

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА ДЕГИДРАТАЦИЮ КАРНАЛЛИТА

Владимир З. Пойлов^б, Яна Эдерова^а, Лариса В. Головченко^б, Антонин Блажек^а

^а Пражский химико-технологический институт, 166 28 Прага 6, ЧССР

^б Пермский политехнический институт, 614 000, Пермь, СССР

Поступило в редакцию 24. мая 1983 г

В работе методом дифференциально-термического анализа с одновременной регистрацией электропроводности исследовано влияние хлоридов натрия и калия на дегидратацию карналлита и бишофита. Проведен сравнительный анализ влияния хлоридов.

В технологии получения металлического магния из искусственного карналлита $\text{KCl-MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ одной из основных стадий является обезвоживание кристаллогидрата. При повышенных температурах в процессе обезвоживания одновременно с дегидратацией происходит гидролиз карналлита, ведущий к потерям магния¹. Аналогичный процесс протекает при обезвоживании бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, относящегося к потенциальному сырью для производства магния². Известно, что добавка хлоридов натрия или калия к карналлиту и бишофиту снижает температуру дегидратации этих веществ и уменьшает степень гидролиза продуктов обезвоживания²⁻⁴. В связи с этим в последние годы проведены исследования, направленные на выяснение механизма влияния хлоридов натрия и калия на фазовый состав карналлита и бишофита при нагревании⁵⁻⁸, однако, сравнительного анализа влияния этих веществ на дегидратацию карналлита и бишофита до сих пор не было сделано. Представляет интерес сравнить влияние хлоридов натрия и калия на процесс дегидратации карналлита и бишофита в условиях единой методики измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования процесса дегидратации проводили методом ДТА с одновременной регистрацией электропроводности образцов на установке, описанной ранее⁹. Для исследований были получены перекристаллизацией образцы исходного шестиводного карналлита со стехиометрическим соотношением KCl/MgCl_2 , а также образцы карналлита с повышенным содержанием (8,3%) хлорида натрия и хлорида калия. Использовали также пробы чистого бишофита и механические смеси с NaCl и KCl , отвечающие по составу соединениям $\text{NaCl-MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCl-MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Термографические измерения осуществляли в закрытом тигле с навеской пробы 100 ± 1 мг, скорость нагревания составляла $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Результаты термографических измерений образцов чистого карналлита и карналлита с повышенным содержанием хлоридов натрия и калия приведены на рис. 1–3. На кривой ДТА для чистого карналлита (рис. 1) эндотермический эффект при 149°C соответствует⁹ плавлению кристаллов с образованием бишофита и кристаллов KCl , эффект при 155°C — растворению кристаллов KCl , эффект при 169°C — дегидратации четырех молекул воды. Эндоеффект при 228°C отвечает отщеплению двух последних молекул воды и одновременно протекающему процессу гидролиза карналлита с образованием твердых растворов продуктов гидролиза в карналлите. Экзотермический эффект при 283°C связан с распадом твердых растворов, а эндотермические эффекты при 386°C и 448°C соответствуют плавлению частично гидролизованного карналлита и разложению продуктов гидролиза карналлита.

Как видно из термограммы на рис. 2 для карналлита с повышенным содержанием NaCl наблюдается смещение в низкотемпературную область эффектов дегидратации (165°C и 222°C) и эффекта распада продуктов гидролиза (398°C).

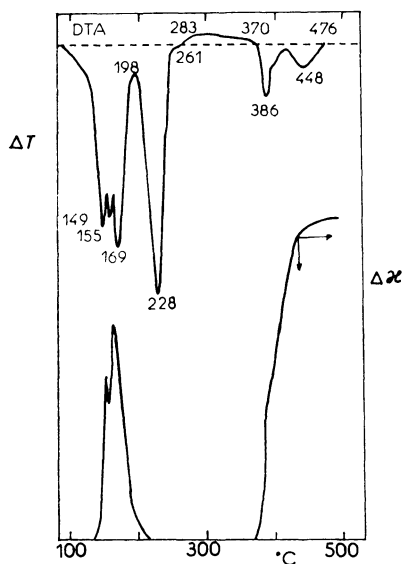


Рис. 1

Кривые ДТА и электропроводности чистого карналлита

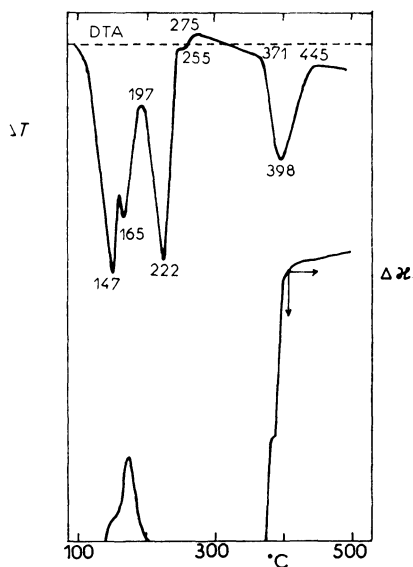


Рис. 2

Кривые ДТА и электропроводности карналлита с повышенным содержанием (8,3%) хлорида натрия

Смещение эндоеффектов в низкотемпературную область свидетельствует об удалении воды из карналлита при более низких температурах. Это подтверждается данными измерений электропроводности (рис. 2). В карналлите, содержащем NaCl, жидкая фаза удаляется при 197°C (в этот момент электропроводность становится близкой к нулю), в то время как в чистом карналлите жидкая фаза удаляется при 210°C (рис. 1).

Рассмотрим термограмму карналлита с повышенным содержанием хлорида калия (рис. 3). Сравнивая ее с данными ДТА для чистого карналлита и карналлита с повышенным содержанием NaCl, можно заключить, что хлорид калия подобно хлориду натрия снижает температуру дегидратации карналлита и распада продуктов гидролиза. В отличие от термограммы рис. 2 на термограмме карналлита с повышенным содержанием KCl после эффекта плавления (387°C) наблюдаются два эндоеффекта при температурах 401°C и 404°C, а распад продуктов гидролиза заканчивается при меньшей температуре (425°C) чем у карналлита содержащего NaCl (445°C). Можно предположить, что в карналлите с повышенным содержанием KCl образуются два типа продуктов гидролиза, эффекты распада которых наблюдаются при 401°C и 404°C.

Анализируя кривые изменения электропроводности чистого карналлита и карналлита с высоким содержанием KCl и NaCl (рис. 1–3) можно заметить, что в интервале температур 135–210°C кристаллы карналлита расплавлены в кристаллизационной воде. При температурах выше 197–210°C существует твердая фаза, по-видимому, в виде кристаллогидрата. Отщепление молекул воды от этого кристаллогидрата заканчивается при 255–261°C. При температурах 370–375°C наблюдается резкое увеличение электропроводности, что характерно для плавления обезвоженного карналлита. Для карналлита с повышенным содержанием KCl перед плавлением обезвоженного карналлита наблюдается кратковременное возрастание электропроводности (357°C), что, по-видимому, является результатом плавления эвтектика в поверхностном слое кристаллов.

Проанализируем влияние NaCl и KCl на дегидратацию бишофита. Термограммы чистого бишофита и механических смесей бишофита с NaCl и KCl приведены на рис. 4–6. На кривой ДТА чистого бишофита (рис. 4) первый эндоеффект соответствует плавлению $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, второй эффект (168°C) — отщеплению двух молекул воды, третий эффект (183°C) — дегидратации двух молекул воды, четвертый (223°C) и пятый (278°C) эффекты соответствуют дегидратации по одной молекуле воды и одновременно протекающему процессу гидролиза хлорида магния⁵ с образованием твердых растворов продуктов гидролиза в хлориде магния⁷. Экзотермический эффект при 307°C, по-видимому, связан с началом распада твердых растворов продуктов гидролиза в хлориде магния. По кривой изменения электропроводности (рис. 4) можно заключить, что при 436°C происходит плавление частично гидролизованного хлорида

магния. Эндоеффект при 483°C отвечает разложению продуктов гидролиза хлорида магния⁵.

Как видно из термограммы на рис. 5 для смеси бишофита с NaCl наблюдается сдвиг в сторону низких температур эффектов дегидратации на $6-7^{\circ}\text{C}$ и сдвиг эффекта термического распада гидролизованного хлорида магния (472°C). На кривой ДТА смеси бишофита с NaCl в отличие от термограммы чистого бишофита наблюдается также разделение эффекта плавления (419°C) и эффекта распада гидролизованного хлорида магния (472°C), что возможно, связано с изменением состава продуктов гидролиза бишофита в присутствии хлорида натрия.

Из анализа кривых электропроводности для чистого бишофита и смеси с NaCl (рис. 4–5) можно заключить, что удаление жидкой фазы из пробы происходит к моменту начала отщепления пятой молекулы воды из бишофита (при температурах $205-214^{\circ}\text{C}$). Следовательно, дегидратация пятой и шестой молекулы воды бишофита протекает из кристаллической фазы в то время как отщепление первых четырех молекул воды идет из жидкой фазы.

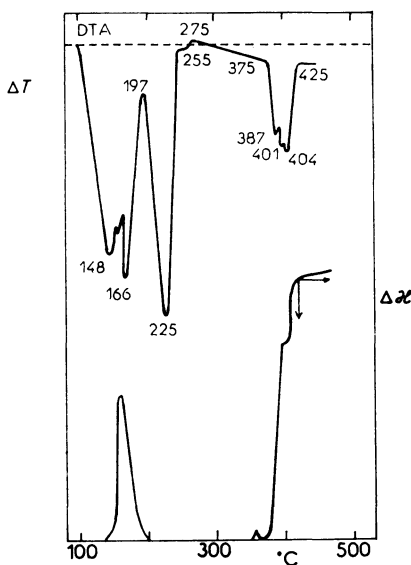


Рис. 3

Кривые ДТА и электропроводности карналлита с повышенным содержанием (8,3%) хлорида калия

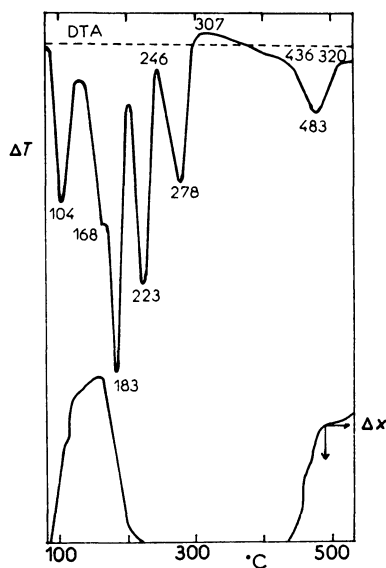


Рис. 4

Кривые ДТА и электропроводности бишофита

Рассмотрим данные ДТА для механической смеси бишофита с хлоридом калия, отвечающей по составу соединению $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). На термограмме эндоеффект при 97°C отвечает плавлению бишофита, что подтверждается резким возрастанием величины электропроводности при этой температуре. При анализе эндотермического эффекта при 126°C следует принять во внимание данные работы², в которой с помощью рентгенофазового анализа установлено образование карналлита в результате протекания химической реакции расплавленного бишофита с хлоридом калия. Следовательно, эндоеффект при 126°C , по всей вероятности, отвечает процессу образования синтетического карналлита. Для расшифровки эндоеффектов при 166°C и 226°C сравним термограмму для механической смеси бишофита с хлоридом калия (рис. 6) с предыдущими термограммами (рис. 1–5). Из термограмм чистого карналлита и его смесей с хлоридами натрия или калия (рис. 1–3) видно, что эндоеффект дегидратации четырех молекул воды для карналлита находится в области $165–169^\circ\text{C}$, а эффект отщепления двух молекул воды — в области $222–228^\circ\text{C}$. Из термограмм бишофита и его смеси с NaCl (рис. 4–5) видно, что в этом

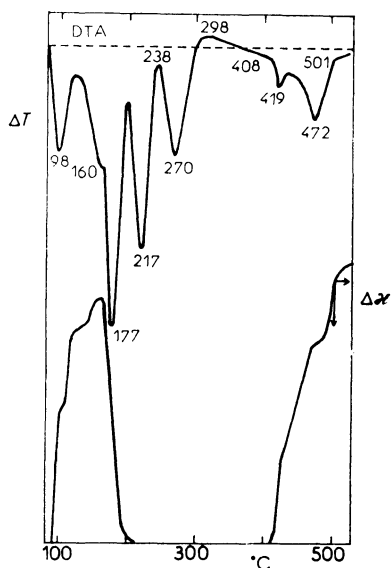


Рис. 5

Кривые ДТА и электропроводности механической смеси бишофита (77,6%) с хлоридом натрия (22,4%)

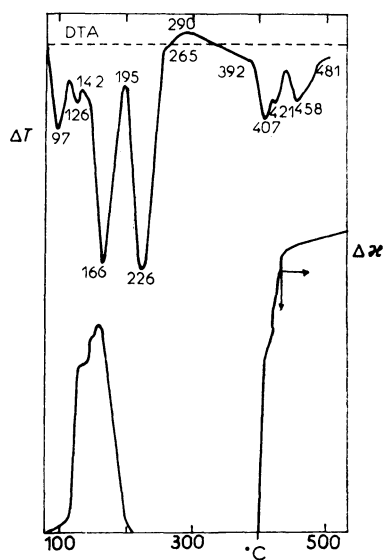


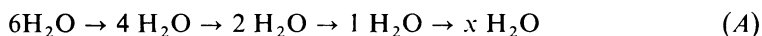
Рис. 6

Кривые ДТА и электропроводности механической смеси бишофита (73,1%) с хлоридом калия (26,9%)

случае дегидратация протекает при более высоких температурах и сопровождается четырьмя эндотермическими эффектами при температурах 160–168°C–177–183°C, 217–223°C, 270–278°C. В то же время на термограмме смеси бишофита с хлоридом калия (рис. 6) наблюдается лишь 2 эндоеффекта дегидратации при 166°C и 226°C, что позволяет отнести их соответственно к дегидратации четырех (166°C), а затем двух (226°C) молекул воды. Экзотермический эффект при 290°C на термограмме рис. 6 совпадает с началом распада твердых растворов гидролизованного хлорида магния и карналлита в образовавшемся синтетическом карналлите⁹. Эндоеффект при 407°C отвечает плавлению продукта, что подтверждается ходом кривой электропроводности (рис. 6). Эффекты при 421°C и 458°C соответствуют, по-видимому, распаду гидролизованных форм образовавшегося карналлита и бишофита.

Отметим, что дегидратации образовавшегося синтетического карналлита в смеси $KCl + MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ заканчивается при 265°C (рис. 6), что на 33°C ниже температуры окончания дегидратации смеси $NaCl + MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (рис. 5). Из термограммы смеси бишофита с KCl (рис. 6) также видно, что эффекты распада твердых растворов (290°C) и распада гидролизованного карналлита (421°C) и гидролизованного бишофита (458°C) по сравнению со смесью бишофита с $NaCl$ наблюдаются при более низких температурах.

Таким образом, хлорид калия в отличие от хлорида натрия приводит к более значительному снижению температур дегидратации бишофита и распада твердых растворов и продуктов гидролиза, а также к изменению механизма дегидратации. Вместо многоступенчатого отщепления воды из смеси бишофита с $NaCl$ по схеме:



— дегидратация смеси бишофита с KCl протекает по схеме:



где x и y — число молей воды химически связанных с продуктами дегидратации.

Поскольку гидролиз карналлита протекает с меньшей скоростью чем гидролиз бишофита², можно заключить что хлорид калия добавляемый в бишофит или карналлит будет подавлять гидролиз этих веществ в большей степени чем хлорид натрия.

Литература

1. Grube G., Brauning N.: Z. Elektroch. B 44, 134 (1938).
2. Serowy F., Tittel M.: Freib. Forschungs. Ausg. A-Berg. A 128, 23 (1959).

3. Щербаков И. Г.: *Сб. Соликамские карналлиты*, стр. 192. Изд.-во АН СССР, Ленинград 1935.
4. Amatori A.: *Sci. Paper of Phys. Chem. Res. Tokyo* 34, 1364 (1938).
5. Орехова А. И., Савинкова Е. И., Павлова Н. В.: *Известия ВУЗов, Цветная металлургия* 17, но 6, 56 (1974).
6. Орехова А. И., Распопова Т. Г., Браяловская В. Л.: *Известия ВУЗов, Цветная металлургия* 17, но 2, 78 (1974).
7. Орехова А. И., Савинкова Е. И. и др.: *Известия ВУЗов, Цветная металлургия* 23, но 6, 36 (1980).
8. Орехова А. И., Подлесняк Н. П., Красильникова Н. А., Савинкова Е. И.: *Известия ВУЗов, Цветная металлургия* 24, 4, 69 (1981).
9. Пойлов В. Э., Эдерова Я., Блажек А.: Этот журнал, в печати.