

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С АТМОСФЕРНЫМ ВОЗДУХОМ

© 2019 г. И.М. Комелин, А.П. Лысенко

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.04.18 г., доработана 04.12.18 г., подписана в печать 12.12.18 г.

Приводится обзор литературы по взаимодействию солевых расплавов магниевого производства с атмосферным воздухом. Описана методика измерений массы продуктов взаимодействия солевых расплавов с воздухом. Представлены результаты исследования интенсивности выделения хлористого водорода и хлора солевыми расплавами систем $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--BaCl}_2$ и $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--CaCl}_2$, а также интенсивность выделения газов $\text{HCl} + \text{HBr}$ и $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$ солевыми расплавами системы $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--NaBr}$. Выполнен термодинамический анализ реакций взаимодействия солевых расплавов магниевого производства с атмосферным воздухом. Выявлено, что хлорид магния в солевом расплаве наиболее интенсивно взаимодействует с атмосферным воздухом с выделением хлора и хлорида водорода. Измерены удельные скорости образования галогенсодержащих газов с единицы поверхности солевого расплава систем $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--BaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--CaCl}_2$ и $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--NaBr}$. Изучено влияние хлорида кальция, бромида натрия и фторида магния на интенсивность выделения поверхностью солевых расплавов галогенсодержащих газов. Определено, что добавление фторида магния в состав хлоридных расплавов снижает интенсивность выделения хлора и хлорида водорода.

Ключевые слова: солевой расплав, системы $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--BaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--CaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--NaBr}$, фторид магния, атмосферный воздух, хлорид водорода, хлор, бромид водорода, бром, интенсивность выделения газов поверхностью.

Комелин И.М. — вед. инженер кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Лысенко А.П. — канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС». E-mail: reikis@yandex.ru.

Для цитирования: Комелин И.М., Лысенко А.П. Взаимодействие солевых расплавов магниевого производства с атмосферным воздухом. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 2. С. 13–25.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-2-13-25.

Komelin I.M., Lysenko A.P.

Interaction of magnesium production salt melts with atmospheric air

The paper provides a review of the literature on the interaction of magnesium production salt melts with atmospheric air. The method for measuring the mass of reaction products of the molten salt with air is described. The results of investigation of hydrogen chloride and chlorine emission intensity by salt melts of $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--BaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--CaCl}_2$ systems, as well as the intensity of $\text{HCl} + \text{HBr}$ and $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$ gas emission by $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--NaBr}$ system salt melts are presented. Thermodynamic analysis of reactions of interaction of magnesium salt melts with atmospheric air is carried out. It is determined that magnesium chloride in salt melt interacts with atmospheric air most intensively with the release of chlorine and hydrogen chloride. Specific rates of halogen-containing gases formation per unit surface area of the $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--BaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--CaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--NaBr}$ systems are measured. The influence of calcium chloride, sodium bromide and magnesium fluoride on the intensity of halogen-containing gases emission by the surface of salt melts is studied. It is found that the addition of magnesium fluoride in the composition of chloride melts reduces the intensity of chlorine and hydrogen chloride emission.

Keywords: salt melt, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--BaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--CaCl}_2$, $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl--NaBr}$ systems, magnesium fluoride, atmospheric air, hydrogen chloride, chlorine, hydrogen bromide, bromine, intensity of gas emission by the surface.

Komelin I.M. — Leading engineer, Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Lysenko A.P. — Cand. Sci. (Tech.), Associate professor, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: reikis@yandex.ru.

Citation: Komelin I.M., Lysenko A.P. Interaction of magnesium production salt melts with atmospheric air. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 2. P. 13–25 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-2-13-25.

Введение

В производстве магния и его сплавов широко используются солевые расплавы в качестве электролита электролизного производства, греющего и рафинирующего расплава солевых печей, защитного и рафинирующего флюса для магния и его сплавов. Практически во всех случаях солевые расплавы контактируют с атмосферным воздухом и выделяют при этом вредные вещества, ухудшая условия работы людей и загрязняя окружающую среду, а также ускоряя коррозионное разрушение металлического оборудования.

Так как сырьем для электролитического получения магния является карналлит или хлорид магния титанового производства, во всех расплавах магниевого производства присутствует MgCl_2 . Карналлит поступает в виде 6-водного кристаллогидрата. После двух стадий обезвоживания кристаллогидратов в атмосфере хлорида водорода получают обезвоженный карналлит, содержащий от 0,5 до 1,5 молекул воды. Такой продукт подвергают плавке в хлораторах (с добавкой углерода) или солевой печи (СКН) с частичным гидролизом [1]. В результате плавки получают «безводный» карналлитовый расплав, содержащий 0,5–1,0 % H_2O .

При электролизе карналлитового расплава в электролизерах происходит уменьшение концентрации хлорида магния и образуется так называемый отработанный электролит состава: 7–10 %¹ MgCl_2 , 15–25 % NaCl , 65–75 % KCl и 0,3–0,8 % MgF_2 , широко используемый в солевых печах для рафинирования магния (ПНР), в тигельных и солевых печах для промывки инструмента и вакуумных ковшей, а также в солевых печах для переработки шламоэлектролитной смеси. Для регулирования физических свойств электролита магниевых электролизеров, ПНР и расплавов, применяемых для производства флюсов для магния и его сплавов, к ним обычно добавляют фторид кальция, хлорид бария или бромид натрия [2–5].

В связи с успешным освоением (Япония, Китай, Украина) технологии электролиза в биполярных электролизерах хлормagneйовой схемы питания с графитовыми биполярными электродами целесообразно изучить также солевые расплавы с

добавкой CaCl_2 [6, 7]. Практическими наблюдениями отмечено, что именно присутствие хлоридов магния и кальция в солевых расплавах обуславливает их чрезвычайную агрессивность, выражающуюся в интенсивном выделении поверхностью расплава ядовитых газов при контакте с атмосферным воздухом. Одновременно происходит загрязнение расплава оксидными соединениями MgO , MgOHCl , CaOHCl и другими примесями [8–14], что приводит к снижению технико-экономических показателей производства (выход по току, потери солей, качество магния).

Выделяемые поверхностью расплавов газы реагируют с металлическими частями оборудования, сокращая срок его службы [15, 16]. Поэтому при разработке технологических процессов с использованием солевых расплавов нужно выбирать такие составы, которые минимально подвержены гидролизу и окислению и, соответственно, с меньшим выделением вредных газов. Для этого необходимы сведения об интенсивности взаимодействия расплавов различного состава с атмосферным воздухом. Состав газовых выбросов и интенсивность их выделения с поверхности расплава необходимо учитывать при проектировании технологии и оборудования для аспирации и очистки газов в производстве магния.

Известно несколько работ, в которых изучалось влияние состава солевых хлоридных расплавов на интенсивность взаимодействия с кислородом и водой, содержащихся в атмосферном воздухе. Авторы [17] измеряли скорость образования оксида магния при продувке влажного воздуха (15 мг/л) над поверхностью 5 составов солевых расплавов при температуре 750 °С. Установлено, что в расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ увеличение концентрации KCl при соответствующем уменьшении концентрации NaCl и неизменном содержании MgCl_2 снижает скорость гидролиза расплава. Обращает на себя внимание одинаковая скорость образования оксида магния для расплавов 10% $\text{MgCl}_2\text{—}50\%\text{NaCl—}5\%\text{KCl—}35\%\text{CaCl}_2$ и 20% $\text{MgCl}_2\text{—}45\%\text{NaCl—}45\%\text{KCl}$, что говорит о более высокой степени влияния хлорида магния на скорость гидролиза по сравнению с хлоридом кальция. Выделение хлора в работе [17] не изучалось.

Взаимодействие MgCl_2 -содержащих расплавов с воздухом исследовано авторами [18]. Были определены равновесные концентрации хлора в кислородной и водородной атмосферах, а также хлорида водорода в атмос-

¹ Здесь и далее концентрации компонентов приведены в мас.%, если не указано иное.

фере водяного пара. Установлено, что увеличение отношения концентраций $KCl : NaCl$ снижает скорости гидролиза и окисления кислородом хлорида магния в расплавах тройной системы $MgCl_2-KCl-NaCl$. Взаимодействие расплава с влажным воздухом не рассматривалось.

В работе [19] изучалось влияние влажности воздуха на скорость реакции гидролиза хлорида магния в солевых расплавах 4 составов с 10 % $MgCl_2$. Подтверждено, что в расплаве тройной системы $MgCl_2-KCl-NaCl$ увеличение концентрации KCl при соответствующем снижении концентрации $NaCl$ уменьшает скорость гидролиза. Добавление в такой расплав системы хлоридов кальция или бария повышает скорость гидролиза, причем в большей степени на этот показатель воздействует $CaCl_2$ по сравнению с $BaCl_2$. Увеличение температуры с 973 до 1073 К повышает скорость гидролиза почти в 2 раза.

Авторами [20], наоборот, получены данные, согласно которым скорость гидролиза хлорида магния не зависит от соотношения хлоридов калия и натрия. Определено, что расплавы составов 10% $MgCl_2-64,3\%KCl-25,7\%NaCl$ и 10% $MgCl_2-25,7\%KCl-64,3\%NaCl$ имеют практически одинаковую скорость гидролиза.

Изучению влияния влажности аргона, барботирующего через расплав, на скорость гидролиза хлористого магния, содержащегося в солевом расплаве системы $MgCl_2-KCl-NaCl$, посвящены работы [21, 22]. В них экспериментально подтверждено, что решающее влияние на данный показатель оказывает активность $MgCl_2$ в расплаве.

Авторами [23] сделан вывод о том, что в расплавах системы 10% $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ повышение концентрации хлорида бария также увеличивает скорость выделения хлорида водорода и, соответственно, гидролиза хлоридов в расплаве.

В работах [24–27] рассмотрены механизмы реакций гидролиза и дегидратации хлоридов магния и кальция, вычислены термодинамические константы гидроксохлоридов и равновесные давления паров воды и хлорида водорода над хлоридом магния и его гидратами при различных температурах.

Именно из-за склонности к образованию гидроксохлоридов хлориды магния и кальция обезвоживаются с интенсивным выделением HCl . Причины образования гидроксохлоридов рассмотрены в [28, 29].

Влияние добавок фторидов в расплавы магниевого электролита исследовано авторами [30–32].

Ими были определены основные закономерности гидролиза и окисления хлорида магния в солевых расплавах магниевого производства, но не получены удельные показатели интенсивности выделения галогенсодержащих газов поверхностью многокомпонентных солевых расплавов при контакте с атмосферным воздухом. Влияние хлорида бария в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ на интенсивность выделения HCl и Cl_2 требует уточнения. Влияние соотношения $KCl : NaCl$ в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ на интенсивность выделения указанных газов также определено неоднозначно. Не изучены расплавы, содержащие фториды, обычно добавляемые в их состав, использующиеся в магневом производстве. В опубликованных данных вплоть до 2018 г. отсутствуют величина удельной интенсивности выделения галогенсодержащих газов поверхностями солевых расплавов, применяемых в магнито-промышленности, и ее зависимость от концентраций компонентов расплава.

В настоящей работе была поставлена цель — в максимально приближенных к производственным условиям получить суммарные показатели газовой выделенности с единицы поверхности солевых расплавов.

Продувка воздуха над поверхностью расплава имитировала существующее в реальных условиях удаление газообразных продуктов реакций расплава с воздухом от поверхности за счет конвекции воздуха. Его влажность была выбрана близкой к среднегодовой для умеренно континентального климата — 82 % при температуре 25 °С. Выбор кварцевого стакана обусловлен тем, что практически все расплавы в магнито-промышленности эксплуатируются в солевых печах или электролизерах, футерованных шамотным огнеупорным кирпичом, основу которого составляет SiO_2 .

Взаимодействие SiO_2 с электролитами магневых электролизеров изучено в [32]. Установлено, что растворимость SiO_2 в карналлите при $t = 720$ °С не превышает 0,08 %, а в расплавах с меньшими концентрациями $MgCl_2$ она еще меньше — 0,015 %. Учитывая, что исследовался SiO_2 , содержащийся в виде мелкодисперсной примеси в электролите (из применяемого сырья — карналлита, плавленого шпата и галита), а в наших экспериментах SiO_2 присутствовал в контакте с расплавами в виде плавленого кварца, активность которого меньше, чем мелкодисперсного порошка, то воздействием кварца на результаты

гидролиза исследованных расплавов можно пренебречь.

В технологических аппаратах магниевого производства солевые расплавы чаще всего эксплуатируются в интервале $T = 953\div 993$ К, поэтому в нашей работе была выбрана температура 973 К.

Методика исследования

Для количественной оценки взаимодействия солевых расплавов с воздухом экспериментально были определены интенсивности выделения галогенсодержащих газов при $T = 973$ К при продувке над поверхностями солевых расплавов влажного воздуха. Интенсивность выделения отображает массу выделенных газов с единицы поверхности расплава за единицу времени.

Использовались следующие вещества:

- бария хлорид квалификации Ч (ГОСТ 4108-72);
- кальция хлорид безводный — Ч (ТУ 6-09-47, КЧХК г. Кирово-Чепецк), $\text{CaCl}_2 \geq 97,0$ %;
- магния хлорид безводный титанового производства, $\text{MgCl}_2 \geq 99,5$ %;
- калия хлорид — Ч (ГОСТ 4234-77);
- натрия хлорид — Ч (ГОСТ 4233-77);
- натрия бромид, $\text{NaBr} \geq 99,5$ % («Dead Sea Magnesium Ltd», Израиль).

Для опытов применялся стакан (реактор) из прозрачного кварцевого стекла марки ТКГДА (ТУ 5932-014-00288679-01). Его размеры: наружный диаметр 105 мм, толщина стенки 1,5 мм, высота 750 мм.

Заранее приготовленный по методике [33] сплав солей заданного состава массой 950 г расплавлялся в реакторе, установленном в шахтную печь. Такое его количество было выбрано для уменьшения изменения состава расплава в результате гидролиза за время эксперимента. При проведении опытов с бром- и фторсодержащими расплавами внутри кварцевого реактора устанавливался тигель из стеклоглерида марки SIGRADUR®G диаметром 98 мм и высотой 200 мм, в котором происходило плавление солей, после чего реактор закрывался резиновой пробкой с проходящими через нее кварцевыми трубками для ввода и вывода газов и термопарным чехлом. Выходной конец трубки для ввода газов в реактор устанавливался на расстоянии 15 мм от поверхности расплава, а термопарный чехол с хромель-алюмелевой термопарой погружался в расплав. Его температура поддерживалась автоматически с помощью тиристорного

регулятора силы тока по сигналу от термопары, измерительный спай которой находился в расплаве.

Через реактор с расплавом продували увлажненный воздух с постоянным расходом (2,061 л/мин), контролируемым по ротаметру РС-3а. Воздух с постоянной влажностью (19 г/м³) получали путем предварительной осушки сжатого воздуха из технической сети в поглотителях с фосфорным ангидридом (P_2O_5) и последующего увлажнения в термостатированном (при 20 °С) барботере с насыщенным раствором хлорида калия. Продувку увлажненного воздуха через реактор проводили в течение 6 ч.

Продолжительность экспериментов составляла 6 ч с целью накопления достаточного для взвешивания количества возгонов, а также для снижения влияния на результаты экспериментов различной влажности исходных сплавов солей, загружаемых в реактор на воздухе. Увеличение длительности продувки необходимо также для снижения влияния на результат опыта начального объема воздуха в реакторе (5,8 л), а также неизбежных потерь газообразных продуктов реакции, остающихся в нем после прекращения продувки.

Выходящие из реактора газы пропускали сначала через охлаждаемый во льду конденсатор, затем через поглотитель хлора и брома (барботер с раствором KI) и три поглотителя хлорида и бромидов водорода с раствором КОН. Собирающийся за время опыта в конденсаторе раствор соляной кислоты выливали в поглотительный раствор КОН. А в экспериментах с расплавами, содержащими бромид натрия, конденсат HBr сливали с помощью делительной воронки в раствор КОН, а конденсат элементарного Br_2 — в раствор KI.

После проведения опыта объединенную пробу поглотительного раствора КОН титровали кислотой и определяли остаточную концентрацию КОН. Поглотительный раствор KI титровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в качестве индикатора использовали крахмал) для определения концентрации I_2 , а также раствором щелочи (NaOH) с универсальным индикатором (60 % метиловый красный + 40 % метиловый голубой) для оценки содержания хлорида водорода.

По результатам химического анализа поглотительных растворов до и после опыта определяли массы уловленных Cl_2 или смеси $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$, а также HCl или смеси HCl + HBr, по которым рассчитывали скорость их выделения поверхностью расплава в реакторе.

При проведении всех экспериментов на стенках реактора выше расплава оседали возгоны, представляющие собой тонкодисперсный порошок белого цвета. Его соскабливали со стенок реактора, собирали при демонтаже установки и взвешивали.

Воспроизводимость результатов параллельных опытов составляла ± 5 отн.%, в том числе в расплавах с бромидами и фторидами.

Результаты исследования

Составы изучаемых расплавов и результаты исследования интенсивности выделения газов и возгонов приведены в табл. 1–5.

Дополнительно в табл. 3 представлены результаты измерения интенсивности выделения хлора

Таблица 1

Интенсивность выделения HCl, Cl₂ и возгонов солевыми расплавами системы MgCl₂–KCl–NaCl при T = 973 К

Состав расплава, мас. %			Интенсивность выделения, г/(м ² ·ч)		
MgCl ₂	KCl	NaCl	HCl	Cl ₂	Возгоны
0	56	44	1,5	0,4	7,7
5	50	45	50,1	0,8	6,8
10	60	30	106,1	2,8	6,9
15	60	25	144,3	3,1	5,1
20	60	20	182,4	5,1	6,8
30	60	10	265,0	8,5	12,0
40	60	0	392,2	12,0	22,6

Таблица 2

Интенсивность выделения HCl, Cl₂ и возгонов солевыми расплавами системы MgCl₂–KCl–NaCl–BaCl₂ при T = 973 К

Состав расплава, мас. %				Интенсивность выделения, г/(м ² ·ч)		
MgCl ₂	KCl	NaCl	BaCl ₂	HCl	Cl ₂	Возгоны
0	45	45	10	31,2	0,4	7,3
0	40	40	20	29,0	0,2	6,8
5	42,5	42,5	10	49,0	0,3	7,4
10	40	40	10	68,1	1,3	7,2
10	50	25	15	71,2	1,4	5,2
10	50	20	20	55,5	1,7	5,1
10	30	30	30	38,6	1,2	4,5
15	45	20	20	105,9	3,1	7,4
20	45	15	20	139,7	4,4	8,7

ра и хлорида водорода поверхностью расплавов нескольких составов системы 10%MgCl₂–KCl–NaCl–CaCl₂, которые позволяют уточнить влияние соотношения хлоридов калия и натрия.

В табл. 4 приведены результаты измерения интенсивности выделения галогенсодержащих газов

Таблица 3

Интенсивность выделения HCl, Cl₂ и возгонов солевыми расплавами системы MgCl₂–KCl–NaCl–CaCl₂ при T = 973 К

Состав расплава, мас. %				Интенсивность выделения, г/(м ² ·ч)		
MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	HCl	Cl ₂	Возгоны
10	50	40	0	90,5	2,9	7,8
10	50	30	10	141,6	5,2	6,9
10	50	20	20	168,9	3,0	6,3
10	50	15	25	178,1	5,0	5,9
10	50	10	30	199,5	5,1	4,5
10	50	0	40	271,9	5,3	2,8
0	45	45	10	30,9	0,4	6,0
10	40	40	10	163,8	3,6	7,9
20	35	35	10	271,1	22,3	12,1
40	40	10	10	563,9	53,2	20,1
10	32,5	32,5	25	221,1	5,8	
10	15	50	25	208,6	6,3	
10	30	30	30	232,4	6,3	
10	10	50	30	199,3	5,7	
10	40	10	40	192,2	4,8	
10	25	25	40	183,9	3,9	
10	10	40	40	154,3	3,2	
10	0	50	40	112,7	2,1	

Таблица 4

Интенсивность выделения HCl + HBr, Cl₂ + Br₂ и возгонов солевыми расплавами системы MgCl₂–KCl–NaCl–NaBr при T = 973 К

Состав расплава, мас. %				Интенсивность выделения, г/(м ² ·ч)		
MgCl ₂	KCl	NaCl	NaBr	HCl + HBr	Cl ₂ + Br ₂	Возгоны
0	45	45	10	27,6	0,3	8,6
0	50	30	20	34,5	0,2	8,8
5	50	25	20	49,9	9,4	8,6
10	50	30	10	71,9	5,5	8,1
10	50	20	20	130,8	25,3	9,9
30	40	10	20	692,9	157,4	17,2

Таблица 5

Интенсивность выделения галогенсодержащих газов и возгонов при продувке осушенным воздухом ($1,8 \text{ г/м}^3$) при $T = 973 \text{ К}$

MgCl_2	KCl	NaCl	CaCl_2	BaCl_2	NaBr	Интенсивность выделения, $\text{г/(м}^2\cdot\text{ч)}$		
						HCl	Cl_2	Возгоны
0	56	44	0	0		0,6	0,1	6,1
10	60	30	0	0		10,1	7,8	8,5
10	40	40	10	0		21,9	10,4	5,8
0	45	45	0	10		3,2	0,2	7,9
10	40	40	0	10		11,5	6,6	6,2
0	50	40	0	0	10	0,3*	0,1*	6,0

* $\text{HCl} + \text{HBr}$, $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$.

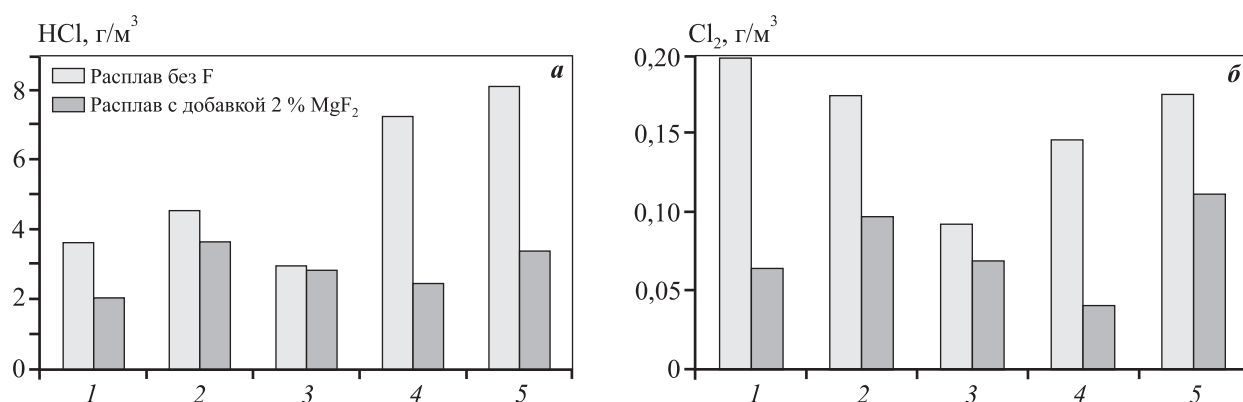


Рис. 1. Интенсивность выделения хлорида водорода (а) и хлора (б) поверхностью расплавов с фторидом магния и без него при $T = 973 \text{ К}$

Составы расплава, мас. %: 1 – 10MgCl_2 , 75KCl , 15NaCl ; 2 – 10MgCl_2 , 50KCl , 40NaCl ; 3 – 10MgCl_2 , 50KCl , 25NaCl , 15BaCl_2 ; 4 – 10MgCl_2 , 10KCl , 40NaCl , 40CaCl_2 ; 5 – 15MgCl_2 , 60KCl , 25NaCl

поверхностью солевого расплава системы MgCl_2 — KCl — NaCl — NaBr .

Для сравнения полученных данных были проведены опыты с продувкой реактора осушенным воздухом (табл. 5).

Для оценки влияния добавки фторидов на интенсивность выделения галогенсодержащих газов поверхностью солевого расплава исследованы расплавы, содержащие 2 % MgF_2 (рис. 1). Фторид магния был выбран для предотвращения обменной реакции фторидов с хлоридом магния.

Собираемые со стенок реактора возгоны представляли собой мельчайший порошок белого цвета, не гигроскопичный и частично растворимый в воде. Раствор нейтральный, $\text{pH} = 7$. При добавлении концентрированных растворов Na_2CO_3 или H_2SO_4 к раствору возгонов осадка не образуется, что говорит об отсутствии заметных количеств

хлоридов магния, кальция и бария в возгонах. Спектральный и химический анализы возгонов показали, что они содержат, %: 60–70 KCl , 10–20 NaCl и 5–15 MgO , а также следы (менее 0,001 %) соединений Ca .

В возгонах, собранных в опытах с расплавами, содержащими NaBr , не обнаружены соединения брома, о чем свидетельствовало отсутствие оранжевого окрашивания смеси при добавлении к раствору возгонов хлорной воды и бензола.

Обсуждение результатов исследований

Для лучшего понимания процессов, происходящих в солевых расплавах, на их поверхности и в газовой фазе над ними был выполнен расчет изменения изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) возможных хи-

мических реакций (табл. 6). Значения энтальпии, энтропии и теплоемкости веществ в стандартных условиях, а также температурные зависимости изменения теплоемкости были заимствованы из ра-

Таблица 6

**Возможные химические реакции
и изменение свободной энергии Гиббса**

№ реакции	Реакция	ΔG_{973K} , кДж/моль
(1)	$MgCl_2 + H_2O = MgCl_2 \cdot H_2O$	52,4
(2)	$MgCl_2 + H_2O = MgOHCl + HCl$	-40,7
(3)	$MgOHCl = MgO + HCl$	-68,5
(4)	$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$	-40,0
(5)	$MgCl_2 + 0,5O_2 = MgO + Cl_2$	-30,2
(6)	$Cl_2 + H_2O = 2HCl + 0,5O_2$	-1,5
(7)	$2KCl + H_2O = 2HCl + K_2O$	451,0
(8)	$2KCl + 0,5O_2 = K_2O + Cl_2$	758,3
(9)	$2NaCl + H_2O = 2HCl + Na_2O$	342,1
(10)	$2NaCl + 0,5O_2 = Na_2O + Cl_2$	343,6
(11)	$BaCl_2 + H_2O = BaO + 2HCl$	231,0
(12)	$BaCl_2 + 0,5O_2 = BaO + Cl_2$	232,5
(13)	$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl$	102,0
(14)	$CaCl_2 + H_2O = CaOHCl + HCl$	21,9
(15)	$CaOHCl = CaO + HCl$	80,7
(16)	$CaCl_2 + 0,5O_2 = CaO + Cl_2$	90,3
(17)	$SiO_2 \text{ (кварц)} + 2MgCl_2 = SiCl_4 + 2MgO$	173,97
(18)	$MgCl_2 + BaO = MgO + BaCl_2$	-262,8
(19)	$MgCl_2 + CaO = MgO + CaCl_2$	-133,8
(20)	$KCl + NaBr = KBr + NaCl$	-227,1
(21)	$2NaBr + 0,5O_2 = Na_2O + Br_2$	223,6
(22)	$2NaBr + H_2O = 2HBr + Na_2O$	358,0
(23)	$2KBr + H_2O = 2HBr + K_2O$	480,7
(24)	$2KBr + O_2 = K_2O + Br_2$	484,7
(25)	$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$	-51,2
(26)	$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$	-65,0
(27)	$MgCl_2 + 2NaBr = MgBr_2 + 2NaCl$	18,7
(28)	$MgCl_2 + 2KBr = MgBr_2 + 2KCl$	32,5
(29)	$MgBr_2 + 0,5O_2 = MgO + Br_2$	-114,0
(30)	$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$	-83,7
(31)	$MgBr_2 + H_2O = MgO + 2HBr$	-34,6
(32)	$2HBr + 0,5O_2 = Br_2 + H_2O$	-79,4
(33)	$MgCl_2 + CaF_2 = MgF_2 + CaCl_2$	-60,2
(34)	$K_2O + MgCl_2 = MgO + 2KCl$	-475,7
(35)	$Na_2O + MgCl_2 = MgO + 2NaCl$	-367,8

бот [9, 34—37]. Расчет выполнен с учетом изменения теплоемкостей веществ по третьему приближению Улиха при $T = 973$ К [38].

Влияние хлоридов магния и кальция

При контакте расплавов системы $MgCl_2-KCl-NaCl$ (см. табл. 1) с атмосферным воздухом происходят гидролиз по реакциям (2) или (4) (см. табл. 6) и термическое разложение $MgOHCl$ (3), протекающие с выделением хлорида водорода. Также окисляется хлорид магния по реакции (5) с выделением хлора, который может частично взаимодействовать с влагой воздуха до установления равновесия (6). Гидролиз и окисление хлоридов калия и натрия (7)—(10) при $T = 973$ К протекают в ничтожно малой степени, что подтверждается минимальной интенсивностью выделения Cl_2 и HCl в опыте с расплавом $KCl-NaCl$.

Интенсивность выделения хлорида водорода и хлора практически прямо пропорциональна увеличению активности (концентрации) хлорида магния в расплаве тройной системы $MgCl_2-KCl-NaCl$, что может быть следствием реакций (2)—(5). Как следует из данных табл. 1, в указанных расплавах повышение концентрации хлорида магния в интервале $dC_{MgCl_2} = 0-40$ % увеличивает интенсивности (I , г/(м²·ч)) выделения хлорида водорода и хлора в соответствии с уравнениями

$$I_{HCl} = 9,5dC_{MgCl_2},$$

$$I_{Cl_2} = 0,3dC_{MgCl_2}.$$

Увеличение концентрации хлорида кальция в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ (см. табл. 3) приводит к росту интенсивности выделения хлорида водорода и хлора. Так, в изоконцентрационном разрезе 10% $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ (см. табл. 3) повышение концентрации $CaCl_2$ на 1 % увеличивает значение I_{HCl} на 4,1 г/(м²·ч), заметно не изменяя при этом I_{Cl_2} . В этой же системе в изоконцентрационном разрезе $MgCl_2-KCl-NaCl-10\%CaCl_2$ увеличение концентрации $MgCl_2$ на 1 % приводит к возрастанию значений I_{HCl} на 13,3 г/(м²·ч) и I_{Cl_2} на 1,7 г/(м²·ч) (рис. 2).

Из данных табл. 3 следует, что в расплавах 10% $MgCl_2-KCl-NaCl-40\%CaCl_2$ повышение концентрации $NaCl$ при соответствующем снижении содержания KCl уменьшает интенсивность выделения хлорида водорода. При 25—30 % $CaCl_2$ в этих же расплавах такое влияние практически незаметно.

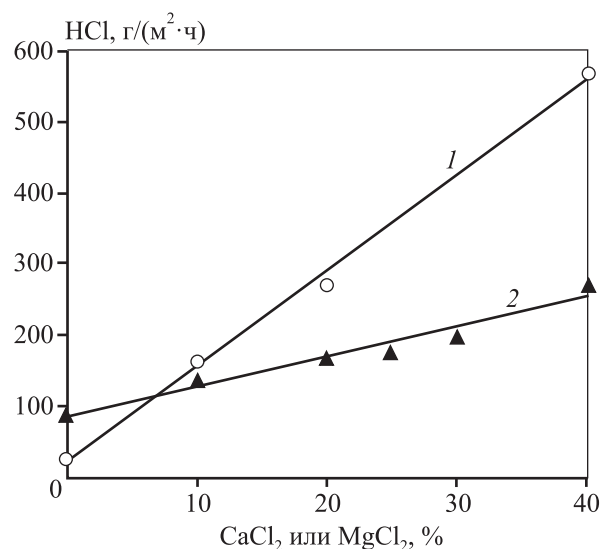


Рис. 2. Влияние концентраций MgCl_2 и CaCl_2 на интенсивность выделения HCl поверхностью расплавов двух изоконцентрационных разрезов системы $(0-40)\%\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—}10\%\text{CaCl}_2$ (1) и $10\%\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—}(0-40)\%\text{CaCl}_2$ (2)

Влияние хлорида бария

В отличие от данных работы [23] в наших опытах определено, что в расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—BaCl}_2$ (см. табл. 2) увеличение концентрации хлорида бария при неизменном содержании хлорида магния снижает интенсивности выделения хлора, хлорида водорода и возгонов. Высокие положительные значения изменения энергии Гиббса реакций (11) и (12) указывают на практически полное отсутствие гидролиза и окисления BaCl_2 в рассматриваемых условиях.

Влияние хлоридов натрия и калия

Гидролиз и окисление хлоридов калия, натрия, кальция и бария (7)—(16) в MgCl_2 -содержащих расплавах сопровождается обменными реакциями (18), (19), (34) и (35), следствием чего будут загрязнение расплава оксидом магния и выделение хлорида водорода и хлора в газовую фазу. При избытке хлорида магния в расплаве концентрации хлоридов калия, натрия, бария и кальция в результате гидролиза и окисления не изменяются, а содержание хлорида магния снизится. В расплавах без хлорида магния (KCl—NaCl , KCl—NaCl—BaCl_2 , KCl—NaCl—CaCl_2 , KCl—NaCl—NaBr) выделение HCl во влажном воздухе все же происходит довольно интенсивно, хотя термодинамический расчет показывает, что эти реакции маловероятны. Выделение HCl минимально только для двойной си-

стемы, а для тройной, практически независимо от вида добавляемой соли, оно находится на уровне $30\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$.

Влияние соотношения хлоридов натрия и калия в расплавах можно проследить при сравнении данных табл. 2 и 3. В расплавах с одинаковым содержанием MgCl_2 увеличение соотношения концентраций $\text{NaCl} : \text{KCl}$ сопровождается снижением интенсивности выделения HCl . Влияния этого соотношения на величину I_{Cl_2} не выявлено.

Влияние бромида натрия

При введении в расплав системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ бромида натрия возможно прохождение обменной реакции (20). Хотя сами по себе бромиды натрия и калия с кислородом и водой практически не взаимодействуют (см. реакции (21) и (22)), тем не менее вследствие контакта хлора с поверхностью расплава, выделяющегося по реакции (5), возможно вытеснение им брома из бромидов магния, натрия и калия (реакции (30), (25) и (26)). Равновесие (27) сдвигается в сторону образования продуктов вследствие расходования MgBr_2 по реакциям (29)—(31), которые протекают весьма интенсивно.

В работе [39] также сообщалось об образовании бромида магния в расплаве KBr—MgCl_2 . Интенсивность выделения брома расплавами системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—NaBr}$ усиливается еще и вследствие протекания вторичной реакции окисления бромида водорода кислородом (32). Результаты опытов (табл. 3 и 4) вполне согласуются с этими предположениями.

Сравнение интенсивностей выделения хлора расплавом $10\%\text{MgCl}_2\text{—}50\%\text{KCl—}40\%\text{NaCl}$ и суммарного выделения хлора и брома расплавом $10\%\text{MgCl}_2\text{—}50\%\text{KCl—}20\%\text{NaCl—}20\%\text{NaBr}$ показывает, что расплав с бромидом выделяет в 10 раз больше галогенов ($\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$) поверхностью расплава. Выделение галогенидов водорода ($\text{HCl} + \text{HBr}$) также возрастает на ~30 %.

При работе с бромидсодержащими расплавами на воздухе ощущается сильный характерный запах брома. При более высоких, чем 10 %, концентрациях MgCl_2 (20—40 %) над расплавами, содержащими NaBr , на воздухе наблюдается бурый дым, который характерен для паров брома.

Влияние фторида магния

При введении в состав расплава системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ фторида магния происходит обменная реакция (33) с образованием MgF_2 и

CaCl_2 . Фторид магния растворяется до предела его растворимости, изменяющегося в зависимости от состава расплава [40, 41]. Как следует из данных рис. 1, растворенный MgF_2 в солевом расплаве снижает интенсивность выделения хлора и хлорида водорода поверхностью расплава при контакте с влажным воздухом. Причиной этого предположительно является изменение поверхностных свойств расплава. Точнее предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

Анализ соотношений интенсивностей выделения хлора и хлорида водорода (брома и бромид водорода)

Анализ интенсивностей выделения хлора и хлорида водорода (табл. 1–5) показывает, что величины I_{HCl} и I_{Cl_2} для всех составов расплавов систем $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ и $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—BaCl}_2$ связаны зависимостью

$$I_{\text{Cl}_2} = 0,0319I_{\text{HCl}} - 0,3895.$$

Коэффициент корреляции расчетных и экспериментальных значений составляет $R^2 = 0,99$.

Для расплавов системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—}10\%\text{CaCl}_2$ зависимость имеет вид

$$I_{\text{Cl}_2} = 0,105I_{\text{HCl}} - 7,1352,$$

$$R^2 = 0,97.$$

Такие явно выраженные зависимости могут являться результатом установления равновесия реакции (6).

Для расплавов системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—}20\%\text{NaBr}$ наблюдается такая же прямолинейная зависимость

$$I_{\text{Cl}_2 + \text{Br}_2} = 0,2319I_{\text{HCl} + \text{HBr}} - 2,8977,$$

$$R^2 = 1,00.$$

Так как бромид натрия устойчив к гидролизу и окислению (реакции (18), (19)), явление резкого усиления выделения HBr и Br_2 можно объяснить только протеканием реакций обмена (27), (28) с формированием MgBr_2 . Бромид магния может образоваться в расплаве с бромидом натрия вследствие сдвига равновесия реакций (27) и (28) из-за удаления брома из расплава по реакциям (29) и (30).

В работе [42] указывается, что окисление газобразного HBr кислородом (32) протекает с заметной скоростью уже при температурах 673–873 К.

Очевидно, что в условиях наших опытов при $T = 973$ К выделяющийся при гидролизе MgBr_2 бромид водорода также реагирует с кислородом с образованием брома. Последний конденсировался в холодильнике, где его можно было наблюдать в виде коричневой тяжелой жидкости под слоем соляной кислоты.

Увеличение численных значений коэффициентов перед интенсивностью выделения галогенидов водорода в приведенных уравнениях говорит о сдвиге равновесия в сторону повышения величины I в ряду (в порядке возрастания) расплавов систем $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—CaCl}_2$ и $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—NaBr}$.

Учитывая хоть и близкое к нулю, но все же отрицательное значение изменения энергии Гиббса для реакции (6), можно предположить, что образующийся на поверхности солевого расплава хлор, например по реакции (5), частично гидролизуетеся во влажном воздухе, что и подтверждается уменьшением интенсивности его выделения расплавами, содержащими 10 % MgCl_2 , во влажном воздухе по сравнению с сухим (см. табл. 1–3 и 5). О сдвиге равновесия реакции (6) в сторону продуктов при $T = 973$ К сообщалось в работе [43], что согласуется с высказанным предположением.

Анализ интенсивности образования возгонов

Обработка экспериментальных данных указывает на значимую связь между интенсивностью выделения возгонов и концентрацией хлоридов магния, бария и кальция соответственно в расплавах систем $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$, $10\%\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—BaCl}_2$ и $10\%\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—CaCl}_2$ (см. табл. 1–3). Вероятно, эти связи могут быть объяснены влиянием давления паров солей над расплавами.

Учитывая, что наибольшее давление паров над расплавом имеет хлорид магния, можно предположить, что его пары в газовой фазе полностью гидролизуются и образующийся оксид магния, твердый в условиях опыта, осаждается на поверхности реактора. Это утверждение основано на увеличении массы возгонов с повышением концентрации MgCl_2 в расплавах. Его подтверждением могут служить представленные результаты (рис. 3), а также приведенный ранее состав возгонов. Отсутствие бромидов в составе возгонов указывает на то, что кислород и хлор реагируют с парами бромидов практически полностью.

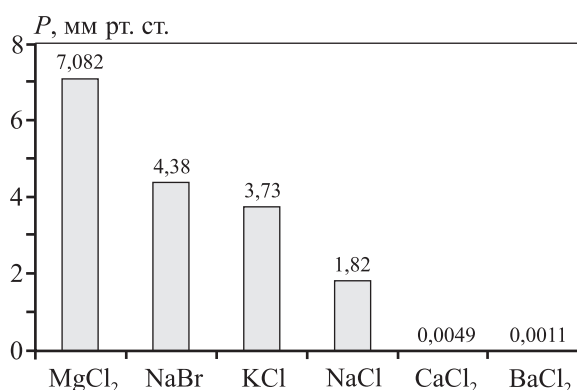


Рис. 3. Давление паров солей при $T = 1173$ К [26, 44–49]

Выводы

В настоящей работе впервые определены значения удельной интенсивности выделения галогенсодержащих газов и возгонов поверхностями солевых расплавов и определены их зависимости от состава расплава.

1. В расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ увеличение концентрации MgCl_2 на 1 % повышает интенсивность выделения хлорида водорода на $9,5 \text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ и хлора на $0,3 \text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$.

2. В расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—BaCl}_2$, увеличение содержания BaCl_2 снижает интенсивность выделения хлорида водорода и хлора.

3. В расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—CaCl}_2$ повышение концентрации MgCl_2 на 1 % приводит к росту интенсивности выделения хлорида водорода на $13,3 \text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ и хлора на $1,7 \text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$.

4. В расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—CaCl}_2$ с постоянным содержанием 10 % MgCl_2 увеличение концентрации CaCl_2 на 1 % повышает интенсивность выделения хлорида водорода на $4,3 \text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$. Интенсивность выделения хлора при этом не изменяется. В расплавах этой же системы увеличение концентрации KCl при одновременном снижении содержания NaCl повышает интенсивности выделения хлорида водорода и хлора.

5. При контакте поверхности расплава системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—NaBr}$ с влажным воздухом происходит интенсивное выделение брома, которое многократно превышает выделение хлора поверхностями расплавов системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ с одинаковой концентрацией MgCl_2 . Вследствие высокой интенсивности выделения Br_2 и HBr использование солевых расплавов и флюсов, содержащих одновременно MgCl_2 и NaBr , нежелательно из-за ухудшения условий труда и увели-

чения коррозионной активности атмосферы над расплавом в печах и в воздухе производственного помещения.

6. Добавление фторидов кальция или магния в состав расплавов систем $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—BaCl}_2$ и $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl—CaCl}_2$ заметно снижает интенсивность выделения хлорида водорода и хлора.

7. Выделение возгонов прямо пропорционально концентрации MgCl_2 , что, вероятно, вызвано максимальной упругостью его паров среди прочих компонентов расплава.

Таким образом, полученные данные могут быть использованы при выборе состава расплава для конкретных технологических процессов в магниевой промышленности, а также при проектировании оборудования для аспирации и очистки газов в магниевой промышленности.

Литература/References

1. Лебедев В.А., Седых В.И. Металлургия магния: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010.
Lebedev V.A., Sedykh V.I. Magnesium metallurgy: Manual. Yekaterinburg: UGTU-UPI, 2010 (In Russ.).
2. Баранник И.А., Комелин И.М., Петрив М.И., Журов В.В. Флюс для плавки и рафинирования магния и его сплавов: Пат. 36141 А (Украина). 1999.
Barannik I.A., Komelin I.M., Petriv M.I., Zhurov V.V. Flux for melting and refining of magnesium and its alloys: Pat. 36141 A (Ukraine). 1999 (In Russ.).
3. Журов В.В., Комелин И.М., Баранник И.А., Сикорская И.Л. Способ непрерывного рафинирования магния: Пат. 41575 (Украина). 2009.
Zhurov V.V., Komelin I.M., Barannik I.A., Sikorskaya I.L. Method for the continuous refining of magnesium: Pat. 41575 (Ukraine). 2009 (In Russ.).
4. Комелин И.М., Баранник И.А., Герб А.П., Петрив М.И. Способ приготовления флюса для плавки и рафинирования магния и его сплавов: Пат. 12704 (Украина). 2005.
Komelin I.M., Barannik I.A., Gerb A.P., Petriv M.I. A method for preparing flux for melting and refining magnesium and its alloys: Pat. 12704 (Ukraine). 2005 (In Russ.).
5. Тетерин В.Д., Бездоля И.Н., Шундииков Н.А., Михайлов Э.Ф., Падерина Н.С. Способ получения флюса для плавки и рафинирования магния или его сплавов: Пат. 2407813 (Россия). 2009.
Teterin V.D., Bezdolya I.N., Shundikov N.A., Mihajlov E.F., Paderina N.S. A method of obtaining a flux for smelting

- and refining of magnesium or its alloys: Pat. 2407813 (Russia). 2009 (In Russ.).
6. Грищенко Р.В. Усовершенствование технологии и интенсификация электролитического производства магния: Автореф. дисс. СПб.: ОАО «ВАМИ», 2003. <http://tekhnosfera.com/usovershenstvovanie-tehnologii-i-intensifikatsiya-elektroliticheskogo-proizvodstva-magniya>.
 - Gryshchenko R.V. Improvement of technology and intensification of the electrolytic production of a magnesium: Abstr. of dissertation of PhD. St. Petersburg: JSC VAMI, 2003. <http://tekhnosfera.com/usovershenstvovanie-tehnologii-i-intensifikatsiya-elektroliticheskogo-proizvodstva-magniya> (In Russ.).
 7. Zuca S., Olteanu M., Borcan R., Popescu A. M., Ciochina M. Electrical conductivity, density, and viscosity of molten $\text{MgCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl--KCl}$ quaternary system. *Chem. Papers*. 1991. Vol. 45 (5). P. 585—592.
 8. Kashani-Nejad S. Oxides in the dehydration of magnesium chloride hexahydrate. Montreal: McGill University, 2005. http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1542009118739~643.
 9. Skar R.A. Chemical and electrochemical characterization of oxide/hydroxide impurities in the electrolyte for magnesium production. Avhandling: Norges Teknisk-naturvitenskapelige Universitet, 2001. No. 104. P. 21—22. https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/244438/121627_FULLTEXT01.pdf?sequence=1.
 10. Bakker J.S.-C. The recovery of magnesium oxide and hydrogen chloride from magnesium chloride brines and molten salt hydrates. Canada, Ontario, Kingston: Queen's University, 2011. P. 290. https://qspace.library.queensu.ca/bitstream/handle/1974/6337/de%20Bakker_Jan_S_C_201103_PhD.pdf?sequence=1.
 11. Smeets B., Iype E., Nedea S.V., Zondag H.A., Rindt C.C.M. A DFT based equilibrium study on the hydrolysis and the dehydration reactions of MgCl_2 hydrates. *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 139. P. 124312. DOI: [dx.doi.org/10.1063/1.4822001](https://doi.org/10.1063/1.4822001).
 12. Huang Q., Lu G., Wang J., Yu J. Thermal decomposition mechanisms of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2011. Vol. 91. P. 159—164.
 13. Özcan H. Experimental and theoretical investigations of magnesium chlorine cycle and its integrated systems: A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. Canada, Ontario, Oshawa: University of Ontario, Institute of Technology, 2015. P. 106—114.
 14. Pathak A.D., Tranca I., Nedea S.V., Zondag H.A., M. Rindt C.C., Smeulders D.M.J. First-principles study of chemical mixtures of CaCl_2 and MgCl_2 hydrates for optimized seasonal heat storage. *J. Phys. Chem.* 2017. Vol. 121. P. 20576—20590. DOI: [dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05245](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05245).
 15. Lai G.Y. High-temperature corrosion and materials applications. Ohio: ASM International, 2007. P. 409—421. DOI: [dx.doi.org/10.1361/hcma2007p001](https://doi.org/10.1361/hcma2007p001).
 16. Sotelo-Mazón O., Cuevas-Arteaga I.C., Porcayo-Calderón J., Salinas Bravo V.M., Izquierdo-Montalvo G. Corrosion behavior of pure Cr, Ni, and Fe exposed to molten salts at high temperature. *Ad. Mater. Sci. Eng.* 2014. Article ID 923271. DOI: [dx.doi.org/10.1155/2014/923271](https://doi.org/10.1155/2014/923271).
 17. Стрелец Х.Л., Бондаренко Н.В. Влияние состава электролита и некоторых других факторов на образование окиси магния при электролизе. *Труды ВАМИ*. 1965. No. 54-55. С. 321—330.
 - Strelets Kh. L., Bondarenko N.V. The effect of electrolyte composition and other factors on the formation of magnesium oxide by electrolysis. *Trudy VAMI*. 1965. No. 54-55. P. 321—330 (In Russ.).
 18. Резников И.Л., Мокрова Л.Н. Термодинамические свойства MgCl_2 в расплавах, получаемых из искусственного карналлита. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1970. No. 6. С. 64—68.
 - Reznikov I.L., Mokrova L.N. Thermodynamic properties of MgCl_2 in the melts derived from the artificial carnallite. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 1970. No. 6. P. 64—68 (In Russ.).
 19. Мужжавлев К.Д. Влияние влажности воздуха на скорость реакции гидролиза хлористого магния. *Труды ВАМИ*. 1971. No. 75. С. 38—42.
 - Muzhzhavlev K.D. Effect of air humidity on the reaction rate of magnesium chloride hydrolysis. *Trudy VAMI*. 1971. No. 75. P. 38—42 (In Russ.).
 20. Иванов А.Б., Зувев Н.М. Равновесия гидролиза хлористого магния в электролите. *ЖПХ*. 1968. No. 8. С. 1693.
 - Ivanov A.B., Zuev N.M. Equilibrium hydrolysis of magnesium chloride in the electrolyte. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1968. No. 8. P. 1693 (In Russ.).
 21. Мужжавлев К.Д., Иванов А.Б. О влиянии влажности воздуха и добавок хлористого лития на гидролиз хлористого магния в различных электролитах. *ЖПХ*. 1972. Т. XLV. No. 6. С. 1211—1215.
 - Muzhzhavlev K.D., Ivanov A.B. Influence of humidity and lithium chloride additives on the hydrolysis of magnesium chloride in various electrolytes. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1972. Vol. XLV. No. 6. P. 1211—1215 (In Russ.).
 22. Савинкова Е.И., Лелекова Р.П., Ефремова Т.В. Равновесие гидролиза хлористого магния в расплаве хлоридов калия и натрия. Электрохимические и термодинамические свойства ионных расплавов. Под

- ред. Делимарского Ю.К. Киев: Наук. думка, 1977. С. 98—100.
- Savinkova E.I., Lelekova R.P., Efremova T.V.* Equilibrium of hydrolysis of magnesium chloride in melt of potassium and sodium chlorides. In: *Electrochemical and thermodynamic properties of ionic melts* (Ed. Delamar-sky Yu.K.). Kiev: Naukova dumka, 1977. P. 98—100 (In Russ.).
23. *Мужжжавлев К.Д.* Влияние влажности воздуха на скорость реакции гидролиза хлористого магния. *Труды ВАМИ.* 1971. No. 75. С. 38—42.
Muzhzhavlev K.D. Influence of humidity on the rate of reaction of hydrolysis of magnesium chloride. *Trudy VAMI.* 1971. No. 75. P. 38—42 (In Russ.).
 24. *Vindstad J.E., Mediaas H., Østvold T., Rosendahl C.N.* Hydrolysis of $MgCl_2$ -containing melts. *Acta Chem. Scandinavica.* 1997. No. 51 (12). P. 1192—1200. DOI: dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.51-1192.
 25. *Kaur H., Gray M.R., Eaton P.E.* Kinetics & inhibition of chloride hydrolysis in Canadian bitumens. *Petrol. Sci. Technol.* 2012. No. 30(10). P. 993—1003. DOI: dx.doi.org/10.1080/10916466.2010.497787/
 26. *Allal K.M., Dolignier J.C., Martin G.* Determination of thermodynamical data of calcium hydroxichloride. *Revue de l'Institut Français Du Pétrole.* 1997. Vol. 52. No. 3. P. 361—368.
 27. *Pathak A. D., Nedeя S., Zondag H., Rindt C., Smeulders D.* A DFT-based comparative equilibrium study of thermal dehydration and hydrolysis of $CaCl_2$ hydrates and $MgCl_2$ hydrates for seasonal heat storage. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 10059. DOI: dx.doi.org/10.1039/c6cp00926c.
 28. *Kashani-Nejad S., Ng K-W., Harris R.* Properties of magnesium hydroxylchloride ($MgOHCl$). *Metal. Trans. B.* 2004. Vol. 35B(2). P. 406—408.
 29. *Kreuh M., Kashani-Nejad S., Ng K.W., Harris R.* Behaviour of magnesium hydroxylchlorides in fused salt electrolyte. Magnesium technology: Proc. of Conf. Metallurgists. *Miner., Metal. Mater. Soc.* Canada, Ontario, Hamilton.
 30. *Mediaas H., Vinstad J. E., Østvold T.* Solubility of MgO in mixed chloride fluoride melts containing $MgCl_2$. *Acta Chem. Scandinavica.* 1997. Vol. 51. P. 504—514.
 31. *Rao G.M.* Effect of fluorspar on electrowinning of magnesium. *J. Appl. Electrochem.* 1986. Vol. 16. P. 626—28.
 32. *Щёголев В.И., Лебедев О.А.* Электролитическое получение магния. М.: ИД «Руда и металлы», 2002.
Shchegolev V.I., Lebedev O.A. Electrolytic receiving magnesium. Moscow: Ruda i metally, 2002 (In Russ.).
 33. *Стрелец Х.Л., Десятников О.Г.* Плотность расплавленных солей изоконцентрационного разреза (10% (вес.) $MgCl_2$) системы $MgCl_2$ — $CaCl_2$ — $NaCl$ — KCl . *Труды ВАМИ.* 1957. No. 39. С. 401—412.
Strelets Kh.L., Desyatnikov O.G. The Density of molten salts isoconcentration cut (10% (wt.) $MgCl_2$) of the system $MgCl_2$ — $CaCl_2$ — $NaCl$ — KCl . *Trudy VAMI.* 1957. No. 39. P. 401—412 (In Russ.).
 34. *Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С., Фишер А.Я.* Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М.: Metallurgizdat, 1963.
Krestovnikov A.N., Vladimirov L.P., Gulyanitskii B.S., Fisher A.Ya. Handbook for calculations of equilibrium in metallurgical reactions. Moscow: Metallurgizdat, 1963 (In Russ.).
 35. Химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия. 1988. Т. 1.
Knunyants I.L. (Ed.). Chemical encyclopedia. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1988. Vol. 1 (In Russ.).
 36. Химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2.
Knunyants I.L. (Ed.). Chemical encyclopedia. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1990. Vol. 2 (In Russ.).
 37. Химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Большая русская энциклопедия, 1992. Т. 3.
Knunyants I.L. (Ed.). Chemical encyclopedia. Moscow: Bolshaya russkaya encyklopediya, 1992. Vol. 3 (In Russ.).
 38. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. М.: Металлургия, 1964. С. 83—85.
Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. Physical chemistry. Moscow: Metallurgiya. 1964. P. 83—84 (In Russ.).
 39. *Shoval S., Yariv S., Kirsh Y., Peled H.* The effect of alkali halides on the thermal hydrolysis of magnesium chloride and magnesium bromide. *Thermochim. Acta.* 1986. Vol. 109. P. 207—226.
 40. *Комелин И.М.* О растворимости фторидов магния и кальция в солевых расплавах магниевых производств. Сообщение 1. *Сб. науч. тр. Запорожской инженерной академии.* 2011. Вып. 24. С. 52—59. <http://www.twirpx.com/file/1183546/>.
Komelin I.M. On the solubility of magnesium and calcium fluorides in salt melts of magnesium production. Message 1. In: *Sbornik nauchnyh trudov Zaporozhskoj inzhenernoj akademii.* 2011. Iss. 24. P. 52—59. <http://www.twirpx.com/file/1183546/> (In Russ.).
 41. *Комелин И.М.* О растворимости фторидов магния и кальция в солевых расплавах магниевых производств. Сообщение 2. *Сб. науч. тр. Запорожской инженерной академии.* 2011. Вып. 25. С. 52—63. <http://www.twirpx.com/file/1183548/>.
Komelin I.M. On the solubility of magnesium and calcium fluorides in salt melts of magnesium production. Message

- ge 2. In: *Sbornik nauchnyh trudov Zaporozhskoj inzhenernoj akademii*. 2011. Iss. 25. P. 52—63. <http://www.twirpx.com/file/1183548/> (In Russ.).
42. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высш. шк., 1991. С. 178, 179.
Kudryavtsev A.A. Preparation of chemical equations. Moscow: Vysshaya shkola, 1991. P. 178, 179 (In Russ.).
43. Кочубей В.Ф., Моин Ф.Б. Термодинамика и кинетика процесса термического окисления хлористого водорода кислородом. *ЖПХ*. 1976. No.10. С. 2220—2225.
Kochubei V.F., Moyn F.B. Thermodynamics and kinetics of thermal oxidation of hydrogen chloride with oxygen. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1976. No. 10. P. 2220—2225 (In Russ.).
44. Орехова А.И. О перспективах расширения сырьевой базы магниевой промышленности. *Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. No. 5. С. 61—65.
Orekhova A.I. About the prospects of expansion of a source of raw materials of the magnesian industry. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2011. Vol. 54. No. 5. P. 61—65 (In Russ.).
45. Фурман А.А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 34, 35.
Furman A.A. Inorganic chlorides. Moscow: Khimiya, 1980. P. 34, 35 (In Russ.).
46. Крицкая Е.Б., Бурyleв Б.П., Мойсов Л.П., Мироевский Г.П. Исследование физико-химических свойств расплавов хлоридов марганца и кальция. *Расплавы*. 2003. No. 2. С. 75—81.
Kritskaya E.B., Burylev B.P., Moysov L.P., Miroevskii G.P. The Study of physic-chemical properties of melts of chlorides of manganese and calcium. *Rasplavy*. 2003. No. 2. P. 75—81 (In Russ.).
47. Старовойтов Е.М. Определение теплоты сублимации дихлоридов бария и кальция и сечений диффузии в системах BaCl₂—Ar, CaCl₂—Ar. *Теплофизика высоких температур*. 1989. Т. 27. No. 1. С. 68—73.
Starovoitov E.M. Determination of heat of sublimation of the chlorides of barium and calcium and diffusion cross sections in the systems BaCl₂—Ar, CaCl₂—Ar. *Teplofizika vysokih temperatur*. 1989. Vol. 27. No. 1. P. 68—73 (In Russ.).
48. Таблицы физических величин: Справочник. Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976.
Kikoin I.K. (Ed.). Tables of physical quantities: Handbook. Moscow: Atomizdat, 1976 (In Russ.).
49. Table vapor pressure data for about 1800 inorganic and organic substances. http://www.physics.nyu.edu/kentlab/How_to/ChemicalInfo/VaporPressure/morepressure.pdf.