

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян

Хлорирование Севанского магнезита.

Целью настоящей работы являлось изучение условий хлорирования севанского магнезита (Армянская ССР) и получение из него плавленного безводного хлористого магния, пригодного для получения из него металлического магния методом электролиза.

Еще Гемфри Деви (1) указал на возможность получения хлоридов металла путем хлорирования ряда окислов.

Впервые Gay Lussac и Thenard (2) указали, что при накаливании окиси магния в токе хлора получается хлорид магния.

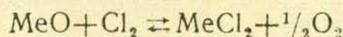
Moldenhauer (3) проводил хлорирование окиси магния при температурах выше  $500^{\circ}$ ; другие (4) хлорирование окиси магния проводили при сравнительно низких температурах. Много работ по изучению хлорирования чистой и технической окиси магния, полученной из магнезитов, проводилось ВАМИ (5,6,7.)

Равновесие  $MgO + Cl_2 = MgCl_2 + \frac{1}{2}O_2$  в широких температурных интервалах изучалось работниками ВАМИ (5). На основании проведенных работ авторами была построена диаграмма состояния равновесия.

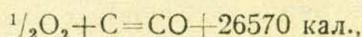
А. М. Афанасьев (6) хлорировал окись магния, полученную прокаливанием из халиловского и саткинского магнезитов. Им было замечено, что скорость хлорирования увеличивается с повышением температуры до  $550^{\circ}$  а начиная с  $580^{\circ}$  скорость хлорирования убывает. Это он объясняет обволакиванием частиц окиси магния расплавленным хлористым магнием, что затрудняет свободное их соприкосновение с хлором.

А. И. Войницкий и М. В. Жогина (7) хлористый магний получили из брикетированной окиси магния. Они приводят обширную патентную и журнальную литературу по вопросу о хлорировании окиси магния. Много патентов указывает также В. М. Гуськов (8).

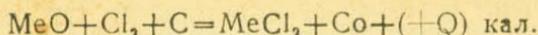
Реакция окислов металлов с хлором обратима:



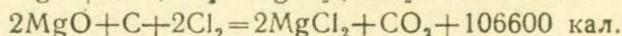
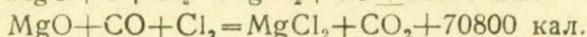
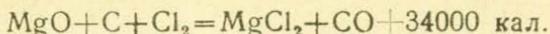
Если снизить концентрацию кислорода в равновесии, непрерывно связывая его подходящим восстановителем, например углеродом:



то равновесие сдвинется вправо и вся или большая часть окиси металла превратится в хлорид:



Для некоторых окислов эта реакция экзотермична, для других — эндотермична. Для окиси магния реакция экзотермична:

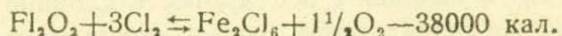
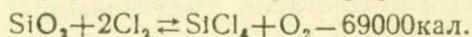
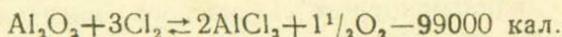


что приводит к саморазогреванию шихты. При хлорировании окиси магния, шихту нужно нагревать только в начале процесса; далее выделяющаяся в ходе реакции теплота поддерживает процесс хлорирования, компенсируя потери теплоты (9) — излучения печи, уноса теплоты печными газами и др.

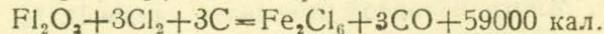
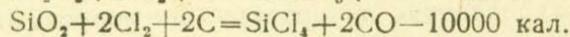
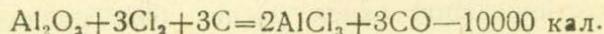
Примеси других окислов, например окиси железа, оказывают на процесс хлорирования окиси магния благоприятное влияние, т. е. образовавшееся в упомянутом случае хлорное железо является красным передатчиком хлора и служит хорошим хлорирующим агентом (10), или почти не влияют на общий процесс хлорирования, например, окись алюминия. Другие окислы, как двуокись кремния, на процесс хлорирования действует как тормозящий агент.

По исследованиям А. М. Афанасьева (6) присутствие 1% окиси кремния в хлорируемой шихте уменьшает выход хлористого магния на 7%, а при 60% окиси магния и 11% двуокиси кремния в шихте выход хлористого магния падает на 55%.

В технической окиси магния, полученной прокаливанием серпентинита, содержится ряд окислов, как двуокись кремния, окись алюминия, окись железа и др. (таблицы 1 и 2), которые так или иначе в той или иной мере могут реагировать с хлором, причем эти реакции обратимы и эндотермичны:



В присутствии углерода равновесие нарушается, реакция смещается вправо и становится менее эндотермичной, а в случае окиси железа реакция становится уже экзотермичной:



Теплота реакции у разных авторов иногда выражается разными цифрами. Так для реакции:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{C} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO} + Q$  как указывает Спидин по L. Mellor-у  $Q = -30200$ , кал., по Fischer-у (12)  $Q = -23500$ , а по Спидину (11), после ввода необходимых поправок  $Q = -1000$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для исследования процесса хлорирования были взяты образцы севанского магнезита, описанные нами в предыдущей работе (13). Взятые образцы представляют сре-

пробы для данного месторождения. Они были взяты как в сыром, так и в прокаленном виде и имеют следующий химический состав:

Химический состав севанского магнезита

Таблица 1

| № п.п. | Сырье                                 | Потери при прокаливании | SiO <sub>2</sub><br>% | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | CaO<br>% | MgO<br>% | NiO<br>% | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Сумма<br>% |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------|----------|----------|-------------------------------------|------------|
| 1.     | Магнезит № 1 естественный             | 36,60                   | 17,84                 | 3,89                               | 0,97     | 40,80    | 0,17     | 0,30                                | 100,57     |
| 2.     | То же № 2                             | 30,86                   | 22,36                 | 5,57                               | 0,74     | 40,41    | 0,16     | 0,31                                | 100,41     |
| 3.     | Магнезит № 1 прокаленный при 750—800° | 0,31                    | 28,06                 | 6,68                               | 1,41     | 63,65    | 0,29     | 0,43                                | 100,83     |
| 4.     | То же, № 2                            | 0,61                    | 32,13                 | 8,00                               | 1,06     | 58,02    | 0,32     | 0,45                                | 100,59     |

Были проведены также спектральные анализы, результаты которых приводятся ниже:

Результаты спектрального анализа.

Таблица 2

| Элемент                | Сырье        |                    |                 |               |    |    |    |                |                |    |    |                |              |    |    |    |       |
|------------------------|--------------|--------------------|-----------------|---------------|----|----|----|----------------|----------------|----|----|----------------|--------------|----|----|----|-------|
|                        | Be           | As                 | Te              | P             | Sb | Pb | Sn | Cu             | Ag             | Zn | Cd | Co             | Ni           | Zr |    |    |       |
| Севанский магнезит № 1 | —            | —                  | —               | —             | —  | —  | —  | Ничтожн. следы | Ничтожн. следы | —  | —  | Слабые линии + | Выше средние | —  |    |    |       |
| Mo                     | Ta           | Nb                 | Bi              | In            | Ge | W  | Ga | Tl             | Cr             | V  | Na | K              | Li           | Ba | Sr | Ca | Al    |
| —                      | —            | —                  | —               | —             | —  | —  | —  | —              | Сильные линии  | —  | —  | —              | —            | —  | —  | —  | Следы |
| Mg                     | Mn           | Fe                 | Tl              | Si            | Se |    |    |                |                |    |    |                |              |    |    |    |       |
| +                      | Слабые линии | Очень сильн. линии | Ничтожные следы | Сильные линии | —  |    |    |                |                |    |    |                |              |    |    |    |       |

Хлорирование магнезита проводилось в фарфоровой трубке, помещенной в горизонтальной трубчатой электрической печи Марса. Температура печи регулировалась реостатом и измерялась платино-платинородиевой термопарой. Хлор из баллона пропусклся через реометр\* с регулятором давления, сушильную склянку с серной кислотой и поступал в фарфоровую трубку для хлорирования.

\* Реометр калибровался на хлор на специальной установке химическим методом: в течение определенного промежутка времени через склянку Дрекселя с раствором иодистого калия пропусклся ток хлора и вытесненный иод титровался N/10 раствором гипосульфита натрия.

В нагретую и наполненную хлором фарфоровую трубку вводилась навеска хлорируемого продукта в лодочке и включался ток хлора. После хлорирования лодочка взвешивалась, а остаток подвергался анализу. Для определения процента хлорирования остаток выщелачивался водой; при этом хлористый магний и другие образовавшиеся хлориды, не успевшие еще возогнаться, перешли в раствор. Осадок отфильтровывался и после прокаливания (для сгорания остатка угля) взвешивался. Осадок подвергался анализу на содержание двуокиси кремния, полуторных окислов и окиси магния. На основании полученных данных вычислялся как общий процент хлорирования, так и процент хлорирования отдельных компонентов.

Опыты хлорирования магнезита были проведены как в отсутствии восстановителей, так и в их присутствии. В качестве восстановителей были взяты: древесный уголь и древесные опилки. Были проведены опыты и с брикетированной шихтой; при этом, в качестве связующего для брикетов были взяты: нефтяная смола и 1,3-дихлорбутен-2 (отброс завода СК). Опыты по хлорированию непрокаленного и прокаленного магнезитов в отсутствии восстановителя сопоставлены в таблице 3.

Таблица 3

| № п. п. | Навеска магнезита № 1 в гр. |                    | Температура хлорирования °С | Количество пропущенного хлора в литрах | Продолжительность в часах. | % хлорирования: |      |
|---------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--|----------------------------|-----------------|------|
|         | Непрокален.                 | Прокален. при 750° |                             |  |                            | Общий           | MgO  |
| 1.      | 1,5                         | —                  | 700                         | 3                                      | 1                          | 8,1             | 13,3 |
| 2.      | "                           | —                  | 800                         | "                                      | "                          | 11,9            | 19,8 |
| 3.      | "                           | —                  | 1000                        | "                                      | "                          | 25,3            | 37,3 |
| 4.      | —                           | 1,5                | 700                         | "                                      | "                          | 16,4            | 21,1 |
| 5.      | —                           | "                  | 800                         | "                                      | "                          | 24,7            | 29,9 |
| 6.      | —                           | "                  | 900                         | "                                      | "                          | 35,2            | 42,3 |
| 7.      | —                           | "                  | 1000                        | "                                      | "                          | 40,2            | 50,5 |
| 8.      | —                           | 20                 | "                           | избыт.                                 | "                          | 17,8            | 29,9 |
| 9.      | —                           | "                  | "                           | "                                      | "                          | 19,4            | 30,8 |
| 10.     | —                           | "                  | 1100                        | "                                      | "                          | 20,6            | 33,2 |

Примечание: Опыты № № 1—7 проведены с пылевидной, а опыты № № 8—10 с брикетированной шихтой.

На основании приведенных в таблице 3 данных составлены кривые, нанесенные на чертеже 1. На этом и на всех других последующих чертежах сплошными линиями обозначен общий процент хлорирования, пунктирными линиями—процент хлорирования окиси магния.

Хлорирование магнезита без восстановителя протекает слабо, причем прокаленный магнезит (кривые III—IV) хлорируется лучше, чем непрокаленный (кривые I и II), что объясняется тем, что при хлорировании непрокаленного магнезита происходит и термическое разложение

его с выделением углекислого газа, затрудняющего доступ хлора к частицам магнезита. Брикетированная окись магния (взятая в сравнительно большой навеске—20 гр.) без восстановителя и связующего хлорируется также слабо. Так, небрикетированный и непрокаленный магнезит при  $1000^{\circ}$  хлорируется на 25,3%, а прокаленный магнезит на 40,2%. При хлорировании брикетов прокаленного магнезита при  $1000^{\circ}$  общий процент хлорирования едва достигает до 19,4%, а процент хлорирования окиси магния—30,8%. Как видно из опытов, брикетированный магнезит, по сравнению с небрикетированным, хлорируется хуже, что объясняется затруднением проникновения хлора во внутрь брикетов.

Далее, были поставлены опыты хлорирования магнезита в присутствии древесного угля в качестве восстановителя, с зольностью 0,8%. Шихта для хлорирования составлялась из измельченных и просеянных через сито (900 отв./см<sup>2</sup>) прокаленного магнезита и древесного угля.

Расчеты показали, что при полном хлорировании всех компонентов, содержащихся в прокаленном магнезите, на 100 весовых частей прокаленного магнезита необходимо 32—33 весовых частей угля (или на 75 в. ч. прокаленного магнезита 25 в. ч. угля).

Для выяснения влияния количества восстановителя на процесс хлорирования количество угля в шихте было взято в трех пропорциях:

1. Недостаточное количество угля: на 82,5 в. ч. прокаленного магнезита 12,5 в. ч. угля. (около 46% теоретически необходимого количества).

2. Теоретическое количество угля: на 75 в. ч. прокаленного магнезита 25 в. ч. угля.

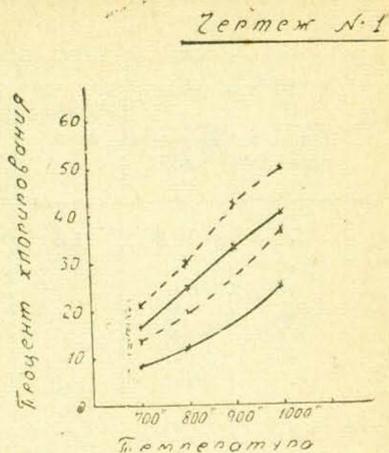
3. Избыточное количество угля: на 50 в. ч. прокаленного магнезита 50 в. ч. угля (3 раза больше теоретически необходимого количества).

Таким образом, содержание угля в шихте составляло: 12,5%, 25%, 50%. Опыты хлорирования были поставлены с небрикетированной шихтой в лодочке, продолжительностью 0,5 ч., 1 ч. и 1,5 ч.

В таблице 4 приведены результаты этих опытов.

На основании этих данных составлен ряд кривых хлорирования (см. чертежи 2—7).

На чертеже 2—кривая VII показывает хлорирование прокаленного магнезита в присутствии 12,5% древесного угля при тем-



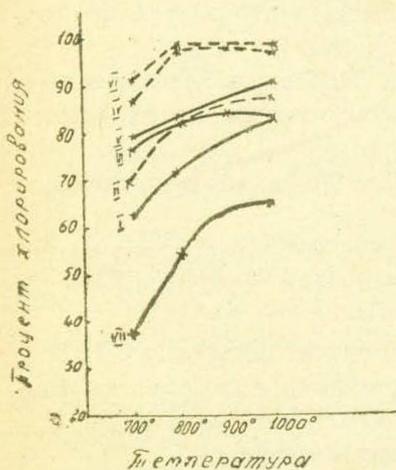
пературах от 700° до 1000° и продолжительности хлорирования в 1 час. Как видно из кривой, оптимальной температурой хлорирования

Таблица 4

| № п. п. | Ш и к т а          |                  | Навеска в гр. | Температура хлорирования °С | Количество пропущен. хлора в литрах | Продолжительность в часах | % хлорирования |      |
|---------|--------------------|------------------|---------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------|------|
|         | Прокал. магнезит % | Древесн. уголь % |               |                             |                                     |                           | Общий          | MgO  |
| 1.      | 87,5               | 12,5             | 1,5           | 700                         | 3                                   | 1                         | 37,0           | —    |
| 2.      | "                  | "                | "             | 800                         | "                                   | "                         | 54,1           | —    |
| 3.      | "                  | "                | "             | 900                         | "                                   | "                         | 63,4           | —    |
| 4.      | "                  | "                | "             | 1000                        | "                                   | "                         | 65,0           | —    |
| 5.      | 75                 | 25               | "             | 700                         | 1,5                                 | 0,5                       | 62,1           | 70,1 |
| 6.      | "                  | "                | "             | 800                         | "                                   | "                         | 72,1           | 81,6 |
| 7.      | "                  | "                | "             | 1000                        | "                                   | "                         | 83,0           | 87,1 |
| 8.      | "                  | "                | "             | 700                         | 3                                   | 1                         | 75,8           | 86,1 |
| 9.      | "                  | "                | "             | 800                         | "                                   | "                         | 82,1           | 97,0 |
| 10.     | "                  | "                | "             | 900                         | "                                   | "                         | 83,4           | 98,0 |
| 11.     | "                  | "                | "             | 1000                        | "                                   | "                         | 83,3           | 96,4 |
| 12.     | "                  | "                | "             | 700                         | 4,5                                 | 1,5                       | 78,9           | 91,0 |
| 13.     | "                  | "                | "             | 800                         | "                                   | "                         | 83,1           | 98,0 |
| 14.     | "                  | "                | "             | 1000                        | "                                   | "                         | 90,3           | 98,1 |
| 15.     | 50                 | 50               | "             | 700                         | 1,5                                 | 0,5                       | 74,2           | 85,1 |
| 16.     | "                  | "                | "             | 800                         | "                                   | "                         | 79,1           | 91,0 |
| 17.     | "                  | "                | "             | 1000                        | "                                   | "                         | 93,4           | 94,0 |
| 18.     | "                  | "                | "             | 700                         | 3                                   | 1                         | 76,9           | 91,0 |
| 19.     | "                  | "                | "             | 800                         | "                                   | "                         | 82,8           | 95,1 |
| 20.     | "                  | "                | "             | 1000                        | "                                   | "                         | 96,6           | 97,0 |
| 21.     | "                  | "                | "             | 1000                        | 4,5                                 | 1,5                       | 93,3           | 91,0 |

в этих условиях является 900° (хлорировано 63,4%). При 1000° процент хлорирования равен 65,0%.

Чертеж № 2



На чертеже 2 нанесены также кривые хлорирования прокаленного магнезита в присутствии 25% древесного угля. Продолжительность хлорирования 0,5 ч., 1 ч., 1,5 ч. В этих условиях оптимальной температурой хлорирования является 800°, причем общий процент хлорирования в течение 0,5 часа достигает 72,1% (кривая I), в течение 1 ч. 82,1% (кривая III), а в течение 1,5 часа — 83,1% (кривая V). Процент хлорирования окиси магния, как видно из чертежа 2, по сравнению с общим процентом хлорирования больше: так, при 800° в течение 0,5 ч. хлорировано 81,6% имеющейся окиси магния (кривая II), в течение 1 ч. 97,0% (кривая IV)

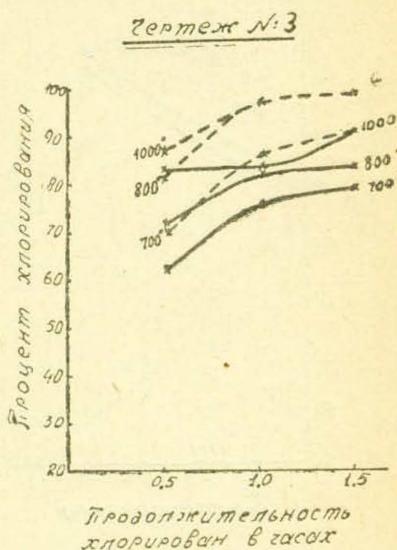
и в течение 1,5 ч. 98,0 (кривая VI.) Это объясняется тем, что кремнезем, содержащийся в прокаленном магнезите в большом количестве (28—32%), по сравнению с другими компонентами (окись магния, полуторные окислы) хлорируется несравнимо слабо и тем самым понижает

общий процент хлорирования. Для выяснения оптимальной экспозиции хлорирования, на основании опытов, приведенных в таблице 4, составлены кривые хлорирования, нанесенные на чертеже 3. Опыты проведены при температурах 700°, 800°, 900° и 1000°, с шихтой, содержащей 25% древесного угля, 75% прокаленного магнетита.

Из приведенных данных следует, что оптимальной экспозицией при данных условиях нужно считать 1 час. При одночасовой экспозиции и 700° общий процент хлорирования достигает 75,8, процент хлорирования окиси магния 86,1; при 800° соответственно—82,1 и 97,0; при 900°—83,3 и 98,0, а при 1000°—83,3 и 96,4. Как видно из этих данных, при 1000° замечается незначительное понижение процента хлорирования. Это можно объяснить тем, что при этой температуре, повидимому, начинается образование силикатов магния ( $Mg_2SiO_4$  и др.), хлорирующихся труднее.

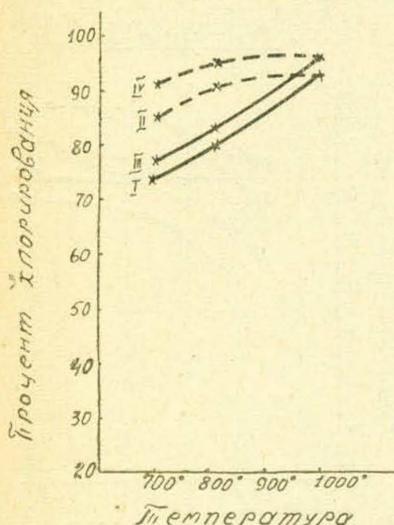
На чертеже 4 нанесены кривые хлорирования прокаленного магнетита в присутствии 50% древесного угля. При 1000° и одночасовой экспозиции в присутствии 50% угля прокаленный магнетит хлорируется почти целиком; общий процент хлорирования достигает 96,6, а процент хлорирования окиси магния—98,0.

На чертеже 5 нанесены результаты хлорирования прокаленного магнетита в присутствии 50% древесного угля в связи с экспозицией. Как видно из этих данных увеличение экспозиции в два раза (от 30 мин. до 1 ч.) процент хлорирования увеличивается несравнимо мало, всего 5—6%. Следовательно, оптимальной экспозицией хлорирования в присутствии 50% угля можно считать 0,5 часа. Понижения процента хлорирования, наблюдаемого при хлорировании шихты, содержащей 2,5% древесного угля при 1000° (опыт 11, таблица 4), здесь, при содержании в шихте 50% угля, не наблюдается. Безусловно, и здесь, при 1000° могут образоваться силикаты магния, но т. к. в шихте содержатся сравнительно большие количества избытка угля, то процесс хлорирования не только не замедляется, а, наоборот, ускоряется. В опыте 21 (таблица 4), при 1000° и 1,5 часовой экспозиции процент хлорирования немного уменьшается: общий процент хлорирования равен 93,3, а процент хлорирования окиси магния 91,0. Причины снижения процента хлорирования при этом не совсем понятны. Возможно, что расплавленный



хлористый магний, образовавшийся в процессе хлорирования, при таком долгом (1,5 часа) соприкосновении со стенками фарфоровой лодочки и с двуокисью кремния имеющейся в шихте, вступает с ними в реакцию, образуя некоторое количество силикатов магния, которые и являются причиной понижения процента хлорирования окиси магния.

Чертеж № 4



На чертежах 6 и 7 показаны кривые хлорирования в зависимости от количества древесного угля в шихте.

Температуры хлорирования взяты 700°, 800°, 900° и 1000°, продолжительность 1 час. Из приведенных данных следует, что оптимальное количество древесного угля в шихте является 25%. В присутствии 50% древесного угля, при 1000° наблюдается резкое повышение общего процента хлорирования, в то время как процент хлорирования окиси магния почти не меняется.

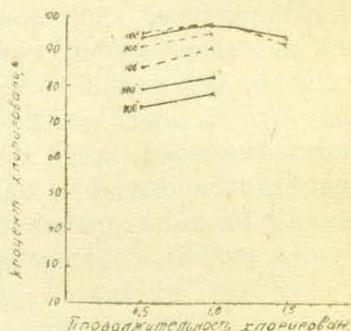
Повышение общего процента хлорирования при 1000° можно объяснить тем, что при этой температуре в присутствии избытка восстановителя (50% угля) в значительной мере начинает хлорироваться так же и кремнезем.

Во всех опытах хлорирования был взят избыток хлора в 2—4 кратном размере от теоретического. Для полного хлорирования 100 гр. прокаленного магнетита теоретически необходимо 270 гр. хлора, что примерно составляет 85 литров газообразного хлора. Для выяснения влияния количества пропущенного хлора на процесс хлорирования, были поставлены соответствующие опыты, результаты которых приведены ниже в таблице 5 и на чертеже 8.

Из приведенных данных следует, что избыток хлора в количестве до двухкратного от теоретического повышает процент хлорирования, а дальнейшее увеличение его не влияет на процесс.

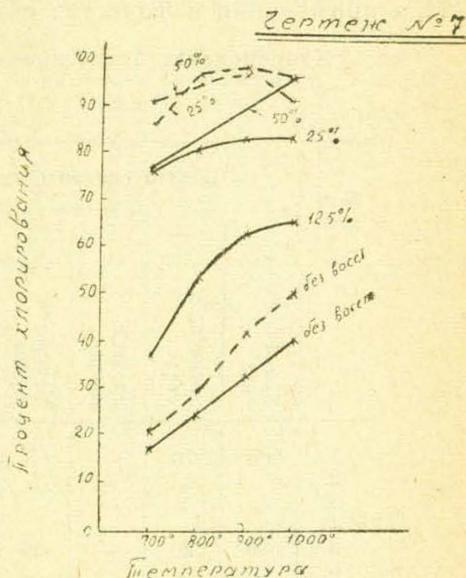
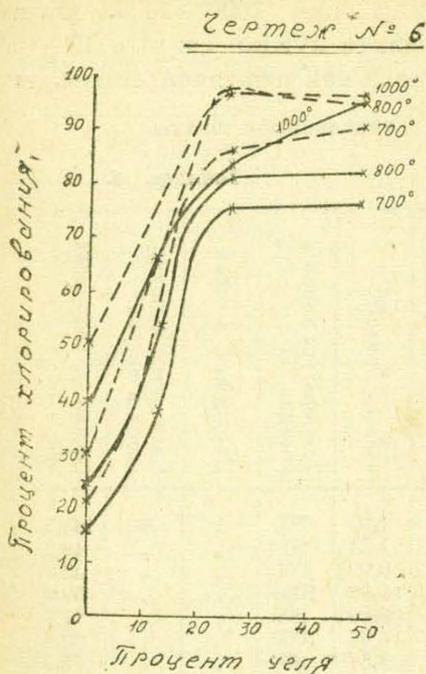
Далее были поставлены опыты хлорирования прокаленного магнетита в брикетах в присутствии восстановителей и связующих. В качестве восстановителя были взяты древесный уголь и древесные опилки (сосновые), а в качестве связующего — нефтяная смола и 1,3-дихлорбутен-2. Шихта брикетировалась под давлением до 150 (атм./см.<sup>2</sup>) Брикеты, в случае применения связу

Чертеж № 5



ющего, подвергались коксации без доступа воздуха при 750—800° С в течении 3 часов в фарфоровой трубке.

Коксованные брикеты подвергались хлорированию в лодочке в



условиях, указанных в таблице 6. Для вычисления процента хлорирования учитывалась так же зольность коксованных брикетов для каждого случая, что определялось прокаливанием отдельных навесок.

Результаты этих опытов приведены в таблице 6.

Влияние количества пропущенного хлора на выход

Таблица 5

| № №<br>п.п. | Шихта           |                           | Навеска<br>в гр. | Темпе-<br>ратура<br>°С | Продол-<br>жительность в<br>часах | Количество про-<br>пущ. хлора |  | Общий<br>% хло-<br>ривани-<br>я |
|-------------|-----------------|---------------------------|------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|
|             | Магне-<br>зит % | Древес-<br>ный<br>уголь % |                  |                        |                                   | В лит-<br>рах                 | Во сколько<br>раз больше<br>теоретическ. |                                 |
| 1.          | 75              | 25                        | 1                | 800                    | 1                                 | 0,85                          | теорет.                                  | 65,1                            |
| 2.          | "               | "                         | "                | "                      | "                                 | 1,28                          | 1,5                                      | 80,6                            |
| 3.          | "               | "                         | "                | "                      | "                                 | 1,7                           | 2  | 82,4                            |
| 4.          | "               | "                         | "                | "                      | "                                 | 3,4                           | 4  | 82,1                            |

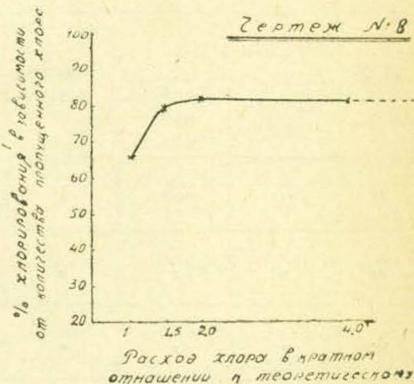
В присутствии 20% древесного угля общий процент хлорирования при 800° составляет 77,7, а при 1000—82,6. При замене древесного угля древесными опилками процент хлорирования немного снижается, составляя при 800°—71,0, а при 1000°—77,3. Оптимальным количеством связующего в шихте нужно считать 10—15%. При применении в качестве связующего как нефтяной смолы, так и

Хлорирование брикетированной и коксованной шихты

Таблица 6.

| № п. п. | Шихта состоит из:  |               |                 |                |                     | навеска брикетов | Температура хлорирования °С | Продолжит. в часах | Количество пропущ. хлора в литрах | Общий % хлорирования |
|---------|--------------------|---------------|-----------------|----------------|---------------------|------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|
|         | прокал. магн. зита | древесн. угля | древесн. опилок | Нефтяной смолы | 1,3-дихлорбутена-2. |                  |                             |                    |                                   |                      |
| 1.      | 85                 | 10            | —               | 5              | —                   | 1,05             | 700                         | 1                  | 3,0                               | 35,5                 |
| 2.      | "                  | "             | —               | "              | —                   | 1,32             | 800                         | "                  | "                                 | 48,2                 |
| 3.      | "                  | "             | —               | "              | —                   | 0,99             | 900                         | "                  | "                                 | 56,0                 |
| 4.      | "                  | "             | —               | "              | —                   | 1,02             | 1000                        | "                  | "                                 | 56,2                 |
| 5.      | 70                 | 20            | —               | 10             | —                   | 0,89             | 800                         | "                  | "                                 | 77,7                 |
| 6.      | "                  | "             | —               | "              | —                   | 0,97             | 1000                        | "                  | "                                 | 82,6                 |
| 7.      | "                  | "             | —               | "              | 10                  | 1,37             | 800                         | "                  | "                                 | 75,6                 |
| 8.      | "                  | "             | —               | "              | —                   | 1,23             | 1000                        | "                  | "                                 | 82,3                 |
| 9.      | "                  | —             | 20              | —              | "                   | 1,13             | 800                         | "                  | "                                 | 71,0                 |
| 10.     | "                  | —             | "               | —              | "                   | 0,95             | 1000                        | "                  | "                                 | 77,3                 |
| 11.     | 75                 | —             | 10              | —              | 15                  | 0,79             | 800                         | "                  | "                                 | 43,6                 |
| 12.     | "                  | —             | "               | —              | "                   | 0,84             | 1000                        | "                  | "                                 | 64,1                 |
| 13.     | "                  | —             | —               | 15             | 10                  | 0,93             | 800                         | "                  | "                                 | 40,0                 |
| 14.     | "                  | —             | —               | "              | "                   | 0,97             | 1000                        | "                  | "                                 | 56,8                 |

1,3-дихлорбутена-2, как показано в нашей другой работе (14), брикеты получаются довольно твердые. При коксации твердость брикетов немного снижается, но по своей твердости они транспортабельны и вполне пригодны для хлорирования. Несмотря на низкую упругость паров хлористого магния (2,24 мм. ртутного столба, при 800° и 81,40 мм. при 1000°), при хлорировании магнезита выше 700° в токе хлора часть образовавшегося хлористого магния улетучивается. На основании анализа остатка для некоторых опытов вычислены проценты улетевшего и оставшегося в лодочке хлористого магния. Как видно из приведенных опытов значительное количество хлористого магния при 800°—1000° возгоняется вместе с другими хлоридами. Присутствие угля в шихте препятствует улетучиванию хлорис-



того магнезия. Повидимому, уголь адсорбирует образовавшийся хлористый магний и задерживает улетучивание. Чем больше угля в шихте, тем меньше процент улетевшего хлористого магнезия: так, в опытах 7—9, где уголь взят в избытке, в противоположность предыдущим, почти не наблюдается улетучивания хлористого магнезия. При

Таблица 7.

| № ж.<br>п. п. | Ш и х т а          |                  |         | Навеска в гр. | Температура °С | Экспозиция в часах | Колич. пропущ. хлора в литрах | Плавленный MgCl <sub>2</sub> |             | Примечание            |
|---------------|--------------------|------------------|---------|---------------|----------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|-----------------------|
|               | Прокал. магнезит % | Древесн. уголь % | Смола % |               |                |                    |                               | Осталось в ложечке %/о       | Улетело %/о |                       |
| 1.            | 100                | —                | —       | 1,0           | 800            | 1                  | 3                             | 46,0                         | 54,0        |                       |
| 2.            | "                  | —                | —       | "             | 1000           | 0,5                | "                             | 1,0                          | 99,0        |                       |
| 3.            | 75                 | 25               | —       | "             | 800            | 0,5                | 1,5                           | 77,0                         | 23,0        |                       |
| 4.            | "                  | "                | —       | "             | "              | 1                  | 3,0                           | 73,1                         | 26,9        |                       |
| 5.            | "                  | "                | —       | "             | "              | 1,5                | 4,5                           | 59,0                         | 41,0        |                       |
| 6.            | "                  | "                | —       | "             | 1000           | 1                  | 3,0                           | 2,0                          | 98,0        |                       |
| 7.            | 50                 | 50               | —       | "             | 800            | 0,5                | 1,5                           | 100                          | 0           |                       |
| 8.            | "                  | "                | —       | "             | "              | 1,0                | 3                             | 100                          | 0           |                       |
| 9.            | "                  | "                | —       | "             | "              | 1,5                | 4,5                           | 97,2                         | 2,8         |                       |
| 10.           | "                  | "                | —       | "             | 1000           | 1                  | 3                             | 8,0                          | 92,0        |                       |
| 11.           | 70                 | 20               | 10      | 1,55          | 800            | "                  | "                             | 66,1                         | 33,9        | Брикетированная шихта |
| 12.           | "                  | "                | "       | 1,60          | 1000           | "                  | "                             | 39,1                         | 60,9        |                       |

хлорировании при 1000° во всех опытах наблюдается почти полное улетучивание. Повидимому, при 1000° уголь уже в достаточной мере не может препятствовать улетучиванию хлористого магнезия. При хлорировании брикетированной шихты, как и нужно было ожидать, процент улетучивающегося хлористого магнезия гораздо меньше (опыты 11 и 12).

Были поставлены опыты хлорирования брикетированной шихты в большой навеске в наклонно стоящей трубчатой печи.

В фарфоровой трубке была установлена фарфоровая пористая диафрагма. К нижнему концу трубки была приспособлена кварцевая колбочка с отводом, через который подавался хлор. Навеска коксованных брикетов вводилась в холодную трубку над диафрагмой, печь включалась и через нижний кварцевый приемник пропусклся избыток хлора.

Необходимая температура достигалась в течении 30—45 минут. После 1,5 часового хлорирования печь выключалась, но пропускание хлора продолжалось до остывания печи.

В процессе хлорирования образовавшийся хлористый магний стекал по стенкам трубки в кварцевый приемник. Часть плавленного хлористого магнезия застывала на стенках трубки. После хлорирования содержимое трубки выщелачивалось водой и остаток подвергался анализу, на основании чего вычислялся процент хлорирования. Процент хлорирования вычислялся также по количеству полученного в приемнике плавленного хлористого магнезия. Но так как часть хлористого магнезия застывала в трубке, то процент хлориро-

вания, по количеству полученного в приемнике плавленного хлористого магния, по сравнению с данными анализа, является уменьшенным.

#### Хлорирование брикетов в наклонно поставленной печи.

Таблица 8.

| № п. п. | Шихта для брикетов составлена из: |                 |                       | Навеска в гр. | Температура °С | Общий % хлорирования | % хлорирования MgO |                    |
|---------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------|---------------|----------------|----------------------|--------------------|--------------------|
|         | прокален. магнетита %             | древесн. угля % | 1, 3-дихлорбутена-2 % |               |                |                      | по плавленному MgO | по анализу остатка |
| 1.      | 70                                | 20              | 10                    | 60            | 800            | 89,9                 | 53,5               | 92,5               |
| 2.      | „                                 | „               | „                     | „             | 900            | 94,8                 | 54,7               | 96,5               |

Высокий процент хлорирования (таблица 8) по сравнению с предыдущими опытами можно объяснить тем, что в предыдущих опытах (таблицы 3, 4, 5, 6 и 7) процесс хлорирования велся в горизонтально поставленной печи; при этом продукт хлорирования—плавленный хлористый магний—оставался в лодочке, обволакивал брикеты или пылевидную шихту и тем самым немного замедлял нормальный процесс хлорирования. При наклонно-поставленной печи образовавшийся плавленный хлористый магний непрерывно стекал с поверхности брикетов и тем самым процесс хлорирования не замедлялся.

В процессе хлорирования в кварцевую колбочку стекал плавленный безводный хлористый магний, по своему химическому составу вполне пригодный для получения металлического магния методом электролиза.

#### ВЫВОДЫ

1. Проведен ряд опытов хлорирования севанского магнетита в отсутствие и присутствии восстановителей, как с пылевидной, так и с брикетированной шихтой. В последнем случае применены связующие—нефтяная смола и отброс одного из заводов—1,3-дихлорбутен-2.

2. Установлено, что в отсутствие восстановителя прокаленный магнетит, как в виде брикетов, так и в пылевидном состоянии хлорируется слабо (таблица 3 и чертеж 1).

3. Установлена оптимальная температура хлорирования в присутствии 12,5% древесного угля—900°.

При этой температуре и одночасовой экспозиции общий процент хлорирования достигает 63,4 (чертеж 2, кривая VII). В присутствии 25% угля оптимальная температура—800° (чертеж 2), а оптимальная экспозиция—1 час (чертеж 3). При этом общий процент хлорирования равен 82,1, а процент хлорирования окиси магния 97,0. В присутствии 50% угля оптимальная температура—700°, а оптималь-

ная экспозиция—1 час. При этом общий процент хлорирования равен 76,9, а процент хлорирования окиси магния 91,0. В присутствии 50% угля, одночасовой экспозиции и 1000°, общий процент хлорирования равен 96,6, а процент хлорирования окиси магния 97,0 (чертеж 4). При более продолжительном хлорировании (1,5 часа) в присутствии 50% угля наблюдается некоторое снижение процента хлорирования (опыт 21, табл. 4), что объясняется образованием силикатов магния при долгом соприкосновении двуокиси кремния и плавленного хлористого магния.

4. Установлено оптимальное количество древесного угля в шихте—25% (чертежи 6 и 7).

5. Избыток хлора в количестве до двухкратного от теоретического увеличивает процент хлорирования; дальнейшее увеличение не влияет на выход (таблица 5).

6. Брикетированная шихта по сравнению с пылевидной хлорируется хуже (таблица 6). При хлорировании брикетированной шихты в наклонно поставленной печи общий процент хлорирования при 800° и 1,5 часовой экспозиции равен 89,9, при 900°—94,8, а процент хлорирования окиси магния при 800° равен 92,5 и при 900°—96,5 (таблица 8).

7. Несмотря на низкую упругость паров хлористого магния и высокую точку кипения его, при хлорировании при температуре 700—1000° некоторая часть его возгоняется.

8. Стекающий в приемник плавленный безводный хлористый магний вполне пригоден для получения из него магния электролитическим методом.

Химический Институт  
Академии Наук Арм. ССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Devy Phil. Trans. 101, 12, (1811); Ann. Chem. phys. 79, 17, (1811).
2. Gay Lussac и Thenard; Rech. phys. Chim. II, 140, (1811).
3. Moldenhauer Z. anorg. Ch. 51, 372, (1906).
4. И. Г. Щербаков и др. „Уральский техник“ № 5—6, (1931); „Кадий“ № 4, (1932); Zbl I, 1348, 1933.
5. В. А. Суходский и др. Труды ВАМИ № 11—12, 47, (1935).
6. А. М. Афанасьев. Труды ВАМИ № 11—12, 86—96, (1935).
7. А. И. Войницкий и В. М. Жогина. Труды ВАМИ № 14, (1937).
8. В. М. Гуськов. Магний, систематическое собрание патентов ГОНТИ (1938).
9. D. R. P. 506276, (1930).
10. Д. М. Чижиков. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, (1936).
11. В. Спицин. Хлорирование окислов и природных соединений (1931), Москва.
12. W. Fischer Z. anorg. Ch. 209, 29 (1932).
13. М. В. Дарбинян и Р. У. Погосян. Изв. АН. Арм. ССР., Естеств. науки, № 4 (1945).
14. М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян и Р. У. Погосян. Изв. АН. Арм. ССР, Естеств. науки, № 8, 41, 1946.

## Մ. Վ. Դարբինյան

## ՍԵՎԱՆԻ ՄԱԳՆԵԶԻՏԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

## ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Կատարված են Սևանի մագնեզիտի քլորացման մի շարք փորձեր վերականգնիչի ներկայությամբ և բացակայությամբ: Փորձերը կատարված են փոշիացված և բրիկետացված շիխտայի հետ: Որոշ դեպքերում կիրառված է կապակցող նյութ՝ նավթի խեժ և արդյունաբերության թափթփուկ հանդիսացող 1,3-դիքլորբուտեն 2-ը:

2. Հաստատված է, որ Սևանի մագնեզիտը վերականգնող նյութի բացակայությամբ, բրիկետացված և փոշի վիճակում քիչ չափով է քլորանում (աղյուսակ 3 և դժանկար 1):

3. Հաստատված է, որ 12,5% փայտածուխի ներկայությամբ քլորացման օպտիմալ ջերմաստիճանը հավասար է 900. այս ջերմաստիճանում մեկ ժամվա ընթացքում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հասնում է 63,4 (դժանկար 3, կորագիծ VII):

25% ածուխի ներկայությամբ քլորացման օպտիմալ ջերմաստիճանը հավասար է 800 (դժանկար 2), իսկ քլորացման օպտիմալ տևողությունը մեկ ժամ (դժանկար 3), ըստ որում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հավասար է 82,1, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 97,0:

50% ածուխի ներկայությամբ քլորացման օպտիմալ ջերմաստիճանը հավասար է 700, իսկ օպտիմալ տևողությունը 1 ժամ, ըստ որում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հավասար է 76,9, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 91,0: 50% ածուխի ներկայությամբ 1090° և 1 ժամում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հավասար է 96,6, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 97,0 (դժանկար 4): Քլորացման ավելի երկար տևողության դեպքում (1,5 ժամ), 50% ածուխի ներկայությամբ նկատվում է քլորացման տոկոսի որոշ անկում (աղյուսակ 4, փորձ 21), որը բացատրվում է սիլիցիումի երկօքսիդի և հավված մագնեզիումի քլորիդի երկարատև շփման հետևանքով մագնիումի սիլիկատների գոյացմամբ:

4. Փայտածուխի օպտիմալ քանակությունը շիխտայում հաստատված է 25% (դժանկարներ 6 և 7):

5. Քլորի քանակի ավելացումը շիխտայում տեսականի համեմատությամբ մինչև երկու անգամ, բարձրացնում է քլորացման տոկոսը, իսկ հետագա ավելացումը ելքի վրա չի ազդում (աղյուսակ 5):

6. Բրիկետացված շիխտան փոշիացվածի համեմատությամբ ավելի վատ է քլորանում (աղյուսակ 6): Թեք վառարանում փոշիացրած շիխտան քլորացնելիս քլորացման ընդհանուր տոկոսը 800°-ի և 1,5 ժամ տևողության դեպքում հավասար է 89,9-ի, 900°-ում—94,8, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 800°-ում հավասար է 92,5 և 900°-ում—96,5 (աղյուսակ 8):

7. Չնայած մագնիումի քլորիդի գոլորշիների ցածր ճնշմանը և հալման բարձր ջերմաստիճանին, 700—1000°-ում քլորացնելիս ստացված մագնիումի քլորիդի մի մասը ցնդում է:

8. Ընդունարարը շոսած նավթած սնչուր մագնիումի քլորիդը մեխանիկապես պիտանի է էլեկտրոլիտիկ եղանակով մետաղական մագնիումի ստացման համար:

M. V. Darbinian

## The chlorination of Sevan magnesite

## S u m m a r y

There have been carried out many experiments of Sevan magnesite chlorination in the presence or absence of reducing agents at a temperature of 700—1000°C.

The tests were carried out at different exposures with a finely ground as well as with a briquetted charge.

As reducing agents were used saw dust, charcoal and petroleum coke, and as a binding material for forming briquettes were applied naphtha resin and 1,3-dichlorbuten—2 (industrial waste).

The chlorination tests were also carried out in an inclined kiln while the fused anhydrous magnesium chloride formed in this way was being collected in a receiver.

On the basis of the carried out work the conclusion may be made that of Sevan magnesite by means of chlorination fused anhydrous magnesium chloride quite suitable for electrolytic production of magnesium may be successfully obtained.