

М. В. Дарбинян

О вакуумотермическом методе получения металлического магния из силикатов магния

Силикаты магния, залегающие в природе в виде сплошных массивов (оливин, серпентинит, дунит, перидотит и др.), с химической стороны малоизучены. Несмотря на многообразие, они в своей основе содержат две магниевые соли кремневой кислоты: метасиликат магния—энстатит и ортосиликат магния—форстерит и отличаются высоким содержанием магния. Например, серпентин ($H_4Mg_3Si_2O_{10}$ или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) теоретически содержит MgO 43,5%, а при прокаливании содержание ее в прокаленном продукте повышается до 50%. Несмотря на это и на значительное содержание других ценных компонентов (Ni, CO, Pt и др.), силикаты магния пока не применяются в промышленности в больших количествах. Лишь дунит и серпентинит в последние годы начали применяться в огнеупорной промышленности [1,2] (высококачественные форстеритовые и хромомагнезитовые огнеупоры) и в промышленности удобрений [3]. Между тем, благодаря бурному росту и ввиду широких перспектив производства металлического магния, силикаты магния могут послужить высококачественным сырьем для производства металлического магния [1,4], его солей и окиси [5], а также силикатного магнезиального цемента [6].

В литературе имеется указание [7] о безуспешных опытах Обухова по получению магния из серпентинита.

Еще в 1944 г. нами был разработан карбидотермический метод получения магния из силикатов магния*; в дальнейшем эта работа была расширена и дополнена [1].

В 1946 г. был взят патент [8] на получение магния из другого силиката магния (оливина) двумя ступенями: в первой ступени в качестве сырья брался остаток брикетов (шлак, полученный во второй ступени), смешивался с углем и плавился в дуге. Полученный таким образом продукт применялся в качестве восстановителя для оливина: смесь последнего и этого восстановителя брикетировалась и подвергалась термообработке в вакууме.

Этот метод по сравнению с нашими имеет следующие недостатки:

1. При получении восстановителя из шлака потребляется много энергии и восстановитель получается разнородный, с содержанием Si, Fe-Si, карбидов и др. Как

* Предварительные результаты были доложены на пленарном заседании научной сессии АН АрмССР 26. XI—1944 г., позже опубликованы [4].

было показано нами ранее [1,4], кремний и ферросилиций не восстанавливают силикатов магния; поэтому полученный из шлака восстановитель для силикатов магния будет сравнительно малоэффективным.

2. Указанные в патенте температуры восстановления очень высокие (1353—1519°C), поэтому метод не рентабелен с энергетической точки зрения и сложен для аппаратного оформления.

Опыты по получению магния вакуумотермическим методом нами были проведены аналогично ранее описанным [1,4] на такой же установке.

Для исследования были взяты серпентиниты, дуниты и перидотиты Севанского месторождения (Шоржа) АрмССР. Химические анализы некоторых из них приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав магниевого сырья

Сырье	Компоненты в %								
	ппп	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O+ +K ₂ O	MgO SiO ₂
Серпентинит	22,62	30,60	7,39	0,65	38,15	0,17	0,42	мало	12,47
То же, прок. при 750°	—	39,53	9,55	0,84	49,30	0,22	0,54	.	1,247
Дунит	11,38	41,16	8,49	0,93	38,06	0,15	—	.	0,924
То же, прок. при 750°	0,25	45,99	9,71	1,07	42,41	0,17	—	.	0,922
Перидотит	16,20	36,83	10,85	0,68	35,02	—	—	.	0,951
То же, прок. при 750°	0,17	43,98	13,89	0,79	42,01	—	—	.	0,955

В качестве восстановителя были опробованы алюминиевая пудра, ферросилиций (с содержанием Si 50 и 75%), кремний (с содержанием Si 96,6%), карбид алюминия (с содержанием Al₄C₃ до 85,5%), карбид кальция (с содержанием CaC₂ до 90%), синал—сплав Si-Al, полученный из Дсехской глины (АрмССР) (с содержанием Si 25,9% и Al 37,1%).

Для выяснения восстанавливающих свойств этих веществ вначале было проведено несколько проверочных опытов по термическому восстановлению доломита и серпентинита с их помощью. К стехиометрическому количеству тонкоизмельченного доломита или серпентинита и соответствующего восстановителя, взятого с 5—10% избытком, добавляли 2—2,5% плавикового шпата (в качестве катализатора), смесь тщательно размешивали, брикетировали и проводили опыты в условиях, указанных в таблице 2.

Из приведенных в таблице данных следует, что серпентинит по сравнению с доломитом восстанавливается хуже, что объясняется большей эндотермичностью реакции его восстановления [4], его силикатной структурой и большим содержанием примесей в нем.

Из данных таблицы также следует, что при восстановлении доломита все восстановители, кроме 50%-ного ферросилиция, являются сравнительно хорошими, а лучшими из них оказались сплав алюминия и кремния—синал и карбиды кальция и алюминия. Применен-

Таблица 2

Сравнительные опыты восстановления доломита и серпентинита
разными восстановителями
(Температура 1200°C, экспозиция 2 часа, вакуум 0,5 мм Нг)

Ш и х т а										Навеска в г	Выход Mg (по анализу брикетов и шлака) в %
Магниевое сырье в %		Восстановители в %							Катализатор CaF ₂ в %		
доломит, прокаленный при 1100°	серпентинит, прокаленный при 700°	кремний, содержащий 96,6% Si	ферросилиций, содержащий 80% Si	ферросилиций, содержащий 75% Si	Сигнал, содержащий 25,9% Si и 37,1% Al	алюминий (пудра)	карбид алюминия 85,5%-ный	карбид кальция, литраж 305 л/кг*			
86,0	—	12,5	—	—	—	—	—	—	2,5	6,87	74,5
75,5	—	—	22,0	—	—	—	—	—	2,5	5,64	32,0
81,5	—	—	—	16,0	—	—	—	—	2,0	8,20	72,3
78,0	—	—	—	—	20,0	—	—	—	2,0	10,80	85,6
82,0	—	—	—	—	—	16,0	—	—	2,0	9,50	74,3
76,0	—	—	—	—	—	—	22,0	—	2,0	6,35	77,9
54,0	—	—	—	—	—	—	—	44,0	2,0	8,41	80,5
—	82,0	16,0	—	—	—	—	—	—	2,0	12,40	нет
—	71,0	—	27,0	—	—	—	—	—	2,0	13,60	—
—	78,0	—	—	20,0	—	—	—	—	2,0	16,00	—
—	72,0	—	—	—	26,0	—	—	—	2,0	14,71	11,1
—	78,5	—	—	—	—	19,5	—	—	2,0	7,72	54,0
—	72,5	—	—	—	—	—	25,5	—	2,0	13,41	70,1
—	46,0	—	—	—	—	—	—	52,0	2,0	8,40	70,9

* Литраж карбида кальция в процессе измельчения, шихтовки и брикетирования заметно снижается.

ние элементарного кремния в качестве восстановителя, несмотря на хороший выход при его применении, нецелесообразно вследствие его дороговизны.

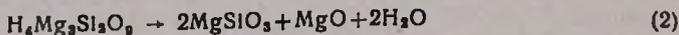
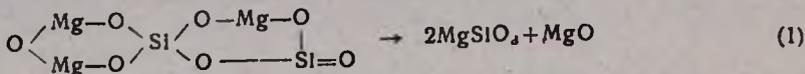
При восстановлении серпентинита хорошие результаты получены только при применении карбидов кальция и алюминия. Металлический алюминий восстанавливает серпентинит хуже. При проведении восстановления сплавами Si-Al типа „сигнал“ также получается незначительный эффект: в реакцию вступает только свободный алюминий, имеющийся в сигнале в небольшом количестве.

Таким образом, в противоположность доломиту, серпентинит в указанных в таблице 2 условиях кремнием и ферросилицием не восстанавливается.

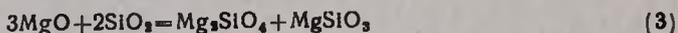
Как нами уже было показано [4], кремневые восстановители восстанавливают силикаты магния при наличии в шихте свободной окиси кальция, связывающей кремнезем в виде двухкальциевого силиката.

При обжиге, в зависимости от температуры нагревания, серпентин претерпевает ряд изменений: при температурах 100—150° удаляется гигроскопическая, а при температурах 400—500° и выше—связанная вода. Исходя из предложенных в литературе двух структурных формул для серпентина [9], его разложение можно представить так:

при прокаливании выше 600° структура серпентина изменяется, он разлагается; при этом часть окиси магния переходит в свободное состояние:



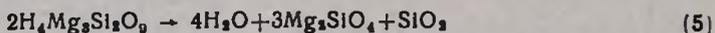
вследствие чего прокаленный при $600\text{--}700^\circ$ серпентин делается более активным. Выше $700\text{--}800^\circ$ начинается реакция силикатообразования между имеющимся в серпентине свободным кремнеземом и образовавшейся окисью магния:



При наличии MgO образовавшийся MgSiO_3 реагирует с ней:



Следовательно, при прокаливании серпентина выше $700\text{--}800^\circ$ он в основном распадается на воду, ортосиликат магния и свободный кремнезем:



Далее кремнезем вновь может реагировать с ортосиликатом магния:



Таким образом, в зависимости от состава (отношения $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ и наличия свободных окислов) серпентин при нагревании претерпевает ряд изменений. При применяемых нами температурах восстановления ($1000\text{--}1300^\circ\text{C}$) магний в серпентине в основном связан в виде силикатов (мета- и орто-).

Кристаллооптические анализы шлаков и вывод уравнения реакций восстановления

Для составления уравнения приведенных выше реакций восстановления (табл. 2) были произведены химические анализы исходных брикетов и полученных остатков-шлаков, а для установления минералогического состава—их кристаллооптические анализы* иммерсионным методом, при помощи поляризационного микроскопа. При этом был установлен нижеследующий минералогический состав:

Шлак № 1. Шихта для брикетирования: 46% серпентинита, $52,0\%$ CaC_2 и $2,0\%$ CaF_2 (табл. 2, опыт 14). Проба состоит из кристаллического продукта взаимодействия, в основном содержащего двухкальцевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, незначительное количество окиси магния (периклаза) и некоторое количество непрозрачных агрегатов (уголь). Двухкальцевый силикат в основном состоит из $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Размер зерен в среднем $3\text{--}8 \mu$. $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ содержится в значительно меньшем количестве, чем $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Периклаз MgO в шлаке трудно установить—изредка наблюдаются похожие на периклаз изотропные зерна с показателем светопреломления

* Кристаллооптические анализы были проведены в кристаллооптической лаборатории ВАМИ в Ленинграде, за что приношу зав. лабораторией О. И. Аракелян глубокую благодарность.

№ 1,737. Иногда указанные мелкие зерна образуют агрегаты. Уголь присутствует как продукт распада карбида кальция. Агрегаты угля довольно крупных размеров ~25—30 μ . На рисунке 1 приведен микрофотоснимок этого шлака.

Шлак № 2. Шихта: 5,4% доломита, 44% CaC_2 и 2% CaF_2 (табл. 2, опыт 7). Остаток состоит из крупнозернистых агрегатов обожженного доломита, обогащенного окисью кальция. Зерна двухкальциевого силиката β - и γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ наблюдаются очень редко. На некоторых агрегатах наблюдаются каечки CaF_2 . Очевидно, имеет место обволакивание агрегатов фтористым кальцием. При наличии в шихте CaF_2 наблюдается более крупная кристаллизация (отличие от шлака № 3, см. дальше).

Шлак № 3. Шихта: 55% доломита и 45% CaC_2 . Данные те же, что и при шлаке № 2, но в отличие от него этот шлак состоит из агрегатов мелкозернистого строения.

Шлак № 4. Шихта: 83,5% доломита и 16,5% алюминиевой пудры. Остаток состоит из крупнокристаллических зеленоватых зерен пятикальциевого трехалюмината $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и прозрачных агрегатов трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (~1:1). Непрозрачных включений очень мало, т. е. восстановитель использован максимально. Наблюдаются мелкозернистые агрегаты, содержащие MgO (рис. 2).



Рис. 2. Структура образца шлака № 4. Непрозрачные включения: темнозеленые зерна $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ вместе с прозрачным образованием $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ γ - и β -формы. Свет проходящий. Увеличение 600. Николи параллельные.

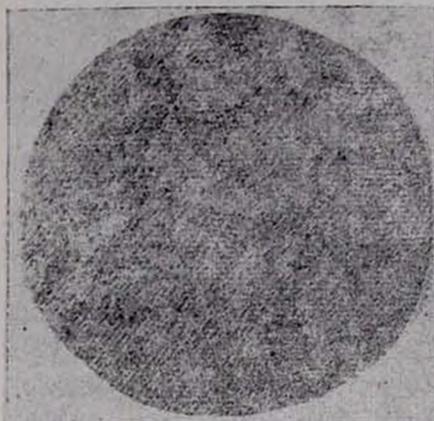


Рис. 1. Структура образца шлака № 1 γ - и β -формы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и непрозрачные включения восстановителя. Свет проходящий. Увеличение 600. Николи параллельные.

Шлак № 5. Шихта: 82,0% доломита, 16% алюминиевой пудры и 2% CaF_2 (табл. 2, опыт 5). Под микроскопом наблюдается то же, что и в шлаке № 4, но кристаллы более крупные.

Шлак № 6. Шихта: 79,5% доломита и 20,5% синала. Шлак состоит из крупнокристаллических зерен γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Наблюдаются некоторые количества зерен $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и небольшое количество непрозрачных включений (металл, уголь и др.).

Шлак № 7. Шихта: 78% доломита, 20,0% синала и 2,0% CaF_2 (табл. 2, опыт 4). В отличие от шлака № 6 наблюдаются значительно более крупная кристаллизация, крупные пластинки γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (размер зерен 25—30 μ) и некоторое количество β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Из алюминатов кальция наблюдаются $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$;

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, и довольно большое количество геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Имеются непрозрачные включения (металл, уголь и др. рис. 3, 4).

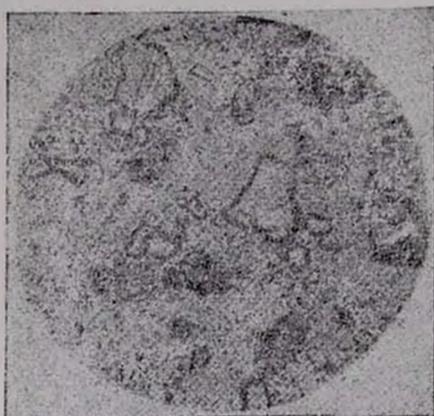


Рис. 3. Структура образца шлака № 7. Зерна $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и γ - и β - формы $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Свет проходящий. Увеличение 600. Никели параллельные.

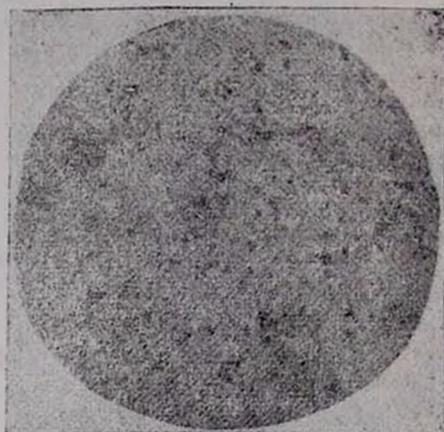


Рис. 4. Структура образца шлака № 7. Прозрачные зерна $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и непрозрачные корольки металла (Fe). Свет проходящий. Увеличение 600. Никели параллельные.

Шлак № 8. Шихта: 78,0% доломита, 22,0% Al_4C_3 . Условия восстановления те же. Реакция взаимодействия довольно заметная. Наблюдается новообразование в виде изотропных агрегатов $\text{N}-1,715 \text{ } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Имеются незначительные количества кристаллов β - и γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и много непрозрачных включений (непрореагировавший карбид, металл, уголь и др.).

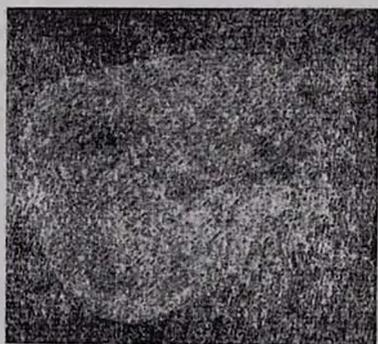


Рис. 5. Магниевый конденсат, полученный из серпентинита на ползаводской установке (вес 7,8 кг).

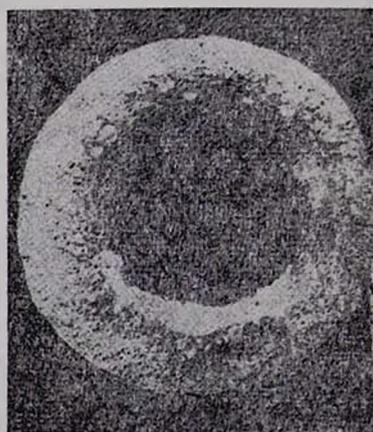


Рис. 6. Магниевый конденсат, полученный из серпентинита на ползаводской установке (вес 7,5 кг).

Шлак № 9. Шихта: 76,0% доломита, 22,0% Al_4C_3 и 2,0% CaF_2 (табл. 2, опыт 6). В поле зрения находятся те же компоненты. В отличие от шлака № 8 здесь произошла более крупная кристаллизация (размер зерен 20—35 μ). Наблюдается заметное образование изотропных агрегатов $\text{N}-1,605$, похожих на $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

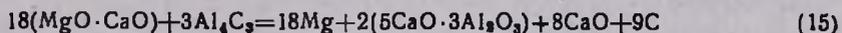
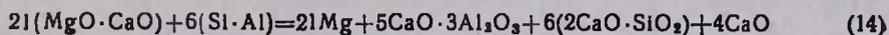
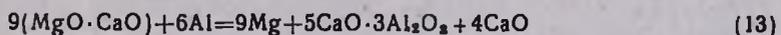
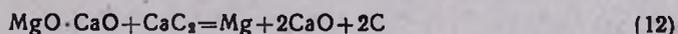
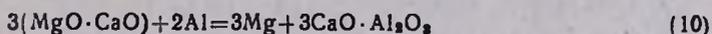
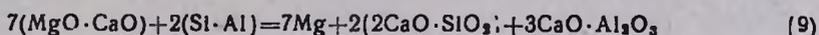
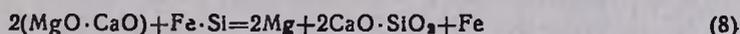
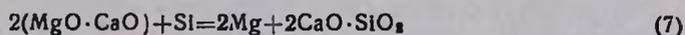
Шлак № 10. Шихта: 74,0% серпентинита, 26,0% Al_4C_3 . Взаимодействие компонентов слабое, много непрозрачных включений и изредка мелкие образования $\alpha-Al_2O_3$ (корунд).

Шлак № 11. Шихта: 72,5% серпентинита, 25,5% Al_4C_3 и 2,0% CaF_2 (табл. 2, опыт 13).

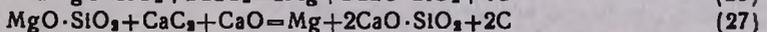
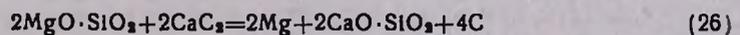
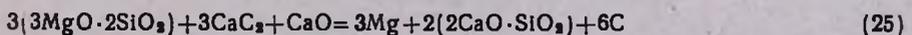
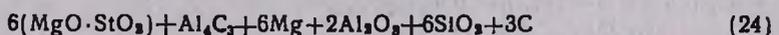
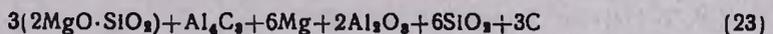
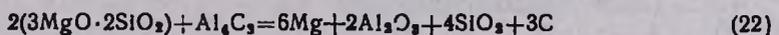
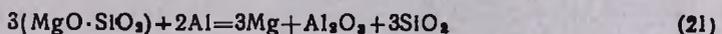
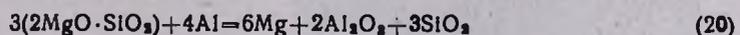
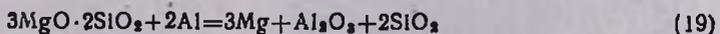
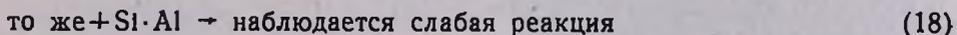
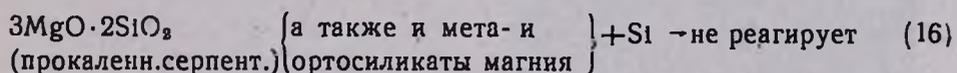
Реакция шлакообразования прошла значительно глубже. Наблюдается мелкоагрегатное новообразование, состав которого из-за мелкозернистости агрегатов трудно установить (возможно, что это—мулит $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ или силлиманит $SiO_2 \cdot Al_2O_3$). Наблюдается образование мелкоагрегатного вещества, похожего на корунд $\alpha-Al_2O_3$, изредка $\beta-2CaO \cdot SiO_2$.

На основании многочисленных химических анализов взятых брикетов и полученных шлаков и их кристаллооптических анализов стало возможным составление нижеследующих уравнений реакции термического восстановления доломитов и силикатов магния разными восстановителями [1,4], причем уравнения 1!, 15—31, а также 32—37 составлены нами впервые.

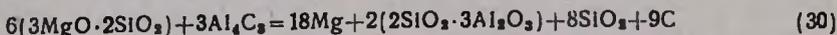
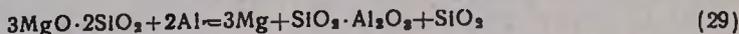
Реакции с обожженным доломитом:



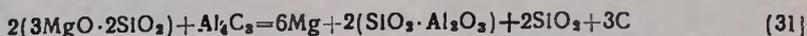
Реакции с обожженным серпентином:



При взаимодействии силикатов магнезия с содержащими алюминий восстановителями, кроме свободных окислов (Al_2O_3 и SiO_2), в шлаках наблюдается образование в заметных количествах также и силикатов алюминия — мулита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и, возможно, силиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)*.



Вероятно также протекание реакции по уравнению:



Кроме того, в зависимости от содержания окиси кальция в шихте, в шлаках в небольших количествах образуются разные алюминаты кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), двухкальциевый силикат и др.

Из приведенных выше уравнений следует, что при восстановлении карбидом кальция, в зависимости от соотношения $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ во взятом магниевом сырье, кроме восстановителя — карбида кальция, для связывания всего кремнезема и двухкальциевого силиката] в реакцию вступает также дополнительное количество окиси кальция [25 и 27].

Как показали наши исследования и расчеты, во взятых нами силикатах магнезия соотношение $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ такое (табл. 1), что имеющейся во взятом карбиде (до 7—8%) и образовавшейся при реакции свободной окиси кальция вполне хватает для связывания всего кремнезема шихты в двухкальциевый силикат.

Опыты по восстановлению серпентинита, дунита и перидотита были проведены в лабораторных и ползаводских [1] масштабах.

При исследовании было изучено влияние температуры, экспозиции, степени вакуума, количества и качества восстановителя и катализатора.

Не имея возможности подробно остановиться на всех проведенных исследованиях, укажем лишь на несколько опытов (табл. 3).

Из приведенных данных следует, что восстановление силикатов магнезия в отсутствие и в присутствии катализаторов идет весьма интенсивно. Выходы магнезия

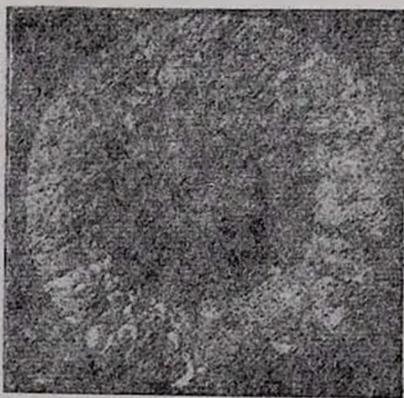


Рис. 7. Магниевый конденсат, полученный из дунита на ползаводской установке (вес 7,1 кг).

* Доказать присутствие силиманита в образовавшихся шлаках трудно из-за тонкодисперсности полученных продуктов.

Таблица 3

Опыты восстановления силикатов магния карбидом кальция

Состав шихты в %			Условия восстановления				Выход в %		
магниевое сырье	CaSi ₂	CaF ₂	навеска брикетов в гр	температура в °C	экспозиция в часах	вакуум в мм Hg	по чистому Mg	по анализу шихла	
Серпентин	50,7	49,3	—	8,37	1200	2	0,5—1	46,4	70,9
	50,7	49,3	—	9,39	1200	4	0,5—1	55,8	74,3
	50,7	49,3	—	10,54	1250	2	0,5—1	54,8	76,3
	50,7	49,3	—	11,12	1250	4	0,5—1	63,8	81,6
	50,7	49,3	—	65,30	1300	2	0,5—1	64,7	80,1
	50,7	49,3	—	68,60	1300	4	0,5—1	69,4	85,0
	49	48,0	3	12,11	1200	2	0,5—1	49,7	73,8
	49	48,0	3	11,67	1200	4	0,5—1	50,1	75,9
	49	48,0	3	13,12	1250	2	0,5—1	60,5	85,3
	49	48,0	3	46,47	1250	4	0,5—1	65,8	89,2
Дунит	54,2	45,8	—	10,51	1200	2	0,5	68,8	88,8
	54,2	45,8	—	10,05	1200	4	0,5	46,9	71,2
	54,2	45,8	—	11,67	1250	2	0,5	46,8	75,1
	54,2	45,8	—	9,30	1250	4	0,5	56,3	75,9
	54,2	45,8	—	19,05	1300	2	0,5	66,8	82,9
	54,2	45,8	—	12,15	1300	4	0,5	65,1	81,8
	52,6	44,4	3,0	24,90	1250	2	0,5	72,5	93,3
	52,6	44,4	3,0	16,09	1250	4	0,5	66,8	82,9
	52,6	44,4	3,0	10,20	1300	2	0,5	65,8	82,9
	52,6	44,4	3,0	13,11	1250	2	0,5	72,5	93,3
Перидотит	54,5	45,5	—	7,78	1250	2	0,5	53,9	81,5
	54,5	45,5	—	10,20	1250	4	0,5	76,2	86,8
	52,6	44,4	3,0	13,11	1250	2	0,5	70,3	90,9
	52,6	44,4	3,0	17,00	1250	4	0,5	55,1	73,3
	52,6	44,4	3,0	13,11	1250	2	0,5	63,9	80,5
	52,6	44,4	3,0	17,00	1250	4	0,5	52,8	76,9
	52,6	44,4	3,0	17,00	1250	4	0,5	72,6	82,8

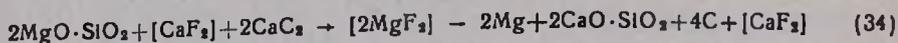
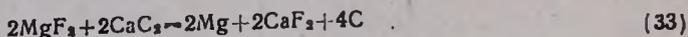
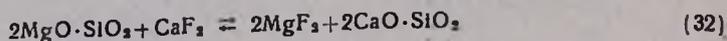
повышаются с повышением температуры и с увеличением экспозиции: катализаторы увеличивают выход на несколько процентов. Кроме фтористого кальция, в качестве катализаторов были опробованы также и фториды бария и натрия и хлорид кальция [1]. Лучшим катализатором оказался фтористый кальций, каталический эффект которого выражается в том, что, с одной стороны, повышается выход магния, а с другой—снижается температура начала реакции на 50—100°.

Каталическое действие фтористого кальция мы объясняем ниже следующим:

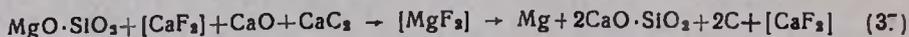
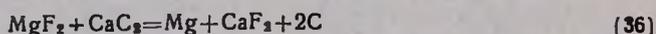
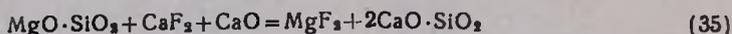
1. В присутствии фтористого кальция температура спекания брикетов заметно падает, а наличие плавленной соли в брикетах способствует контакту между частицами силиката магния и карбида кальция.

2. Каталическое действие CaF₂ при восстановлении магниевого сырья нужно объяснить также известной в катализе „теорией промежуточных соединений“. При восстановлении силикатов магния карбидом кальция, вероятно, образуется промежуточное соединение MgF₂, которое, как известно из литературных данных [10], с карбидом кальция реагирует гораздо легче, чем окись магния.

Таким образом, восстановление силикатов магния карбидом кальция в присутствии катализатора CaF_2 можно выразить уравнениями:

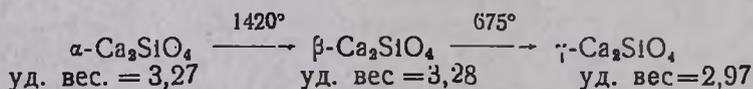


Аналогичная реакция произойдет и с метасиликатом магния, но при этом в шихту нужно добавить свободную окись кальция (для связывания SiO_2 в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$):



3. Из результатов кристаллооптических анализов шлаков следует, что присутствие плавикового шпата в шихте заметно способствует минералообразованию в шлаках— $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$ и др. и их кристаллизации, ввиду чего CaF_2 значительно ускоряет реакцию восстановления магниевого сырья; в его присутствии выходы магния заметно повышаются.

Полученные шлаки—остатки брикетов при вакуумотермическом восстановлении силикатов магния карбидом кальция при остывании самопроизвольно рассыпаются в порошок. Такое поведение шлака объясняется нижеследующим: в полученных шлаках, по данным кристаллооптических анализов, содержатся большие количества двухкальциевого силиката— $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, который, как известно, при остывании переходит из β -модификации в γ -модификацию по известной схеме:



что сопровождается увеличением объема массы на 10%, вызывающим саморассыпание шлака в порошок.

В ы в о д ы

1. Изложены некоторые теоретические и экспериментальные данные по получению магния вакуумотермическим методом из силикатов магния—серпентинита, дунита и перидотита—с применением в качестве восстановителей карбидов кальция и алюминия.

2. На основании теоретических соображений и результатов химических и кристаллооптических анализов исходного сырья и полученных при термическом восстановлении шлаков составлен ряд уравнений реакции восстановления силикатов магния и доломита разными восстановителями.

3. Найденны оптимальные условия получения магния из силикатов магния.

Ереванский Государственный университет

Поступило 20 II 1958

Մ. Վ. Դարբինյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻՑ ՎԱԿՈՒՈՒՄԱԹԵՐՄԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ք օ լ ու մ

Մագնեզիումի սիլիկատները (սերպենտինիտ, դոլոմիտ, պերիդոտիտ և ուրիշները) պատկանում են լայն տարածված ապարների շարքին և հաճախ կազմում են ամբողջ լեռներ: Նրանք աչքի են ընկնում մագնեզիումի օքսիդի բարձր պարունակությամբ (օրինակ՝ սերպենտինը պարունակում է մինչև 43,5⁰/₁₀₀ մագնեզիումի օքսիդ, իսկ շիկացնելուց հետո նրա պարունակությունը հասնում է մինչև 50⁰/₁₀₀): Բացի մագնեզիումի օքսիդից և սիլիկատից մագնեզիումի սիլիկատները քիչ քանակներով պարունակում են նաև ուրիշ արժեքավոր մետաղներ՝ Ni, Co, Pt և այլն: Այդ սիլիկատներն առաջիմ քիչ են ուսումնասիրված և արդյունաբերության մեջ լայն կիրառություն դեռ չեն ստացել:

Մենք երկար տարիներ պրազվել ենք մագնեզիումի ապարների ուսումնասիրության և մշակել ենք նրանց օգտագործման մի շարք եղանակներ աղերի, օքսիդի և մետաղական մագնեզիումի ստացման ուղղությամբ:

Ներկա հոդվածում շարադրված են մի շարք տեսական և էքսպերիմենտալ տվյալներ մագնեզիում պարունակող սիլիկատային ապարներից՝ սերպենտինիտից, դոլոմիտից և պերիդոտիտից վախուռմաթեքմիկ եղանակով մետաղական մագնեզիում ստանալու ուղղությամբ: Որպես ռեզուլտից օդագործված են կալցիումի և ալյումինիումի կարգիչները:

Տեսական դատողությունների և ելանյութերի ու թեքմիկ վերականգնումից ստացված շլաքների քիմիական և բյուրեղա-օպտիկական անալիզների արդյունքների հիման վրա կազմված են տարբեր վերականգնիչների օգնությամբ մագնեզիումի սիլիկատների և դոլոմիտի վերականգնման ռեակցիաների մի շարք քիմիական հավասարումներ, տրված են մագնեզիումի սիլիկատներից տարբեր պայմաններում մետաղական մագնեզիումի ստացման ելքերը և նրա ստացման օպտիմալ պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, Исследования в области получения солей магния и металалического магния из карбонатных и силикатных магниевого пород. Автореферат диссертации, Ереван (1952).
2. П. С. Мамыкин, Производство магнезиальных, хромитовых и хромо-магнезитовых огнеупоров. Металлургиядат, Москва, 1940; А. С. Бережной, ЖПХ 13, 800 (1940); И. М. Шварцман, Огнеупоры № 6, 276, (1947); А. А. Пирогов, Огнеупоры № 9, 410 (1947).

3. *Н. Ефремов*, ЖПХ 16, 312 (1943); *В. Вагаман*, Фосфорная кислота, фосфорные удобрения. Госхимиздат, Москва, 1957, 417.
4. *М. В. Дарбинян*, ДАН АрмССР 6, 71 (1947); *М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян*, Изв. АН АрмССР 9, 25, (1956); *М. В. Дарбинян*, Труды ЕГУ 36, серия хим. наук 1, 75, (1952).
5. *М. В. Дарбинян*, Изв. АН АрмССР, Естеств. науки, № 4, 11 (1945); *С. В. Терпугов, А. М. Тиктина*, ЖХП 1936, 70; 1937, 332; 1938, 9; *E. Houston, H. Rankin*, Am. Inst. Mining Met. Engrs. tech. publ. № 1484, p. 4 (1942) [С. А. 36, 7243 (1942)]; *E. Houston*, Am. Inst. Mining Met. Engrs. tech. publ. № 1838, p. 14 (1945) [С. А. 39, 2931 (1945)].
6. *М. В. Дарбинян, А. М. Аветисян*, Труды ЕГУ 44, серия хим. наук 2, 103 (1954).
7. ЖПХ 12, 1912 (1939).
8. Американский пат. 2.379.576 (1945) [С. А. 40144, (1945)]; Американский пат. 2, 396, 658 (1946) [С.А. 33867 (1946)].
9. *В. И. Вернадский и С. М. Курбаров*, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналогия. ОНТИ, Ленинград—Москва, 1937, 141; *J. W. Mellor*, A Comp. Treatise on Inorg. and Theoret. Chem. vol. VI, New—York, 1940, p. 421.
10. *R. Matsuura, M. Uchino, H. Tsuda*, Soc. Chem. Ind. Japan, suppl. B. 42, 294V—49V, 1939 (С. 1940, I, 1961); *R. Matsuura*, Soc. Chem. Ind. Japan, suppl. B. 43, 122V, 1940 (С. 1941, I, 439); *C. Matignon*, С. III, 1921; *J. G. Farbenindustrie*, Отчет научно-исследов. работ (1941), перевод № 737, ВАМИ, Ленинград.