

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

А.А.Манташян

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20.5.1996

Предложен новый принцип осуществления процессов химического взаимодействия газ-твёрдая фаза. Показано, что цепные газофазные реакции, в ходе которых возникают свободные радикалы и атомы, при контактировании с твёрдофазными соединениями вызывают в них химические превращения с высокими скоростями при существенно пониженных температурах. Осуществлены и изучены восстановительные процессы превращения сульфидов (молибдена, меди, железа и др.) и оксидов (железа, меди и др.) металлов, а также хлоридовозгонки различных соединений (оксидов железа, титана, металлургических шлаков, сульфидов металлов и др.) под воздействием цепных газофазных реакций.

Рис.7, библиоц.ссылок 27.

Процессы химического взаимодействия различных газов с твёрдофазными соединениями требуют высокую энергию активации и поэтому протекают при повышенных температурах. В данном сообщении обобщены результаты исследований, основанных на новом подходе к осуществлению химических процессов взаимодействия газовая фаза - твёрдофазное соединение. Нами было высказано предположение о возможности осуществления процессов химического превращения твёрдофазных соединений под воздействием цепных газофазных реакций, т.е. в химически активной газовой среде, генерирующей свободные радикалы и атомы. Разработан подход, который базируется на положении теории химического превращения о том, что атомы и свободные радикалы, обладая высокой химической активностью, вступают в химические реакции с малой энергией активации и, следовательно, можно осуществлять высокоэффективные процессы с их участием. Естественно было ожидать, что активная газовая среда, создаваемая цепной реакцией, должна оказывать более эффективное химическое воздействие на твёрдофазные соединения, чем газ в молекулярном состоянии. В проточных условиях осуществления процесса при соответствующем подборе параметров можно постоянно поддерживать высокую концентрацию свободных радикалов и атомов в цепной газофазной ре-

акции. Помещенное в такую химически активную газовую среду твердофазное соединение должно подвергаться более интенсивным химическим превращениям. Эти представления получили экспериментальное подтверждение.

Специально поставленные исследования показывают, что цепные газофазные реакции при контактировании с различными неорганическими соединениями действительно приводят к химическому превращению твердофазных соединений с высокими скоростями при существенно пониженных температурах [1-16]. Осуществляется общий радикально-цепной процесс химического превращения, определяемый взаимовлиянием реакций, протекающих в газовой и твердой фазах.

Методика эксперимента

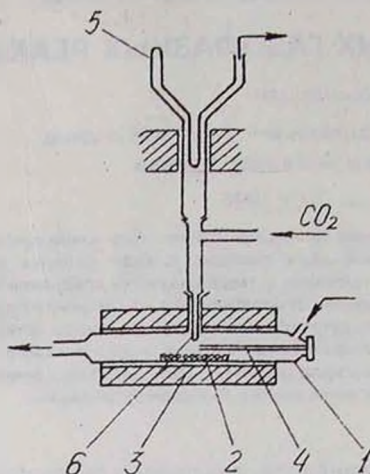


Рис. 1. Схема реакционного узла экспериментальной установки

1 - Кварцевый цилиндрический реактор; 2 - кварцевая лодочка с неорганическим твердофазным соединением; 3 - электропечь с терморегулирующим устройством; 4 - капилляр для отбора газообразных стабильных продуктов реакции; 5 - узел вымораживания свободных радикалов, помещенный в резонатор ЭПР; 6 - диафрагма для отбора реагирующих газов, поступающих на вымораживание.

Эксперименты проводились в проточных условиях. Схема реакционного узла экспериментальной установки приводится на рис. 1. Процесс осуществлялся в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=30-50$ мм), в котором помещалась кварцевая лодочка с твердофазным соединением. В реактор непрерывно поступала смесь газов, реагирующих по цепному механизму, в определенных соотношениях реагентов и при постоянной скорости потока. Эти параметры и температура в реакторе варьировались в различных экспериментах. Для обнаружения свободных радикалов и изучения их поведения из реактора через специальную диафрагму отбиралась небольшая

доля реагирующих газов и направлялась на вымораживание при температуре жидкого азота. Узел вымораживания был помещен в резонатор ЭПР. По ходу эксперимента производилась регистрация спектров ЭПР вымороженных радикалов и изучалась кинетика их накопления. На основании этих данных строились кинетические зависимости накопления радикалов непосредственно в зоне реакции. Принципы и подходы применения кинетического метода вымораживания радикалов даны

в [17].

Для анализа продуктов превращения в газовой и твердой фазах были использованы различные методы: хроматографический, фотоколориметрический, рентгенофазовый, химический и др. Применялась также электронная микроскопия.

В экспериментах использовались различные газовые смеси, реагирующие по цепному механизму: водорода и различных углеводородов с кислородом, а также с хлором.

Объектами исследований были сульфиды металлов, в частности, дисульфид молибдена - MoS_2 , халькопирит - $CuFeS_2$, а также оксиды металлов - Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO .

Результаты и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные [1], под воздействием цепной реакции окисления метана ($CH_4:O_2 = 3:1$) заметные превращения дисульфида молибдена - MoS_2 (в том числе молибденитового концентрата) наблюдаются при $T=873+973$ K. Процесс протекает с выделением сероводорода - H_2S . Такие же результаты получаются при воздействии на молибденит цепной реакцией смеси водорода с кислородом [1,8]. Между тем, восстановление дисульфида молибдена (молибденита) водородом (традиционным путем) осуществляется при $T=1273+1473$ K.

Цепная реакция окисления углеводорода или водорода оказывается более активной восстановительной средой, чем газы-восстановители, используемые обычно в этих целях. Этот интересный результат, когда для восстановления используется не газ-восстановитель, а смесь восстановителя с окислителем, на первый взгляд может казаться противоречивым. Однако смесь водорода или углеводорода с кислородом, превращаясь по цепному механизму, приводит к образованию атомов и свободных радикалов, которые вступают в реакции восстановления и ведут восстановительный процесс с большей скоростью и эффективностью, чем газ-восстановитель в молекуляр-

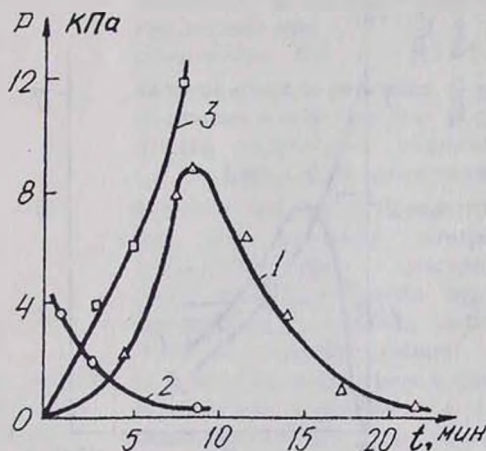


Рис. 2. Зависимость концентрации:

1 - H_2S , 2 - SO_2 и 3 - свободных радикалов в газовой фазе в процессе превращения халькопирита под воздействием цепной реакции окисления водорода при $H_2:O_2 = 15:1$; $T = 886$ K; $\tau_k = 65$ с. Давление атмосферное.

ном состоянии. Такая активная газовая среда с преобладанием восстановительной способности, естественно, будет реализовываться при определенных составах исходной реагирующей смеси газов и определенных температурах.

Влияние различных факторов на процесс более подробно изучено на примере халькопирита - $CuFeS_2$ [1, 2, 4, 5, 7, 8]. На рис.2 приводится кинетика образования газообразных продуктов реакции при воздействии цепной реакцией окисления водорода на халькопирит [8].

Как видно из рис.2, в начале подачи газов в реактор, когда процесс еще не установился, наблюдается образование SO_2 газа, очевидно, в результате частичного окисления халькопирита кислородом. Однако по мере развития цепного процесса концентрация SO_2 резко уменьшается (кр.2, рис.2) и усиливается направление реакции с образованием H_2S (кр.1 рис.2). Далее процесс развивается во времени и до конца протекает с образованием H_2S .

Концентрация этого продукта в газовой фазе возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается в результате уменьшения содержания серы в исходном халькопирите. Концентрация свободных радикалов в газовой фазе растет (кр.3 рис.2) симбатно возрастанию концентрации сероводорода. Наибольшие концентрации свободных радикалов фиксируются, когда концентрация H_2S достигает максимального значения, т.е. когда скорость процесса достигла максимума.

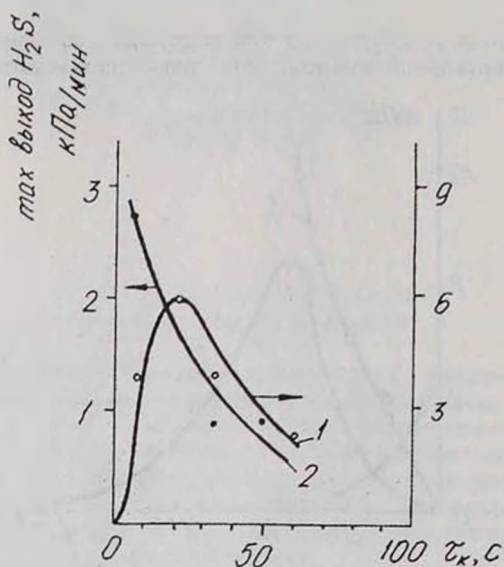


Рис.3. Зависимость максимального выхода H_2S от времени контакта при двух температурах:

1 - при $T=1007\text{ K}$; 2 - при $T=1073\text{ K}$. Состав исходной газовой смеси: CH_4 : воздух = 3:1.

В случае воздействия на халькопирит цепной реакцией окисления метана наряду с H_2S образуется также CS_2 с аналогичными кинетическими характеристиками [4]. Замена метана на другие углеводороды (пропан, бутан) увеличивает интенсивность процесса. Эксперименты показывают, что на интенсивность процесса во всех случаях влияют состав реагирующей смеси, время контакта, а также диаметр реактора. Превращение замедляется или прекращается полностью при очень бедных как углеводородом (или водородом), так и кислородом смесях [4,5]. Из рис.3 видно, что максимальный выход H_2S при $T=1007\text{ K}$ достигается,

когда $\tau_c \cong 20$ с (кр.1 рис.3). При меньших и больших временах контакта концентрация H_2S уменьшается. Зависимость концентрации H_2S от τ_k проходит через максимум. С повышением температуры максимальная скорость газозафазной цепной реакции, а следовательно, и интенсивность общего процесса должны увеличиваться при меньших временах контакта. Данные, полученные при $T=1073$ К, показывают, что, действительно, максимальная интенсивность процесса достигается при $\tau_k < 8$ с. На интенсивность процесса влияет также изменение диаметра реактора. С увеличением его процесс интенсифицируется [18], что также характерно для цепных реакций.

Полученные закономерности в целом характерны для цепных разветвленных реакций и говорят в пользу цепной природы процесса химического превращения в системе газовая фаза - твердофазное соединение.

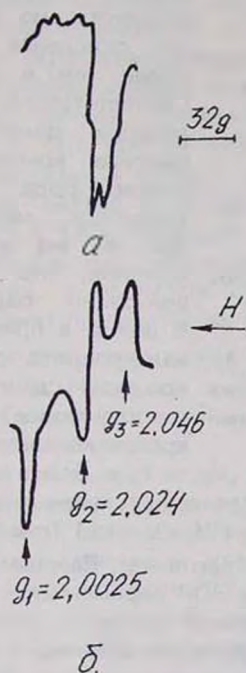


Рис.4. Спектры ЭПР свободных радикалов, вымороженных из газовой фазы при температуре жидкого азота:

а. из реакции окисления метана - $CH_4:O_2 = 3:1$. б. из процесса превращения халькопирита под воздействием цепной реакции окисления метана - $CH_4:O_2 = 3:1$. Данные получены при атмосферном давлении реагирующих газов и температуре 973 К.

В случае воздействия цепной реакцией окисления метана на халькопирит были получены более подробные данные по свободным радикалам [7,9]. Эксперименты проводились в температурном интервале $873 \div 1074$ К при различных составах реагирующей газовой смеси и при различных скоростях газового потока (времени контакта). В реакции окисления метана при $T=973$ К и соотношениях $CH_4:O_2 = 3:1$, без халькопирита в реакторе, в наибольших концентрациях образуются перекисные радикалы CH_3O_2 (рис.4,а). С изменением времени контакта концентрация этих активных центров проходит через максимум (рис.5 кр.1). Диафрагма, через которую производился отбор газов на вымораживание, во всех опытах находилась в фиксированном положении, в определенной точке реакционного пространства. При временах контакта $\tau_k = 12 - 16$ с достигается максимальная концентрация радикалов, т.е. цепная реакция находится в наиболее развитой стадии. Иная картина наблюдается, когда в реактор помещена лодочка с халькопи-

ритом. При указанных временах контакта концентрация радикалов ниже примерно в 2 раза (рис.5 кр.2). Процесс протекает с малой интенсивностью, в газовой фазе обнаруживаются лишь незначительные концентрации сероводорода и сероуглерода.

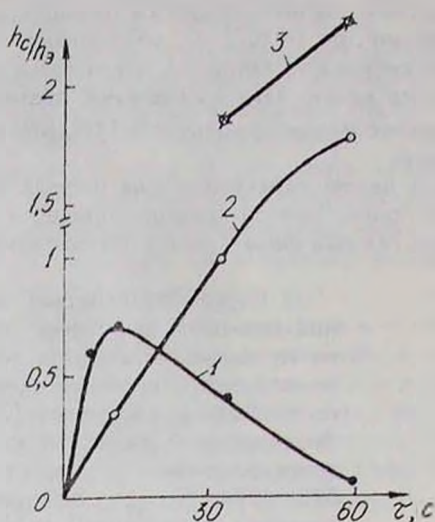


Рис.5. Зависимость концентрации радикалов в газовой фазе от времени контакта при $T=973\text{ K}$ в реакторе:

1 - в реакции окисления метана ($CH_4:O_2 = 3:1$); 2 - в гомогенно-гетерогенном процессе превращения халькопирита, ($CH_4:O_2 = 3:1$); 3 - в том же процессе при ($CH_4:O_2 = 15:1$).

При больших временах контакта концентрация радикалов превышает их концентрацию в реакции окисления метана в отсутствие халькопирита. Максимальная концентрация теперь достигается при $\tau_k \sim 60\text{ c}$ и превышает максимальную концентрацию в реакции окисления метана более чем в 2 раза. Соответственно в зоне реакции фиксируются высокие концентрации сероводорода. Они достигают максимума при тех же временах контакта, что и концентрации радикалов. В целом в присутствии халькопирита развитие процесса сдвигается в сторону более высоких времен контакта.

Еще более высокие концентрации радикалов регистрируются при осуществлении процесса с более богатыми метаном смесями, когда $CH_4:O_2 = 15:1$ (рис.5, кр.3). Однако в отсутствие кислорода процесс не протекает. Важным обстоятельством является также то, что спектры ЭПР парамагнитных частиц, зарегистрированные в гомогенно-гетерогенном процессе, отличаются от спектров ЭПР свободных радикалов, зарегистрированных в реакции окисления метана при тех же соотношениях метан-кислород. Для сравнения спектры ЭПР, зарегистрированные в двух случаях - в отсутствие и в присутствии халькопирита в реакторе, приводятся на рис.4. В присутствии халькопирита в газовой фазе регистрируются радикалы, спектры ЭПР которых (рис.4,6) похожи на спектры серосодержащих радикалов [19,20]. Таким образом, данные по радикалам в совокупности с данными по кинетическим закономерностям говорят о том, что процесс гомогенно-гетерогенного превращения халькопирита в среде цепной реакции окисления метана в целом протекает по радикально-цепному механизму.

Далее необходимо было установить возможность применения данного подхода к другим примерам, реализовать новые процессы. Изучалась возможность восстановления металлов из их оксидов путем воз-

действия цепными реакциями. Как известно, для получения металлов из их оксидов в качестве газов-восстановителей традиционно используют водород, монооксид углерода, а также смеси этих газов [21]. Эксперименты показывают, что под воздействием цепных реакций окисления водорода и углеводородов имеет место более эффективное восстановление оксидов металлов [2,18,22].

В экспериментах в качестве исходных оксидов брались порошкообразные оксиды меди (CuO) и железа (Fe_2O_3) марки "х.ч.". Реакция окисления метана эффективно восстанавливает оксид меди в температурном интервале $673 \div 773$ К при соотношениях $(CH_4:O_2 = (3+10):1$ и временах контакта $\tau_k = 15+25$ с. Время экспозиции зависит от количества образца, помещенного в реактор. В отсутствие кислорода процесс не протекает, наблюдается определенное сажеобразование. Восстановленные образцы приобретают новое качество - устойчивость к дальнейшему окислению. Изучение образцов с помощью электронной микроскопии показывает, что частицы восстановленного порошка приобретают округленную форму с гладкой поверхностью [18]. Процесс восстановления оксидов меди эффективно протекает также при воздействии цепной реакцией медленного окисления водорода ($H_2:O_2 = 3 \div 10:1$) при температуре 673 К.

Восстановление оксидов железа при воздействии цепной реакцией окисления метана протекает при более высоких температурах - $873 \div 1073$ К [22]. Очевидно, это связано со структурными особенностями и прочностью химических связей оксидов железа. В зависимости от условий, в частности от температуры, процесс восстановления Fe_2O_3 может протекать как с образованием отдельных оксидов, так и до полностью восстановленного железа [22]: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. Метан при этих температурах не восстанавливает оксиды железа. Существует мнение, что метан не является восстановителем оксидов железа вообще.

Другие цепные реакции, под воздействием которых осуществлялись превращения твердофазных неорганических соединений, это реакции цепного взаимодействия углеводородов и водорода с хлором,

Изучались процессы превращения оксидов железа и титана в хлориды этих металлов [2,6,11,23], а также халькопирита в хлориды металлов и серу [24]. Процесс превращения оксидов железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO под воздействием цепных реакций смеси метана и водорода с хлором начинается при температурах $723 \div 773$ К и интенсифицируется с ее повышением. В зависимости от температуры, соотношения метана или водорода и хлора в исходной газовой смеси процесс может протекать направленно с образованием $FeCl_2$ или $FeCl_3$. При осуществлении этих процессов образовавшийся в реакции продукт - хлорид железа, сублимируясь, переходит в газовую фазу и потоком газов выносится из реактора. Аналогичным образом диоксид титана TiO_2 превращается в четыреххлористый титан при температурах $773 \div 1073$ К. Во всех случаях превращению подвергались оксиды металлов марки "х.ч.". Процессы осуществлялись при различных соотношениях газообразных реагентов.

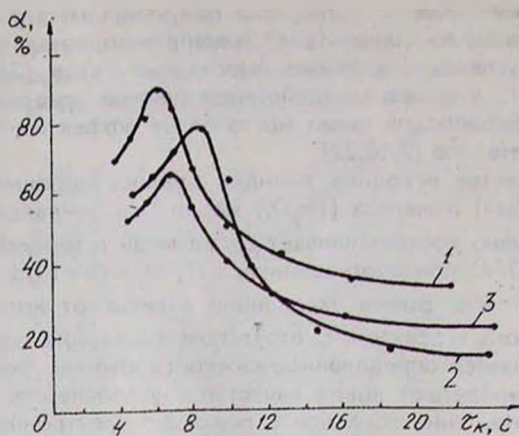


Рис. 6. Зависимость степени превращения TiO_2 в $TiCl_4$ от времени контакта τ_k при различных температурах:

1 - 973; 2 - 873; 3 - 773 K.

Продолжительность экспозиции 50 мин.

Состав газовой смеси $CH_4:Cl_2 = 1:10$.

газов в исходной смеси $CH_4:Cl_2 = 1:10$. Как видим, при всех температурах кривая зависимости проходит через максимум. Максимальная степень превращения при данном времени экспозиции (50 мин.) достигается при определенном времени контакта. При более низких и высоких временах контакта превращение замедляется. Наиболее активная зона газофазной реакции полностью контактирует с твердофазным реагентом только при определенных скоростях газового потока (определенных временах контакта). При больших временах контакта, очевидно, исходный метан в основном превращается в CCl_4 и $HCCl_4$, прежде чем достигает зоны с диоксидом титана. К моменту достижения этой зоны газофазная цепная реакция в определенной мере уже затухает из-за расхода метана. Например, при $T=873$ K в результате увеличения времени контакта от $\tau_k=8$ с до $\tau_k=24$ с степень превращения уменьшается практически в 4 раза (рис.6 кр.2). Следовательно, продукты хлорирования метана и сам хлор плохо реагируют с диоксидом титана. Действительно, специально поставленные опыты по хлорированию TiO_2 четыреххлористым углеродом и хлористым водородом показывают, что в тех же условиях и за те же времена экспозиции степень превращения не превышает 10+12% [23]. При малых временах контакта, наоборот, газофазная реакция не успевает развиваться в достаточной степени и поэтому малоэффективно ее воздействие на диоксид. Чем быстрее проходит струя (малые времена контакта), тем резче это обстоятельство сказывается на процессе превращения. Отсюда следует также, что хлор и метан в молекулярном состоянии плохо реагируют с диоксидом титана.

Исследование влияния времени контакта на процесс подробно изучалось на примерах превращения диоксида титана в четыреххлористый титан и оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) в треххлористое железо при различных температурах [2]. При всех изученных температурах установлено влияние времени контакта на интенсивность процесса превращения. Для примера на рис.6 приводятся зависимости степени превращения диоксида титана TiO_2 от времени контакта при трех температурах - 773, 873 и 983 K. Соотношение

Взаимовлияние процессов превращения в газовой и твердой фазах наглядно видно из результатов экспериментов, проведенных при различных временах экспозиции, в условиях, когда поддерживались постоянными температура ($T=973\text{ K}$) и время контакта ($\tau_k \sim 6\text{ с}$). Экспериментальные данные приводятся на рис.7. Процесс превращения TiO_2 во времени протекает с ускорением (рис.7 кр.1) и только при превращениях твердой фазы, превышающих 50%, наблюдается постепенное замедление процесса. Такая S-образная кривая превращения типична для цепных разветвленных и вырожденно разветвленных реакций [25,26]. Самоускоряющийся процесс превращения твердофазного соединения действительно необычное явление. Интересным является также следующий результат. Процесс был прерван на 10-ой минуте, путем выключения потока реагирующих газов и снова возобновлен. Затем процесс протекает иначе (кр.2, рис.7). Появляется определенный период индукции, после которого процесс снова протекает с ускорением и во времени стремится к тому же проценту превращения, который достигался в предыдущем эксперименте. Когда процесс прерывается на более глубоких стадиях превращения (более 60%), повторное включение уже не приводит к дальнейшему превращению (рис.7 кр.3). Процесс практически останавливается.

Полученные результаты показывают, что существует взаимовлияние процессов, происходящих в газовой и твердой фазах. В результате превращения твердофазного соединения под воздействием цепной газофазной реакции превращение в целом приобретает черты радикально-цепного процесса. Выявленные необычные для твердофазных неорганических соединений закономерности превращения (факт протекания процесса с ускорением, данные о свободных радикалах и их поведении в гомогенно-гетерогенном процессе в условиях контакта твердофазного соединения с цепной газофазной реакцией) определяют необходимость дальнейших целенаправленных и углубленных исследований. Новый подход осуществления процессов химического взаимодействия газовой фазы с твердой может иметь различные применения. Кроме того, на этой основе могут быть объяснены и факты, которые кажутся противоречивыми. Так, например, в работе [27] автор, изучая взаимодействие оксидов металлов с молекулярным хлором, установил, что при замене части хлора другими газами

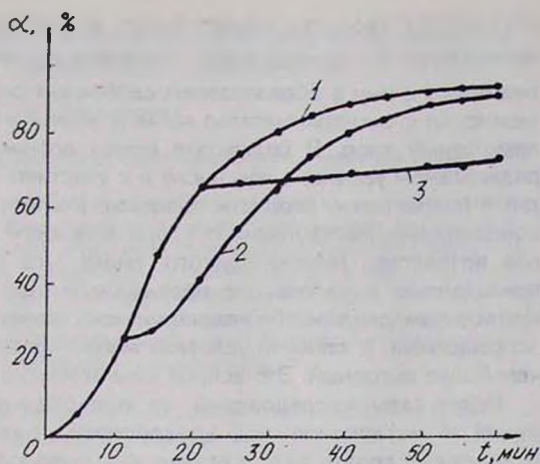


Рис.7. Зависимость степени превращения TiO_2 в TiCl_4 при $T=973\text{ K}$ и $\text{CH}_4:\text{Cl}_2 = 1:10$

1 - кинетика процесса при времени контакта 6с.
2,3 - кинетика при $\tau_k=6\text{ с}$ после временной остановки процесса на разных стадиях и повторного включения.

(Cl и NO_2) скорость хлорирования возрастает, а не уменьшается (как можно было бы предполагать). Очевидно, добавленные к хлору (Cl и NO_2) реагируют с ним с образованием свободных радикалов и атомов, которые реагируют с оксидом металла легче (с малой энергией активации), чем молекулярный хлор. В результате может возникнуть цепь превращений на радикальном уровне, в том числе и с участием твердого тела, что и приводит к возрастанию скорости процесса. Поэтому, несмотря на уменьшение концентрации молекулярного хлора в газовой фазе, скорость превращения возрастает. Можно отметить также, что термодинамические оценки, приведенные в работе, не противоречат полученным автором экспериментальным данным. Термодинамически менее выгодный процесс, но не запрещенный, в каких-то условиях может протекать с большей скоростью, чем более выгодный. Это вопрос кинетического плана.

Результаты исследований по превращению твердофазных соединений и материалов под воздействием цепных газозофазных реакций позволили сделать ряд практических выводов и предложений, которые могут представить интерес для металлургии и промышленности по переработке природных материалов и минерального сырья.

Предложены способы десульфуризации сульфидов металлов при пониженных температурах. Селу можно удалять в виде сероводорода, CS_2 и COS . Эти процессы осуществляются в условиях воздействия цепной реакцией окисления природного газа. Воздействием цепной реакцией хлорирования удастся осуществить превращение халькопирита CuFeS_2 с выделением элементарной серы, безводного треххлористого железа и хлорида меди [24]. Процесс протекает с высокими скоростями при пониженных температурах.

Таким же путем удастся полностью извлекать железо из отвалных металлургических шлаков в виде безводного треххлористого железа FeCl_3 . Надо отметить, что отвалыные шлаки в медных производствах содержат 40÷45% железа и устойчивы к воздействию даже сильных неорганических кислот. Можно также удалять примеси железа из природных кварцитов и перлитов, превращая их в пригодное сырье для стекловарения. Во всех случаях железо удаляется в виде хлоридов - ценного продукта. Его можно удалять и из титановых рудных концентратов и шлаков, получая искусственный рутил (TiO_2) [23]. Оксиды металлов не только хлорируются, но и восстанавливаются уже реакциями окисления углеводородов и водорода.

Разрабатываемые подходы создают научную основу для расширения спектра новых процессов.

Таким образом, твердофазные неорганические соединения и материалы могут вступать в реакции со свободными радикалами и подвергаться эффективному превращению при контактировании с цепными газозофазными реакциями. Гомогенно-гетерогенный химический процесс при этом в целом проявляет черты радикально-цепных реакций.

Կարծրաֆազ ախորգանալան միացությունների փոխարկումը գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ

Ա.Ա.Մանթաշյան

Առաջարկվել է գազ-կարծր ֆազ ըմպական փոխազդեցության պրոցեսների կրուպորմնակոմ սկզբունք:

Ցույց է ցուցված, որ շղթայական գազաֆազ ռեակցիաները, որոնց ցիսպրոյում առաջանում են ազատ ռադիկալներ ու ատոմներ, փոխազդեցության մեջ մտնելով կարծրաֆազ միացությունների հետ մեծ արագությամբ եւ էականորեն ավելի ցածր ջերմաստիճաններում վերջիններիս ենթարկում են ըմպական փոխարկման: Իրականացվել եւ ուսումնասիրվել են մոլիբդենի, պղնձի, երկաթի եւ այլ սուլֆիդների ու մի շարք մեդաղների (երկաթ, սվինկ եւ այլն) օքսիդների փոխարկման վերականգնողական պրոցեսները, ինչպես նաեւ ցարքեր միացությունների (երկաթի, վոլբրանի օքսիդներ, մեդաղադրական թափոններ, մեդաղների սուլֆիդներ եւ այլն) քլորացման պրոցեսները՝ գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ:

The Conversion of Solid Phase Inorganic Compounds Under the Effect of Gas Phase Chain Reactions

A. A. Mantashyan

A new method of carrying out gas-solid phase chemical interaction processes has been developed. Gas phase chain reactions, resulting in the formation of free radicals and atoms, approved to cause chemical conversion of solid phase compounds at essentially low temperatures and with high rates.

Reduction processes of metal (molybdenum, copper, iron, etc.) sulfides and metal (iron, copper, etc.) oxides conversion and also chlorination of various compounds (iron oxides, titanium oxides, metallurgical slags, metal sulphides, etc.) have been carried out and studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А.А., Нуазян О.М. - Арм. хим. ж., 1981, т.34, №6, с.523.
2. Mantashyan A.A., Bagdasaryan V.R., Zaprotyan A.V., Niazyan O.M. - Archivum Combustions, 1990, v. 10, № 1-4, p. 139.
3. Мартиросян В.А., Манташян А.А., Гюльзаян А.А., Арсентьев С.Д. - Арм. хим. ж., 1983, т.36, № 12, с.751.
4. Карапетян А.Э., Нуазян О.М., Манташян А.А. - Арм. хим. ж., 1984, т.37, № 1, с.3.
5. Карапетян А.В., Нуазян О.М., Манташян А.А. - Арм. хим. ж., 1984, т.37, № 2, с.73.
6. Манташян А.А., Мартиросян В.А., Едигарян Н.З., Вардересян Г.Ц. - Арм. хим. ж., 1986, т.39, № 1, с.3.
7. Багдасарян В.Р., Хачатрян Л.А., Нуазян О.М., Манташян А.А. - Кин. и кат., 1986, т.27, вып. 1, с. 16.
8. Косоян А.Ж., Хачатрян Л.А., Нуазян О.М., Манташян А.А. - Арм. хим. ж., 1986, т.39, № 4, с.208.
9. Bagdasaryan V.R., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A. - React. Kinet. Catalyses Letters, 1986, v.30, № 2, p.391.
10. Багдасарян В.Р., Нуазян О.М., Манташян А.А. - Арм. хим. ж., 1986, т.39, № 9, с.553.
11. Mantashyan A.A., Martirosyan V.A., Yedigaryan N.Z., Varderesyan A.A. - React. Kinet. Catalyses Letters, 1986, v.30, № 2, p.333.
12. Манташян А.А., Вардересян Г.Ц., Давтян И.А. - Арм. хим. ж., 1989, т.42, № 5, с.332.

13. Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В. - Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.351.
14. Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А. - Арм. хим. ж., 1989, т.43, №3, с.551.
15. Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А. - Арм. хим. ж., 1990, т.43, №3, с.353.
16. Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В. - Арм. хим. ж., 1990, т.43, №8, с.489.
17. Налбандян А.Б., Манташян А.А. - Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван. Изд. АН АрмССР, 1975.
18. Багдасарян В.Р. - Превращение халькопорита и восстановление оксида меди под воздействием цепных газофазных реакций. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1991, с.20.
19. Radford H.E., Rice F.O. - J. chem. Phys., 1960, v.33, №3, p.774.
20. Turmod Henpiksen.- J. Chem. Phys., 1962, v.35, №3, p.1258.
21. Некрасов З.И., Гладков И.А., Сидорова Л.Я., Федосеева В.В. - физико-химия прямого получения железа. М., Наука, 1977, с.100.
22. Антонян С.Б., Едигарян Н.З., Демирчян Р.А.- Арм. хим. ж., 1987, т.40, №11, с.676.
23. Запросян А.В. - Изучение закономерностей превращения оксидов металлов в хлориды в условиях воздействия на них смесью хлора с природным газом - метаном. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1980, с.25.
24. Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А. - Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.8.
25. Семенов Н.Н. - Цепные реакции. М., Наука, 1986.
26. Семенов Н.Н. - О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
27. Евдокимов В.И. - Кин. и кат., 1994, т.35, №3, с.349.