卤石成分的影响和其熔化制度，曾用从别列兹尼科夫斯克镁钛厂运来的光卤石进行试验，在进行一次脱水之后，氯化钠的含量很小——4.55%（见表，8和9号试验）。当熔融物的温度从 $550^{\circ}C$ 升高到 $700^{\circ}C$ 时，氧化镁晶粒的半径从16降到11 μm （ μm ），而晶粒的数量从 $65.7 \cdot 10^6$ 增加到 $325.0 \cdot 10^6$ 。当使用从卡芦什化学冶金公司运来的光卤石时（3号试验），氯化钠的含量很大（7%），在较低的温度下熔化时，获得大晶粒的氧化镁，当量半径为22 μm ，在100克熔融物中粒子数极少（ $17.1 \cdot 10^6$ ）。

用氯化法和沉淀的方法可在任何一种情况下净化熔融物。在氯化别列兹尼科夫镁钛厂的细晶粒时，氯气利用率为50%，而用大晶粒时，氯

气的利用率则为30%。在后一种情况下，用随渣一起排出的氧化镁和制取含MgO量不多（0.2~0.4%）的较纯熔融物来补偿氧化镁氯化率的降低，与别列兹尼科夫镁钛厂的光卤石比较，这可提高电流效率3~4%，别列兹尼科夫镁钛厂放入槽内的光卤石有0.5~1.0%的氧化镁并且颗粒数量较多。

在制取较大晶粒的氧化镁和随渣排出的氧化镁时，光卤石的消耗量增加，但同时获得较纯的熔融物，此熔融物可使电解的电能消耗降低。为了较完全地氯化氧化镁，对渣的二次使用也可以提高氧化镁粒子的数量并使杂质聚集，随渣排出这些杂质可以净化熔融物。

靠提高其中氯化钠的浓度来降低氯化镁浓度时，可以在根本上改变氧化镁的细度以及减少水解。在熔化这种光卤石时，由于予脱水过程中光卤石的水合晶体脱水时所析出的气体成份与在熔融物中 MgOHC l 热分解时所析出的气体成分相符合，故降低 $\overset{\text{过饱和}}{C_{\text{MgOHC l}}}$ 含量，过饱和度及氯化镁的水解。

在箱式熔槽中考察具有各种不同氯化钠含量的予脱水光卤石的熔化过程表明：由于氯化钠含量高，氧化镁量少，当熔融物中氯化镁浓度降到43~44%时，水解就比较少，MgO晶粒也小，同时，渣的生成量减少，氯化镁的利用率提高，电流效率也提高（图4）。

很明显，靠提高氯化钠的含量，同时降低水解作用和生成细晶粒的氧化镁是在降低原料消耗和提高电流效率方面最有前途的方向。

参考文献(略,见原文)

俄文“应用化学杂志”

1978年第1, 27—31

代启俊 译

庄金木 校

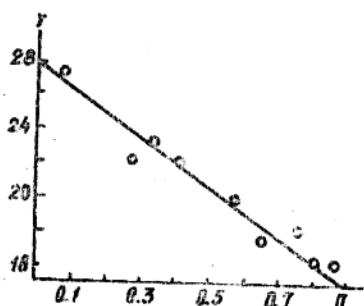


图1. 过饱和度 $n = \frac{\Delta C}{C_{\text{饱和}}}$ 对氧化镁粒子细度 $\bar{Y}$ 量 (MKM) 的影响。

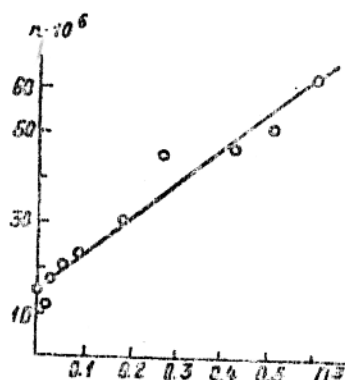


图2. 熔融物中 $MgO \cdot HCl$ 过饱和度对光卤石熔融和加热过程中所生成的氧化镁晶粒量的影响 $n - 100$ 克熔融物中, 1gO 粒子数。

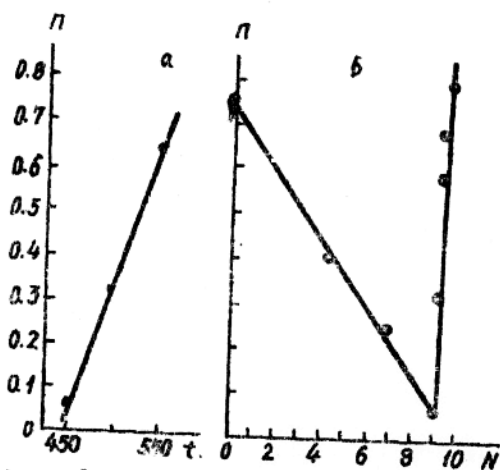


图3. 熔融物的温度 (a) 和光卤石中氯化钠含量 (b) 对熔融物饱和度 n 的影响。

t - 熔融物的温度 ($^{\circ}C$)
 N - 原光卤石中 $NaCl$ 的含量 (%)

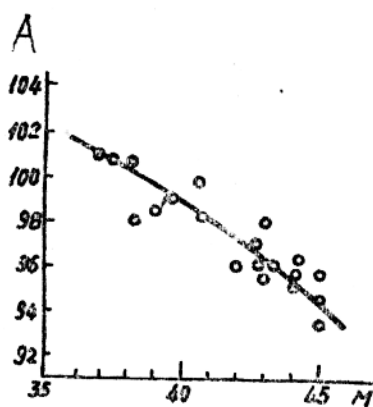


图4. 熔融物中氯化镁浓度对镁利用率的影响。

A - 在光卤石二次脱水时镁的利用率 (%)
 M - 无水熔融物中 $MgCl_2$ 的含量 (%)

工艺杂质对光卤石热分解的影响

阿、依、奥列霍娃

耶、普、萨文科娃

恩、弗、苏德尔基娜

(基洛夫乌拉尔工艺研究院)

用天然光卤石再结晶所制取的人造光卤石或用废氯化镁碱液和氯化钾制取的合成光卤石可以作为制取金属镁的原料。根据某些组分的含量来看，光卤石的相组分是不固定的并随其生产方法而定，其组分如下(%)： $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ —85—65， $NaCl$ —3—8， KCl —0.5—10， $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ —0~15，母液—10~8。在光卤石脱水时，可能用母液生成水氯镁石，用 KCl 和水氯镁石可以生成光卤石〔1〕，而 $NaCl$ 与水氯镁石及光卤石相互作用生成固溶体〔2—4〕。新相的出现必然影响相变温度，光卤石的熔融及其水解。

本文目的是研究含 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NaCl$ 和 KCl 杂质的光卤石热分解过程。

曾使用如下组分的试样进行研究：1) 100% $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ，2) 90% $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 10% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ，3) 81% $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 10% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 9% $NaCl$ ，4) 78% $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 10% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 9% $NaCl$ + 3% KCl 。

对制备上面所述的试样使用了化学计算组分较纯的光卤石〔3〕，二次再结晶的纯水氯镁石和化学纯的氯化钾和氯化钠。取块度为0.25 mm的光卤石和水氯镁石以及在500℃下煅烧过的粒度为4MKM的氯化钠进行试验。曾用温度自记的热重及热力学方法研究这些试验。在大气压下用导数表格记录水合晶体（重量1克）加热曲线，记录速度为5度/分钟。

为了说明所研究试样的吸热效应的性质，曾在试样效应发展最高时取样和很快地将其冻结。把取出的试样作MgO和MgCl₂含量分析，这就使我们有可能计算出MgCl₂的水解率。除此而外，在YPC-50NM型衍射测量仪上用铜的K_a射线对冻结的试样进行X光相分析。

从在干燥室中制备的粉末上摄下X射线照片。关于说明无杂质光卤石吸热效应特性的资料早已刊载过〔3〕。各个不同研究者都曾对纯光卤石和水氯镁石的相转变温度进行过研究〔4—6〕。我们的资料与文献资料〔4、5〕非常符合。

无杂质的光卤石（试样NO1）热普图有6次吸热效应，试样NO2的热普图有10次吸热效应，而试样NO3和NO4都分别有6次吸热效应。

无杂质的KCl·MgCl₂·6H₂O开始熔化的温度为130℃；在光卤石中补充10%的水氯镁石使混合物开始熔化的温度降到83℃。在含水氯镁石的光卤石中补充NaCl和KCl时，水合晶体开始熔化的温度（80℃）未发生实质上的变化。

在试样NO2—4的热普图上的第一效应（效应发展最高的温度分别

为 120°C 、 120°C 和 150°C) 适合于水氯镁石熔化和所得溶液沸腾以及使 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水为 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在上述试样的 X 光射线照片上有 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 射线。

在试样 NO 2 热普图上的第二吸热效应 (效应发展最高温度为 173°C) 对应于 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔化, 所得溶液的沸腾以及将 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水为 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在试样 NO 3 和 NO 4 的热普图 4 上的第二效应 (效应发展的最高温度分别为 178°C 和 175°C) 除了试样 NO 2 的上述过程外, 还对应于使 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这可进行 X 光射线结构分析。此外, 在上述试样 (NO 3 和 NO 4) X 光射线照片上没有 NaCl 射线, 而 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ 和 MgCl_2 水合晶体的射线有规律地向较小角度一方移动, 这就说明 NaCl 溶于 MgCl_2 中并生成固熔体 [7]。同样应该指出, 在 175°C 下所记录的试样 NO 4 的 X 射线照片上没有 KCl 的射线。很明显, KCl 与水氯镁石反应生成光卤石。试样 NO 2 的第三吸热效应 (效应发展最高温度为 190°C) 对应于将 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而对于试样 NO 3 和 NO 4 (效应发展最高温度为 200°C), 除上述过程外, 还有部份 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水为水解过的无水光卤石, 这可进行 X 光射线相分析。

在 240°C 、 235°C 和 230°C 温度下 (试样 NO 2 和 NO 4 的第四吸热效应) $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 最后脱水为水解过的无水光卤石 $\text{FMgCl}_2 \cdot 27$

$(\text{OH})_{0.33}$ [8]。

脱水变为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 并得 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

对试样NO 2 和NO 4 的吸热效应,其发展的最高温度分别为296, 295和290℃,这对应于使 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水和生成 MgOHCl 和 MgCl(OH,Cl) 〔9〕。

只含水氯镁石的光卤石的热谱图上具有如下三个吸热效应(6, 7和8),其温度分别为397, 425, 442℃,这同样也对应于在397℃下,使水解化合物 $\text{KMgCl}_2 \cdot 67(\text{OH})_{0.33}$ 变为化合物 $\text{KMg}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$;对应于水解化合物 $\text{KMgCl}_2 \cdot 5(\text{OH})_{0.5}$ 分解(425℃)和与固熔体 MgCl(OH,Cl) 开始热分解的温度(442℃),并生成 MgO 和水解过的熔融物。

在试样NO 2 和NO 4 的热谱图上的最后效应(第9和第10次)对应于水解熔盐的熔化。此时,试样NO 2 的熔化(465℃)同时伴随着 MgCl(OH,Cl) 固熔体和水解过的光卤石的最后分解并生成 MgO 和水解熔融物。在410和396℃下记录下来的试样NO 3 和NO 4 的X光射线照片上具有 $\text{KMgCl}_2 \cdot 5(\text{OH})_{0.5}$, MgCl(OH,Cl) , KCl 和 MgO 化合物的射线。在410和396℃温度下试样NO 3 和NO 4 的熔化同样也只伴随着使光卤石水解化合物从一种形态变为另一种形态的过程并局部富集 MgO 系)。

在比较所研究试样的熔化温度时,我们可以看到,在光卤石中添加水氯镁石使纯光卤石的熔化温度从435℃提高到含水氯镁石的光卤石熔化温度465℃。

加 NaCl 和 KCl 促使光卤石的熔化温度分别降低到410和396℃

所研究试样的水解率的计算资料附于表内。

所研究试样的水解率

试样号	所研究试样的组分 (%)				在下列情况下的水解率 %	
	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$NaCl$	KCl	$KCl \cdot 2H_2O$ 脱水变为 水解过的无水光卤石	熔 化
1	100	—	—	—	8.3	14.9
2	90	10	—	—	11.3	18.9
3	81	10	9	—	6.3	12.5
4	78	10	9	3	4.1	10.2

正如表内资料所见，在光卤石中添加水氯镁石大大提高了光卤石的水解率。

$NaCl$ 和 KCl 无论是在脱水时，或熔化时都大大降低水解率。

所以，已进行过的研究可使我们得出如下结论，在光卤石中加水氯镁石是有害的，因为水合晶体的熔化温度被降低，这就导致在生产条件下混合物成球和设备堵塞。除此而外，无论是在脱水时，或在熔化时，加入水氯镁石都会增加光卤石水解，这是由于 $MgCl_2$ 单独水解所致。在光卤石和水氯镁石的混合物中加入 $NaCl$ 和 KCl 对水合晶体的熔化温度不会有什么影响。很明显，在这种温度下 KCl 和 $NaCl$ 相互作用的速度不大。二水光卤石脱水时，特别是水解过的无水光卤石熔化时，加入 KCl 和 $NaCl$ 实质上就降低了光卤石的上述过程的温度和减少了水解，

同时消除了水氯镁石的有害作用。

参考文献 (见原文)

俄文“应用化学杂志”1978年NO 7,

1486~1488

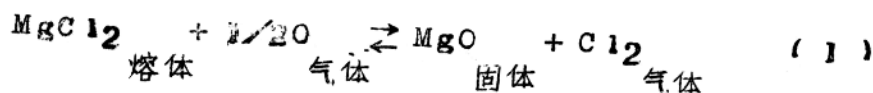
代启俊 译

吴坚熙 校

含氯化钾和氯化钠熔体

中 $MgCl_2$ 的热力学性质

也正如已知〔1—5〕, 为了确定 $MgCl_2$ 热力学性质, 曾研究过多相平衡:



在650~950° 温度段内, 对 $MgCl_2$ 浓度为12和20克分子%时, 含NaCl和KCl的熔体进行研究。在文献〔1—3〕内详细地叙述了研究和计算的设备及方法。用下面一般形式的方程式能很好地说明试验数据。

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}} = \frac{A}{T} + B \quad (2)$$