

Izabela HUDYMA *

UTLENIANIE WIÓRÓW MAGNEZOWYCH W OBECNOŚCI RUDY MAGNEZYTOWEJ I DOŁOMITOWEJ

Opracowano sposób otrzymywania magnezu z wiórów stopu magnezowego. Na podstawie analizy termograwimetrycznej i termodynamicznej pokazano, że rozkład magnezytu i dolomitu hamuje proces utleniania magnezu, chociaż go nie zatrzymuje. Istotną rolę w bezzapłonowym utlenianiu wiórów magnezowych odgrywają warstewki tlenku lub wodorotlenku magnezu na powierzchni metalu. W badaniach laboratoryjnych sprecyzowano warunki, w których można uzyskać całkowite utlenienie magnezu w wiórach odpadowych.

W przedstawionej pracy opisano sposób odzyskiwania magnezu z wiórów, pochodzących z obróbki mechanicznej stopów lekkich. Stopy lekkie, tworzone na podstawie magnezu, zawierają dodatki glinu i cynku, glinu, cynku i cyrkonu lub manganu [1]. Takie stopy pracują w temperaturach do 473 K. Stopy magnezu, używane w technice raketowej, kosmicznej, jądrowej, zawierają dodatki thoru, neodymu i ceru, które podnoszą ich trwałość do 673 K [2,3]. Stopy magnezowe zawierają do 95% magnezu. Magnez jest metalem bardzo aktywnym, o niskiej temperaturze topnienia, wynoszącej 924 K [5,6]. Magnez rozkłada gorącą wodę z wydzielaniem wodoru, a rozdrobniony, gwałtownie wchodzi w reakcję z tlenem. Reakcji towarzyszy świecący, biały płomień o wysokiej temperaturze. Utlenianie magnezu może zostać spowolnione pojawieniem się warstewki MgO [7]. W suchym powietrzu, na powierzchni magnezu, pojawiają się zdeformowane struktury krystaliczne, które powodują dodatkowe naprężenia na powierzchni metalu [8-10]. Szybkość utleniania magnezu przebiega według równania parabolicznego pomiędzy 623 a 842 K. Ze wzrostem temperatury warstewka tlenku magnezowego traci swoje właściwości protekcyjne i szybkość utleniania przybiera charakter liniowy. Według innych autorów [11], utlenianie magnezu w wilgotnym powietrzu

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiałków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

przebiega dwukrotnie wolniej, przypuszczalnie ze względu na tworzenie się warstewki wodorotlenku, hamującego proces. Z podwyższeniem temperatury i zbliżaniem się do punktu topnienia, prężność par magnezu gwałtownie wzrasta i proces utlenienia przebiega nie tylko na powierzchni magnezu, ale i w głębi metalu. Wówczas utlenienie przechodzi w spalanie z pojawieniem się płomienia. Temperatura zapłonu magnezu w tlenie została określona w 896 [12]. Proces utlenienia magnezu w powietrzu przebiega podobnie jak w tlenie [13]. Dodatek pewnych metali przyspiesza proces utleniania. Do metali tych należy glin i cynk.

Część eksperymentalna

Wykonano analizę termograwimetryczną, która pozwoliła określić temperaturę zapłonu magnezu zawartego w materiale stopowym, wyznaczyć ubytki i przyrosty mas w próbkach utworzonych z wiórów magnezowych z dodatkiem magnezytu lub dolomitu, a związanych z rozkładem minerałów lub syntezą tlenku magnezu. Uzyskane informacje pozwoliły przygotować badania laboratoryjne, w których próbowano ustalić parametry bezzapłonowego procesu utleniania magnezu.

Surowce

Do badań użyto wiórów magnezowych, pochodzących z WSK w Świdniku, rudy magnezytowej z kopalni w Wirach (Dolny Śląsk) i rudy dolomitowej z kopalni w Rędzinach (Dolny Śląsk). Wióry magnezowe występują w formie zwiniętych spirali o długości do 60 mm i szerokości od 3 do 8 mm. Wióry zanieczyszczone są piaskiem i olejem (0,2% mas.). Składy chemiczne wiórów, rudy magnezytowej i dolomitowej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela nr 1

Skład chemiczny surowców magnezowych

Lp.	Surowiec	Skład chemiczny					
1	Wióry magnezowe WSK Świdnik	Analiza spektralna (%)					
		gł. Mg, 10^{-2} Si, 10^{-1} Al, 10^{-1} Fe, 10^{-1} Mn, 10^{-3} Cu, 10^{-4} Ga, 10^{-1} Zn, 10^{-3} Zr, 10^{-3} Ni, 10^{-3} Co					
		Analiza chemiczna (% mas.)					
		80,03 Mg, 5,34 Al, 0,15 Mn, 0,27 Zn, 0,31 Fe, $2,1 \cdot 10^{-3}$ Ni, $4,45 \cdot 10^{-3}$ Cu, $2,24 \cdot 10^{-3}$ Cr, $1,5 \cdot 10^{-3}$ Co					
2	Ruda magnezytowa kop. Wirki	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Ni	SiO ₂
		44,58	0,011	0,013	n.o.	0,08	14,33
3	Ruda dolomit. z kop. Rędziny	21,54	0,31	0,97	29,85	n.o.	1,05

Metody badawcze

Próbki o masie 0,1 g utworzone z wiórów magnezowych, rudy magnezytowej lub dolomitowej ogrzewano w atmosferze powietrza do 1173 K na termograwimetrze produkcji węgierskiej, firmy MOM, Budapeszt, System F. Paulik, J. Paulik, L. Freley, typ 34-271. Próbki wygrzewano z szybkością 2,25 deg/min. W badaniach laboratoryjnych próbki o masie od 2-5 g ogrzewano w piecu oporowym z szybkością 1,3-1,5 deg/min i wytrzymywano w pobliżu temperatury zapłonu wiórów po kilka godzin. W produktach utlenienia oznaczono zawartości magnezu metodą wagową [26].

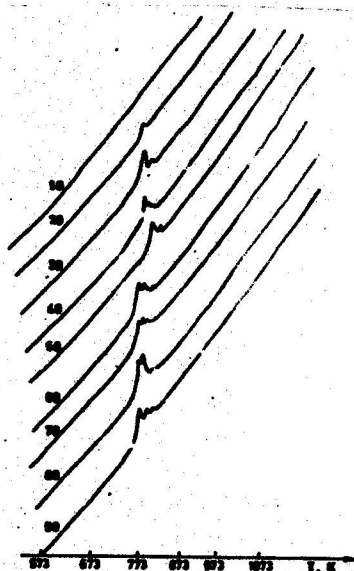
Analiza termograwimetryczna w układzie wióry magnezowe-magnezyt

Próbki rudy magnezytowej, zawierającej od 10 do 90% masowych wiórów magnezowych, poddano analizie termograwimetrycznej. Zarejestrowano ubytki mas związane z rozkładem magnezytu i przyrosty mas wynikające z utlenienia magnezu zawartego w wiórach. W tabeli 2 zebrano efekty termiczne i grawimetryczne przeprowadzonych badań.

Tabela nr 2

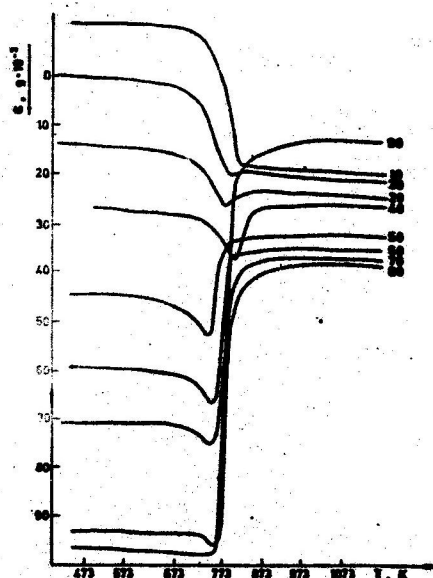
Wyniki analizy termograwimetrycznej w układzie wióry magnezowe-
-ruda magnezytowa

Lp.	Skład próbek		Masa próbki (%)	Efekt termiczny (K)	Zmiana masy	
	wióry	magnezyt (% mas.)			temp. (K)	% mas.
1	0	100	0,50072	end. 641-818	641-815	-38,44
2	10	90	0,10000	egz. 751-803 egz. 803-823	661-803	-27,1
3	20	80	0,10040	egz. 741-841	667-801 801-818	-19,0 +1,0
4	30	70	0,10014	egz. 693-781	658-783 783-846	-11,4 +3,3
5	40	60	0,10063	egz. 741-791 egz. 813-853	656-781 783-823	-9,6 +12,0
6	50	50	0,10013	egz. 733-809 809-911	641-763 763-833	-8,0 +20,0
7	60	40	0,10000	egz. 718-801 egz. 801-805	638-791 791-801	-6,15 +29,2
8	70	30	0,10007	egz. 749-813 egz. 813-815	648-749 749-813	-4,5 +41,5
9	80	20	0,10753	egz. 742-813 815-825	651-742 742-873	-1,6 +54,5
10	90	10	0,10000	egz. 738-813 813-818 853-857	700-738 738-813	-1,2 +60,0



Rys. 1. Krzywe temperaturowe próbek w układzie wióry -ruda magnezytowa

Fig. 1. Temperature dependences for samples in the magnesium turnings-magnesite ore system



Rys. 2. Zmiany masy próbek w układzie wióry magnezowe-ruda magnezytowa

$v = 2,25 \text{ deg/min}$, $m = 0,1 \text{ g}$

Fig. 2. Changes in masses of samples in the magnesium turnings-magnesite ore system
 $v = 2,25 \text{ deg/min}$, $m = 0,2 \text{ g}$

Z krzywych temperaturowych próbek w układzie wióry magnezowe-magnezyt (rys. 1) wynika, że efekt zapalania się magnezu w wiórach pojawia się w próbkach ubogich w magnez w 783 K. W miarę wzrostu zawartości magnezu w próbce temperatura zapłonu obniża się do 768 K. Ciepło wydzielane w reakcji egzotermicznej utleniania magnezu jest również rejestrowane przez krzywą temperaturową. W zależności od zawartości procentowej wiórów w próbce temperatura wzrasta od 10 do 50 deg.

Zmiany masy próbki wywołane rozkładem magnezytu i powstaniem tlenku magnezu przedstawiono na rys. 2. Ruda magnezytowa w zakresie temperatur od 641 do 815 K wykazuje 38,4% ubytek masy (tabela 2, próbka 1). Oznacza to, że próbka zawiera 81% czystego magnezytu. Wprowadzenie do próbki rudy magnezytowej 10% mas. wiórów magnezowych likwiduje efekt endotermiczny, pochodzący od rozkładu węglanu magnezu. Pojawia się silny efekt egzotermiczny, rejestrowany we wszystkich dalszych badanych próbkach.

Rozkład węglanu magnezu rejestruje krzywa TG (rys. 2). Efekt ten jest rejestrowany pomiędzy 693-803 K i wynosi 27% masowych (tabela 2, próbka 2). Dwudziestoprocentowy dodatek wiórów do rudy magnezytowej daje

efekt nie tylko ubytku masy wynoszący 19% i rejestrowany pomiędzy 628-801 K, ale niewielki 1% efekt przyrostu masy, zarejestrowany powyżej 800 K (tabela 2, próbka 3). Przyrost masy jest coraz silniej zaznaczany na krzywej TG (tab. 2).

Próbka utworzona w 30% mas. z wiórów magnezowych i 70% mas. z rudy magnezytowej (tabela 2, próbka 4) traci 11% swej masy do 783 K, a powyżej tej temperatury zwiększa swą masę o 3,3%. Próbka zawierająca 40% mas. wiórów (tabela 2, próbka 5) traci około 10% masy pomiędzy 656 a 780 K. Powyżej tej temperatury następuje 12% przyrost masy. Wszystkie próbki następne, zebrane w tabeli 2, wskazują dodatnie przyrosty mas. I tak próbka utworzona z równowagowych ilości wiórów i rudy magnezytowej do temperatury 763 K traci 8% swej masy, a powyżej tej temperatury masa próbki wzrasta o 20% (tabela 2, próbka 6).

Próbka zawierająca 60% wiórów i 40% rudy magnezytowej (tabela 2, próbka 7) wskazuje 23% sumaryczny przyrost masy. Próbka utworzona z 70% wiórów i 30% rudy magnezytowej (tabela 2, próbka 8) zwiększa swą masę o 37%, a próbka zawierająca 80% wiórów magnezowych około 53% (tabela 2, próbka 9). Ostatnia próbka w badanej serii utworzona była w 90% z wiórów magnezowych, co podczas ogrzewania wywoływało efekty zapłonów, powodujące około 60% przyrosty masy (tabela 2, próbka 10).

Badania laboratoryjne w układzie wióry magnezowe-magnezyt

Próbki utworzone z wiórów magnezowych i rudy magnezytowej o masie 5 g ogrzewano w atmosferze powietrza z szybkością średnią 1,3 deg/min. Część próbek wygrzewano w pobliżu temperatury zapłonu przez 3 godziny. Wyniki badań zestawiono w tabeli 3.

Tabela nr 3

Badania laboratoryjne w układzie wióry magnezowe-ruda magnezytowa

Lp.	Skład próbki wióry magnezyt (% mas.)		Masa próbki (K)	Temp. max. (K)	Temperatura wygrzewania (K)	Czas wygrze- wania (min.)	Mg (% mas.)	Uwagi
1	10	90	5,0001	793	-	-	34,2	zapłon 773 K
2	20	80	4,9948	783	-	-	37,3	zapłon 783 K
3	30	70	5,0000	-	783±20	180	42,5	utl. część.
4	40	60	5,0001	-	773±20	45	41,2	utl. część.
5	40	60	5,0013	-	760±20	80	34,8	utl. część.
6	50	50	5,0000	773	-	-	44,4	zapłon 773 K
7	50	50	5,0006	-	763±20	180	32,4	utl. część.
8	60	40	5,0002	-	773±20	80	41,4	utl. część.
9	60	40	5,0010	-	768±20	180	38,94	utl. część.
10	60	40	5,0002	-	773±20	180	38,35	utl. cał.
11	70	30	5,0017	-	771±20	135	41,9	utl. całk.

Najkorzystniejsze warunki utleniania magnezu, zawartego w wiórach, uzyskano w próbce zawierającej 60% rudy magnezowej, wygrzewanej około 3 godzin w pobliżu temperatury zapłonu wiórów (tabela 3, próbka 10). Otrzymano ciemny proszek, zawierający powyżej 38% Mg.

Analiza termograwimetryczna w układzie wióry magnezowe-dolomit

Wykonano analizy termograwimetryczne próbek przygotowanych z rudy dolomitowej z 10, 30, 50 i 70% dodatkiem wiórów magnezowych. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4. Termogram czystej rudy dolomitowej przedstawiono na rys. 3. Rozpad węglanu magnezowego, wchodzącego w skład dolomitu rozpoczyna się w 923 K, a rozpad węglanu wapniowego w 1117 K. Ubytki mas obliczone dla przedziałów temperaturowych 923-1117 K i 1117-1275 K, wynoszą odpowiednio 20,2% i 25,2% masowych (tabela 4, próbka 1).

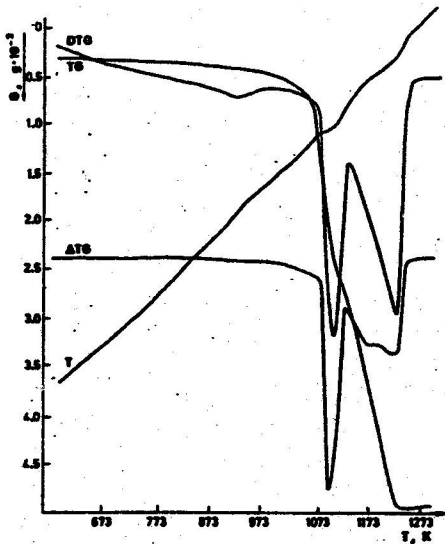
Tabela nr 4

Wyniki analizy termograwimetrycznej w układzie
wióry magnezowe-ruda dolomitowa

Lp.	Skład próbki		Masa próbki (g)	Efekt termiczny (K)	Zmiana masy	
	wióry	dolomit			temp. (K)	(% mas.)
1	-	100	0,30000	end. 923-1117 end. 1117-1273	923-1117 1117-1275	-20,2 -25,2
2	10	90	0,10000	egz. 713-783 end. 923-1048	713-783 863-1048	+7,2 -38,4
3	30	70	0,10007	egz. 731-795 end. 830-1023	731-795 891-1023	+14,0 -32,0
4	50	50	0,10039	egz. 723-781 end. 893-1053	723-832 893-1023	+30,4 -21,0
5	70	30	0,10000	egz. 730-829 end. 881-999	730-775 775-798 798-829 881-999	+25,0 +12,5 +6,0 -10,8

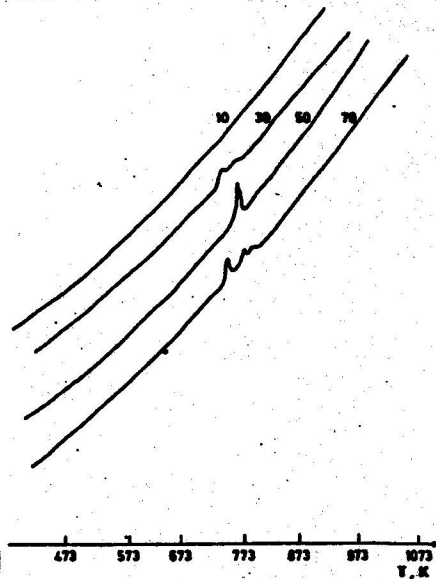
Krzywe temperaturowe 0,1 gramowych próbek utworzonych z wiórów i rudy dolomitowej wykazują efekt zapłonu począwszy od próbki zawierającej 30% wiórów (rys. 4). Zapalenie się wiórów zaobserwowano pomiędzy 763 K a 873 K. Wydzielone ciepło podnosi temperaturę do 50 deg. Na rysunku 5 przedstawiono zmiany masy próbek badanych termogravimetrycznie. Charakterystyczną cechą odróżniającą próbki badanego układu od układu wióry magnezowe-magnezyt, jest występowanie efektu egzotermicznego związanego z utlenianiem się wiórów przed efektem endotermicznym przypisanym rozkładowi magnezytu, a wchodzącego w skład dolomitu.

W próbce zawierającej 10% masowych wiórów magnezowych i 90% masowych rudy dolomitowej (tabela 4, próbka 2) efekt egzotermiczny pojawia się po-



Rys. 3. Termogram rudy dolomitowej z kopalni Rędziny
 $v = 7 \text{ deg/min}$, $m = 1 \text{ g}$

Fig. 3. Thermogram of dolomite ore from the mine Rędziny.
 $v = 7 \text{ deg/min}$, $m = 1 \text{ g}$

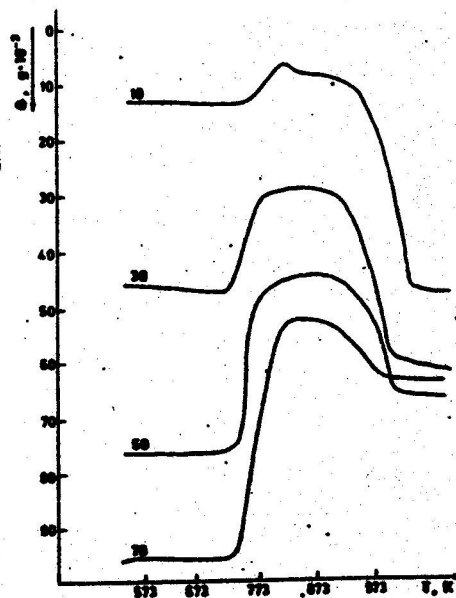


Rys. 4. Krzywe temperaturowe próbek w układzie wióry magnezowe-ruda dolomitowa

Fig. 4. Temperature dependencies for samples in the magnesium turnings-dolomite ore system

Rys. 5. Zmiany masy próbek w układzie wióry magnezowe-ruda dolomitowa
 $v = 2,25 \text{ deg/min}$, $m = 0,1 \text{ g}$

Fig. 5. Changes in masses of samples in the magnesium turnings-dolomite ore system
 $v = 2,25 \text{ deg/min}$, $m = 0,1 \text{ g}$



między 713 K a 783 K i towarzyszy mu około 7% przyrost masy. Od temperatury 863 K następuje ubytek masy i do temperatury 1048 K osiąga on wartość 38% masowych (rys. 4). Trzydziestoprocentowy dodatek wiórów magnezowych do rudy dolomitowej (tabela 4, próbka 3) wykazuje 14% przyrost masy pomiędzy 731 K a 795 K. Wyraźny ubytek masy rejestrowany jest od temperatury 891 K do 1023 K

i wynosi 32% masowych. W próbce utworzonej z równowagowych ilości wiórów magnezowych i rudy dolomitowej (tabela 4, próbka 4) przyrost masy związany z powstawaniem tlenku wynosi 30% masowych i jest rejestrowany pomiędzy 723 K a 823 K. Od temperatury 898 K do 1023 K następuje ubytek masy wynoszący 21% masowych. Ogrzewanie próbki utworzonej w 70% z wiórów magnezowych i 30% z rudy dolomitowej spowodowało kilkukrotne zapalenie się wiórów pomiędzy 730 K a 829 K, co dało sumaryczny przyrost masy wynoszący 3,5%. Ubytek masy związany z rozkładem węgla nastąpił pomiędzy 881 K a 999 K i wyniósł 11% masowych (tabela 4, próbka 5 i rys. 4).

Badania laboratoryjne w układzie wióry magnezowe-dolomit

Przygotowano próbki rudy dolomitowej, zawierającej od 10% do 90% masowych wiórów magnezowych. Próbki ogrzewano z średnią prędkością 1,5 deg/min. W próbkach od 1-3 (tabela 3), ogrzewanych około 20 deg poniżej temperatury zapłonu magnezu w wiórach, nie uzyskano całkowitego utlenienia składnika słopowego. Całkowite utlenienie wiórów nastąpiło w próbce zawierającej 40% masowych wiórów i 60% masowych rudy dolomitowej (tabela 5, próbka 5), po trzech godzinach wygrzewania pomiędzy 773 K a 823 K. Efekt utlenienia wiórów uzyskano również w próbkach zawierających 50 i 70% masowych wiórów (tabela 5, próbki 6 i 9), po wolnym ogrzaniu ich od 30 do 40 deg powyżej temperatury zapłonu. Zawartości magnezu w próbkach oznaczono metodą wagową. Produkty utlenienia zawierały od 40 do 44% magnezu.

Tabela nr 5

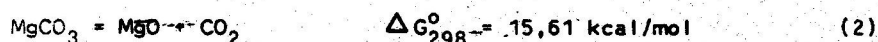
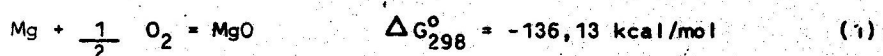
Badania laboratoryjne w układzie wióry magnezowe-ruda dolomitowa

Lp.	Skład próbki wiór dolomit (% mas.)		Masa próbki (K)	Temp. max. (K)	Temperatura wygrzewania (K)	Czas wygrze- wania (min)	Mg (% mas.)	Uwagi
1	10	90	2,00005	815	-	-	18,3	utl. część.
2	20	80	1,99977	812	-	-	25,4	utl. część.
3	30	70	2,00039	823	-	-	33,6	zapłon
4	40	60	2,00016	823	-	-	39,6	zapłon
5	40	60	2,00020	-	773-823	180	44,2	utl. całk.
6	50	50	2,00014	863	-	-	40,5	utl. całk.
7	50	50	2,00008	-	753±20	180	41,1	utl. część.
8	50	40	2,00032	823	-	-	40,3	utl. część.
9	70	30	1,99927	843	-	-	40,1	utl. całk.
10	80	20	1,99971	833	-	-	43,7	zapłon
11	90	10	2,00057	823	-	-	44,5	utl. część.

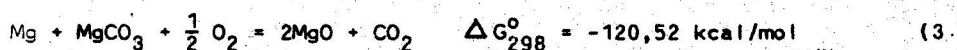
Wnioski

Wióry stopu magnezowego, zawierające około 5% masowych glinu i 0,3% masowych cynku można utlenić bezzapłonowo w obecności magnezytu lub łolomitu. Dodatek wiórów magnezowych do związków węglanowych powinien wynosić nie mniej niż 60% masowych [22].

Należało przypuszczać, że dwutlenek węgla, powstający podczas dysocjacji termicznej węglanu magnezu lub węglanu wapniowo-magnezowego działa spowalniająco na reakcję utleniania elementarnego magnezu. Potwierdzenie tego założenia można uzyskać obliczając zmianę potencjału termodynamicznego reakcji sumarycznej, złożonej z reakcji utleniania magnezu tlenem i z reakcji dysocjacji termicznej soli węglanowych, używanych do eksperymentu. Zmiana entalpii swobodnej dla obu reakcji w warunkach standardowych wynosi [15]:



to zmiana entalpii swobodnej reakcji sumarycznej



stąd

$$\lg K = \lg p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2} = 88,35$$

Zakładając, że powietrze składa się w 20% mol. z tlenu, ciśnienie równowagowe dwutlenku węgla, potrzebne do zatrzymania reakcji mieszanej powinno przyjąć wartość 786 Hg. Rozpad magnezytu w warunkach standardowych wyliczono według wzoru [17]: $\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{5783}{T} + 9,15$, stąd p_{CO_2} w warunkach standardowych wynosi $5,63 \cdot 10^{-11}$ mm Hg.

Podobne wyliczenia wykonano dla reakcji sumarycznej w temperaturze 773 K, która to temperatura jest przybliżoną temperaturą zapłonu magnezu zawartego w wiórach. Zmiana entalpii swobodnej tworzenia tlenku magnezu z magnezu elementarnego w temperaturze 773 K wyliczono według wzoru [17]:

$$\Delta G_T^{\circ} = 605,0 + 0,012 T \lg T + 0,143 T$$

$$\Delta G_{773}^{\circ} = -176,7 \text{ kcal/mol}$$

Zmiana entalpii swobodnej dysocjacji magnezytu w 773 K liczona według wzoru [17] wynosi: $\Delta G_T^{\circ} = 111,17 - 0,12 T$

$$\Delta G_{773}^{\circ} = 48,5 \text{ kcal/mol}$$

Zmiana entalpii swobodnej reakcji sumarycznej w 773 K wynosi $\Delta G_{773}^{\circ} =$

$$= -128,2 \text{ kcal/mol, stąd } \lg K = \lg p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2} = 93,99.$$

Ciśnienie równowagowe dwutlenku węgla, potrzebne do zatrzymania reakcji sumarycznej w temperaturze 773 K, powinno wynosić 897 mm Hg. Ciśnienie dwutlenku węgla uzyskiwane podczas rozkładu węglanu magnezu w 773 K wynosi 10,4 mm Hg.

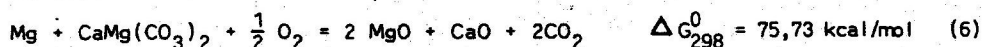
Podobne obliczenia wykonano dla reakcji sumarycznej utleniania magnezu w obecności dolomitu. Dysocjację termiczną dolomitu należy rozważyć dwustopniowo:



Zmiana entalpii swobodnej dla reakcji 4 liczono według wzoru [18]:

$$\Delta G_T^0 = 123,2 - 0,12 T \text{ i wynosi ona dla temperatury } 298: \Delta G_{298}^0 = 29,3$$

kcal/mol. Zmiana entalpii swobodnej dysocjacji kalcytu (reakcja 5) przyjęta za [17] wynosi $\Delta G_{298}^0 = 31,1 \text{ kcal/mol}$. Sumaryczna zmiana entalpii swobodnej dolomitu w warunkach standardowych wynosi $\Delta G_{298}^0 = 60,4 \text{ kcal/mol}$. Stąd zmiana entalpii swobodnej, końcowej reakcji sumarycznej przyjmuje wartość:



Z wartości stałej równowagi reakcji sumarycznej wyliczono równowagowe ciśnienie dwutlenku węgla:

$$\lg K = 2 \lg p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2} = 55,52 \text{ stąd } p_{\text{CO}_2} = 368 \text{ mm Hg}$$

Ciśnienie dwutlenku węgla, wytworzone w wyniku dysocjacji termicznej dolomitu liczone według wzoru [16]: $\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{6405}{T} + 6,27$ wynosi w temperaturze 298 K $5,89 \cdot 10^{-16} \text{ mm Hg}$.

Podobne rozważania można przeprowadzić dla reakcji sumarycznej utleniania magnezu i dysocjacji dolomitu w 773 K. Zmiana entalpii swobodnej dla reakcji 4 wynosi wówczas $\Delta G_{773}^0 = 7,2 \text{ kcal/mol}$, a dla reakcji 5, liczona według [20]: $\Delta G_T^0 = 168,98 - 0,1445 T$ wynosi 13,38 kcal/mol w 773 K. Sumaryczna zmiana entalpii dysocjacji dolomitu w 773 K wynosi 20,8 kcal/mol. Natomiast zmiana entalpii tworzenia końcowej reakcji sumarycznej tworzenia tlenku z magnezu elementarnego i dysocjacji dolomitu w 773 K wynosi $\Delta G_{773}^0 = -155,9 \text{ kcal/mol}$.

Ze stałej równowagi reakcji sumarycznej $\lg K = 114,3$ wyliczono równowagowe ciśnienie dwutlenku węgla i otrzymano wartość $p_{\text{CO}_2} = 379 \text{ mm Hg}$. Ciśnienie dwutlenku węgla wytworzone w wyniku dysocjacji dolomitu w 773 K wynosi natomiast $p_{\text{CO}_2} = 9,66 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$. Tak więc we wszystkich przypadkach ciśnienie dwutlenku węgla, pochodzące z dysocjacji termicznej magnezytu czy dolomitu okazuje się za niskie do zatrzymania reakcji tworzenia tlenku magnezu metalicznego w obecności tlenu. Z danych literaturowych

wynika, że hamujący wpływ na reakcję utleniania mogą mieć warstewki tlenku lub wodorotlenku magnezu powstające na powierzchni metalu:



Powstawaniu ochronnych warstewek sprzyja powolne ogrzewanie wiórów zmieszanych z rudami węglanowymi, z szybkością nie większą niż 2 deg/min oraz wytrzymywanie próbek w temperaturze około 770 K. Surowcem bardziej odpowiednim do utworzenia bezpiecznych warunków utleniania wiórów magnezytowa która dysocjuje pomiędzy 641 K a 818 K.

Rozkład rudy dolomitowej następuje w temperaturach wyższych niż rozkład rudy magnezytowej i stwarza gorsze warunki dla bezpiecznego utlenienia magnezu. Dysocjacja termiczna rudy dolomitowej obserwowana była od 923 K, podczas gdy utlenianie wiórów następuje już powyżej 713 K. Również w tym przypadku uzyskano całkowite i bezpieczne utlenienie wiórów magnezowych. Mieszanina wiórów i rudy dolomitowej powinna, jak poprzednio, zawierać nadmiar substancji węglanowej, z tym, że korzystnie jest wydłużyć czas wygrzewania do 3 godzin w temperaturze od 10 do 40 deg wyższej od temperatury zapłonu wiórów. Produktem utlenienia wiórów w obecności magnezytu lub dolomitu jest ciemny proszek. Podobną postać tlenku magnezu spotyka się przy elektrolizie wodnych roztworów soli magnezu. Związek ten był początkowo uważany za Mg_2O [23,24]. Późniejsze badania wykazały, że jest to tlenek magnezu, zawierający w komórce nadmiarowy magnez [25].

Literatura

1. Chodakowski Sz., Metalurgia metali nieżelaznych, Katowice, 1971.
2. Hanowalt J., Mash. Design., 1963, v. 25, no 22.
3. Webster J., Zight Met., 1964, v. 27, no 308.
4. Rjabiczkov I.W., Mikulinski A.S., Cvet. Metall., 1963, no 1.
5. Termochimicheskie svoystva individualnykh wieszczestv, red. Gluszeko W.P., AN ZSRR, 1962.
6. Gerasimov J.I. i inni, Chimicheskaja termodynamika, t. IV, 1966.
7. Kubaszevski O., Evans E., Termochimija w metalurgii, 1964.
8. Guldbransen E., Trans. Elektroch. Soc., 1945, v. 85.
9. Leontis T.E., Rhines F., Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1946, v. 166.
10. Mikal R., Gouda V., J. Appl. Chem., 1960, v. 10, no 9.
11. Darra R. and all., Nucl. Mater., 1963, v. 8, no 1.
12. Fassel W. and all., J. Metals, 1961, v. 13, no 17.
13. Makolkin I.A., ŽPCh, 1951, t. 24 and ŽPCH, 1960, t. 33.
14. Wójtowicz R.F., Tugoplavkie soedinienia. Termodynamiceskie charakterystiki, 1971.
15. Garrels R.M., Roztwory, minerały, równowiesja, 1968.

16. Eidenzon M.A., Magnij, Moskwa, 1969.
17. Kopuścinski A.F., Stachanov M.S., Izd. An ZSSR, OCh. N., 1954, wyd. 4.
18. Strelec H., J. Magbezyt., 1947.
19. Jesin O.A., Geld P.W., Fizyčeskaja chimija pirometalurgičeskich procesov, cz. 1, 1962.
20. Hill K., Winter E., J. Phs. Chem., 1950, v. 60, no 10.
21. Hudyma I., Raport nr 31/87, ser. SPR, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rząd. Pol. Wr., Wrocław 1987.
22. Hudyma I., Racholacz Z., Pat. PRL 138 030, 1987.
23. Frary F., Berman H., Chem. Met. Engrn., 1915, v. 13, no 5.
24. Ravier L., Mastik D., J. Amer Soc., 1951, v. 73.
25. Broucher C., J. Inst. Metals, 1963, v. 71.
26. Lipiec T., Szmal Z., Chemia analityczna z uwzględnieniem półmikroanalizy jakościowej, Warszawa 1966.

ABSTRACT

Hudyma I., 1988, Oxidation of magnesium turnings in the presence of magnesite and dolomite ores. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20, 195-206.

The method of preparation of magnesium from magnesium alloy turnings has been elaborated. On the basis of thermodynamic and thermogravimetric analyses it has been shown that decomposition of magnesite and dolomite inhibits the process of magnesium oxidation, however it does not stop it. A significant part in the flameless oxidation of magnesium turnings is played by the layers of magnesium oxides or hydroxides on the metal surface. In the laboratory scale research the conditions were elaborated in which it was possible to achieve the total oxidation of magnesium from waste turnings.

СОДЕРЖАНИЕ

И.Худыма, 1988. Окисление магниевых стружек при помощи магнезитовой и доломитовой руды. Физико-химические вопросы обогащения, 20; 195-206.

Представлен способ получения окиса магния из стружек сплава магния. Показано, что разложение доломита и магнезита тормозит процесс окисления магния, но не задерживает его. Уточнены условия, в которых можно получить полное беззачашное окисление магниевых стружек.