

М. В. Дарбинян

Карбидотермическое восстановление магния

Сообщение II. О термическом восстановлении доломита карбидом кальция

Ранее карбид кальция нами был применен в качестве восстановителя для термического получения магния из силикатных и карбонатных пород магния [1,2]. Нами были опубликованы некоторые теоретические соображения по карбидотермическому восстановлению магния [3].

Целью настоящей статьи является изложение проведенных нами работ по карбидотермическому восстановлению доломита.

Известно, что окислы металлов при нагревании подвергаются термической диссоциации. Чем больше упругость диссоциации окисла, тем легче протекает его диссоциация. Получение металла термическим разложением возможно только для окислов с большой константой диссоциации, так как для них уже при сравнительно низких температурах нагревания парциальное давление кислорода достигает 0,21 атмосферы (т. е. парциального давления кислорода в воздухе), и, начиная с этой температуры, окисел разлагается на металл и кислород.

В большинстве случаев упругость диссоциации окисла ничтожно мала, и для достижения парциального давления кислорода воздуха следует окисел нагревать до очень высоких температур.

Для смещения равновесия диссоциации окисла в сторону разложения необходимо из сферы реакции удалить кислород, что в практике осуществляется применением восстановителей, а для некоторых трудно восстанавливаемых окислов (MgO , CaO и др.) нужно применить еще и вакуум.

Для восстановления окиси магния в качестве восстановителей применялись разнообразные восстановители (углерод, кремний, ферросилиций, алюминий, силикоалюминий, карбид кальция и др.).

В нашей работе в качестве восстановителя для доломита мы выбрали карбид кальция.

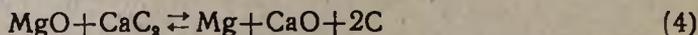
В качестве восстановителя окиси магния карбид кальция впервые практически был изучен Матиньоном [4]. За ним последовали Микулинский и Рубинштейн [5], Матцура [6], Тредвелл [7], Пак Мен Чо и Беляев [8] и др. [9]. По этому вопросу имеются и другие работы и патенты [10]. Во всех них в качестве магниевого сырья в основном взяты чистая окись магния и частично хлористый и сернистый магний. Восстановление проведено при высоких температурах (порядка 1200° и выше) в атмосфере водорода, аргона, а

также в вакууме. В некоторых патентах имеется упоминание о применении катализаторов.

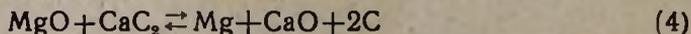
Восстановление естественных магнийсодержащих сырьевых материалов карбидом кальция осталось без внимания и почти не было изучено. В одном из английских патентов [11] для получения магния, наряду с чистой окисью магния, упоминается применение пропитанного раствором хлористого магния кальцинированного доломита; однако не указаны условия восстановления и данные о выходах. В другом патенте [12] в качестве сырья указывается магнийсодержащая руда (какая—не указано), но не указаны условия восстановления. В американском патенте [13] указывается, что обожженный доломит в присутствии фтористого кальция (от 1 до 15%) подвергался восстановлению разными восстановителями, в том числе и карбидом кальция, при 1050—1300°, в вакууме.

В качестве восстановителя доломита мы брали карбид кальция, исходя из следующих соображений: а) реакция получения магния из окиси магния восстановлением карбидом кальция хорошо изучена [4—8 и 10], и процесс осуществлен в производственном масштабе [9] (Англия, Австралия); б) восстановление доломита карбидом кальция является актуальным вопросом, представляющим также большой теоретический интерес; в) производство карбида кальция в АрмССР давно освоено в крупных масштабах; г) на территории АрмССР имеются богатые залежи доломитов.

Механизм восстановления магниевого сырья карбидом кальция мы объясняли [3] „реакциями, протекающими как в твердой фазе вследствие тесного контакта и взаимной диффузии реагирующих компонентов, так и вследствие термической диссоциации окиси магния и карбида кальция и дальнейшего взаимодействия образовавшихся при этом газов и паров“. Реакции при этом, вероятно, протекают по следующей схеме:



Пак Мен Чо и Беляев [8] предложили другую схему:



Они принимают, что с парами кальция реагирует не O_2 (3), а MgO (5). Непосредственное взаимодействие окиси магния с парами кальция вполне возможно.

Реакция взаимодействия доломита с карбидом кальция эндотермичная, и, по нашим расчетам, на *г-ат.* магнезия требуется ≈ 8900 калорий [3].

Экспериментальная часть

Для восстановления взяты доломиты Арзаканского и Иджеванского месторождений АрмССР (табл. 1). Применяемый карбид кальция имел следующий химический состав в %: нерастворимый в HCl остаток (SiO_2 и др.)—1,3; полуторные окислы (R_2O_3)—1,1; окись кальция (CaO)—7,5; окись магнезия (MgO)—0,2; карбид кальция (CaC_2)—88,2; общая сера—0,2 и углерод свободный—2,3.

Таблица 1
Химический состав необожженных и обожженных доломитов (в %)

Доломит (марка)	Химический состав						
	п. п. п.	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	отношение $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$	Примечание
D_0 —сырой	43,93	5,94	1,57	29,25	18,76	1,56	Арзаканского месторождения
то же, обожжен. при 1100°	0,52	10,79	2,93	51,78	33,73	1,53	
D_4 —сырой	43,58	7,66	0,95	28,53	19,56	1,46	
то же, обожжен. при 1100°	0,63	13,40	1,62	50,21	34,16	1,47	
D_{11} —сырой	46,00	2,00	2,76	29,00	20,44	1,42	
то же, обожжен. при 1100°	0,43	3,75	5,19	53,35	37,63	1,42	
D_{11} —сырой	47,21	0,83	0,87	30,82	20,93	1,47	
то же, обожжен. при 1100°	—	1,55	1,63	57,66	39,01	1,48	
D_7 —технический сырой	45,76	1,24	3,90	30,40	19,40	1,56	Иджеванского месторождения
то же, обожжен. при 1100°	0,41	2,29	7,11	54,70	35,41	1,54	
D_4 —сырой	46,38	1,60	1,20	31,92	19,41	1,64	
то же, обожжен. при 1100°	0,61	2,80	2,29	58,81	35,62	1,65	
D_{235} —сырой	46,82	1,52	2,50	28,60	21,10	1,36	
то же, обожжен. при 1100°	0,32	2,71	4,60	53,52	39,51	1,36	

Опыты проведены на описанной впервые Гунтцом установке с некоторыми изменениями [1, 2]. Доломит предварительно обжигался при 1100° до постоянного веса (полная декарбонизация) и тонко измельчался. Одновременно измельчался карбид кальция так быстро, как это было возможно. Некоторое количество карбида при измельчении и при следующих операциях (шихтовка и брикетирование) все же разлагается, вследствие чего первоначальный литраж карбида немного снижается (в производственных условиях, при механизированном размоле в герметических закрытых мельницах, потери карбида значительно сокращаются).

Доломит и карбид хорошо смешивались и брикетировались (диаметр брикетов 21 мм, высота 5—7 мм) под давлением 100—150 кг/см² (без применения связующего вещества брикеты получаются достаточно прочными).

Стальная лодочка с навеской брикетов вводится в середину реакционной трубки (реактор), трубка плотно закрывается, и включаются нагрев и вакуум.

В начале опыта, когда печь только разогревается, вакуум в трубке не глубокий—из-за разогревания трубки и выделения ацетилена (вследствие разложения части карбида под действием имеющейся в трубке влаги). После поднятия температуры в реакционной трубке до 900—1000° вакуум уже держится лучше. Печь разогревается до нужной температуры в течение 40—60 минут. Температура и давление в реакторе регулируются, а время начала опыта фиксируется с момента достижения необходимой температуры. После опыта реактор оставляется для охлаждения в вакууме (2—3 часа). Лодочка взвешивается, и остаток анализируется; взвешивается и анализируется также конденсат металлического магния.

Анализ магниевых конденсатов, необработанных и обработанных брикетов проведен следующими методами:

Анализ магниевых конденсатов. Навеска конденсата растворяется в разбавленной соляной кислоте, нагревается, и раствор фильтруется через фарфоровый тигель с пористым дном. Тигель с осадком высушивается при 105° и взвешивается, прокаливается и вновь взвешивается. Таким образом определяются проценты угля и нерастворимого остатка в конденсате. Полуторные окислы, кальций и общее количество магния определяются в фильтрате обычным ходом анализа.

Для определения количества окиси магния и металлического магния в конденсате навеска его обрабатывается разбавленной соляной кислотой, и определяется объем выделившегося водорода (после очистки его от HCl и C₂H₂ и внесения требуемых поправок на давление и температуру), после чего и вычисляется количество металлического магния по полученному водороду. Количество окиси магния в конденсате вычисляется по разности между общим количеством магния и металлического магния.

Анализ необработанных и обработанных брикетов. Навеска брикетов обрабатывается соляной кислотой, и обычным ходом силикатного анализа определяются кремнезем, полуторные окислы, окись кальция и окись магния.

Расчет шихты

Стехиометрический состав шихты (уравнение 4) вычисляется эмпирической формулой:

$$k = ab \frac{c}{d} \quad (6)$$

где: k —необходимое количество карбида кальция в г на 100 г взятого магниевого сырья, a —% MgO в магниевом сырье, $b = \frac{\text{мол. вес } CaC_2}{\text{мол. вес } MgO} = \frac{64}{40} = 1,6$; c —литраж 100%-ного $CaC_2 = 349,6$ л/кг; d —литраж карбида кальция.

Если дан не литраж взятого карбида, а % CaC_2 в нем, то в формуле взамен „ c “ ставится 100, а взамен „ d “ ставятся % CaC_2 .

Так как при измельчении, шихтовке и брикетировании от воздействия влаги воздуха часть карбида (от 3 до 10—12%) все же разлагается, то при составлении шихты практически нужно брать некоторый избыток карбида. Для этого в формулу 6 следует внести коэффициент „ e “.

$$k_1 = ab \frac{c}{d} e \quad (7)$$

Коэффициент „ e “ вычисляется эмпирически, по потерям карбида. В наших вычислениях „ e “ мы брали равным 1,10—1,12. При больших масштабах производства, где будут применены специальные меры для предотвращения разложения карбида, потери будут значительно ниже.

Таким образом, k_1 показывает то количество карбида кальция в г, которое нужно добавить к 100 г данного магниевого сырья. Для выражения в процентах применяется формула (8):

$$k_2 = \frac{abce/d \cdot 100}{abce/d + 100} \% \quad (8)$$

или

$$k_2 = \frac{k_1 \cdot 100}{k_1 + 100} \% \quad (9)$$

Брикеты, состоящие из доломита и карбида кальция + 2,5% CaF_2 , в среднем таковы: диаметр 21 мм, высота 7—13 мм, вес 4—7 г, объемный вес 2,0—2,3 (в зависимости от применяемого давления при брикетировании), насыпной вес 1,15—1,30, пористость 20—25, механическая прочность на раздавливание 40—70 кг/см².

При составлении шихты в некоторых опытах обожженный доломит брали в избытке (на 5%).

О диссоциации карбида кальция

Из литературных данных известно, что карбид кальция при высоких температурах может диссоциировать на кальций и углерод. Данные как о начальной температуре диссоциации, так и об условиях диссоциации иногда противоречивы. Так, по Бринеру и Куну [14], при нагревании карбида кальция в закупоренном сосуде уже при 800—1000° происходит частичная диссоциация его. Франк [15] начальную темпе-

ратуру диссоциации карбида кальция установил 1200°C . Руфф и Форстер [16] для карбида с 8% загрязнением в атмосфере аргона определили давление пара кальция: при $1825 \pm 50^{\circ}$ 1 мм Hg и при $2500 \pm 50^{\circ}$ 760 мм Hg. Маудерли и др. [9] показали, что при $1600-1800^{\circ}$ и при давлении 1 мм Hg происходит эффективная диссоциация компактных кусков карбида кальция на углерод и кальций. Пары последнего конденсировались на холодильнике (охлаждаемом сточной водой), а уголь в виде графита оставался в остатке. Выход графита 94%, а выход кальция не был определен, так как полностью собрать весь конденсат кальция, по их данным, затруднительно.

Такие противоречия в данных по диссоциации карбида кальция частично можно объяснить наличием загрязнений (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и др.) в техническом препарате. Нам необходимо было исследовать—не происходит ли диссоциация карбида кальция в тех условиях, которые в дальнейшем должны были применяться нами при опытах восстановления. Для этого было проведено несколько контрольных опытов. Измельченный карбид брикетировался, и брикеты нагревались в вакууме ≈ 1 мм Hg при 1000 и 1250° в течение 1 и 2 часов. После опытов брикеты анализировались, а поверхность конденсатора тщательно исследовалась на содержание на ней кальция. Как показали результаты опытов, во всех случаях брикеты остались без изменения, а на конденсаторе и на стенках реактора нам не удалось обнаружить кальция. Таким образом, можно считать доказанным, что в указанных нами условиях исследованный карбид кальция не разлагается на элементы, и опасаться выделения кальция при карбидотермическом восстановлении доломита (или другого сырья) нет оснований.

Опыты восстановления доломита карбидом кальция

При опытах восстановления доломита карбидом кальция нами было исследовано действие температуры, продолжительности, вакуума, количества восстановителя и катализаторов.

Температура. Опыты были проведены с целью установления начальной и оптимальной температур восстановления с шихтой: 52,6 в. ч. обожженного доломита D_n и 47,4 в. ч. карбида кальция, в вакууме ≈ 1 мм Hg и при температурах от 900 до 1250° с продолжительностью 1 и 2 часа. Выход магния вычисляли на основании количества магния, полученного в конденсате, и на основании анализов остатка брикетов (шлак) после восстановления. Результаты опытов изображены на рисунках 1 и 2.

Как видно из приведенных кривых, выходы по полученному магнию и по анализу остатка не сходятся. Выход в первом случае меньше, т. к. часть возгона магния в процессе восстановления конденсируется не на холодильнике-конденсаторе, а на стенках реакционной трубки и вне ее, и полностью собрать весь магний практически не удается (в производственных условиях из-за больших масштабов можно добиваться более полного выделения конденсата).

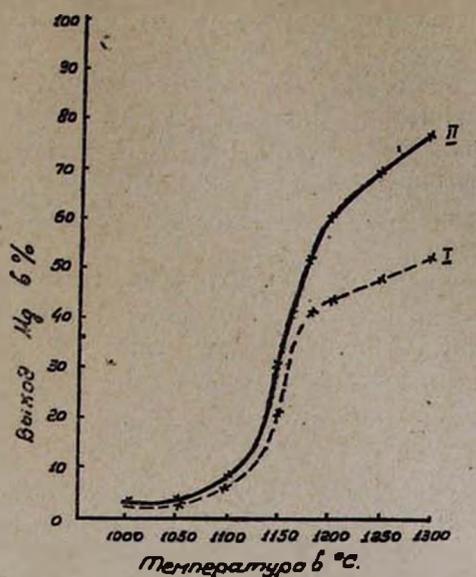


Рис. 1. Выход Mg в зависимости от температуры.
 I—по чистому Mg, продолжительность 1 час.
 II—по анализу брикетов, продолжительность 1 час.

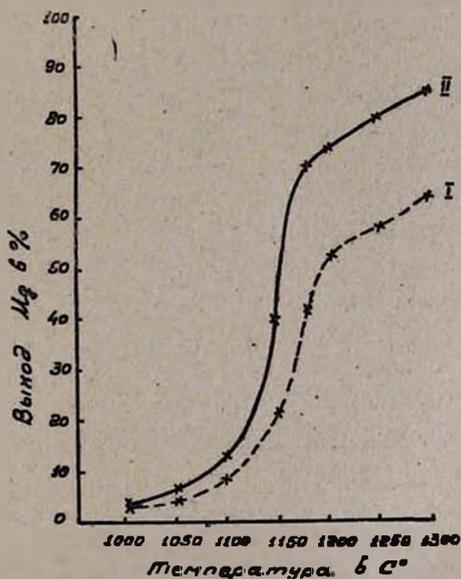


Рис. 2. Выход Mg в зависимости от температуры
 I—по чистому Mg, продолжительность 2 часа.
 II—по анализу брикетов, продолжительность 2 часа.

Заметное восстановление доломита карбидом кальция начинается только при 1000°; с повышением температуры выход магния постепенно растет, достигая максимума при 1300°. Максимальный выход магния при 1250° и одночасовой продолжительности равен 76,5%, а

при двухчасовой продолжительности 84,9%; при 1200°—соответственно 60,7 и 73,1%.

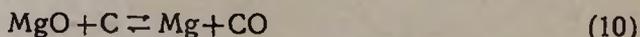
Магниевый конденсат в среднем имеет следующий химический состав: нерастворимый в соляной кислоте остаток—1,26% [уголь—0,84% (66,7%), SiO₂ и др.—0,42% (33,3%)]; полуторные окислы R₂O₃—0,19%; кальций, вычисленный в виде CaO,—0,48%; магний в виде металла—92,68%; в виде MgO—5,50% (Mg=3,30%); в конденсате обнаружены следы карбида.

Таким образом, примесей в конденсате около 2%. Часть примесей (CaC₂, CaO и др.) попадает в конденсат вследствие механического распыления брикетов, другая часть—вследствие совместного восстановления некоторых окислов карбидом кальция и их возгонки (например, Al и др.).

В конденсат попадает также заметное количество свободного углерода. Попадание углерода в конденсат мы объясняем двояко:

1. В начале термообработки имеющиеся в трубке и в брикетах влага и связанная вода по мере нагревания реагируют с карбидом кальция с выделением ацетилена. В вакууме часть газа эвакуируется из реактора, а некоторое количество его при высокой температуре подвергается термическому разложению с выделением свободного углерода. Последний садится на конденсате и загрязняет магний. Для уменьшения количества углерода в магниевом конденсате и предотвращения разложения карбида в брикетах следует все операции (измельчение, шихтовка и брикетирование) проводить в специальных закрытых аппаратах. Как показали проведенные нами полужаводские опыты [2], полученный в производственных условиях карбидотермический магний содержит гораздо меньше углерода (в среднем 0,1—0,2%), т. к. в заводских условиях загрузка брикетов обычно производится в накаливаемых (900—1100°) ретортах (от предыдущего цикла). При этом выделившийся от воздействия влаги на карбид ацетилен тотчас же загорается. Газообразные продукты сгорания (CO₂, CO, H₂O) а также сажа большей частью улетучиваются из реторты, и при дальнейшей термообработке в вакууме в магниевый конденсат попадает уже несравненно меньше углерода.

2. Как известно, при высоких температурах углерод восстанавливает окись магния по уравнению:



Реакция обратима. Для смещения равновесия вправо требуется температура выше 2000° и мгновенное охлаждение газопаровой смеси, что на практике осуществляется пульверизацией жидкого водорода, минерального масла и др.

Вопрос о том, при какой температуре начинается реакция между окисью магния и углеродом, является объектом многочисленных исследований. Так, Ковальс и Гринфельд [17] начальную температуру реакции установили 2000°. Другие [18]—1500°. Позже этот вопрос

подробно исследовал Микулинский [19] и показал, что „начальная температура“ реакции между MgO и C лежит ниже 1380° , а температура „интенсивного протекания реакции“ равна 1380° .

Исходя из вышеизложенного, нужно полагать, что в наших опытах, несмотря на сравнительно низкие температуры, за счет образовавшегося в процессе восстановления углерода, вероятно, в некоторой степени идет также и восстановление окиси магния углеродом. Образовавшееся при этом небольшое количество окиси углерода реагирует с парами магния, вновь образуя окись магния и углерод, которые и осаждаются на холодильнике вместе с магниевым конденсатом и выше его в виде тонкого налета. Химический анализ такого налета показал, что он в основном состоит из свободного углерода и окиси магния, что и является доказательством правильности нашего мнения.

Продолжительность. Были проведены опыты с продолжительностью от 0,5 до 6 часов (рис. 3).

Оптимальной продолжительностью для карбидотермического восстановления доломита при 1200° и остаточном давлении ≈ 1 мм Hg нужно считать 2 часа; при этом выход магния равен $69,7\%$. Максимальный выход магния— $76,5\%$ —получен в тех же условиях при шестичасовой продолжительности. Если принять за 100 этот выход и на основании данных рисунка 3 (на котором кривая I выражает выход магния по полученному магнию в конденсате, а кривая II выход магния по анализу брикетов) сделать вычисления для других продолжительностей, то получим следующие выходы:

При продолжительности 0,5 ч.— $53,7\%$, 1,0 ч.— $64,4\%$, 1,5 ч.— $76,7\%$, 2,0 ч.— $91,1\%$, 3,0 ч.— $95,3\%$, 4,0 ч.— $97,5\%$, 5,0 ч.— $99,1\%$, 6,0 ч.— 100% .

Из этих данных следует, что основная масса магния получается при первых двух часах восстановления, а при дальнейшем увеличении продолжительности опыта выход повышается незначительно. На основании этих данных на рисунке 3 начерчена кривая III, характеризующая выход магния в зависимости от продолжительности опыта.

Вакуум. Одним из основных условий получения металла термическим методом является вакуум. Для установления действия оста-

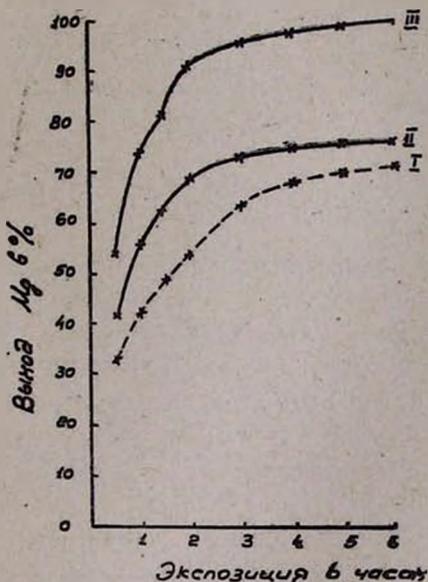


Рис. 3. Выход Mg в зависимости от продолжительности опыта.

- I—по чистому Mg.
- II—по анализу брикетов.
- III—см. текст.

точного давления на процесс восстановления нами были проведены соответствующие опыты при остаточных давлениях в реакторе от 120 мм до 1 мм Hg, при 1200° и двухчасовой продолжительности. Результаты этих исследований приведены на рисунке 4.

Из приведенных данных следует, что с повышением остаточного давления от 1 до 120 мм Hg выход магния постепенно уменьшается. Сравнительно хорошие выходы получаются при давлениях от 1 до 6 мм Hg, причем максимальный выход магния—81,5%—получен

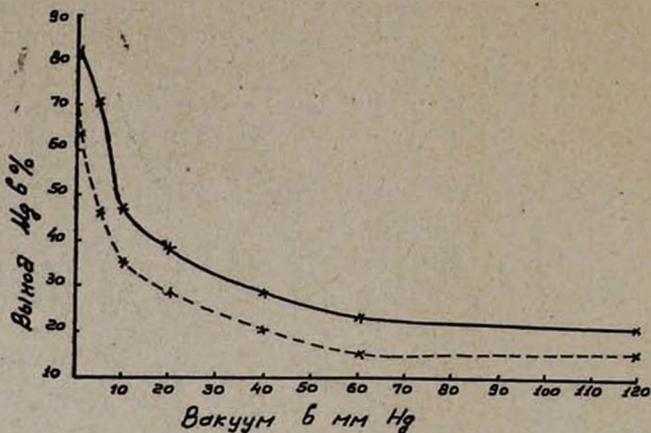


Рис. 4. Выход Mg в зависимости от вакуума.

I—по чистому Mg.

II—по анализу брикетов.

при минимальном остаточном давлении. Конденсат магния получается в виде блестящей плотной кристаллической массы. При уменьшении вакуума (увеличение остаточного давления) слой конденсата на холодильнике постепенно становится пористым и хрупким, с тенденцией к более быстрому воспламенению, и в конденсате увеличивается содержание окисленной формы магния.

Количество и качество восстановителя. Опыты были проведены при 1200° и двухчасовой продолжительности с брикетами, содержащими разные количества разного качества восстановителя—карбида кальция. Результаты этих опытов приведены на рисунках 5 и 6.

С увеличением количества восстановителя в брикетах (в шихте) до 1,5-кратного размера от теоретического выход магния постепенно повышается, а дальнейшее увеличение его почти не влияет на выход. Оптимальное количество карбида кальция в шихте 1—1,2-кратное от теоретически необходимого; максимальный выход был получен при 1,5-кратном его количестве.

Из приведенных на рисунке 6 данных следует, что при понижении качества карбида кальция выход магния снижается сравнительно мало.

Катализаторы. Вопрос применения катализаторов для процесса восстановления окиси магния и доломита разнообразными восстановителями пока мало изучен. В патентной литературе упоминается о применении катализаторов, но этот вопрос освещен весьма туманно.

Для исследования влияния некоторых веществ в качестве катализаторов на процесс восстановления доломита карбидом кальция нами были взяты фтористый кальций в виде минерала плавикового шпата с содержанием CaF_2 97,5% и реактивный безводный чистый CaCl_2 .

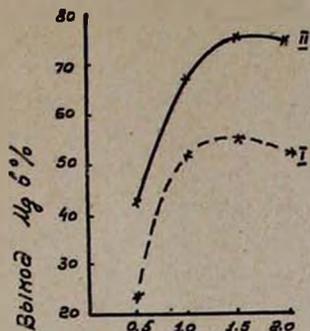


Рис. 5. Выход Mg в зависимости от количества карбида кальция в брикетах.

I—по чистому Mg.

II—по анализу брикетов.

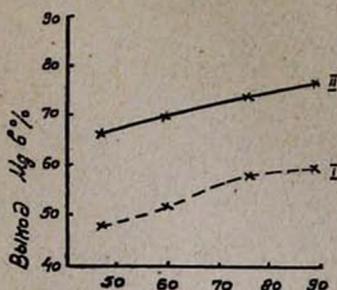


Рис. 6. Выход Mg в зависимости от качества карбида кальция.

I—по чистому Mg.

II—по анализу брикетов.

Катализаторы добавлялись в шихту до брикетирования в тонкоизмельченном виде в количестве 3 и 10%. Опыты восстановления проводились при разных температурах при продолжительности в 1 и 2 часа.

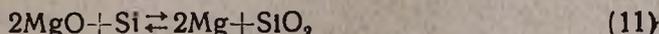
Некоторые результаты этих исследований приведены на рисунке 7. Для сравнения сопоставлены данные, полученные без применения катализаторов.

Проведенные исследования показали, что из примененных катализаторов выход магния заметно увеличивает фтористый кальций. При применении CaCl_2 получается небольшой каталитический эффект и то только при низких температурах восстановления (900—1000°) и при непродолжительных опытах.

Каталитический эффект фтористого кальция выражается в том, что, с одной стороны, выходы магния повышаются (рисунок 7), а с другой, начальная температура реакции снижается на 50—100°.

Максимальный выход магния в присутствии катализатора при двухчасовой продолжительности составляет: при 1200°—81,7%; при 1250°—85,9% и при 1300°—88,2%.

При силикотермическом методе получения магния из доломита в процессе реакции:



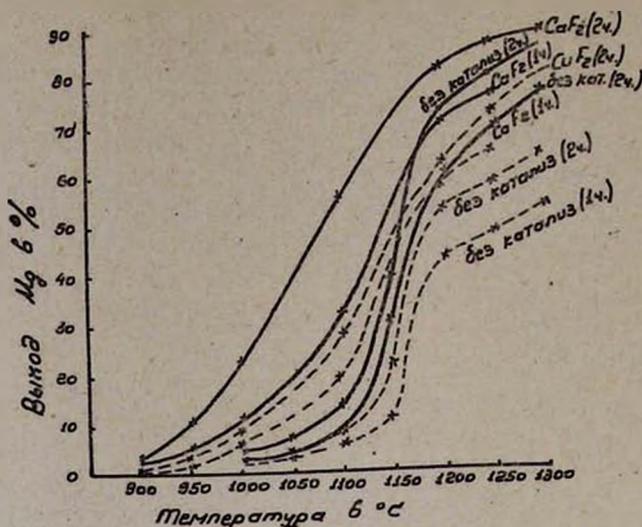
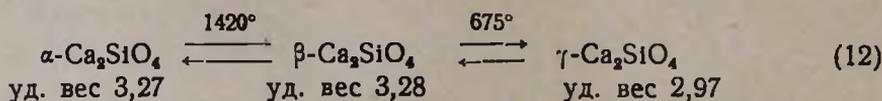


Рис. 6. Выход Mg в зависимости от температуры.

— по чистому Mg.

--- по анализу брикетов.

в продуктах реакции накапливается значительное количество кремнезема, который с окисью кальция образует двухкальциевый силикат. Последний при медленном охлаждении шлака почти полностью переходит от β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, что, как известно, сопровождается увеличением объема шлака $\approx 10\%$:



что и приводит к саморассыпанию шлака при остывании.

В отличие от шлаков, полученных при восстановлении доломита кремнием или ферросилицием, шлаки, полученные при восстановлении доломита карбидом кальция как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов, твердые и при остывании вовсе не подвергаются саморассыпанию, что объясняется небольшим содержанием в шихте кремнезема и, следовательно, малым образованием двухкальциевого силиката в шлаках. В среднем полученные шлаки имели следующий химический состав: нерастворимый в соляной кислоте остаток 18,5% [из них—уголь 15,1% (82,0% нерастворимого остатка), SiO_2 и др. 3,4% (18,0% нерастворимого остатка)]; полуторные окислы (R_2O_3) 3,1%; свободная CaO —67,1%; непрореагировавший CaC_2 —5,9%; MgO —4,8%.

В зависимости от содержания в шлаках катализаторов они в воде ведут себя разное. Так, шлаки, не содержащие катализатора, реагируют с влагой (медленно) или с водой (бурно) с выделением ацетилена. При этом шлак полностью рассыпается. При содержании

в шлаке катализатора CaCl_2 в присутствии влаги или воды тоже происходит разложение шлака и выделение ацетилена, что объясняется большой гигроскопичностью и хорошей растворимостью хлористого кальция в воде. Напротив, если в шлаках содержится CaF_2 , то такие шлаки, как показали наши многократные опыты, в воде остаются твердыми. Даже при нагревании с водой они не рассыпаются и не выделяют ацетилена, что, по-видимому, можно объяснить флюсующим действием CaF_2 и обволакиванием агрегатов (CaO , CaC_2 , C и др.) плавленной массой, что доказывается тем, что при кристаллооптических анализах шлаков вокруг агрегатов были замечены тончайшие пленки (вероятно, плавленной массы).

Шлак № 4. Шихта для брикетов была составлена из 54,0% доломита, 44,0% карбида кальция и 2% CaF_2 (выход магния = 80,5%). Остаток состоит из крупнозернистых агрегатов обожженного доломита, обогащенного окисью кальция. Зерна β - и γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ наблюдаются очень редко. В поле зрения находятся непрозрачные включения углерода. На некоторых агрегатах наблюдаются каемки. Очевидно имеет место обволакивание зерен плавленной массой. При наличии в шихте CaF_2 наблюдается более крупная кристаллизация.

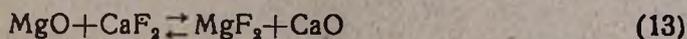
При остывании таких шлаков их частицы плотно цементируются плавленной массой, и вода на них уже не действует. Под действием соляной кислоты пленка растворяется, и начинается бурная реакция с выделением ацетилена.

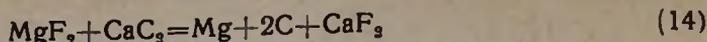
Исходя из вышеприведенного механизма реакции, кагалитическому действию фтористого кальция (а также и др. фторидов) на карбидотермическое восстановление доломита или других магниевых соединений мы даем следующее объяснение [2]:

1. Вследствие заметного снижения температуры спекания брикетов фтористым кальцием (или другими фторидами) значительно облегчается контакт реагирующих частиц и их взаимная диффузия, что, следовательно, может являться причиной увеличения выхода магния;

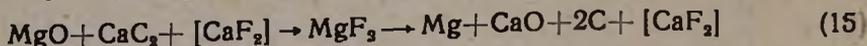
2. Гельд и Есин [20] показали, что присутствие солей (CaF_2 и др.) заметно ускоряет диссоциацию карбида кальция. Разумеется, с ускорением диссоциации карбида кальция будет увеличиваться и его реакционная способность в газопаровой фазе. Вследствие этого выходы магния будут увеличиваться.

3. Каталитическое действие фторидов при восстановлении магниевых сырья нужно объяснить также и известной в катализе "теорией промежуточных соединений". При восстановлении магниевых сырья карбидом кальция в присутствии CaF_2 , вероятно, образуется промежуточное соединение MgF_2 , которое, как известно [4 и 6], реагирует с карбидом кальция гораздо легче, чем окись магния. Исходя из сказанного, восстановление окиси магния карбидом кальция в присутствии катализатора CaF_2 можно выразить нижеследующими уравнениями:



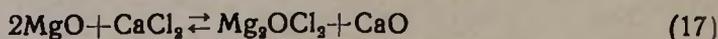
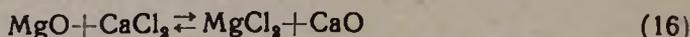


Образовавшийся CaF_2 вновь вступает в реакцию с окисью магния и т. д. Суммарная реакция выразится следующим уравнением:

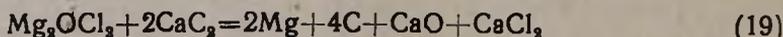
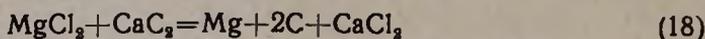


4. Присутствие в шихте CaF_2 заметно способствует минералообразованию в шлаках ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и др.) и их кристаллизации, что ускоряет реакцию восстановления магниевого сырья, и выход повышается.

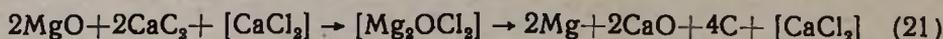
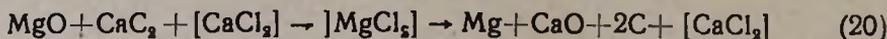
Как было сказано выше, хлористый кальций оказывает некоторый каталитический эффект только при низких температурах восстановления и непродолжительных опытах. Каталитическое действие CaCl_2 мы также объясняем снижением температуры спекания брикетов, увеличением диссоциации CaC_2 и образованием промежуточных соединений MgCl_2 и Mg_2OCl_2 :



Образовавшиеся промежуточные соединения MgCl_2 и Mg_2OCl_2 карбидом кальция восстанавливаются гораздо легче, чем окись магния:



Полученный CaCl_2 вновь потребляется для первых реакций (16 и 17) и т. д. Суммарными реакциями будут:



При повышенных температурах (1100° и выше) CaCl_2 не показывает каталитического эффекта, так как при этом он начинает возгоняться и частично разлагается.

Были проведены два опыта на более усовершенствованной установке, состоящей из горизонтальной силтвой трубчатой печи. Реактор—фарфоровая толстостенная трубка. На установке были осуществлены автоматическая регулировка и запись температуры. Условия проведенных опытов: $t=1200^\circ$, продолжительность 3 ч., вакуум 0,02—0,05 мм Hg. В качестве сырья был взят доломит технический Д₇ (таблица 1).

Опыт № 1. 54,1% доломита + 43,2% карбида кальция + 2,7% CaF_2 (навеска брикетов 72,85 г). Выход магния по чистому Mg в конденсате 88,25% и по анализу брикетов 91,61%.

Опыт № 2. 55,5% доломита + 44,5% карбида кальция (навеска брикетов 71,10 г). Выход магния по чистому Mg в конденсате 62,44% и по анализу брикетов 74,00%.

В ы в о д ы

1. Проведены исследования по карбидотермическому восстановлению доломита разных химических составов в вакууме.

2. Установлено, что реакция термического восстановления доломита карбидом кальция в вакууме начинается при 950—1000°, а в присутствии фтористого или хлористого кальция в качестве катализаторов начало реакции понижается на 50—100°.

3. С увеличением продолжительности опыта, а также при уменьшении остаточного давления в реакторе выход магния увеличивается.

4. Оптимальными условиями восстановления являются: температура 1200—1250°, продолжительность 2 часа, вакуум около 1 мм Hg, количество восстановителя—карбида кальция в шихте стехиометрическое, присутствие в шихте катализатора CaF₂ в количестве 2—3%.

Максимальный выход магния при t=1200°, продолжительности 3 ч., вакууме 0,02—0,09 мм Hg и присутствии CaF₂—91,61%, а в тех же условиях, но в отсутствии катализатора—74,00%.

5. Приведены некоторые соображения о механизме реакции карбидотермического восстановления магния и о каталитическом действии плавикового шпата.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 8 V 1959

Մ. Վ. Դարբինյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴԱԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ

Հաղորդում II. Կալցիումի կարբիդով դոլոմիտի բերմիկ վերականգնման մասին

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում կալցիումի կարբիդը մենք կիրառել ենք [1, 2] որպես վերականգնիչ՝ մագնեզիումի սիլիկատներից և մագնեզիումի կարբոնատներից մետաղական մագնեզիում ստանալու համար:

Հողվածում շարադրված են կալցիումի կարբիդով թերմիկ վերականգնման տեսական դրույթները և էքսպերիմենտալ տվյալները:

Դոլոմիտից մետաղական մագնեզիումի ստացման փորձերը կատարված են հատուկ լաբորատոր սարքի մեջ: Որպես հումք գործադրված են Արզաքանի և Իջևանի բարձրորակ դոլոմիտները՝ 18,76-ից մինչև 21,0% MgO-ի պարունակությամբ (աղյուսակ 1), որպես վերականգնիչ՝ բարձրորակ կալցիումի կարբիդը $\approx 88\%$ CaC₂-ի պարունակությամբ (լիտրածր ≈ 270 —290 կգ):

Հողվածում բերված են էմպիրիկ բանաձևեր (6—9), որոնք ստացված են փորձնականորեն և կիրառված են շիխտալի հաշվման համար:

Կալցիումի կարբիդով դոլոմիտի թերմիկ վերականգնման հետազոտությունների ընթացքում ուսումնասիրված է հետևյալ գործոնների ազդեցությունը՝ ջերմաստիճանը, փորձի տևողությունը, վակուումի աստիճանը (խորու-

թյունը), վերականգնիչի քանակն ու որակը, ինչպես և կատալիզատորների CaCl_2 և CaF_2) ազդեցությունը:

Կատարված աշխատանքների հիման վրա կարելի է անել հետևյալ եզրակացությունները:

Կալցիումի կարբիդով դոլոմիտի թերմիկ վերականգնումն առանց կատալիզատորի առկայության սկսվում է $950-1000^\circ$ -ում, իսկ CaF_2 որդես կատալիզատոր օդտազործելիս ռեակցիայի սկիզբն իջնում է $50-100^\circ$ -ով:

Մագնեզիումի ելքը բարձրանում է փորձի տեղողության երկարացմամբ ու շերտատիճանի բարձրացմամբ, վակուումի խորացմամբ, կալցիումի կարբիդի որակի լավացմամբ և նրա քանակի ավելացմամբ, ինչպես նաև կատալիզատորների կիրառմամբ (փորձերի արդյունքները հիմնականում ամփոփված են գծանկարներում): Վերականգնման օպտիմալ պայմաններն են՝ շերտատիճանը $\approx 1200-1250^\circ$, փորձի տեղողությունը 2 ժամ, վակուումի խորությունը 1 մմ Hg, շիտայում 2—2,5% CaF_2 կատալիզատոր և ստեխիոմետրիկ քանակով վերականգնիչ: Մետաղական մագնեզիումի առավելագույն ելքը 1200° -ում 3 ժամ փորձի տեղողության ղեկավարմամբ, 0,02—0,09 մմ Hg վակուումի պայմաններում եղել է՝ ա) որպես կատալիզատոր CaF_2 կիրառելիս 91,61% և բ) կատալիզատորի բացակայությամբ 74,00%:

Հողվածում բերված են դիտողություններ և կարծիքներ ինչպես մագնեզիումի կարբիդաթերմիկ վերականգնման ռեակցիայի մեխանիզմի, այնպես էլ պլավիկյան սպաթի (CaF_2) կատալիտիկ ազդեցության մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, ДАН АрмССР 6, 71 (1947).
2. М. В. Дарбинян, Автореферат докт. диссертации. Ереван, 1952; Изв. АН АрмССР, ХН 12, 25 (1959).
3. М. В. Дарбинян, Труды ЕГУ 38, хим. науки, в. I, 75 (1952).
4. С. Matignon, С. III, 153 (1921).
5. А. С. Микулинский, Р. Н. Рубинштейн, Легкие металлы 10, 15 (1937).
6. R. Matzura, С. I, 196 (1940); С. I, 439 (1941).
7. W. D. Treadwell, Helv. Chem. Acta 26, 398 (1943).
8. Пак Мен Чо, А. И. Беляев, Сборник научных трудов Московского ин-та цвет. металлов и золота им. М. И. Калинина 24, 142 (1954).
9. Техническая информация и библиография 1. Наркомцветмет СССР, Москва, Металлургиздат, 1943.
10. Англ. патент 414, 577 (1934) [С. А. 29, 106 (1935)]; Англ. патент 464, 812 (1937) [С. А. 31, 7028 (1937)]; Англ. патент 465, 366; 465, 622; 465, 623 (1937) [С. А. 31, 7835 (1937)]; Франц. патент 813, 570 (1937) [С. А. 32, 902 (1938)]; Амер. патент 2, 240, 584 (1941) [С. А. 35, 5084 (1941)]; Амер. патент 2, 295, 105 (1943) [С. А. 37, 1120 (1943)]; Амер. патент 2, 323, 597 (1944) [С. А. 38, 50 (1944)]; Амер. патент 2, 390, 531 (1946) [С. А. 40, 1134 (1946)]; Амер. патент 2, 382, 713 (1945) [С. А. 39, 4580 (1945)].
11. Англ. патент 464, 519 (1937) [С. А. 31, 7028 (1937)].
12. Яп. патент 133, 402 (1939) [С. А. 35, 3950 (1937)].
13. Амер. патент 2, 214, 557 (1941) [С. А. 35, 424 (1941)].
14. E. Briner, A. Kuhne, С. I, 1329 (1913); 973 (1914).

15. *F. Franke*, *Z. anorg. Chem.* **87**, 129 (1914).
16. *O. Ruff, F. F. Forster*, *C. I.*, 465 (1924).
17. *H. Kowals, P. Greenfeld*, *Trans. Am. El. Soc.* **27**, 221 (1915).
18. *O. Ruff, H. Hartman*, *Z. anorg. allg. Chem.* **133**, 44 (1924).
19. *А. С. Микулинский*, *ЖПХ* **14**, 19 (1941).
20. *П. В. Гельд, О. А. Есин*, *ДАН СССР* **3**, 541 (1950).