

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №4, 2010 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.46:546.56

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СМЕСИ ЕЕ ОКСИДОВ
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Л. С. АБОВЯН² и С. Л. ХАРАТЯН^{1,2*}

¹ Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

² Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: larisa@ichph.sci.am

Поступило 11 XI 2010

Исследована возможность получения порошкообразной меди с низким содержанием кислорода восстановлением смеси оксидов CuO и Cu_2O в режиме горения при использовании полистирола в качестве восстановителя. Изучены закономерности горения системы $\text{CuO-Cu}_2\text{O}(\text{Cu})-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$, определены химический и фазовый составы, а также микроструктуры конечных продуктов. Выявлены характерные особенности получения порошкообразной меди и основные факторы, влияющие на закономерности горения и фазообразования. Показано, что содержание кислорода и выход порошкообразной меди можно контролировать изменением соотношения компонентов в исходной смеси и давления газовой среды. Определены оптимальные условия проведения процесса. Установлена характерная особенность исследованных систем: существование пределов горения по содержанию различных компонентов исходной смеси и возможность их расширения.

Рис. 7, табл. 1, библи. ссылок 16.

Основным сырьем для получения металлической меди являются ее сульфидные и оксидные руды, а также различные промышленные отходы, обычно представляющие собой оксиды меди.

Известно, что, в отличие от оксида меди (II), оксид меди (I) является менее устойчивым (легкоокисляемым), но трудновосстанавливаемым соединением благодаря более прочной химической связи между атомами меди и кислорода. В связи с этим для восстановления оксида

меди (I) требуются более “жесткие” условия, чем для оксида меди (II). Так, при использовании наиболее распространенных восстановителей (H_2 , CO, C, Si и т.д.) для оксида меди (I) требуются более высокие температуры и парциальные давления H_2 , CO, чем в случае оксида меди (II) [1-5]. Иногда эти обстоятельства являются причиной трудности технического осуществления процесса восстановления или ограничения применения тех или иных восстановителей при использовании традиционных подходов.

За последние десятилетия самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС или синтез в режиме горения) признан одним из самых перспективных методов получения различных неорганических материалов [6]. Метод удачно применен также для получения металлических порошков и сплавов [7-15].

В работах [7,8,14] для восстановления ряда металлов из их оксидов (CuO , NiO , CoO и Co_3O_4) в режиме горения в качестве восстановителей впервые применялись органические соединения или полимеры (уротропин, меламин, полистирол, полиэтилен, полипропилен и др.). В указанных работах показано, что из перечисленных восстановителей наиболее предпочтительным является полистирол, использование которого обеспечивает восстановление оксидов до чистого металла в режиме горения при более “мягких” условиях. При этом температуры горения оказываются ниже температур плавления соответствующих металлов, в результате чего они получаются в порошкообразном виде. Отметим, что в проведенных исследованиях в качестве исходного реагента при получении меди использовался только оксид меди (II). Данные относительно оксида меди (I) или его смесей с оксидом меди (II) в литературе отсутствуют.

Трудности восстановления оксида меди (I) в режиме горения с применением различных восстановителей (в частности полистиролом) в рамках данного подхода связаны со слабой экзотермичностью реакции Cu_2O + полистирол. Одним из способов разрешения этого вопроса является применение высококалорийных добавок или совместное восстановление Cu_2O с CuO .

В данной работе исследована возможность получения порошкообразной меди из смеси CuO - Cu_2O (Cu) в режиме горения при использовании полистирола в качестве восстановителя. Выбор указанной системы обоснован следующими обстоятельствами: а) коммерческие порошки CuO часто содержат в качестве примеси определенные количества Cu_2O , а порошки Cu_2O могут содержать небольшие количества CuO из-за частичного окисления; б) промышленные медные порошки и отходы из-за частичного окисления часто содержат смесь оксидов.

В работе были поставлены следующие задачи: а) исследование возможности совместного восстановления оксидов меди в режиме горения и получения порошкообразной меди с наименьшим содержанием кислорода, при использовании полистирола в качестве комбинированного восстановителя; б) изучение закономерностей горения и фазообразования в системах CuO - Cu_2O (Cu)- $(C_8H_8)_n$ в зависимости от таких факторов, как соотношение оксидов меди в исходной смеси, размер частиц оксидов, давление газовой среды и т.д.; в) определение концентрационных пределов горения по компонентам исходной смеси и оптимальных условий проведения процесса.

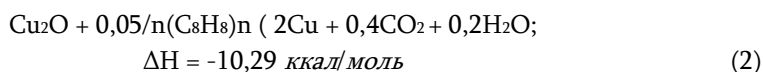
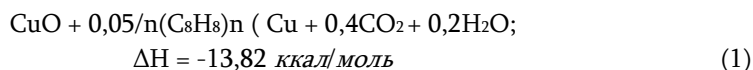
Выбор оптимальных режимов реализации процесса проводился на основе предварительного термодинамического анализа исследуемых систем. При этом определялись адиабатические температуры горения и равновесные составы продуктов при вариации параметров исходной смеси и условий проведения процесса.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления в среде азота (чистота 99,97%) при давлении от 0,5 до 25 *атм*. Для приготовления исходных смесей использовались порошкообразные оксиды меди (II) и (I) марки “ч.д.а.” с размером частиц менее 200 *мкм* и порошок полистирола марки ПСЭ-1 с размером частиц менее 10 *мкм*. Предварительно высушенные порошки исходных компонентов (сушка проводилась в сушильном шкафу в течение 2-6 ч при 60-100°C), взятые в требуемом соотношении, тщательно перемешивались в фарфоровой ступке в течение 10-15 *мин* до получения смеси необходимой однородности. Из исходных смесей изготавливались цилиндрические образцы диаметром 20 и высотой 50-60 *мм* (свободная засыпка в бумажном стакане) и помещались в реактор. Реактор предварительно вакуумировался до остаточного давления 10^{-1} *мм рт ст*, продувался азотом, снова вакуумировался и затем заполнялся азотом до требуемого давления. Горение образцов инициировалось с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали (с верхнего торца образца). После полного сгорания таблетки образец еще некоторое время выдерживался в атмосфере газа для остывания, затем давление понижали до атмосферного, и полученный продукт извлекался для дальнейшего изучения химическим, рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализами. Максимальные температуры горения (T_r) измерялись с помощью хромель-алюмелевой термопары диаметром 0,2 *мм*. Среднее значение линейной скорости горения (U_r) определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Управление экспериментом и запись сигналов термопар осуществлялись с помощью подключенного к установке персонального компьютера. Рентгенофазовый анализ сгоревших образцов проводился на дифрактометре “ДРОН-3,0”, а с помощью химического анализа определялось содержание кислорода (П) в конечном продукте. Микроструктуры образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа “BS-300”. Потеря массы (Δm , уменьшение веса исходного образца в ходе процесса) определялась взвешиванием образцов до и после горения. Она обусловлена удалением газообразных продуктов (CO_2 и H_2O), образующихся в результате реакции восстановления меди из смеси ее оксидов.

Результаты и их обсуждение

Термодинамический анализ системы $\text{CuO-Cu}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$. Предварительный термодинамический анализ исследуемых систем осуществлялся с применением компьютерной программы "THERMO", разработанной в ИСМАН РФ [16]. Она позволяет рассчитать равновесный состав продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатическую температуру горения системы. Расчеты проводились для смесей, для которых относительные содержания компонентов изменялись согласно нижеприведенным реакциям:



На рис. 1 представлены результаты термодинамического анализа систем $(100-x)\%\text{CuO}-x\%\text{Cu}_2\text{O}-0,05/n(\text{C}_8\text{H}_8)_n$. При выборе этой системы учитывались результаты, полученные в работе [8], где оптимальное количество полистирола для полного восстановления металла из CuO составляло 0,05 моля, а давление газовой среды – 5 атм. В случае же смеси оксидов, независимо от их соотношения в исходной смеси, для полного восстановления металла в соответствии со стехиометрией реакций (1) и (2) необходимо одинаковое количество восстановителя, равное 0,05 моля.

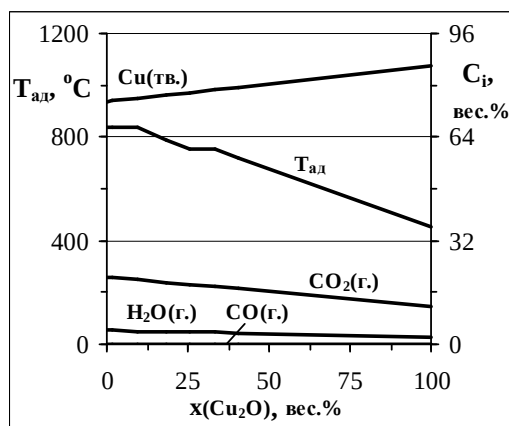


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесных концентраций конечных продуктов (C_i) от относительного содержания Cu_2O в исходной смеси (x) для системы $(100-x)\%\text{CuO}-x\%\text{Cu}_2\text{O}-0,05/n(\text{C}_8\text{H}_8)_n$, $P_{\text{газ}}=5 \text{ атм}$.

Как видно из рис. 1, увеличение относительного содержания Cu_2O в исходной смеси в интервале изменения $x=0-100 \text{ вес.}\%$ (или $x=0-1 \text{ моля}$) приводит к уменьшению адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) от 840 до 460 $^\circ\text{C}$. Понижение $T_{ад}$ можно объяснить уменьшением доли в суммарном процессе более экзотермической реакции восстановления CuO , по сравнению с восстановлением Cu_2O . Как следует из представленных данных, во всем интервале изменения x адиабатическая температура горения не превышает температуру плавления

меди (1083°C), вследствие чего целевой конечный продукт находится в твердом состоянии. Заметим также, что медь является единственным конденсированным конечным продуктом реакции, что является большим преимуществом с технологической точки зрения. Кроме того, полученные невысокие значения $T_{\text{ад}}$ свидетельствуют о возможности проведения процесса в условиях, способствующих образованию малоспеченных или вовсе неспеченных порошков меди. Последнее обстоятельство играет важную роль с точки зрения получения порошков с регулируемым размером частиц.

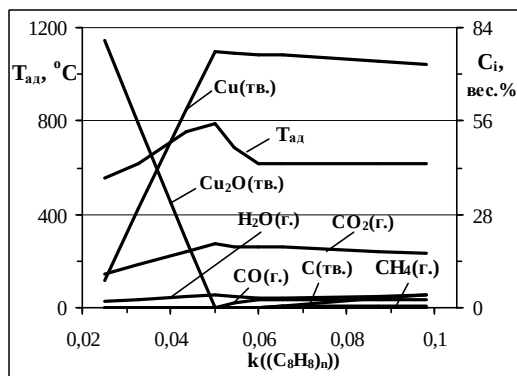


Рис. 2. Зависимости адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$) и равновесных концентраций конечных продуктов (C_i) от количества полистирола в исходной смеси (k) для системы $80\%\text{CuO}-20\%\text{Cu}_2\text{O}-k/\text{n}(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$, $P_{\text{газ}}=5 \text{ атм.}$

Следует отметить, что с точки зрения создания более или менее благоприятных условий для совместного восстановления оксидов меди предпочтительны смеси с низким содержанием Cu_2O , т. е. увеличение параметра x приводит к уменьшению $T_{\text{ад}}$. Заметим также, что из-за существенного понижения значений $T_{\text{ад}}$, наблюдаемых при $x > 40-50$ вес.%, в экспериментах следует ожидать наличие предела горения по содержанию Cu_2O в исходной смеси.

Выбор системы $80\%\text{CuO}-20\%\text{Cu}_2\text{O}-k/\text{n}(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$ или $0,88\text{CuO}-0,12\text{Cu}_2\text{O}-k/\text{n}(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$ обусловлен сравнительно высоким значением адиабатической температуры горения, ответственной за полноту совместного восстановления оксидов, а также сопоставимой по составу с некоторыми коммерческими порошками CuO . Представленные результаты термодинамического анализа по влиянию параметра k (рис.2) подтверждают возможность совместного восстановления оксидов меди полистиролом в режиме горения в широком интервале изменения количества восстановителя в исходной смеси. Они позволяют выбирать термодинамически оптимальные условия восстановления данной смеси оксидов до чистого металла. Оптимальные количества полистирола лежат в интервале $0,05-0,06$ моля, а по величине максимальной адиабатической температуры горения и стехиометрии реакций (1 и 2) составляют $0,05$ моля. Вне оптимального интервала по параметру k наблюдаются снижение $T_{\text{ад}}$ и образование конечных продуктов различного состава в конденсированном и газобразном состояниях. В этом случае из-за низких значений адиабатической температуры горения возможно существование пределов горения (нижнего и верхнего) по содержанию полистирола.

Горение в системе $\text{CuO-Cu}_2\text{O-(C}_8\text{H}_8)_n$. Эксперименты проводились при широкой вариации таких параметров, как состав исходной смеси (соотношение $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, относительное содержание полистирола), давление газовой среды и т.д. Получены зависимости температуры и скорости горения от этих параметров, установлены пределы горения по разным компонентам, определены химический и фазовый составы продуктов сгорания, исследованы микроструктуры конечных продуктов.

Особое внимание уделялось определению условий получения порошкообразной меди с минимальным содержанием кислорода при различных соотношениях компонентов в исходной смеси.

На рис. 3 представлены результаты влияния относительного количества Cu_2O в исходной смеси (x) на закономерности горения системы $(100-x)\%\text{CuO}-x\%\text{Cu}_2\text{O}-0,05/\text{п}(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ при $P_{\text{N}_2}=5 \text{ атм}$. Как и следовало ожидать из термодинамического расчета, для этой системы характерно существование верхнего предела горения, который наблюдается при содержании Cu_2O в исходной смеси $x=40$ вес.% или $0,27 \text{ моля}$. Наличие предела горения существенно влияет не только на характер изменения параметров горения (T_r , U_r) и Δm , но и на полноту восстановления меди (содержание кислорода в конечном продукте). Этим ограничивается возможность получения порошкообразной меди при горении смесей, богатых Cu_2O . Так, увеличение параметра x приводит к плавному уменьшению T_r , U_r , Δm и получению двухфазного конечного продукта Cu , Cu_2O . Наименьшее содержание кислорода (2,5 вес.%) наблюдается при $x=20$ вес.% (или $0,12 \text{ моля}$) Cu_2O , а срыв горения наступает при $x=40$ вес.% (или $0,27 \text{ моля}$). Неполноту восстановления смеси оксидов меди при стехиометрическом количестве полистирола ($k=0,05$) можно объяснить возможными потерями образующихся промежуточных газообразных соединений и осколков (или частиц) деструкции полимерного восстановителя, участвующих в восстановительном процессе. Из-за преждевременного ухода последних из реакционной зоны степень превращения оксидов в металл снижается.

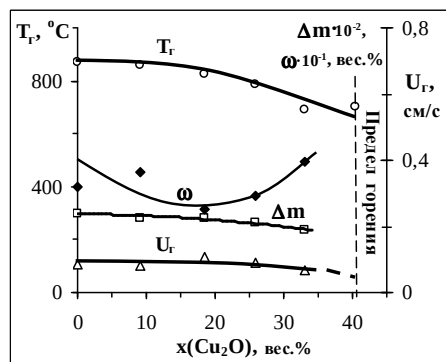


Рис. 3. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, потери массы (Δm) и содержания кислорода (ω) в конечном продукте от относительного количества Cu_2O в исходной смеси (x) в системе $(100-x)\%\text{CuO}-x\%\text{Cu}_2\text{O}-0,05/\text{п}(\text{C}_8\text{H}_8)_n$.

Для смеси оксидов меди состава $80\%\text{CuO}+20\%\text{Cu}_2\text{O}$ (или $0,88\text{CuO}+0,12\text{Cu}_2\text{O}$) дальнейшая оптимизация восстановительного процесса проводилась по следующим параметрам: количество восстановителя (полистирола) в исходной смеси, размер частиц исходных оксидов, давление газовой среды (азота). Проведенные исследования показали, что полнота восстанов-

ления меди сильно зависит от количества полистирола (восстановителя) в исходной смеси. Так, увеличение содержания полистирола k от 0,05 до 0,06 приводит к десятикратному уменьшению содержания кислорода в восстановленной меди (0,27 вес.%) при незначительном изменении параметров горения (T_r , U_r) и Δm (рис. 4). При этом получается практически однофазный продукт (рис. 5д). В данном случае небольшое избыточное количество полистирола компенсирует неизбежные потери восстановителя и обеспечивает необходимую стехиометрию. Таким образом, снижение T_r , U_r и Δm при $k(0,06$ объясняется недостатком восстановителя и неполнотой восстановления оксидов, а снижение T_r , U_r и увеличение Δm при $k(0,06$ – избытком восстановителя, действующего как инертный разбавитель.

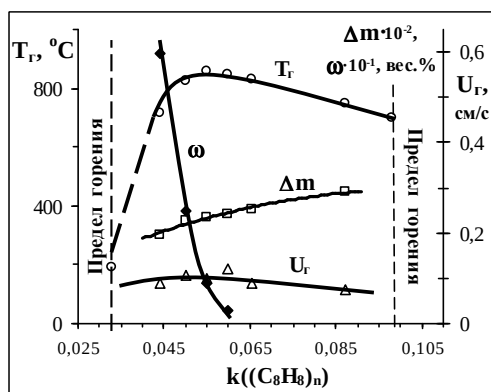


Рис. 4. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, потери массы (Δm) и содержания кислорода (ω) в конечном продукте от количества полистирола (k) в системе $80\%CuO-20\%Cu_2O-k/n(C_8H_8)_n$.

Существование двух пределов горения по содержанию полистирола в исходной смеси для системы $80\%CuO-20\%Cu_2O-k/n(C_8H_8)_n$ (рис.4) обусловлено возможностью распространения волны реакции восстановления только в определенном интервале изменения параметра k с получением конечных продуктов различного фазового и химического составов (рис. 4 и 5). Первое из них наблюдается при $k=0,03$ моля, а второе – при $k=0,1$ моля. Экспериментально определенное оптимальное количество полистирола в исходной смеси для получения меди с минимальным содержанием кислорода составляет 0,06 моля. Согласно результатам рентгенофазового и химического анализов, при горении смесей с недостатком восстановителя получаются двух- или трехфазные продукты, содержащие Cu, Cu_2O или Cu, Cu_2O , CuO. С другой стороны, при горении смесей со сверхстехиометрическим количеством полистирола восстановленная медь может содержать также небольшие количества (до 0,2 вес.%) свободного углерода в аморфном состоянии. Присутствие последнего в конечных продуктах было подтверждено с помощью химического анализа.

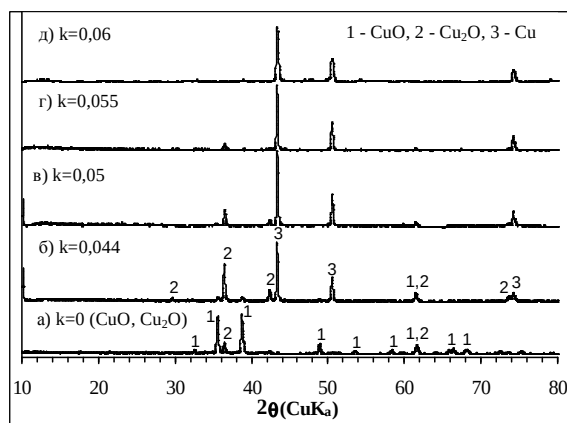


Рис. 5. Дифрактограммы конечных продуктов, полученных при горении смеси 80%CuO-20%Cu₂O-k/n(C₈H₈)_n при различных значениях **k**.

Серия опытов, проведенная по горению системы 80%CuO-20%Cu₂O-0,05/n(C₈H₈)_n с вариацией размера частиц (использовались четыре фракции: >0,04; 0,04-0,063; 0,063-0,1 и 0,1-0,2 мм) порошков оксидов, показали, что для нее характерно также существование предела горения по размеру частиц оксидов (табл.). Было установлено что предел горения наблюдается для фракции обоих оксидов меди с размером частиц 0,063-0,1 мм. Смеси с более крупными фракциями порошков оксидов не горят. Согласно результатам рентгенофазового и химического анализов, уменьшение размеров частиц до 0,04 мм (фракция с размером частиц 0,04-0,063 мм) существенно влияет на состав и соотношение компонентов конечного продукта: получается трехфазный продукт, содержащий Cu, Cu₂O и следы CuO со средним содержанием кислорода 4,63 вес.%. Более низкое содержание кислорода (3,86 вес.%) в конечном продукте наблюдается при размере частиц оксидов меди менее 0,04 мм.

К изменению давления газовой среды (азота) более чувствительны скорость горения и содержание кислорода в конечном продукте. Так, увеличение давления азота в интервале 0,5-25 атм приводит к уменьшению содержания кислорода от 3,0 до 2,4 вес.% и повышению скорости и температуры горения от 0,07 до 0,18 см/с и от 820 до 860°C, соответственно. Оптимальным является давление азота в интервале 5-15 атм, где получают конечные продукты с 2,4-2,5 вес.% содержанием кислорода. При более высоких давлениях наблюдается тенденция увеличения содержания кислорода в конечном продукте.

Параметры горения системы $\text{CuO-Cu}_2\text{O-0,05/n(C}_8\text{H}_8)_n$, потери массы (Δm), фазовый состав продуктов сгорания и содержание кислорода (ω) в конечных продуктах

Исходная смесь	Размер частиц оксидов меди, мм	P_{N_2} , атм	T_r , °C	U_r , см/с	Δm , %	ω , %	Фазовый состав продуктов сгорания
80%CuO-20%Cu ₂ O-0,05/n(C ₈ H ₈) _n	<0,04	5	850	0,12	22	3,86	Cu, Cu ₂ O, CuO(следы)
" - "	0,04-0,063	" - "	760	0,11	21,4	4,63	Cu, Cu ₂ O, CuO(следы)
" - "	0,063-0,1	" - "	предел горения		—	—	—
" - "	0,1-0,2	" - "	не горит		—	—	—

Горение в системе $(100-x)\%\text{CuO-x}\%\text{Cu}_2\text{O(Cu)-0,06/n(C}_8\text{H}_8)_n$. Изучение горения этой системы проводилось для уточнения оптимального количества полистирола в исходной смеси при различных соотношениях CuO/Cu₂O, а также для выяснения влияния эффекта частичной замены оксида меди (II) на Cu₂O или Cu. Полученные результаты приведены на рис. 6а и б.

Сравнительный анализ результатов для систем $(100-x)\%\text{CuO-x}\%\text{Cu}_2\text{O-0,06/n(C}_8\text{H}_8)_n$ (рис. 6а) и $(100-x)\%\text{CuO-x}\%\text{Cu}_2\text{O-0,05/n(C}_8\text{H}_8)_n$ (рис. 3) показывает, что в первом случае ($k=0,06$ моля) получают конечные продукты с более низким содержанием кислорода, а предел горения смещается в сторону больших x . И хотя значения основных параметров горения ненамного превышают значения, наблюдаемые при $k=0,05$ моля, содержание кислорода в восстановленной меди снижается почти на порядок. Наименьшее содержание кислорода (0,16 вес.%) наблюдается при $x=16,65$ вес.% Cu₂O. Отметим, что содержание полистирола, равное 0,06 моля, является оптимальным для всех соотношений оксидов в исходной смеси, в том числе и для системы CuO- $k/n\text{C}_8\text{H}_8)_n$ без содержания Cu₂O. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям исходных реагентов (CuO и Cu₂O) и восстановленной меди, полученной в оптимальных условиях, форма и размеры частиц последней определяются микроструктурой исходных оксидов меди (рис. 7) или вовсе повторяют ее. Сохранению формы и размеров частиц в конечном продукте способствуют невысокие температуры горения по сравнению с температурой плавления меди, однако достаточно высокие для полного восстановления металла.

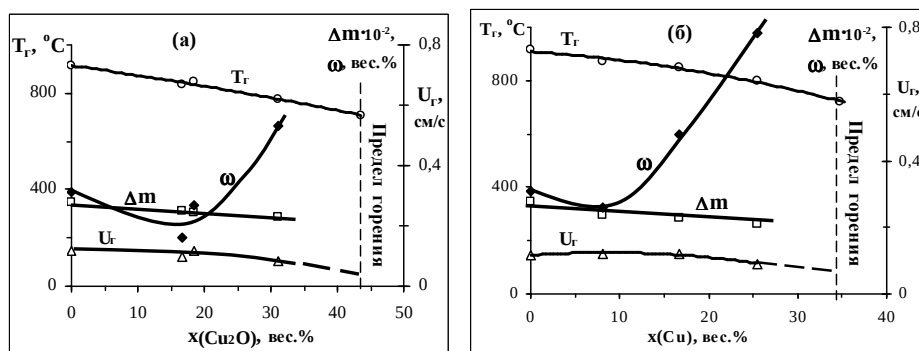


Рис. 6. Зависимости температуры (T_g) и скорости (U_g) горения, потери массы (Δm) и содержания кислорода (ω) в конечном продукте от относительного количества Cu_2O или Cu в исходной смеси (x) для систем: (а) – $(100-x)\%\text{CuO}-x\%\text{Cu}_2\text{O}-0,06/\text{n}(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$ и (б) – $(100-x)\%\text{CuO}-x\%\text{Cu}-0,06/\text{n}(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$, соответственно. $P_{\text{N}_2}=5 \text{ атм}$.

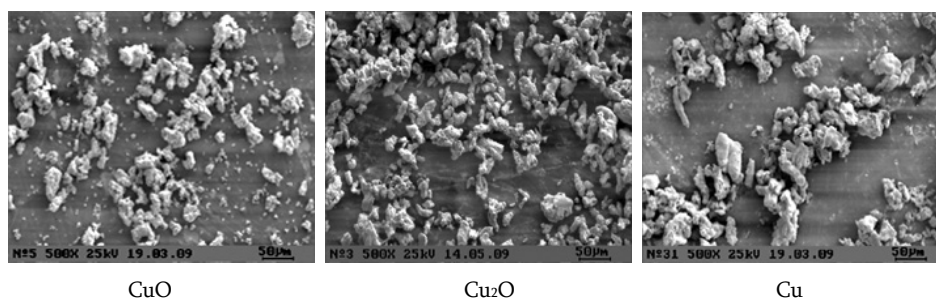


Рис. 7. Микроструктуры порошков исходных веществ (CuO , Cu_2O) и конечного продукта (Cu), полученного при горении смеси $80\%\text{CuO}-20\%\text{Cu}_2\text{O}-0,06/\text{n}(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$.

При частичной замене оксида меди (II) на металлическую медь закономерности изменения скорости и температуры горения, потери массы и содержания кислорода в конечном продукте (рис. 6б) аналогичны наблюдаемым в случае замены на Cu_2O . Предел горения по количеству металлической меди в исходной смеси достигается при $x=34,5$ вес.% Cu . Согласно результатам химического анализа, в исследованном интервале изменения содержания меди продукт горения представляет собой порошок меди с различным содержанием кислорода (до 0,8 вес.%). При этом наименьшее количество кислорода (0,26 вес.%) в восстановленной меди имеет место при $x=8$ вес.% Cu .

Из представленных результатов следует, что основными параметрами, влияющими на полноту восстановления меди из смеси оксидов являются количество полистирола, давление газовой среды (N_2), дисперсность и фракционный состав порошков оксидов меди.

Проведенные исследования позволили выявить характерные особенности получения порошкообразной меди с наименьшим содержанием кислорода как из смеси оксидов, так и из смеси оксидов с медью, а также факторы, влияющие на закономерности горения и фазообразования в системах $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$ и $\text{CuO}-\text{Cu}-(\text{C}_8\text{H}_8)_\text{n}$. Определены пределы горения по соотношению $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и CuO/Cu и по количеству полистирола. Показано, что чистоту и

выход медного порошка можно контролировать изменением соотношения компонентов в исходной смеси и давления газовой среды. Определены оптимальные условия проведения процесса по различным параметрам, обеспечивающие получение порошкообразной меди с наименьшим содержанием кислорода – 0,2-0,3% (не уступающая по качеству коммерческим).

В заключение отметим, что для исследованных систем характерно не только существование пределов горения по содержанию различных компонентов в исходной смеси, но и возможность их расширения. В наблюдаемых случаях расширение пределов горения может быть достигнуто применением высококалорийных добавок, повышающих температуры процесса, тем самым обеспечивая высокие скорости превращения и полноту восстановления металла. Причем это правомерно как для смесей оксидов, богатых Cu_2O , так и для смесей CuO-Cu с высоким содержанием металлической меди. Полученные результаты представляют определенный интерес также с точки зрения СВС-переработки некондиционных коммерческих порошков меди и оксидов для получения высококачественных медных порошков.

ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ

Լ. Ս. ԱՐՈՎՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթվածնի ցածր պարունակությամբ պղնձի փոշու ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում CuO և Cu_2O օքսիդների խառնուրդից, որպես վերականգնիչ օգտագործելով պոլիստիրոլ: Հետազոտվել են $\text{CuO-Cu}_2\text{O}(\text{Cu})-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ համակարգի այրման օրինաչափությունները, որոշվել են վերջանյութերի քիմիական և ֆազային բաղադրությունները, ինչպես նաև միկրոկառուցվածքները: Բացահայտվել են փոշենման պղնձի ստացման բնութագրական առանձնահատկությունները և այրման ու ֆազազոյացման օրինաչափությունների վրա ազդող հիմնական գործոնները: Ցույց է տրվել, որ թթվածնի պարունակությունը և փոշենման պղնձի ելքը կարելի է կարգավորել՝ փոփոխելով բաղադրիչների հարաբերակցությունը ելային խառնուրդում և գազային միջավայրի ճնշումը: Որոշվել են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրվել, որ ուսումնասիրվող համակարգերին բնորոշ է այրման սահմանների գոյությունը ըստ ելային խառնուրդի բաղադրիչների պարունակության, և նշվել է նրանց ընդլայնման հնարավորությունը:

COPPER REDUCTION FROM THE MIXTURE OF COPPER OXIDES UNDER THE COMBUSTION MODE

L. S. ABOVYAN² and S. L. KHARATYAN^{1,2*}

¹Yerevan State University

1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia

²A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: larisa@ichph.sci.am

The possibility of obtaining powdered copper with low content of oxygen by the reduction of CuO and Cu₂O oxides mixture under the combustion mode using polystyrene as a reducer is studied. Combustion laws of the CuO-Cu₂O(Cu)-(C₈H₈)_n system are investigated, chemical and phase compositions, as well as the microstructures of the final products are determined. Characteristic features for obtaining powdered copper and main factors influencing the combustion and phase formation laws are revealed. It is shown that the yield of powdered copper and the content of oxygen may be regulated by changing the ratio of components in the initial mixture and ambient gas pressure. Optimum conditions for the process realization are determined. Characteristic feature of the investigated systems: the presence of combustion limits by the content of components in the initial mixture is established, and the possibility of their broadening is mentioned.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. М., Металлургия, 1985, 440 с.
- [2] Pike J., Chan S.W., Zhang F., Wang X., Hanson J. // Applied Catalysis A: General, 2006, v. 303, p.273.
- [3] Rodriguez J.A., Kima J.Y., Hanson J.C., Perez M., Frenkel A.I. // Catalysis Letters, 2003, v. 85, №3-4, p.247.
- [4] Wang X., Hanson J.C., Frenkel A.I., Kim J.Y., Rodriguez J.A. // J. Phys. Chem. B, 2004, v.108, p.13667.
- [5] Kim J.Y., Rodriguez J.A., Hanson J.C., Frenkel A.I., Lee P.L. // J. Am. Chem. Soc., 2003, v.125, p.10684.
- [6] Merzhanov A.G. // Ceramics International, 1995, v.21, p.371.
- [7] Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yamukyan M.H. // VII Intern. Symposium on SHS, Crakow, Poland, 2003, Book of Abstracts, p.60.
- [8] Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. // Chem. Eng. J., 2008, v.137, №3, p.636.
- [9] Nersisyan H.H., Lee and J.H. Won C.W. // Mater. Chem. Phys., 2005, v.89, p. 283.
- [10] Ямукян М.А., Манукян Х.В., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №2, с.159.
- [11] Матинян С.Э., Абовян Л.С., Харатян С.Л. // Ученые записки ЕГУ, 2006, №2, с. 84.
- [12] Матинян С.Э., Абовян Л.С., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №3, с.382.
- [13] Zivanovich P., Curcich R., Djurkovich G., Jekanovich V., Uskokovich D. // Intern. Journal of SHS , 2001, v.10, №1, p.91.
- [14] Yamukyan M.H., Manukyan Kh. V., Kharatyan S.L. // IX Intern. Symposium on SHS, Dijon, France, 2007, Book of abstracts, T6-P04.
- [15] Abovyan L.S., Hakobyan D.S., Kharatyan S.L. // X Intern Symposium on SHS, SHS-2009, Tsakhkadzor, Armenia, 2009, Book of Abstracts, p.261.
- [16] Shiryaev A. // Intern. Journal of SHS , 1995, v.4, №4, p.351.