

水氯镁石脱水反应的热力学计算^[20]

景燕, 马培华, 褚敏雄^[20]

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要:水氯镁石脱水制备无水氯化镁是一个多反应的复杂过程, 文中对水氯镁石脱水制备无水氯化镁过程中可能存在的化学反应的热力学各函数进行了计算, 对脱水反应机理进行探讨, 并为生产提供理论依据。

关键词:氯化镁; 脱水; 热力学

中图分类号: O614.22; O642.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(1999)04-0015-08

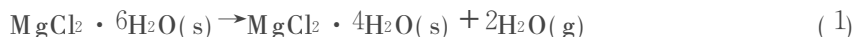
0 前言

无水氯化镁作为电解制备镁时的原料在工业生产中有着重要的作用。在生产镁工业中对电解质进行彻底脱水是不可缺少的工作。青海盐湖中蕴藏着巨大的镁资源, 直接利用盐田水氯镁石, 经脱水工艺生产无水氯化镁已成为急需解决的重大课题。无论从盐湖资源的综合利用和镁电解工艺的改进考虑, 水氯镁石脱水过程的机理研究极为重要。生产无水氯化镁时, 多采用氯气或氯化氢气体保护及应用催化剂来减少脱水过程中不必要的反应和中间产品及副反应, 以利于高质量、高产率地生产无水氯化镁。但由于脱水反应的复杂性, 其过程的机理研究进展较慢, 对水氯镁石脱水过程各反应的热力学研究文献报道较少, 本文则通过对脱水过程中可能存在的各个化学反应及存在的中间产物进行热力学函数计算, 提出了脱水反应的机理。

1 脱水反应

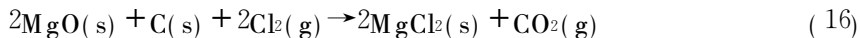
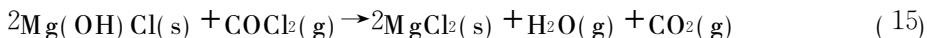
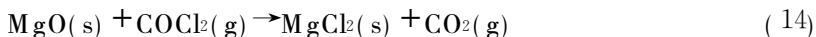
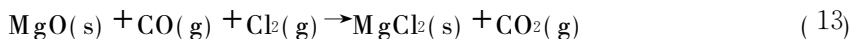
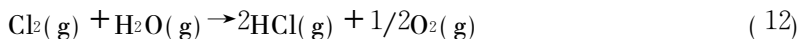
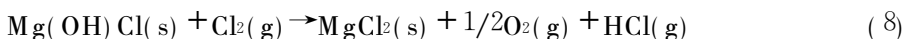
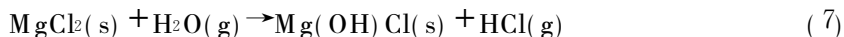
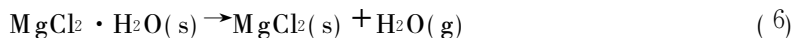
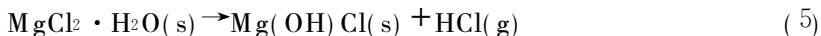
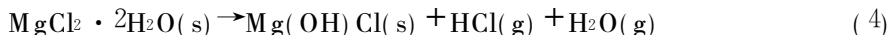
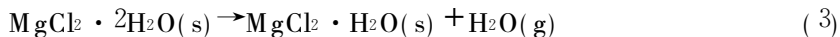
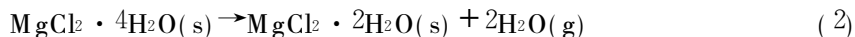
水氯镁石脱水是一个复杂过程, 反应过程中产生含不同结晶水的氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱式氯化镁, 并且氯化镁水合物在升温时溶于自身结晶水中, 发生水解产生氯化氢气体等。因此必须寻找有利于水氯镁石脱水过程的热力学和动力学条件及最佳工艺条件。

在有保护气氛和催化剂存在下, 在脱水温度范围内可能存在以下反应:

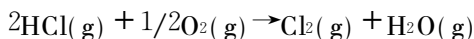
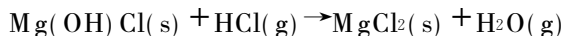


[20] 收稿日期: 1999-07-28

[20] 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29571031)



及一些反应的逆反应, 如:



2 各反应的热力学函数计算

不同温度下各化合物的吉布斯自由能和摩尔定压热容分别列于表 1 和表 2。

表 1 不同温度下各化合物的吉布斯自由能(ΔG_m)
Table 1 Free enthalpy of each compound at different temperatures

温度 T/K	吉布斯自由能 $\Delta G_m \cdot 10^{-3}/J$									
	MgCl ₂	MgCl ₂ · H ₂ O	MgCl ₂ · 2H ₂ O	MgCl ₂ · 4H ₂ O	MgCl ₂ · 6H ₂ O	MgO	H ₂ O	HCl	Mg(OH)Cl	COCl ₂
298	-667.46	-1006.58	-1332.08	-1975.86	-2605.72	-608.94	-297.80	-148.36	-823.89	-304.38
300										-304.91
323	-669.77	-1010.13	-1336.74	-1982.70	-2615.19	-609.65	-302.54	-153.05	-826.04	
348	-672.22	-1013.90	-1341.71	-1990.01	-2625.29	-610.44	-307.36	-157.80	-828.33	
373	-674.81	-1017.89	-1346.98	-1997.78	-2635.99	-611.30	-312.23	-162.61	-830.76	
398	-677.52	-1022.08	-1352.52	-2005.97		-612.23	-317.17	-167.46	-833.32	
400										-334.20
423	-680.34	-1026.46	-1358.34	-2014.57		-613.23	-322.15	-172.35	-836.01	
448	-683.28	-1031.03	-1364.41	-2023.56		-614.29	-327.19	-177.29	-838.81	
473	-686.33	-1035.77	-1370.73			-615.42	-332.27	-182.28	-841.74	
498	-639.48	-1040.49	-1377.28			-616.60	-337.41	-187.30	-844.77	
500										-365.11
523	-692.73	-1045.78				-617.84	-342.58	-192.35	-847.92	
548	-696.08	-1051.02				-619.14	-347.80	-197.44	-851.17	
573	-699.51	-1056.42				-620.49	-353.06	-202.57	-854.52	
600										-397.38
700										-430.85
800										-465.36
900										-500.80
1000										-537.09
1100										-574.15
1200										-611.91
1300										-650.34
1400										-689.38
1500										-728.99

表 2 各化合物摩尔定压热容与温度关系式

Table 2 Correlations of Molar constant -pressure heat capacity of each compound with temperature

化合物	摩尔定压热容与温度关系式($C_p/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
MgO(s)	$42.55 + 7.27 \times 10^{-3} T - 6.19 \times 10^5 T^{-2}$
MgCl ₂ (s)	$799.00 + 5.94 \times 10^{-3} T - 8.61 \times 10^5 T^{-2}$
MgCl ₂ · H ₂ O(s)	$90.92 + 81.30 \times 10^{-3} T$
MgCl ₂ · 2H ₂ O(s)	$125.02 + 114.16 \times 10^{-3} T$
MgCl ₂ · 4H ₂ O(s)	$187.39 + 179.87 \times 10^{-3} T$
MgCl ₂ · 6H ₂ O(s)	$241.52 + 245.53 \times 10^{-3} T$
Mg(OH) Cl(s)	$56.01 + 60.48 \times 10^{-3} T$
H ₂ O(g)	$29.97 + 10.70 \times 10^{-3} T + 0.33 \times 10^5 T^{-2}$
O ₂ (g)	$29.93 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^5 T^{-2}$
HCl(g)	$26.50 + 4.60 \times 10^{-3} T + 1.09 \times 10^5 T^{-2}$
Cl ₂ (g)	$36.87 + 0.25 \times 10^{-3} T - 8.78 \times 10^5 T^{-2}$
C(s)	$1.81 + 4.26 \times 10^{-3} T - 8.78 \times 10^5 T^{-2}$
CO ₂ (g)	$44.10 + 9.03 \times 10^{-3} T - 8.53 \times 10^5 T^{-2}$
CO(g)	$36.74 + 4.10 \times 10^{-3} T - 0.46 \times 10^5 T^{-2}$
Mg(s)	$22.28 + 10.24 \times 10^{-3} T - 0.43 \times 10^5 T^{-2}$
H ₂ (g)	$27.25 + 3.26 \times 10^{-3} T + 0.50 \times 10^5 T^{-2}$

表 3 吉布斯自由能与温度的关系式

Table 3 Correlations of free enthalpy with temperature

化合物	$\Delta G_m \cdot 10^{-3} / \text{J}$
MgCl ₂	$-0.12T - 631.54$
MgCl ₂ · H ₂ O	$-0.18T - 950.70$
MgCl ₂ · 2H ₂ O	$-0.23T - 1263.31$
MgCl ₂ · 4H ₂ O	$-0.32T - 1879.84$
MgCl ₂ · 6H ₂ O	$-0.40T - 2485.18$
MgO	$-0.04T - 595.80$
Mg(OH) Cl	$-0.11T - 789.55$
H ₂ O	$-0.20T - 237.38$
HCl	$-0.20T - 89.14$
COCl ₂	$-0.35T - 190.65$
CO	$-0.18T - 223.71$
CO ₂	-394.01

表 1 中各个化合物在不同温度的吉布斯自由能通过线性拟合,可得到各个化合物吉布斯自由能随温度变化的线性方程(表 3),拟合后的线性方程的 R 值均大于 0.99。

通过以上各化合物的吉布斯自由能与摩尔定压热容随温度变化的方程,由(17)和(18)式可计算出各反应式的吉布斯自由能与摩尔定压热容随温度变化的关系式,列于表 4 与表 5。

$$\Delta_r G_m = \sum \nu \Delta G_m(\text{生成物}) - \sum \nu \Delta G_m(\text{反应物})$$

(17)

$$\Delta C_p = \sum \nu C_p(\text{生成物}) - \sum \nu C_p(\text{反应物})$$

(18)

式中:

$\Delta_r G_m$ 为化学反应吉布斯自由能变化值;

$\sum \nu \Delta G_m(\text{生成物})$ 为化学反应中生成物吉布斯自由能之和;

$\sum \nu \Delta G_m(\text{反应物})$ 为化学反应中反应物吉布斯自由能之和;

ΔC_p 为化学反应摩尔定压热容变化值;

$\sum \nu C_p(\text{生成物})$ 为化学反应中生成物摩尔定压热容之和;

$\sum \nu C_p(\text{反应物})$ 为化学反应中反应物摩尔定压热容之和。

表 4 各反应的 $\Delta_r G_m$ 与温度的关系式

Table⁴ Comelations of $\Delta_r G_m$ of each reaction with temperature

反应式	$\Delta_r G_m \cdot 10^{-3} / J$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$	$-0.32T + 130.83$
$MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$	$-0.31T + 141.74$
$MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O$	$-0.16T + 75.24$
$MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Mg(OH)Cl + HCl + H_2O$	$-0.28T + 147.24$
$MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow Mg(OH)Cl + HCl$	$-0.13T + 72.01$
$MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow MgCl_2 + H_2O$	$-0.13T + 81.77$
$MgCl_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)Cl + HCl$	$0.01T - 9.76$
$Mg(OH)Cl + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + 1/2O_2 + HCl$	$-0.20T + 68.86$
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394.01
$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	$0.18T - 223.71$
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	$-0.18T - 4.56$
$Cl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + 1/2O_2$	148.24
$MgO + CO + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + CO_2$	$0.10T - 206.03$
$MgO + COCl_2 \rightarrow MgCl_2 + CO_2$	$0.28T - 239.10$
$2Mg(OH)Cl + COCl_2 \rightarrow 2MgCl_2 + H_2O + CO_2$	$0.14T - 124.73$
$2MgO + C + 2Cl_2 \rightarrow 2MgCl_2 + CO_2$	$-0.15T - 465.48$

表 5 ΔC_p 与温度的关系式

Table 5 Correlations of ΔC_p with temperature

反 应 式	各个反应的 $\Delta C_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	$5.81 - 44.27 \times 10^{-3} T + 0.67 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-2.42 - 44.31 \times 10^{-3} T + 0.67 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$-4.14 - 22.15 \times 10^{-3} T + 0.33 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	$-12.54 - 38.37 \times 10^{-3} T + 1.43 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$	$-8.40 - 16.22 \times 10^{-3} T + 1.09 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$18.06 - 64.66 \times 10^{-3} T - 8.28 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$	$-26.46 + 48.45 \times 10^{-3} T + 9.36 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{HCl}$	$27.59 - 48.36 \times 10^{-3} T - 5.52 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$-2.97 + 0.59 \times 10^{-3} T + 1.92 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	$-3.72 - 2.26 \times 10^{-3} T + 9.15 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	$0.75 + 2.84 \times 10^{-3} T - 7.23 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	$-0.30 + 13.81 \times 10^{-3} T + 14.43 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgO} + \text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$	$15.30 + 3.34 \times 10^{-3} T + 9.57 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{MgO} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$	$15.59 - 10.45 \times 10^{-3} T + 17.40 \times 10^5 T^{-2}$
$2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{COCl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$55.09 - 107.51 \times 10^{-3} T + 20.15 \times 10^5 T^{-2}$
$2\text{Mg} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$	$26.13 + 1.59 \times 10^{-3} T + 1.09 \times 10^5 T^{-2}$

表 6 某些特定温度下的吉布斯自由能

Table 6 Free enthalpy of each compound at specific temperatures

反 应 式	$\Delta G_m \cdot 10^{-3} / \text{J}$				
	25℃	100℃	150℃	200℃	300℃
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	36.20	12.49	-3.50	-19.38	-51.13
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	49.35	26.09	10.60	-4.92	-35.95
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	28.63	16.93	9.07	1.25	-14.38
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	62.70	41.47	27.30	13.13	-15.26
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$	34.11	24.58	18.22	11.87	-0.84
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	41.13	30.89	24.08	17.26	3.64
$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$	-7.02	-6.31	-5.85	-5.39	4.47
$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{HCl}$	8.44	-6.77	-16.93	-27.04	-47.32
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-394.34	-394.42	-394.47	-394.55	-394.63
$\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-275.96	-289.13	-297.91	-306.69	-324.20
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	-57.22	-70.52	-79.34	-88.20	-105.88
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	149.35	149.64	149.81	150.02	150.40
$\text{MgO} + \text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$	-176.35	-168.91	-163.94	-158.97	-149.85
$\text{MgO} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$	-156.67	-135.93	-122.10	-108.26	-80.59
$2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{COCl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-83.27	-72.86	-65.88	58.94	-45.02
$2\text{MgO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{CO}_2$	-510.42	-521.71	-529.23	-536.80	-551.84

根据各个反应吉布斯自由能随温度变化的方程,便可计算出一定压力下某些特定温度的吉布斯自由能变化,列于表6。

通过对以上热力学各函数的分析,根据公式: $RT \ln K_p = -\Delta_r G_m$,即 $\Delta_r G_m$ 负值越大,反应越易进行,可初步判断各反应在不同温度下的方向。例如:当温度为 100°C 时,反应(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(13)、(14)、(15)、(16)易发生。而在温度为 300°C 时,反应(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(13)、(14)、(15)、(16)都易发生。升高温度有利于反应(1)、(2)、(3)的进行,而温度的变化则对反应(9)影响不大。因此,温度和压力的控制在水氯镁石脱水过程中极为重要,条件的变化直接影响到脱水机理的改变,使得产品质量和产率都受到影响。水氯镁石脱水温度范围为 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,此时在保护性气氛和催化剂存在的条件下,反应(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(7)等为主要反应。同时我们可利用表5中的 ΔC_p 的关系式,在一定压力下根据(19)式:

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (19)$$

式中 $\Delta_r H_m$ 为化学反应的焓变;

$\Delta_r H_m^0$ 为标准状况下化学反应的焓变;

ΔC_p 为化学反应中生成物与反应物的摩尔定压热容之差。

求出不同温度下的反应焓,这些数据可用于水氯镁石脱水过程中的生产设计,具体的将在以后相关的论文中讨论。

3 结论

本文对水氯镁石脱水制备无水氯化镁过程中可能存在的反应进行了热力学计算,这些热力学数据将为水氯镁石脱水制备无水氯化镁提供理论依据及最佳工艺条件。在水氯镁石脱水过程中,脱水可分阶段进行,温度范围为 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,并且在不同阶段时使用保护性气氛和催化剂,此时反应(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(7)、(8)等为主要反应。

参 考 文 献

- [1] 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 科学出版社.
- [2] I. Barin, O. Knacke Thermochemical properties of inorganic substances [M] New York: Springer-verlog Berlin Heidelberg, 1973.
- [3] Ф. П. 斯特列茨. 电解法制镁[M]. 北京: 冶金出版社, 1981.

Thermodynamics of the Dehydration of Bischofite

JING Yan, MA Peihua, CHU Minxiong

(*Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008*)

Abstract

The values of $\Delta_r G_m$ and $\Delta_r C_p$ of the dehydration process of bischofite have been calculated. The mechanism of the dehydration process was discussed in this paper.

Keywords: Magnesium chloride, Dehydration, Thermodynamics.