

以青钾 4[#]工艺产低钠光卤石 为原料生产二号熔剂

潘 向 东

(化工部连云港设计研究院)

摘要 本文详细介绍了以青钾 4[#]工艺产低钠光卤石为原料生产二号熔剂的新工艺方法和技术经济指标。以此法生产二号熔剂可使原料成本大幅度降低,产品质量显著提高。

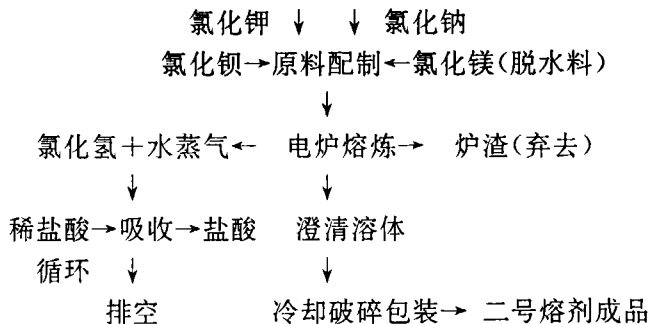
关键词 二号熔剂 低钠光卤石 工艺

随着军工、国防现代化的发展,铝镁冶炼工业日益重要。而在金属镁和镁合金冶炼过程中作为保护剂和精炼剂的第二号熔剂,需求量也相应增大。二号熔剂在金属冶炼中所起的作用,一是在熔炼的金属表面形成一层致密的复盖壳,使熔融金属与空气隔绝防止氧化;二是能排除熔融金属中的氯化物、氢化物和氧化物。制造方法主要有直接加热法和电炉熔炼法,目前工业以后者为主。

工 艺 方 法

电炉熔炼法方法如下:将原料氯化钾(按纯 KCl 计)、氯化镁、氯化钙、氯化钡按 1 : 1.8 : 0.2 : 0.225 配比混合,徐徐加入电炉中,通交流电加热,炉温控制在 650℃ 左右,熔融脱水,满炉后加石油焦除去硫酸根: $\text{SO}_4^{2-} + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 。约一小时后,升温至 700℃,再沉淀十几分钟,泵出熔体,冷却凝固,粉碎密封包装,即得成品。

工艺流程如下:



二号熔剂产品应为色泽均一,黄色或橙黄色熔块。

企业质量标准如下：

指标名称	MgCl ₂	KCl	BaCl ₂	CaCl ₂	MgO	水不溶物
企业标准%	40~60	30~40	5.5~8.5	<8.0	<1.5	<2.0

电炉融炼法主要技术经济指标(吨/吨)：

物料名称	MgCl ₂ ·6H ₂ O	KCl (90%)	BaCl ₂ (99%)	CaCl ₂ (98%)	电 (度/吨)
消耗定额	1.90	0.48	0.17	0.10	2800

工业生产中，氯化镁多用脱水料 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其生产工艺复杂，操作要求严格。在海盐化工生产中，是以制溴废液经氯化钙脱硫，静止沉降，除去硫酸盐，溶液加压经喷嘴雾化，喷入沸腾床，用 200—240℃ 热空气干燥脱水后得成品脱水料。

此法需耗用大量的氯化钾(0.55 吨/吨产品)和脱水料。由于海盐产氯化物原料，特别是脱水料氯化镁中含少量硫酸镁，在熔剂生产过程中将带入产品，而产品中有 BaCl_2 存在，在熔炼过程中， MgSO_4 和 BaCl_2 起反应生成 BaSO_4 沉淀，造成不溶物含量过高。而用石油焦高温脱硫，升温至 750—800℃，需保证一定的脱硫时间，这就增加电耗，影响产能。且残余固体微粒混杂在产品中，影响下一步熔炼铝镁合金产品的质量。

而且，氯化镁在熔融脱水过程中水解，水解率高达 25% 以上，产生的氯化氢酸气严重腐蚀设备和污染环境。水解生成的氧化镁沉入炉底为渣，每吨二号熔剂造渣量高达 280 余千克，从而使氯化镁、氯化钾、氯化钡等原料被大量夹带损失，且减少了炉子的有效容积，增大了电阻，耗费了电能。

以低钠光卤石为原料生产二号熔剂新工艺

光卤石在大气压力下加热至 110—120℃，溶解于其结晶水中，并分解为四水氯化镁和氯化钾。加热到 176℃ 完全脱水同时有少量水解现象。加热至 750—800℃ 时，脱水熔融，沉淀出氧化镁。最重要的是，因氯化钾与氯化镁化合后，形成复盐，削弱了氯化镁与水化合的化合力，光卤石熔融脱水时，水解沉淀出氧化镁远比氯化镁单体熔融时水解少。因此，使用光卤石为原料来生产二号熔剂，既极大地减少 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔融脱水时的水解，又降低了熔炼所需氯化钾的用量。

采用青钾 4[#] 工艺法的两个万吨级氯化钾厂，年产低钠光卤石规模已达十万吨，且质量远远优于海盐法所产光卤石。其质量标准如下： KCl 22~24%， MgCl_2 32~33%， NaCl <4% (根据用户需求，可生产 NaCl 1~2%)，无水不溶物，无硫酸盐，无其它杂质，吸附水 <3%，平均粒度 0.5mm。

现采用青钾 4[#] 工艺产低钠光卤石为原料生产二号熔剂，所需的少量氯化钾也采用青钾 4[#] 工艺产氯化钾。即加入光卤石、氯化钾、氯化钡、氯化钙，按照一定配比投料熔炼。

作熔剂生产原料配比及产品成份计算：

根据生产和试验得知，熔剂生产过程中，氯化镁水解率 18.94%，以 100 千克熔剂为例，生产中造渣 16 千克。设需加光卤石、氯化钾、氯化钡、氯化钙分别为 W 光，W 钾，W 钡，W 钙。则：

原料、产品、渣的化学成份(%)

物料名称	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂	H ₂ O	MgO	不溶物
光卤石	3	23.3	33			40.7		/
氯化钾	0.8	95.5	0.5			2.5		/
氯化钡					87			0.1
氯化钙				62				0.1
二号熔剂	5.11	39	43	2.4	7		1.5	1.5
废渣	1.5	24	27	0.9	4.5		31	

MgCl_2 : $33\% \text{W 光} + 0.5\% \text{W 钾} = 43\% \times 100 + 16[27\% + 31\% \times (95.3/40.3)]$

KCl : $23.3\% \text{W 光} + 95.5\% \text{W 钾} = 39\% \times 100 + 16 \times 24\%$

解得: $\text{W 光} = 178.9$ 千克

解得: $\text{W 钾} = 1.21$ 千克

BaCl_2 : $87\% \text{W 钡} = 7\% \times 100 + 16 \times 4.5\%$

解得: $\text{W 钡} = 8.87$ 千克

CaCl_2 : $62\% \text{W 钙} = 2.4\% \times 100 + 16 \times 0.9\%$

解得: $\text{W 钙} = 4.1$ 千克

通过计算可知光卤石熔融物料配比为:

光卤石:氯化钾:氯化钡:氯化钙 = $178.9 : 1.21 : 8.87 : 4.1$

讨论分析及结论

实际工业生产中,已有工厂采用青钾 4[#] 工艺法产低钠光卤石为原料来生产二号熔剂。具体生产时,考虑氯化镁水解现象的存在和增加氯化钾利用率,适当地添加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,同时如用青海盐湖水氯镁石(含少量氯化钠),应酌情减少氯化钙投入量,以使 $(\text{NaCl} + \text{CaCl}_2) < 8\%$ 。

所以,采用青钾 4[#] 工艺产低钠光卤石为原料生产二号熔剂,即加入光卤石、氯化钾、氯化钡、氯化钙,按照原料配比投料熔炼。用价廉的低钠光卤石代替了大量价高的氯化钾,使原料成本大大降低;由于原料中无硫酸盐,所以不必考虑脱硫等一系列问题。且由于光卤石中氯化钠量较小,不会影响产品质量;另外,去掉脱水料氯化镁生产工段,生产工序减少,熔融时水解现象减少,降低了电耗,出渣量也大为降低,相应地增加了设备台能,提高了原料利用率,使生产成本也大大降低。据工厂生产统计报表,原料成本每吨熔剂节约 500 元,耗电每吨熔剂减少 350 度,省去原法氯化镁脱水耗煤 3.5 吨,出渣量只有原来一半,故台电炉日产量提高 22%。

青海省民和县金属炼镁厂,将 4[#] 工艺产低钠光卤石高温熔融脱水,生产无水光卤石,此种半成品可直接用来炼金属镁。如用来熔炼生产二号熔剂,效果更好。因原料中水份很低,氯化镁水解成氧化镁现象很少,产品中氧化镁量及不溶物量也大大减少,从而使产品质量显著提高,打入了国际市场。

4[#] 工艺产低钠光卤石新产品,作为金属熔炼原料,使原料成本大幅度降低,产品质量显著提高,其应用将越来越广。

The Manufacture of the No. 2. Flux with Low—sodium Carnallite by Qingjia 4[#] Technology

Pan Xiangdong

(The Lian Yungang Research Institute, Chinese Ministry of Chemistry & Chemical Industry)

ABSTRACT

The new technological design and economical indux of the manufacture of No. 2. flux with low—sodium carnallite from Qingjia 4[#] technology was introduced in detail. The material cost by this method was cut down enormously and the product quality improved greatly.

Keywords No. 2. flux, low—sodium carnallite, technology.