

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян и С. Г. Шекоян

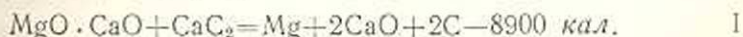
О возможности силико-термического восстановления
 магния из силикатов магния

Силикаты магния — серпентинит, дунит, перидотит и др. являются широко распространенными в природе магниевыми породами. Они отличаются высоким содержанием магния, но ввиду большого содержания кремнезема (в виде мета- и орто-силикатов магния и свободного кремнезема) пока не применяются в магниевой промышленности. Силикатная структура этих минералов сильно затрудняет их восстановление с целью получения металлического магния.

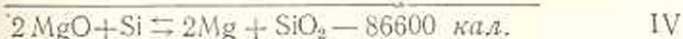
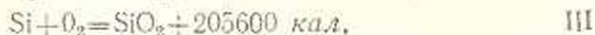
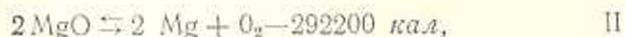
Ранее нами был разработан карбидо-термический метод получения магния из его силикатов [1, 2]. В этих работах теоретически и экспериментально показана возможность вакуумотермического получения магния из таких силикатов магния, как серпентин, дунит и перидотит. При этом в качестве восстановителей в основном были применены карбиды кальция и алюминия и частично кремневые восстановители — элементарный кремний и ферросилиций [2].

В настоящей статье приводятся полученные нами теоретические и экспериментальные данные о возможности термического восстановления силикатов магния кремневыми восстановителями.

Восстановление окиси магния или доломита карбидом кальция протекает по следующему уравнению:



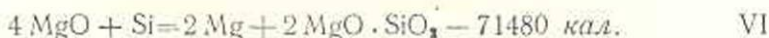
Механизм восстановления магниевых сырья карбидом кальция мы объясняем [2, 3] реакциями, протекающими как в твердой фазе — вследствие тесного контакта и взаимной диффузии реагирующих компонентов, так и в газо-паровой фазе. При применении карбида кальция в качестве восстановителя, вероятно происходит также диссоциация карбида кальция и взаимодействие образовавшихся паров кальция с окисью магния или другими магниевыми соединениями. С кремневым восстановителем окись магния реагирует так:



Реакция IV обратимая, но так как образовавшийся при этом кремнезем энергично реагирует с имеющейся в шихте окисью магния:



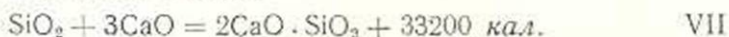
то равновесие IV смещается направо в сторону образования магния. Суммируя уравнения IV и V, получим:



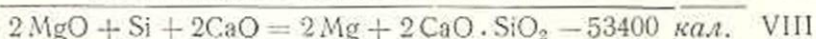
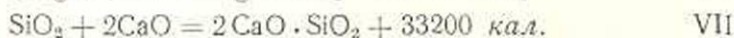
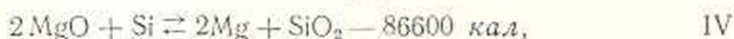
Таким образом, для силико-термического восстановления окиси магния, расход тепла на 1 грамм-атом $\text{Mg} \approx 35\,740 \text{ кал.}$ При этом выход магния теоретически не может превышать 50%, так как остальные 50% окиси магния в ходе реакции (V—VI) реагируют с кремнеземом, образуя ортосиликат магния.

Известно [4], что скорость реакции образования ортосиликата кальция $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ заметно превышает скорость реакции образования ортосиликата магния $-2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, что объясняется большим тепловым эффектом первой реакции по сравнению со второй и большей подвижностью ионов Ca^{++} по сравнению с Mg^{++} .

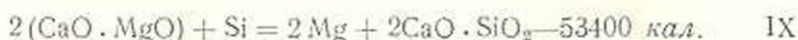
В условиях нашего эксперимента при наличии в шихте свободных окисей кальция и магния, кремнезем в первую очередь будет реагировать с окисью кальция.



Исходя из сказанного, восстановление окиси магния кремнием в присутствии окиси кальция можно представить так:



Основываясь на приведенных подсчетах и на то, что в прокаленном доломите уже не существует связи между окисью кальция и окисью магния [2, 5], практически расход тепла на восстановление доломита кремнием ориентировочно можно принять таким же (VIII):

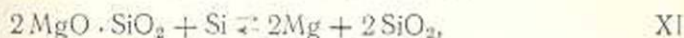
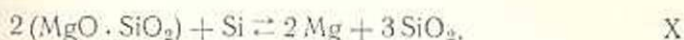


Таким образом, при силико-термическом восстановлении доломита расход тепла для получения 1 грамм-атома $\text{Mg} \approx 26\,700 \text{ кал.}$, что на 9040 кал (33,86%) меньше, чем при восстановлении окиси магния. Выход магния при этом должен быть гораздо больше, чем при применении окиси магния.

Исходя из вышесказанного, представляет некоторый теоретический и практический интерес экспериментальное изучение реакции восстановления силикатов магния кремневыми восстановителями в присутствии свободной окиси кальция.

Предварительные исследования показали, что силикаты магния, без добавки специальных связывающих для кремнезема, кремневыми

восстановителями не восстанавливаются. Нижеприведенные реакции X и XI:



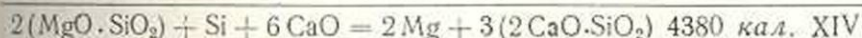
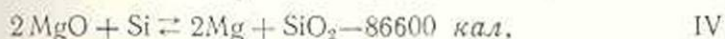
практически идут обратно, так как константы их равновесия

$$\frac{[\text{Mg}]^2 \cdot [\text{SiO}_2]^2}{[\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2]^2 \cdot [\text{Si}]} = K_X \text{ и } \frac{[\text{Mg}]^2 \cdot [\text{SiO}_2]^2}{[2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2] \cdot [\text{Si}]} = K_{XI}$$

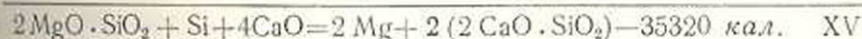
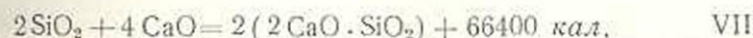
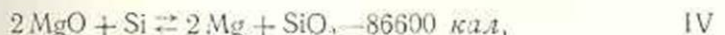
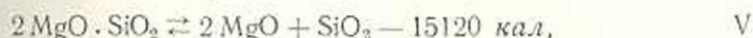
слишком малы.

Для смещения равновесия X и XI направо в сторону образования магния нужно связать имеющийся в силикате и образовавшийся в процессе реакции кремнезем, что практически, как показали наши исследования, можно осуществить добавлением в шихту достаточного количества окиси кальция. Реакции можно выразить по нижеследующим уравнениям:

а) восстановление метасиликата магния:



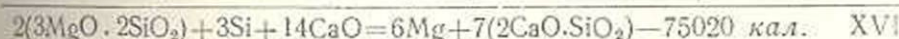
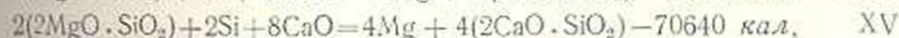
б) восстановление ортосиликата магния:



Таким образом, при силико-термическом восстановлении силикатов магния расход тепла на 1 грамм-атом Mg для метасиликата магния ≈ 2190 кал, а для ортосиликата магния ≈ 17660 кал.

Серпентин $-3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при прокаливании теряет кристаллизационную воду и прокаленному серпентину можно дать условную формулу $-3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (составленного из 1 мол. ортосиликата магния $-2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и 1 мол. метасиликата магния $-\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$).

Ориентировочно (без учета примесей и ряда других факторов) восстановление прокаленного серпентина можно выразить суммой реакции XIV и XV:



Таким образом, при силико-термическом восстановлении прокаленного серпентина в присутствии стехиометрического количества (XVI) окиси кальция расход тепла на 1 грамм-атом Mg ориентировочно¹ можно принять $\approx \frac{75\,020}{6} = 12\,503 \text{ кал.}$

Вышеприведенные уравнения реакции выведены на основании результатов проведенных химических и кристаллооптических² анализов.

Результаты кристаллооптического анализа: шлак (шихта составлена из 40% прокаленного серпентинита, 50% окиси кальция, 8% ферросилиция и 2% плавикового шпата).

Под микроскопом видны крупные пластинки $(25-35\mu)\text{-}\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и округленные образования — $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Содержание MgO незначительное. Остаток восстановителя присутствует в виде мелких железистых корольков (см. фиг. 1 и 2).



Фиг. 1. В поле зрения видны крупные пластинки $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и непрозрачные корольки металла (Fe). Свет проходящий. Увеличение в 600 раз. Николи параллельные.



Фиг. 2. То же, николи скрещены (видны зерна $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Опыты по силико-термическому восстановлению силикатов магния были проведены аналогично нашим предыдущим исследованием [1, 2], на такой же установке.

В качестве магниевого сырья из силикатов магния были взяты серпентинит, дунит и перидотит, а в качестве добавки окиси кальция (известь).

¹ Для проведения более точных термодинамических расчетов с учетом свободной энергии реакции и др. факторов в литературе пока не имеется необходимых данных.

² Кристаллооптические анализы были проведены иммерсионным методом, при помощи поляризационного микроскопа, в кристаллооптической лаборатории ВАМИ, (г. Ленинград) О. А. Аракелян.

Химический состав исходного сырья приведен в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Сырье	Хим. состав в %					
		п. п. п.	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	
1	Серпентинит не прокал.	22,62	30,60	7,39	0,65	38,16	99,42
2	прокал. при 750°	—	39,53	10,31	0,84	49,30	99,98
3	Дунит не прокал.	11,38	41,16	8,64	0,93	38,01	100,17
4	прокал. при 750°	0,25	45,99	9,88	1,07	42,41	99,60
5	Перидотит не прокал.	16,20	36,83	10,85	0,68	35,02	99,58
6	прокал. при 750°	0,17	43,93	13,89	0,79	42,01	100,79
7	Обожженная известь	0,13	0,78	0,97	98,41	следы	100,29

В качестве восстановителей были взяты кремний (с содержанием Si=96,6%) и ферросилиций (с содержанием Si=75,3%).

Шихта для брикетирования была составлена на основании стехиометрических расчетов (XIII и XV), с учетом химического состава исходных материалов.

Предварительные исследования показывали, что без добавки в шихту катализатора выходы магния слишком низкие, потому и дальнейшие исследования проведены в присутствии катализатора — CaF₂.

Таблица 2

Опыты восстановления силикатов магния кремневыми восстановителями

№ п/п	Состав шихты в %			Восстано- витель		Нивеска бри- кетов в г	Условия восста- новления				Выход Mg в % (по анализу брикетов)
	магнелиевое сырье	CaO	CaF ₂	Si	FeSi		темпера- тура в °C	экспози- ция в часах	вакуум в мм рт.ст.		
1	Серпентинит	36,3	52,1	2,8	—	8,8	7,43	1200	2	0,8—1,2	33,4
2	"	36,3	52,1	2,8	—	8,8	14,20	1250	2	0,8—1,2	53,3
3	"	36,3	52,1	2,8	—	8,8	12,11	1250	3	0,8—1,2	64,3
4	"	36,3	52,1	2,8	—	8,8	11,43	1300	3	0,8—1,2	67,9
5	"	40,0	50,0	2,0	—	8,0	6,35	1250	3	0,02	75,6
6	"	40,0	50,0	2,0	—	8,0	4,05	1300	3	0,02	76,8
7	"	41,0	50,5	2,0	6,5	8,0	6,65	1250	2	0,8—1,2	56,9
8	Дунит	42,0	47,0	3,0	—	8,0	5,67	1200	2	0,8—1,2	23,1
9	"	42,0	47,0	3,0	—	8,0	7,50	1250	2	0,8—1,2	42,8
10	Перидотит	42,0	47,0	3,0	—	8,0	8,55	1200	2	0,8—1,2	25,1
11	"	42,0	47,0	3,0	—	8,0	7,05	1250	2	0,8—1,2	41,1

Из приведенных опытов (табл. 2) следует, что восстановление силикатов магния кремневыми восстановителями при наличии в шихте окиси кальция и катализатора (CaF₂) практически вполне осуществимо. Выход магния по сравнению с карбидо-термическим методом [1, 2] ниже. Только в условиях более глубокого вакуума и высоких температур (опыты 5 и 6) получены удовлетворительные выходы.

В ы в о д ы

1. Выведены некоторые уравнения реакции силико-термического восстановления магния из силикатов магния. Проведены ориентировочные подсчеты их тепловых эффектов.

2. Показано, что восстановление силикатов магния (серпентинита, дунита и перидотита) кремнием или ферросилицием практически возможно только при создании условий связывания кремнезема, что целесообразно осуществить окисью кальция.

3. Реакции необходимо проводить в присутствии катализатора— CaF_2 .

4. Выход магния увеличивается с увеличением вакуума и повышением температуры и экспозиции. Максимальный выход получен 76,5—76,8%.

5. При применении в качестве сырья разных силикатов магния, выходы магния получаются разные. Сравнительно лучшие выходы дает серпентинит.

6. Удельный расход шихты при силико-термическом методе получения магния из силикатов магния слишком большой (вследствие необходимости добавления в шихту более 50% окиси кальция). Метод может иметь препаративное значение.

Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Գ. Շեկոյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻՑ ՍԻԼԻԿՈ-ՔԵՐՄԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Սերպենտինիտը, դունիտը, պերիդոտիտը և մագնեզիումի այլ սիլիկատները շատ տարածված են բնության մեջ: Նրանք պարունակում են մեծ քանակությամբ մագնեզիում, բայց չնորհիվ սիլիկատի բարձր պարունակության (մեթա- և օրթո-սիլիկատներ և ազատ սիլիկանոլ), առայժմ չեն կիրառվում մետաղական մագնեզիում ստանալու համար: Նրանց սիլիկատային սարուկաուրան խիստ խանգարում է մետաղական մագնեզիում ստանալու նպատակով նրանց վերականգնմանը:

[1, 2] աշխատություններում մշակված է կել մագնեզիումի սիլիկատներից մետաղական մագնեզիումի ստացման կարրիդո-թերմիկ եղանակ, որտեղ տեսականորեն և էքսպերիմենտալ կերպով ցույց է տրված մագնեզիումի սիլիկատներից վակուում-թերմիկ եղանակով մետաղական մագնեզիումի ստացման հնարավորությունները:

Հոդվածում շարադրված են հեղինակների ստացած տեսական և էքսպերիմենտալ տվյալները, որոնք վերաբերում են մագնեզիումի սիլիկատներից սիլիցիումային վերականգնիչներով մետաղական մագնեզիումի ստացմանը:

1. Սիլիկո-թերմիկ եղանակով ստացված են մագնեզիումի սիլիկատները վերականգնման մի շարք սեպիցիաների հալատարույններ և կատարված են նրանց ջերմային էֆեկտների օրինակներ հաշվումներ:

2. Յույց է արված, որ մագնեզիումի սիլիկատների (սերպենտինիտ, գուրիտ և պերիդոտ) վերականգնումը սիլիցիումով և ֆերրո-սիլիցիումով պրակտիկորեն կարելի է անել, եթե միայն ստեղծվեն նպաստավոր պայմաններ՝ սիլիկատի մեջ կղած սիլիկատիզը կապելու համար, որ նպատակահարմար է իրականացնել կալցիումի օքսիդով:

3. Ռեակցիան անհրաժեշտ է տանել կատալիզատորի (CoF_2 -ի) ներկայությամբ:

4. Մագնեզիումի էլուենքը մեծանում է վառումի խորացմամբ, ջերմատիճանի բարձրացմամբ ու փորձի տեղադրյալի ավելացմամբ: Մաքրման էլուենքը ստացվել է $75,6-76,8^\circ/\text{C}$:

5. Մագնեզիումի տարրեր սիլիկատներ որպես հումք կիրառելիս ստացվում են տարրեր էլուենքներ: Համեմատաբար բարձր էլուենքներ են ստացվում սերպենտինիտից:

6. Սիլիկատներից սիլիկո-թերմիկ եղանակով մեաղական մագնեզիումի ստացման ժամանակ շիտայի տևողարար ծախսը չափազանց մեծ է լինում (քանի որ շիտան պետք է պարունակի 50% -ից ավելի կալցիումի օքսիդ):

ЛИТЕРАТУРА

1. Дарбинян М. В. ДАН Армянской ССР, VI, № 3, 71—76, 1947.
2. Дарбинян М. В. Автореферат диссертации, Ереван, 1952.
3. Дарбинян М. В. Научные труды Ереванского государственного университета, т. 36, серия хим. наук, вып. 1, 75—85, 1952.
4. Будников П. П. и Бережной А. С. Реакции в твердых фазах. Промстройиздат, 1949.
5. Будников П. П. и Гулиева Л. Г. Ж. П. Х., т. 10, № 5, 797—806, 1937.
6. Шенке Г. Физико-химия металлургических процессов. ОНТИ, 1936, стр. 278.