

М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян, Р. У. Погосян

Изыскание методов переработки доломита

Сообщение 1

Комплексный метод переработки доломита на окись магния
и безводный хлористый магний¹

В связи с тем, что в последние годы разработаны сравнительно рентабельные и простые методы переработки доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ на металлический магний (термический метод переработки), в настоящее время удельный вес доломита в магниевой промышленности постепенно повышается за счет морской воды и др. сырьевых материалов.

Главное затруднение в применении доломитов в магниевой промышленности является содержание в нем окиси кальция, составляющая больше половины в прокаленном доломите.

Исследователи в основном работали над разработкой методов удаления окиси кальция из доломита с целью получения чистой окиси магния, пригодной для дальнейшей переработки на хлористый и металлический магний.

По этому вопросу имеются многочисленные патенты. Большинство способов сводится к обработке доломита различными солями и газами, с последующим растворением либо извести, либо окиси магния. Среди многочисленных предложенных методов обработки доломита можно указать методы обработки его раствором хлористого магния, углекислым газом под давлением, путем отделения извести патокой, отмыванием обожженного доломита, с целью растворения и удаления окиси кальция, обработкой серной кислотой, флотацией и много других. Некоторыми методами получается продукт, содержащий до 95% и больше окиси магния.

Целью настоящей работы являлась разработка метода переработки доломита на окись и безводный хлористый магний, пригодных для получения металлического магния.

На территории Армянской ССР у села Арзакан Геологическим Институтом Академии Наук Армянской ССР обнаружены богатые залежи высокосортного доломита (1). Кроме Арзаканского месторождения Геологическим Институтом обнаружено еще Иджеванское месторождение высококачественного доломита.

¹ Должено на научных сессиях Химического Института АН Арм. ССР в 1944 и 1945 г.г.

Для технологического исследования были взяты образцы доломита Арзаканского месторождения следующего химического состава:

Таблица 1

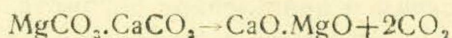
№ п/п	С ы р ь е	Потеря при прокалив. %	SiO ₂ %	R ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
1	Доломит Д ¹¹	47,21	0,83	0,87	30,82	20,93
2	Доломит Д _о	43,93	5,94	1,57	29,25	18,76
3	Доломит Д _д	43,58	7,66	0,95	28,53	19,56
4	Доломит Д _н	46,00	2,00	2,76	29,00	20,44

На основании ряда патентов (2) и работ нами был разработан комплексный метод переработки доломита на техн. окись магния и безводный хлористый магний, пригодный для получения из него металлического магния методом электролиза по приведенной ниже схеме.

Метод сводится к следующему:

1. Обжиг доломита

Доломит дробится на куски величиной 0,5—1 см и обжигается в печи Марса до полной декарбонизации:



Оптимальной в лабораторных условиях оказалась температура в 1050—1100° С. (см. табл. 3). При более высоких температурах доломит начинает расплавляться, окись кальция частично соединяется с имеющимся в доломите кремнеземом, образуя силикат кальция. Последний, при дальнейшей переработке сырья, вместе с магнием остается в осадке гидроокиси магния и загрязняет получающийся продукт. Окись магния получается со значительно повышенным содержанием окиси кальция и кремнезема.

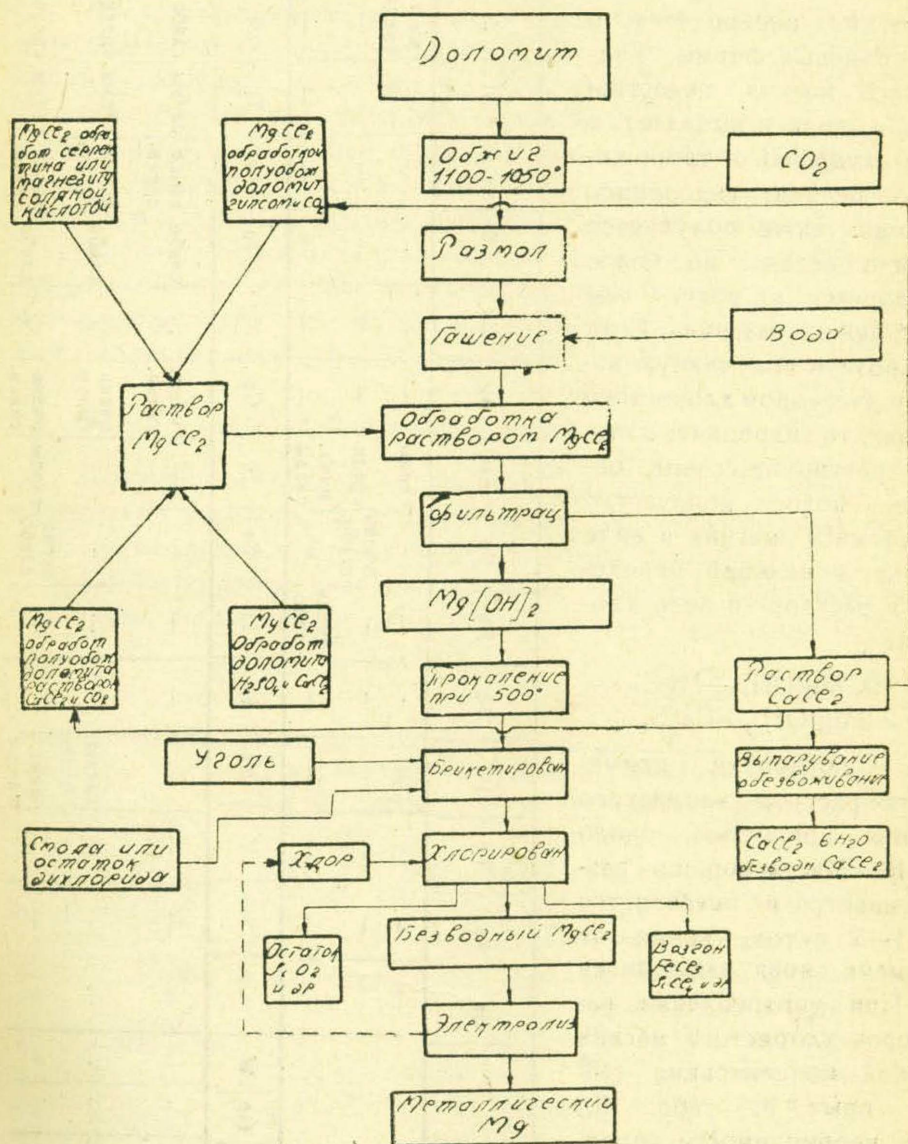
При температурах обжига ниже 1050—1100°С в условиях опыта доломит декарбонизируется не полностью и получается обожженный доломит с большим содержанием инертного, не разложившегося углекислого кальция, который при дальнейшей переработке остается вместе с осадком гидроокиси магния, значительно загрязняя готовый продукт (окись магния или хлористый магний).

2. Гашение обожженного доломита

Обожженный доломит размалывается, просеивается через сито с 900 отв/см² и гасится водой, с прибавлением воды до образования кашицеобразной массы.

По повышению температуры можно судить как о ходе гашения, так и о доброкачественности обжига: чем выше поднимается температура, тем лучше обжиг. Процесс гашения затягивается долго; наши опыты показали, что для завершения полной гидратации окис-

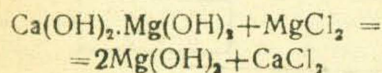
СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ
ДОЛОМИТА



дов кальция и магния необходимо гашеную массу оставить стоять на одни сутки, время от времени размешивая ее.

3. Обработка раствором хлористого магния

Гашением обожженного доломита, окислы кальция и магния переводятся в гидроокисные формы. Гидроокись магния нерастворима в воде и выпадает в виде аморфного творожистого осадка; гидроокись кальция также получается в виде осадка, но более растворима в воде, чем гидроокись магния. Если обработать полученную кашу раствором хлористого магния, то гидроокись кальция реагирует с ним, образуя новое количество гидроокиси магния в виде осадка, а кальций переходит в раствор в виде хлорида:

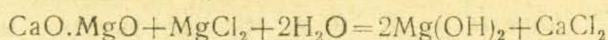


Для обработки применяется раствор хлористого магния крепостью около 25° Ве. Масса хорошо размешивается и оставляется на 1—2 суток, время от времени снова размешивая ее. При употреблении растворов хлористого магния низкой концентрации (15° Ве, опыт 8, табл. 3), нет необходимости предварительного гашения обожженного доломита водой. Обожженный доломит сразу обрабатывается раство-

Таблица 2

	Be	As	Te	P	Sb	Pb	Sn	Cu	Ag	Zn	Cd	Co	Ni	Zr	Mo	Ta
Доломит Д ₁₁	—	—	—	—	—	—	—	следы	—	—	—	—	—	ничт. следы	—	—
Доломит Д ₈	—	—	—	—	—	—	очень слабо	средн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Доломит Д ₁	—	—	—	—	—	очень слабо	—	ничт. следы	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	очень слабо	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	слабо	—	ничт. следы
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	очень слабо
In	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Ge	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
W	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Ga	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
V	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
K	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Se	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	средн.	—	следы

ром хлористого магния; при этом для завершения реакции



необходимо массу отстаивать дольше (2,5—3 суток), время от времени или постоянно размешивая ее.

4. Отделение осадка гидроокиси магния от раствора хлористого кальция

После отстаивания раствор отделяется от осадка декантацией и фильтрацией, осадок промывается. На фильтре остается весь магний в виде гидроокиси. Вместе с ней на фильтре, в виде загрязнения, остаются так же двуокись кремния и полуторные окислы, содержащиеся в доломите. Для получения чистого продукта необходимо, помимо соблюдения технологического режима, в качестве исходного материала брать высококачественный доломит.

Хлористый кальций, полученный от переработки, применяется для обратного получения раствора хлористого магния (см. схему). Выпариванием раствора можно получить кристаллический шестиводный хлористый кальций или безводный хлористый кальций.

5. Высушивание и прокаливание

Полученный осадок гидроокиси магния высушиванием и прокаливанием переводится в окись. После ряда опытов была установлена оптимальная температура прокаливания: 500°C.

Согласно вышеприведенной схеме нами проведен ряд опытов получения окиси магния, результаты которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ № п/п	Образец доломита	Температура обжига С°	Продолжит. обжига в часах	Оставлено после		Химический состав полученного технического MgO (в %)					Концентрация прибавленного раствора MgCl_2
				гашения	обработки раствором MgCl_2	Потери при прокаливан.	Нераств. остаток	R_2O_3	CaO	MgO	
1	D ₁₁	1000	4	1 сут.	1 сутки	4,02	1,51	3,33	19,01	71,53	25° Be
2	"	"	"	"	"	5,92	1,40	3,30	25,90	63,65	" "
3	"	1050	"	"	"	4,44	0,80	3,48	14,80	78,13	" "
4	"	1050—1100	"	"	"	3,44	1,04	2,88	4,48	88,61	" "
5	"	"	"	2 сут.	2 суток	4,81	1,22	2,93	4,54	86,73	" "
6	"	"	"	1 сут.	1 суток	3,45	1,28	2,79	4,65	88,71	" "
7	"	"	8	"	"	4,20	1,60	3,08	5,40	86,06	" "
8	"	"	4	—	3 суток	2,84	0,52	2,08	5,60	89,90	15° "
9	"	1200	"	3 часа	3 часа	1,15	0,70	3,30	20,00	75,35	25° "
10	"	"	"	2 сут.	2 суток	5,04	0,68	3,56	8,98	81,62	" "
11	Do	1050—1100	"	1 сут.	1 сут.	7,08	2,84	3,16	7,50	79,50	" "
12	Dg	"	"	"	"	0,84	4,08	3,16	6,33	85,82	" "
13	Dn	"	"	"	"	5,16	0,68	3,20	4,67	86,29	" "

Как видно из проведенных опытов, при обжиге доломита при 1000° и 1200° (опыты 1, 2, 9 и 10) результаты неудовлетворительны—содержание окиси кальция в полученной окиси магнезия очень высокое. Хорошие результаты получаются только при обжиге доломита в пределах 1050—1100°. При этом полученный продукт содержит минимальное количество окиси кальция (опыты 4, 5 и 6). Во всех опытах обжиг доломита проведен при 4 часовой экспозиции; только в опыте 7 применен более продолжительный обжиг. Из полученных результатов ясно, что более продолжительный обжиг доломита не улучшает качества полученной окиси магнезия.

Таким образом, качество полученной окиси магнезия зависит от технологического режима, главным образом от обжига. Необходимо обжиг проводить более тщательно. При проведении опытов в крупных масштабах, необходимо разработать метод контроля полноты обжига. Это можно сделать по измерению термического эффекта полученного обожженного доломита калориметрическим методом в дифениламиновом калориметре, при взаимодействии определенной навески обожженного доломита с водой. Полученная нами техническая окись магнезия по своему химическому составу (см. табл. 3) вполне пригодна для применения в ряде отраслей промышленности.

Ее можно применять: 1. как наполнитель в резиновой промышленности, 2. в качестве сырья для изготовления цемента Сореля, 3. как высококачественный термоизоляционный материал, 4. в металлургии, как металлургический порошок и 5. в магнезиевой промышленности; а) как сырье для получения металлического магнезия термическим восстановлением (3), б) для получения безводного хлористого магнезия методом хлорирования. Полученный безводный хлористый магнезий может быть переработан на металлический магнезий методом электролиза плавленной соли.

Из указанных способов переработки окиси магнезия в настоящем сообщении мы остановимся на ее хлорировании.

6. Брикетирование

Для проведения хлорирования составлялась шихта и брикетировалась. Шихта составлялась из вышеполученной окиси магнезия и углеродистого вещества, как-то: древесный уголь, древесные опилки, каменноугольный кокс и нефтяной кокс. В качестве связующего были взяты: нефтяная и каменноугольная смола и некоторые отбросы завода СК, как то: 1. 1,3-дихлорбутен—2 и кубовый остаток от него—густая, тягучая, маслянистая, со специфичным запахом масса черного цвета; 2. масляный конденсат—жидкая масса черного цвета; 3. дивинилацетилен—жидкая масса желтого цвета.

Несмотря на содержание антиоксидантов, применение последнего в больших масштабах представляет некоторую опасность и этот вопрос при надобности должен быть специально изучен. В качестве связующего нами применялся также битум, растворенный в

1,3-дихлорбутене—2, в масляном конденсате и дивинилацетилене.

Для испытания упомянутых веществ в качестве связующего составлялась шихта из трех частей окиси магния и одной части древесного угля. К шихте прибавлялось связующее в разных количествах и тщательно перемешивалась; полученная масса подвергалась брикетированию с помощью ручного гидравлического пресса под давлением от 70 до 150 кг/см². Полученные брикеты в специальной установке подвергались коксации без доступа воздуха.

Твердость брикетов испытывалась на гидравлическом прессе (применяемом для нормальных испытаний каменных и строительных материалов) на раздавление.

Результаты испытания твердости брикетов с разными связующими приведены в таблице 4.

Таблица 4

№ по пор.	Связующие	шихта		15% связу- ющего		20% связу- ющего		Примечание
		Технич. MgO	Уголь	Брикеты не коксов., раздавл. при нагруз- ке кг/см ² .	Брикеты коксов., раздавл. при на- грузке кг/см ² .	Брикеты не коксов., раздавл. при на- грузке кг/см ² .	Брикеты коксован., раздавл. при на- грузке кг/см ² .	
1	Заводской 1,3- дихлорбутен-2	3	1	32,5	2,0	65,0	5,0	Брикеты получаются хрупкие и легко раз- давливаются между пальцами.
2	Кубовой оста- ток 1,3-дихлор- бутена-2	"	"	100,0	5,0	48,0	5,5	
3	Масляный кон- денсат	"	"	—	—	—	—	
4	Дивинилацети- лен	"	"	—	—	—	—	
5	Масляный кон- денсат+битум	"	"	67,5	5,0	70,0	5,5	Дивинилацетилен, 1,3-ди- хлорбутен-2, смола и масляный конденсат применены в качестве растворителя для би- тума. Взято 50% раствори- теля и 50% битума
6	Дивинилацети- лен+битум . . .	"	"	60,0	4,0	65,0	5,0	
7	1,3-дихлорбу- тен+битум . . .	"	"	82,5	4,0	65,0	2,5	
8	Смола нефтя- ная+битум . . .	"	"	53,5	0,5	50,0	0,5	
9	Масляный кон- денсат+битум	"	"	28,7	0,5	38,0	0,5	
10	Смола нефтяная	"	"	35,0	4,0	32,5	2,0	

Как видно из проведенных опытов, кроме продуктов № 3 и № 4 (масляный конденсат и дивинилацетилен), остальные продукты успешно можно применять в качестве связующих. Брикеты без коксации получаются довольно твердые и выдерживают давление до 100 кг/см^2 . При коксации брикеты в значительной степени теряют твердость, становятся более хрупкими и пористыми. Последнее обстоятельство благоприятствует хлорированию, облегчая проникновение хлора через поры во внутрь брикетов.

На основании данных, приведенных в таблице 4, можно сделать следующие выводы:

1. В качестве связующего успешно можно применять как заводской 1,3-дихлорбутен-2, так и кубовый остаток от него и нефтяную смолу.

2. Масляный конденсат и дивинилацетилен не пригодны для этой цели.

3. В качестве связующего можно применять также битум, растворенный в 1,3-дихлорбутене-2, дивинилацетилене, масляном конденсате и в нефтяной смоле.

Таким образом, из испытанных связующих, в условиях Арм. ССР, особенно можно рекомендовать 1,3-дихлорбутен-2 и кубовые остатки его. Применение 1,3-дихлорбутен-2 в качестве связующего имеет еще то преимущество, что в нем содержится химически связанный хлор, в процессе переработки (коксация, хлорирование) выделяющийся в виде хлористого водорода и хлора, которые также способствуют процессу хлорирования.

7. Хлорирование

Хлорирование окиси магния исследовано очень многими исследователями и осуществлено в производственном масштабе. Наши опыты по хлорированию имели целью изучение условий хлорирования технической окиси магния, полученного из Арзаканского доломита. Хлорирование окиси магния проводилось в аналогичной с описанной М. В. Дарбиняном в работах по хлорированию молибденовых руд и севанского магнезита установке (4,5).

В наполненную хлором фарфоровую трубку, нагретую до необходимой температуры, осторожно вводилась фарфоровая лодочка с навеской хлорируемого вещества и пропусклся постоянный ток хлора.

Во всех опытах в отводной трубке имеется проскок хлора. После хлорирования остаток взвешивался. Для определения процента хлорирования остаток выщелачивался водой (при чем весь образовавшийся MgCl_2 переходил в раствор), отфильтровывался, промывался и прокаливался. Полученный остаток подвергался анализу и на основании полученных данных вычислялся общий процент хлорирования.

В нижеприведенных таблицах 5 и 6 и на чертежах 1, 2

и 3 приведены результаты некоторых опытов хлорирования технической окиси магния, полученной по схеме 1 из доломита и раствора хлористого магния. В таблице 5 и начертжах 1 и 2 приведены опыты по хлорированию небрикетированной шихты.

Таблица 5

Хлорирование небрикетированной шихты

№ п/п	Шихта состоит из			Навеска в гр.	Темпера- тура хло- рирования С°	Продолжи- тельность в часах	Количество пропущен- ного хлора в литрах	Общий процент хлорирова- ния
	Технич. MgO %	Древесн. угля %	Нефтян. кокса %					
1	100	—	—	1,5	700	1	3,2	49,6
2	—	—	—	—	800	—	—	52,4
3	—	—	—	—	900	—	—	60,9
4	—	—	—	—	1000	—	—	70,0
5	87,5	12,5	—	—	700	—	—	68,0
6	—	—	—	—	800	—	—	84,1
7	—	—	—	—	1000	—	—	94,4
8	75	25	—	—	700	—	—	78,6
9	—	—	—	—	800	—	—	96,1
10	—	—	—	—	900	—	—	98,6
11	—	—	—	—	1000	—	—	98,8
12	—	—	25	—	800	—	—	88,6
13	—	—	—	—	1000	—	—	96,1

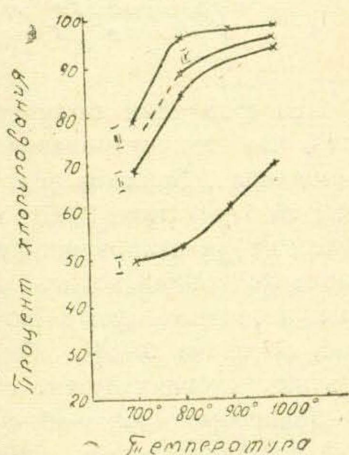
Опыты № 1—4 проведены без восстановителя (чертеж 1, кривая 1) при 1000° и одночасовой экспозиции: при этом процент хлорирования достигает до 70,0.

Дальнейшие опыты хлорирования были проведены в присутствии восстановителя—древесного угля или нефтяного кокса. Шихта составлялась из измельченного и просеянного через сито (900 отв. 1 см²) прокаленной окиси магния и восстановителя.

Опыты № 5—7 проведены в присутствии 12,5% древесного угля (чертеж 1, кривая II). При этих условиях максимальный процент хлорирования при 1000° и одночасовой экспозиции достигает 94,4. Опыты №№ 8—11 проведены в присутствии 25% древесного угля (чертеж 1, кривая III). При этом, оптимальной температурой хлорирования при одночасовой экспозиции является 800°; процент хлорирования достигает до 96,1, а при 1000°—98,8.

Опыты № 12 и 13 проведены в присутствии 25% нефтяного

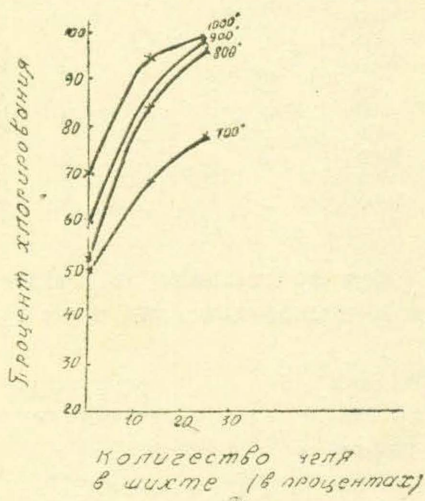
Чертеж № 1



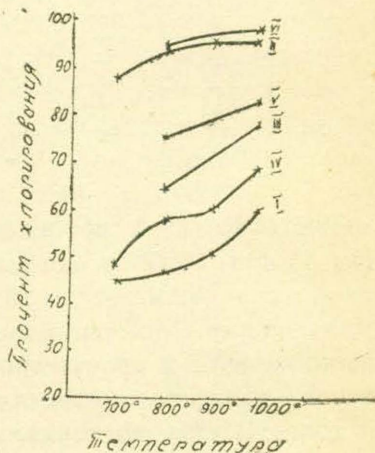
кокса. Как показано на кривой IV (чертеж 1) хлорирование в присутствии нефтяного кокса идет хуже, чем в присутствии такого же количества древесного угля (кривая III). Это объясняется тем, что последний, по сравнению с нефтяным коксом, более активен, имеет меньший удельный вес и большую пористость. На чертеже 2 нанесены кривые, показывающие процесс хлорирования небрикетируемой шихты, при разных температурах (от 700° до 1000°), в зависимости от количества древесного угля в шихте.

В таблице 6 приведены опыты по хлорированию брикетированной шихты. В качестве восстановителя были взяты древесный уголь, древесные опилки и нефтяной кокс, а в качестве связующего—нефтяная смола и 1,3-дихлорбутен—2.

Чертеж №2



Чертеж №3



При сравнении полученных результатов с предыдущими, замечается, что брикетированная шихта хлорируется хуже, чем небрикетируемая. Брикеты без восстановителя (чертеж 3, кривая I, опыты № 1—4) при 1000° хлорируются до 60,2% (вместо 70,0% в случае с небрикетируемой шихтой). Брикеты, составленные из 73,2% технической окиси магния, 23,4% древесного угля и 3,4% нефтяной смолы и подвергнутые коксации (при 800° без доступа воздуха) хлорируются на 95,8%. Оптимальной температурой хлорирования при этих условиях нужно считать 800° (чертеж 3, кривая II).

Древесные опилки—более дешевые и доступные продукты; их также успешно можно применять в качестве восстановителя при хлорировании (кривая V). При замене древесного угля нефтяным коксом, аналогично опытам с небрикетируемой шихтой, процент хлорирования немного снижается (кривая III). Как показано в опытах №№ 17—18 (кривая VI) при применении в качестве связующего

1,3-дихлорбутен—2 выход увеличивается, достигая до 94,5% при 800° и до 97,6% при 1000°.

Далее были поставлены опыты по хлорированию в наклонно поставленной печи, так чтобы в приемник стекал плавленный безводный хлористый магний.

Таблица 6

Хлорирование брикетированной шихты

№ п/п	Шихта состоит из						Навеска в гр	Температура хлорирования С°	Продолжит. в часах	Количество пропущенного хлора в литр.	Общий % хлориров.
	Технич. MgO	Древесный уголь %	Нефтяной кокс %	Древесные опилки %	Нефтяная смола %	1,3-дихлор. бутен-2 %					
1	100,0	—	—	—	—	—	1,70	700	1	3,2	44,3
2	"	—	—	—	—	—	1,50	800	"	"	47,0
3	"	—	—	—	—	—	1,50	900	"	"	50,2
4	"	—	—	—	—	—	1,31	1000	"	"	60,2
5	73,2	23,4	—	—	3,4	—	1,66	700	"	"	88,2
6	"	"	—	—	"	—	1,28	800	"	"	93,6
7	"	"	—	—	"	—	1,21	900	"	"	95,7
8	"	"	—	—	"	—	0,99	1000	"	"	95,8
9	75,0	—	20,0	—	5,0	—	1,38	800	"	"	64,7
10	"	—	"	—	"	—	1,29	1000	"	"	78,5
11	78,2	—	—	14,2	7,6	—	1,14	700	"	"	48,4
12	"	—	—	"	"	—	1,03	800	"	"	58,3
13	"	—	—	"	"	—	1,01	900	"	"	60,2
14	"	—	—	"	"	—	0,91	1000	"	"	69,1
15	51,4	—	—	25,8	22,8	—	1,12	800	"	"	75,2
16	"	—	—	"	"	—	0,97	1000	"	"	83,2
17	70,0	20,0	—	—	"	10	1,00	800	"	"	94,5
18	"	"	—	—	—	"	1,21	1000	"	"	97,6

С этой целью в середине фарфоровой трубки устанавливалась фарфоровая пористая диафрагма, в трубку загружались брикеты из окиси магния и древесного угля. Трубка вставлялась в печь так, чтобы брикеты находились в зоне нагрева печи. К нижнему концу трубки был приспособлен приемник-колба из кварца, куда стекал полученный хлористый магний.

Хлор подавался в одних опытах с верхнего отверстия трубки, в других опытах с нижнего. При подаче хлора с нижнего конца трубки продукт хлорирования получался более чистым. В той же наклонной печи были поставлены опыты по хлорированию пылевидной шихты. Для этого в верхнем конце трубки имелось специальное приспособление для равномерной подачи пылевидной шихты в трубку.

В фарфоровой трубке в нескольких местах устанавливали фарфоровые наклонные полузакрывающие диафрагмы для задерживания падения пылевидной шихты. Хлор подавался в избытке с нижнего конца трубки, через кварцевую колбу. В таблице 7 приведены результаты этих опытов:

Таблица 7

№ п/п	Шихта состоит из			Состояние шихты	Навеска гр		Температура хлорирования °С	Стекло в приемник плавленый MgCl ₂ гр	В ы х о д	
	Технич. MgO %	Древесн. угля %	1,3-дихлорбутен—2 %		В навеске имеется чист. MgO гр				По плавлен. MgCl ₂ %	По анализу остатка %
1	70	20	10	Брикети- рованная и коксо- ванная	7,8	4,80	900	7,88	69,1	95,7
2	"	"	"	"	8,5	5,24	"	8,89	71,5	96,4
3	75	25	"	Не брике- тирован- ная. пыле- видная	10,0	6,60	"	10,54	65,0	94,3
4	"	"	"	"	10,0	6,60	"	11,03	68,0	94,9

Как видно из приведенных в таблице опытов, хлорирование брикетированной и пылевидной шихты идет одинаково хорошо. Выход по плавленному хлористому магнию, стекающему в приемник, сравнительно низкий, т. к. часть плавленного хлористого магния застывает в трубке. В производственных условиях застывшей части будет меньше и выход будет больше.

Выход по „анализу“ вычислен на основании анализа остатка после хлорирования.

Средний химический состав полученного плавленного хлористого магния следующий:

1. нерастворенный в воде остаток 0,38—0,72⁰/₁₀₀
2. хлориды алюминия, железа и др. 0,27—0,84⁰/₁₀₀
3. хлорид кальция 2,31—2,58⁰/₁₀₀
4. хлорид магния до 97⁰/₁₀₀

Таким образом, в процессе хлорирования в приемник стекает плавленный безводный хлористый магний, по своему химическому составу вполне пригодный для получения из него металлического магния методом электролиза.

В процессе хлорирования, наряду с безводным хлористым магнием, получается возгон и остаток хлорирования. Возгон состоит из хлоридов железа, алюминия и др. и может быть использован для различных целей: для получения соляной кислоты гидролизом, для получения отдельных хлоридов фракционной возгонкой и т. д. Остаток хлорирования, в основном, состоит из высококачественного активного кремнезема, который можно использовать:

Как хороший адсорбирующий материал, как наполнитель (для резины и др.), для получения растворимого стекла и т. д. Из при-

веденных нами опытов по хлорированию можно сделать следующие выводы:

1. Хлорирование технической окиси магния одинаково хорошо идет при применении разных восстановителей.

Хлорирование окиси магния без восстановителя так же имеет место в значительной мере, при этом брикетированная шихта хлорируется хуже.

3. Лучшим восстановителем для хлорирования является древесный уголь.

4. Древесные опилки также можно успешно применять в качестве восстановителя при хлорировании окиси магния.

5. В качестве связующего 1,3-хлорбутен-2, по сравнению со смолой, имеет некоторое преимущество.

6. При лабораторных опытах хлорирования при 1000° целесообразная продолжительность процесса—1 час.

Следующим важным процессом в разработанной нами схеме является вопрос получения раствора хлористого магния, необходимого для переработки обожженного доломита. Как показано в схеме, нами разработано несколько способов получения хлористого магния:

I из серпентина или магнезита, обрабатывая их технической соляной кислотой. Эти работы оформлены отдельно и напечатаны (6,7).

II разработано 3 способа получения раствора хлористого магния, на базе доломита и того хлористого кальция, который в большом количестве получается в виде отхода по нашей схеме:

1. Из полуобожженного доломита, обработкой его естественным (тохмахангельским) гипсом и углекислым газом (8) получается сернистый магний, который в дальнейшем переводится в хлористый магний (обрабатывая его раствором хлористого кальция).

2. Из полуобожженного доломита, обрабатывая его в автоклаве под давлением раствором хлористого кальция и углекислым газом, получается раствор хлористого магния.

3. Из доломита, обработкой его серной кислотой и в дальнейшем раствором хлористого кальция.

Эти работы подробно будут изложены нами в одном из следующих сообщений.

З а к л ю ч е н и е

1. Разработан комплексный метод переработки доломита на окись магния и на плавленный безводный хлористый магний, по своему химическому составу вполне пригодный для получения из него металлического магния методом электролиза.

2. Проведены многочисленные опыты по хлорированию окиси магния, полученной из доломита в разных условиях, в присутствии разных восстановителей и связующих.

Опыты по хлорированию проведены как с пылевидной, так и

с брикетированной шихтой в горизонтальной и в наклонно поставленной печи. В последнем случае в приемник стекает плавленный безводный хлористый магний.

3. Для брикетирования шихты в качестве связующего испытан ряд отбросов завода СК. Лучшим связующим оказался 1,3-дихлорбутен—2.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Багдасарян. Известия АН Арм. ССР № 5—6. 125, 141, 1944 г.
2. D. R. P. 12456 (1879); D. R. P. 338888 (1917); F. P. 537531 (1920); E. P. 173502 (1921); E. P. 297381 (1928); D. R. P. 488029 (1924); F. P. 811953 (1936); It. P. 348150 (1937); E. P. 482339 (1936). D. R. P. 704294 (1941); и др.
3. М. В. Дарбинян. Получение металлического магния термическим методом. 1944 г., рукопись—отчет; Химич. Ин-т АН Арм. ССР.
4. М. В. Дарбинян. Известия Арм. Филиала АН СССР, № 3—4 (8—9) 1941 г.
5. М. В. Дарбинян. Известия АН Арм. ССР. Естествен. науки. № 8, 25, 1946.
6. М. В. Дарбинян и Р. У. Погосян. Известия АН Арм. ССР. Естествен. науки № 4, 1945 г.
7. М. В. Дарбинян. Известия Ак. Наук Арм. ССР, Естеств. науки. № 4, 1945 г.
8. М. В. Дарбинян и А. М. Аветисян. Известия Ак. Наук Арм. ССР. Естеств. науки, № 8, 57, 1946.

Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Դ. Շեկոյան եւ Ռ. Վ. Պոգոսյան

ԴՆԼՈՄԻՏԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ

Հ Ա Ղ Ո Ր Դ Ո Ւ Մ 1

Դարձմիտի վերամշակումը կամպլեքս մեթոդով, մագնիտամոխիզ եւ անջուր մագնիտում

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Մշակված է դոլոմիտից մագնիտամոխիզը և անջուր մագնիտում-քլորիդ ստանալու կոմպլեքս մեթոդ: Ստացված մագնիտումի քլորիդն էր քիմիական կազմով միանգամայն պիտանի է էլեկտրոլիտիկ եղանակով մետաղական մագնիտում ստանալու համար:

2. Կատարված են դոլոմիտից ստացված մագնիտամոխիզի քլորացման շատ փորձեր, տարբեր պայմաններում, տարբեր վերականգնող և կապակցող նյութերի ներկայությամբ:

3. Քլորացման փորձերը կատարված են ինչպես փոշիացրած, նույնպես և բրիկետացրած շիխտայի հետ, հորիզոնական և թեք դրված վառարաններում: Վերջին դեպքում ընդունարան է հոսում հալված անջուր մագնիտում-քլորիդը:

4. Բրիկետներ պատրաստելու համար, որպես կապակցող նյութ, օգտագործված են արդյունաբերությունից թափափուկ հանդիսացող մի քանի նյութեր:

M. V. Darbinian, S. G. Shekoian and R. H. Poghossian

Investigation of dolomite treating methods

Report. I. **A complex method of treating dolomite to obtain magnesium oxide and anhydrous magnesium chloride**

C o n c l u s i o n s

1. A complex method of treating dolomite to obtain MgO and anhydrous magnesium chloride, which according to its chemical composition is quite suitable for obtaining metallic magnesium by the electrolysis method, has been worked out.

2. Numerous chlorination experiments of MgO, obtained from dolomite under different conditions in the presence of various reducing agents, and binders, have been carried out.

3. The chlorination experiments were carried out with a powdered as well as with a briquetted charge in horizontal and inclined furnaces. In the latter case the melted anhydrous magnesium chloride flows into the receiver.

4. A number of wastes of one rubber factory have been tested as binding material for briquetting.