

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Մ. Վ. Դարբինյան

Новый термический метод получения магния из серпентина*

(Представлено Г. Х. Бунятыном 17 II 1947)

Серпентин (змеевик), — $3 \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — широко распространенный в природе силикат магния с теоретическим содержанием окиси магния 43,5%.

При прокаливании серпентин теряет воду и содержание окиси магния в нем достигает 50,0%.

Таким образом, по содержанию окиси магния серпентин приближается к магнезитам, которые считаются общепринятым высококачественным сырьем для магниевой и для других отраслей промышленности.

Несмотря на такое высокое содержание магния в серпентине, до настоящего времени он не применяется в магниевой и в других отраслях промышленности, ввиду большого содержания в нем кремнезема в виде силиката магния, сильно затрудняющего технологию его переработки.

Исходя из этого, начиная с 1942 г. мы занялись изысканиями методов переработки серпентина, с целью применения его как для магниевой, так и для других отраслей промышленности (1).

В патентной и журнальной литературе имеются многочисленные работы по получению магния термическим методом из окиси магния и доломита, применяя в качестве восстановителя углерод, алюминий, кремний, силикоалюминий, ферросилиций, карбид кальция и др. Некоторые из них осуществлены в производственном масштабе.

Карбидо-термический метод получения магния из доломитов Арм. ССР также изучался нами в Химическом институте АН Арм. ССР.

Что касается вопроса получения магния из серпентина, то нужно сказать, что в литературе пока нет описанного метода получения магния из него. Только в американском патенте за 1945 г. Fritz I. Hansgig-ом (2) описан термический метод получения магния, но не из сер-

* Работа доложена на научной сессии Химического института Академии Наук Арм. ССР 19 октября 1945 г.

пентина, а из другого силиката магния—оливина, двумя стадиями. В начале кремнезем восстанавливался до кремния углеродом, а в дальнейшем полученная масса измельчалась, брикетировалась и вновь подвергалась действию высокой температуры, применяя вакуум. При этом образовавшийся в первом процессе кремний действует как восстановитель на окись магния.

Другие работы или патенты по получению магния из силикатов и в частности из серпентина в литературе неизвестны. Исходя из этого, после многочисленных опытов, нами разработан метод получения металлического магния из прокаленного серпентина термическим восстановлением его карбидом кальция.

В качестве сырьевых материалов нами были взяты: серпентин Севанского месторождения (Арм. ССР) и карбид кальция Ереванского завода среднего качества.

Ниже приводится химический состав взятых для исследования материалов:

1. Серпентин Севанского месторождения

	Естественный	Прокаленный при 750—800° С.
1. Потеря при прокаливании	22,68%	0,32%
2. SiO ₂	30,60%	39,21%
3. R ₂ O ₃	7,39%	9,47%
4. CaO	0,65%	0,84%
5. MgO	38,36%	49,10%
6. NiO	0,17%	0,22%
7. Cr ₂ O ₃	0,40%	0,53%

2. Карбид кальция

1. Нерастворимый в соляной кислоте остаток (SiO ₂ и др.)	1,8%
2. R ₂ O ₃	1,1%
3. CaO	7,5%
4. MgO	0,2%
5. CaC ₂	87,9%
6. Сера	0,2%
7. Углерод	2,4%

Опыты восстановления серпентина проведены на аналогичной установке, описанной впервые Guntz-ом (2) и примененной нами с некоторыми изменениями в нашей работе по доломитам.

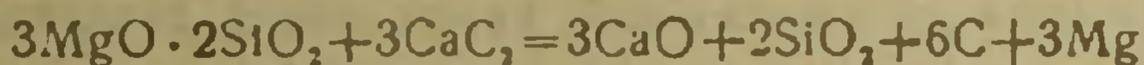
Описание установки и опытов восстановления серпентина.
В электрическую трубчатую печь с платиновой обмоткой ставится стальная трубка длиной 60 см с внутренним диаметром 16—18 мм. С обеих сторон трубка выступает из печи на 15 см. Во внутрь трубки на резиновой пробке с одного конца вставляется железный холодильник с заваренным концом (в холодильнике циркулирует вода), с другой стороны реакционная трубка при помощи резиновой пробки и соответствующих приспособлений присоединяется к вакуум-насосу и манометру.

Для предохранения резиновых пробок от сгорания концы реакционной трубки обматываются свинцовыми трубками, внутри которых также циркулирует вода. После включения тока печь разогревается до желаемой температуры в течение 40—60 минут. Температура в печи регулируется реостатом и измеряется платино-платинородиевой термопарой, которая ставится в середину печи (между стенками печи и трубки). Время начала опыта фиксируется с момента достижения необходимой температуры.

Серпентин обжигается при 750—800° С и тонко измельчается. Измельчается также карбид кальция, по мере возможности предохраняя его от действия влаги воздуха.

Из измельченных серпентина и карбида кальция составляется шихта и после тщательного перемешивания масса подвергается брикетированию под давлением 100—150 кг/см². Брикет ставится в стальную лодочку (навеска брикетов от 10 до 15 г) и подвергается термической обработке при температурах от 900 до 1250° С под вакуумом при разных экспозициях.

При этом, в основном, протекает следующая реакция:



Обожженный серпентин— $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ вступает в реакцию с карбидом кальция, образуя пары магния, которые в основном конденсируются на холодильнике и частично на стенках трубки и вне ее.

После опыта ток выключается, и печь в течение 2—3 часов оставляется под вакуумом для охлаждения. Лодочка с остатками брикетов взвешивается и подвергается анализу.

Металлический магний, конденсированный на холодильнике (и частично на стенках трубки) в виде плотной блестящей кристаллической массы, по мере возможности полностью выскабливается, взвешивается и также подвергается анализу.

О ходе реакции восстановления мы судили исходя из выхода магния, который вычислялся двумя путями:

1. По полученному чистому магнию в конденсате.
2. По анализу остатка брикетов после восстановления.

Как видно из нижеприведенных данных, выхода по полученному магнию и по анализу остатка брикетов не сходятся. Выход в первом случае меньше, так как часть магния в процессе восстановления серпентина (как было выше сказано) конденсируется не на холодильнике, а на стенках реакционной трубки и вне ее, и полностью собрать его не удастся.

На основании ряда опытов найдены нижеследующие оптимальные условия термического восстановления серпентина карбидом кальция:

1. Температура восстановления—1200—1250° С.
2. Экспозиция—3—4 часа.
3. Вакуум—1—3 мм ртутного столба.
4. Содержание карбида кальция в шихте теоретическое, с добав-

кой до 10% его избытка (для пополнения потерь вследствие разложения части карбида от влаги воздуха).

В таблице сопоставлены результаты некоторых опытов.

№ п.п.	Шихта (в %)		Температура °С.	Экспозиция в часах	Вакуум мм	Выход магния по чистому магнию, полученному в конденсате %	Выход магния по анализу остатков образцов брикетов %
	Прокаленный серпентин	Карбид кальция					
1	45	55	1200	2	1-3	45,3	63,9
2	"	"	"	"	"	46,3	71,1
3	"	"	"	3	"	48,3	72,3
4	"	"	"	4	"	63,2	76,9
5	"	"	1250	"	"	67,1	82,1

Таким образом, при восстановлении серпентина карбидом кальция выход магния при четырехчасовой экспозиции и при 1200° достиг 76,9%, а при 1250°—82,1%.

Магниевый конденсат, который осаждается на холодильнике в виде плотной блестящей кристаллической массы, имеет следующий химический состав:

1. Нерастворимый в соляной кислоте остаток	1,29%
в том числе: уголь	25%
остаток после прокалывания (SiO ₂ и др.)	75%
2. Кальций, вычисленный в виде CaO	0,87%
3. Магний в виде металла	88,79%
4. " " MgO	8,45%

Столь высокое содержание окиси магния в конденсате объясняется тем, что в процессе восстановления при наших опытах через стенки реакционной трубки все же воздух частично диффундирует во внутрь ее, где часть образовавшегося магния окисляется.

В производственных условиях при более усовершенствованной аппаратуре диффундирование воздуха можно намного сократить.

Остаток брикетов, полученный после термического восстановления серпентина карбидом кальция, в среднем имеет следующий химический состав:

1. SiO ₂	22,3%
2. R ₂ O ₃	6,5%
3. CaO	46,6%
4. MgO	6,1%
5. Углерод	18,0%

В этом остатке из имеющейся окиси кальция и углерода часть (примерно 14—18%) находится в виде карбида кальция, в силу чего эти остатки можно использовать как материал для получения ацетилена, а также, вероятно, как сырье для цементной промышленности и др.

Выводы. 1. Предложен способ получения металлического магния из серпентина методом термического восстановления.

2. В качестве восстановителя для серпентина применен карбид кальция.

3. Восстановление проведено в вакууме в отсутствии катализатора при $900-1250^{\circ}\text{C}$.

4. Магний из серпентина получается в парообразном состоянии и конденсируется на холодильнике в виде плотной кристаллической массы.

5. Выход магния получен до $82,1\%$ от теоретического.

Химический институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1946, декабрь.

Մ. Վ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Սերպենտինից մետաղական մագնիսի ստացման նոր քիմիական մեթոդ

Սերպենտինը— $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ մագնիսի օքսիդով հարուստ սիլիկատային ապար է: Նրանից մետաղական մագնիսի ստացման մեթոդները մինչև այժմ զատենալիս և ժուռնալային գրականության մեջ չեն նկարագրված: Ելնելով գրանից, մեր կողմից մշակված է սերպենտինից մետաղական մագնիսի ստացման մեթոդ: Կատարված աշխատանքի նախնական եզրակացությունները հետևյալներն են.—

1. Առաջարկված է սերպենտինից մետաղական մագնիսի ստացման քիմիական վերականգնման մեթոդ:
2. Որպես վերականգնող նյութ, սերպենտինի համար վերցված է կալցիումի կարբիդը:
3. Վերականգնումը տարվել է վակուումի տակ. կատալիզատորի բացակայությամբ, 900 մինչև 1250°C .
5. Մետաղական մագնիսը ստացվել է գոլորշի վիճակում, որը խոսքի է ստացմանի վրա կարծր բյուրեղային մասայի ձևով:
5. Մագնիսի ելքը տեսականի համեմատաբար ստացվել է մինչև $82,1\%$

M. V. Darbinian

A New Thermic Method of Obtaining Metallic Magnesium from Serpentine

Serpentine— $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —is a silicate rich in magnesium oxide. Methods of obtaining of metallic magnesium out of it are not so far developed in any patent or journalistic literature. As a result of this a method of yielding of metallic magnesium from serpentine is put into practice on our part. The initial results of the experiment are as follows:

1. In order to obtain metallic magnesium from serpentine a method of thermic reduction is put forth.
2. Calcium carbide is taken as reducing agent of serpentine.
3. The reduction is carried out under vacuum, in the absence of catalysts at $900-1250^{\circ}\text{C}$.

4. Metallic magnesium is obtained in vapour condition and then condensed on the refrigerator in the form of hard crystal mass.

5. The yield of magnesium, as compared with that of the theoretic one, is up to 82.1%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян. Изв. АН Арм. ССР, № 4, стр. 11—18, 1945. 2. Fritz I. Hangig. C. A. 1945, 39, 4044^a (Американский патент 2,379,576, 1945). 3. Guntz. Ann. de Chemie et Physic, 8, 1907.