

Վ.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Տ.Ս. ԱՂԱՄՅԱՆ, Մ.Է. ՍԱՍՈՒՆՅԱՆ

ՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ուսումնասիրվել է մեխանաքիմիական ակտիվացման ազդեցությունը երկաթի և պղնձի սուլֆիդների ռեակցիոն կարողությունների վրա: Ցույց է տրվել է, որ սուլֆիդները ակտիվացումից հետո ենթարկվում են այլումինաթերմային վերականգնման՝ առաջացնելով մետաղներ: Մանրացման աստիճանի մեծացման հետ այլումինաթերմային վերականգնման արագությունն աճում է: Ուսումնասիրվել են երկաթի և պղնձի սուլֆիդների հետ այլումինումի փոխազդեցության կինետիկական օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ փորձարարական տվյալները լավ նկարագրվում են մեխանաքիմիական ռեակցիաների կինետիկական մոդելով:

Առանցքային բառեր. մեխանաքիմիա, այլումինաթերմիա, սուլֆիդ, ակտիվություն, երկաթ, պղինձ:

Պինդֆազ քիմիական ռեակցիաներն ընկած են շատ քիմիական և մետալուրգիական արտադրական գործընթացների հիմքում: Այդ ռեակցիաների բնորոշ առանձնահատկությունները դրանց փոքր արագություններն են, ինչին հասնում են այդ ռեակցիաների ակտիվության մեծացմանը հանգեցնող նոր արդյունավետ եղանակներ փնտրելով: Այդ տեսակետից ժամանակակից արդյունավետ եղանակ է համարվում մեխանաքիմիական ակտիվացումը, որի հիմքում ընկած է նյութերի նուրբ մանրացումը, ինչի հետևանքով նյութերը ենթարկվում են յուրահատուկ ֆիզիկաքիմիական փոփոխությունների, և ոչ միայն ստացվում են որակապես նոր հատկանիշներով նյութեր, այլև տեխնոլոգիական գործընթացները կարող են ընթանալ բոլորովին այլ ուղղություններով:

Աշխատանքում ուսումնասիրվում է մեխանաքիմիական ակտիվության ազդեցությունը, երկաթի և պղնձի սուլֆիդների այլումինաթերմային վերականգնման վրա, այսինքն՝ ուսումնասիրվում են նուրբ մանրացման հետևանքով երկաթի և պղնձի սուլֆիդների այլումինաթերմային վերականգնման հարցերը: Այդ ուսումնասիրություններն ընկած են պղինձ պարունակող սուլֆիդային հանքանյութերի և խտանյութերի այլումինաթերմային վերականգնման գործընթացի հիմքում:

Սուլֆիդային պղնձային հանքանյութերի ուղղակի այլումինաթերմային վերականգնումը հնարավորություն կտա շրջանցել սուլֆիդների նախնական թրծման փուլը, որը բարդ է և կապված է SO_2 -ի կորզման բնապահպանական բազմաթիվ լուծում չստացած հարցերի հետ:

Երկաթի և պղնձի սուլֆիդների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխություններին նվիրված բազմաթիվ աշխատանքներում [1-4] մանրամասն ուսումնասիրված են սուլֆիդների օքսիդիչ թրծման և ջերմային դիսոցման հարցերը, երկաթի և պղնձի սուլֆիդների ֆիզիկաքիմիական փոխարկումները թրծման և օքսիդացման գործընթացներում:

Օրինակ՝ ցույց է տրված, որ պիրիտի օքսիդացման և դիսոցման արդյունքներն իրար մոտ են, մի բան որ չի նկատվում այլ սուլֆիդներում: Այդ էֆեկտը բացատրվում է նրանով, որ FeS_2 -ի օքսիդացումն ընթանում է նրա ջերմային քայքայմանը զուգահեռ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝ $2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_2$ [1]:

Ուսումնասիրված են նաև երկաթի և պղնձի սուլֆիդների ռեակցիոն ակտիվության հարցերը նույն մանրացման հետևանքով [5,6]: Ցույց է տրված, որ մանրացնելիս տեղի է ունենում մետաղների օքսիդացում մինչև համապատասխան թիո- և պոլիթիոմիացություններ և օքսիդներ: Ցույց է տրված նաև, որ մետաղների սուլֆիդների օքսիդացումը ակտիվացումից հետո ընթանում է համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում: Աշխատանքում ուսումնասիրվում է նույն մանրացման ազդեցությունը FeS_2 , FeS , CuS , CuS_2 -ի և ալյումինաթերմային վերականգնման գործընթացների վրա [7,8]: Գիբսի էներգիայի փոփոխության հաշվարկը երկաթի և պղնձի սուլֆիդների ալյումինաթերմային վերականգնման ռեակցիաների համար ցույց են տվել, որ այդ ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն ընթացող են:

$$\Delta G_{\text{Fe}_2\text{S}_3+\text{Al}} = -73,77 \text{ կկալ/մոլ} = -309,09 \text{ կՋ/մոլ},$$

$$\Delta G_{\text{FeS}+\text{Al}} = -69,47 \text{ կկալ/մոլ} = -291,08 \text{ կՋ/մոլ},$$

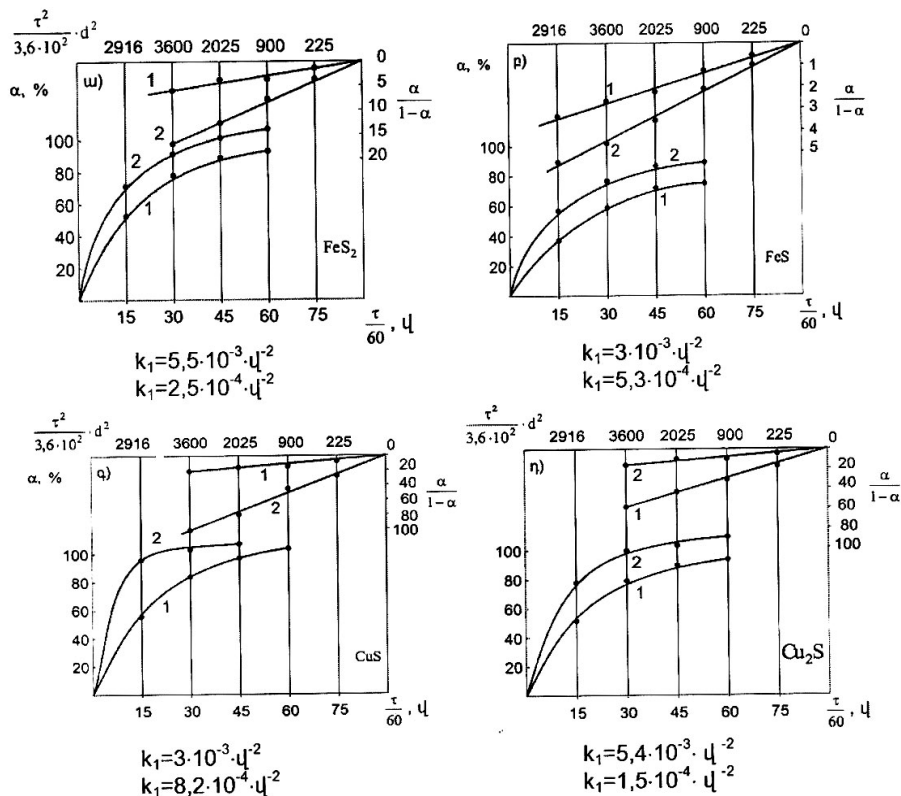
$$\Delta G_{\text{CuS}+\text{Al}} = -91,61 \text{ կկալ/մոլ} = -384,18 \text{ կՋ/մոլ},$$

$$\Delta G_{\text{Cu}_2\text{S}+\text{Al}} = -115,27 \text{ կկալ/մոլ} = -482,98 \text{ կՋ/մոլ}:$$

Փորձարարական ուսումնասիրությունները կատարվել են քիմիապես մաքուր FeS_2 , FeS , CuS և Cu_2S միներալների համար, որոնց մաքրությունը հաստատված է ռենտգենաֆազ վերլուծության տվյալներով: Նյութերի սկզբնական մանրացման աստիճանը կազմել է $-0,1...-0,074$ մմ: Հետագա մանրացումը կատարվել է լաբորատոր M-30 տիպի հունգարական թրթռաղացում: Մեխանիկական էներգիայի փոխանցման ինտենսիվությունը եղել է 2 և 4,7 կՋ/ր (40 և 80 Վտ հզորություններով): Հակադիր կողմերում տեղավորված երկու թմբուկներից յուրաքանչյուրի ծավալը կազմել է 600 սմ³: Մանրացումը կատարվում է 50 գ փորձանմուշի և 15 գ ալյումինիումի փոշու խառնուրդի հետ: Ծծումբը կապելու նպատակով ավելացվել է նաև 15 գ CaO (Al -ի և CaO -ի քանակները վերցված են փորձանմուշի 30%-ի չափով, որն ընդունված է ալյումինաթերմային գործընթացներում) [2]:

Ստացված խառնուրդը մանրացվել է տարբեր տևողություններով՝ 15, 30, 60, 75 և 90 ր: Մանրացնող գնդերի շառավիղը կազմել է 0,8 սմ, իսկ զանգվածը՝ փորձանմուշի զանգվածից 35 անգամ մեծ: Ստացված ֆրակցիաները ենթարկվել են անվառարան ալյումինաթերմային վերականգնման ($\text{Ti}+\text{C}$)՝ հարուցչի առկայությամբ, ավագով լցված հրակայուն թասի մեջ: Ալյումինաթերմային վերականգնման են ենթարկվել նաև նույն սուլֆիդների չակտիվացված փորձանմուշներ: Սուլֆիդների ալյումինաթերմային վերականգնումը բուռն է ընթանում՝ անջատելով մեծ քանակությամբ ջերմություն: Այդ ջերմության հաշվին տեղի է ունենում մետաղական ֆազի առաջացում, որը սառելուց հետո հեշտ պոկվում է՝ առաջացնելով մետաղական գնդիկներ: Մետաղական գնդիկները կշռվել են և ենթարկվել քիմիական վերլուծության: Այդ նպատակով ստացված մետաղական գնդիկները լուծվել են երեք թթուներում (HCl , HNO_3 և H_2SO_4) և, որոշակի ծավալի բերելուց հետո լուծությունում որոշվել է երկաթի քանակը՝ տրիոլոնոմետրային և Cu -ի քանակը՝ յոդոմետրային եղանակներով: Բացի դրանից, երկաթի և պղնձի քիչ քանակները որոշվել են ֆոտոկալորիոմետրային և ատոմաադսորբցիոն եղանակներով: Մետաղների կորզման աստիճանը (α ,%) որոշվել է ստացված մետաղի զանգվածի և տեսականորեն ստացվելիք զանգվածի հարաբերությամբ՝ արտահայտված տոկոսներով:

Քննարկված սուլֆիդների չակտիվացված նմուշների այլումինաթերմային վերականգնման փորձերի արդյունքները զգալիորեն զիջում են ակտիվացված փորձանմուշների տվյալներին: Այս դեպքում առավելագույն կորզման աստիճանը երկաթի սուլֆիդների դեպքում չի գերազանցում 50%-ը, իսկ պղնձի սուլֆիդների դեպքում՝ 62%-ը: Նկարում ներկայացված են երկաթի և պղնձի սուլֆիդների այլումինաթերմային վերականգնման արդյունքները մեխանիկական ակտիվացված փորձանմուշներով: Ինչպես երևում է, այդ տվյալները խիստ տարբերվում են ոչ ակտիվացված նմուշների տվյալներից: 60 *ր* մեխանաքիմիական ակտիվացման արդյունքում 4,7 *կՋ/ր* ռեժիմով ակտիվացնելիս FeS₂-ի և CuS-ի մետաղները կորզվում են 100%-ով, FeS-ից մետաղի կորզման աստիճանը կազմում է 80%, իսկ Cu₂S-ից՝ 86%:



Նկ. Սուլֆիդների այլումինաթերմային վերականգնման կինետիկական կորերը
 1 - 2,0 *կՋ/ր* և 2 - 4,5 *կՋ/ր* աղացի հզորությունների դեպքում հետևյալ ռեակցիաների համար՝
 ա) FeS₂+Al; բ) FeS+Al; գ) CuS+Al; դ) Cu₂S+Al

Այսպիսով, մեխանաքիմիական ակտիվացման ընթացքում մանրացման արագությունը կախված է սուլֆիդների ֆիզիկամեխանիկական հատկություններից: Նույր մանրացման ընթացքում սուլֆիդների բյուրեղային ցանցը ենթարկվում է

խաթարումների՝ կախված միջբյուրեղային տարածությունների փոքրացումից: Հետևաբար, սուլֆիդների ռեակցիոն ունակությունը կապված է ոչ միայն տեսակարար մակերեսի մեծացման, այլև բյուրեղային ցանցի խաթարումների հետ: Այս երկու գործոնները չի կարելի առանձնացնել, քանի որ դրանք գործում են միասին. կարելի է խոսել միայն այս կամ այն գործոնի գերակշռության մասին՝ կոնկրետ ակտիվացման գործընթացում: Սուլֆիդների մեխանաքիմիական ակտիվացման ժամանակ ընթացող պինդֆազ ռեակցիաներն իրենց բնույթով տարբերվում են թրծման ժամանակ ընթացող ռեակցիաներից: Մակերեսի վրա կատարվող ակտիվ փոխարկումների և մակերեսի անընդհատ թարմացման շնորհիվ ստեղծվում են հարմար պայմաններ, որ ռեակցիաներն ընթանան կինետիկականին նման ռեժիմում: Այդ պատճառով ուսումնասիրվել են նաև սուլֆիդների ալյումինաթերմային վերականգնման կինետիկական օրինաչափությունները: Մեխանաքիմիական ռեակցիաներն ընթանում են անհամասեռ համակարգերում, որոնցում կարևորվում են ռեակցիոն տիրույթի առաջացումը և հարուցման առաջացման եղանակը: Ակտիվացման ժամանակ հարուցումը կախված է երեք գործոններից.

1) բարձր ջերմաստիճանների առաջացման երևույթով, որոշակի ռեակցիոն տեղամասում կամ, այսպես կոչված, «տաք» կետերի առկայությամբ, որոնց կյանքի տևողությունը շատ փոքր է և կազմում է $10^{-3}...10^{-5}$ վ, որոնք, սակայն կարող են մեծ դեր խաղալ պինդ նյութերի մեխանաքիմիական ռեակցիաների հարստացման գործում;

2) դիսլոկացիայի երևույթի առկայությամբ: Մոլորաբար, պլաստիկ դեֆորմացիաների ժամանակ մասնիկների ակտիվացումը տեղի է ունենում շնորհիվ այն էներգիայի, որն անջատվում է մակերեսի վրա տեղի ունեցող դիսլոկացիոն երևույթներից;

3) քիմիական կապերի խզման հետ կապված երևույթներով (օրինակ, բյուրեղացման կենտրոնների տեղափոխության հետ ճեղքերով) և լիցքավորված մասնիկների առաջացումով: Այդպիսի կենտրոնների կյանքի տևողությունը կախված է վերականգնված մակերեսային շերտերից և կարող է բավարար պայման հանդիսանալ պինդ փոխարկումների համար:

Նկարում բերված փորձարարական տվյալները մշակվել են ստորև բերված հավասարման կոորդինատներում, քանի որ այստեղ մետաղների կորզման աստիճանն ուղիղ համեմատական է ակտիվացման տևողությանը [8].

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k\tau \dots, \quad (1)$$

որտեղ α -ն մետաղի կորզման կամ փոխարկման աստիճանն է, τ -ն՝ ակտիվացման տևողությունը, k -ն՝ հաստատուն մեծություն:

Մշակման արդյունքները բերված են նկարում: Ըստ նկարի, երկաթի և պղնձի սուլֆիդների ալյումինաթերմային վերականգնման ռեակցիաների համար ստացված տվյալները (1) հավասարման կոորդինատներով ունեն գծային տեսք, որոնք դուրս են գալիս կոորդինատների սկզբնակետով: K հաստատունը նշված ռեակցիաների համար արագության հաստատունն է և, կախված ակտիվացման ռեժիմից, ունի հետևյալ արժեքները.

$$\begin{aligned} k'_{\text{FeS}_2} &= 2,5 \cdot 10^{-4} q^{-2}, & k''_{\text{FeS}_2} &= 5,5 \cdot 10^{-3} q^{-2}, \\ k'_{\text{FeS}} &= 5,3 \cdot 10^{-4} q^{-2}, & k''_{\text{FeS}} &= 3,0 \cdot 10^{-3} q^{-2}, \end{aligned}$$

$$k'_{\text{CuS}} = 8,2 \cdot 10^{-4} q^{-2}, \quad k''_{\text{CuS}} = 3,5 \cdot 10^{-3} q^{-2},$$

$$k'_{\text{Cu}_2\text{S}} = 1,5 \cdot 10^{-4} q^{-2}, \quad k''_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5,4 \cdot 10^{-3} q^{-2}:$$

Ինչպես երևում է k -ի արժեքներից, մանրացման հզորությունից կախված, ռեակցիաների արագությունն աճում է մոտ 10 անգամ: Այսինքն՝ մեխանաքիմիական ռեակցիայի արագությունն աճում է մասնիկների չափերի փոքրացումից, քանի որ այս դեպքում առավելագույնս լավանում են շփման պայմանները, և մեծանում են բյուրեղային ցանցի զանազան խոտորումները:

Այսպիսով, կարելի է սուլֆիդների ուղղակի՝ անվառարան այլումինաթերմային վերականգնման հարց առաջադրել՝ շրջանցելով թրծման ծանրագույն գործընթացը: Միաժամանակ, մեխանաքիմիական ակտիվացման մեթոդը կարելի է հաջողությամբ կիրառել գունավոր մետաղներ պարունակող սուլֆիդային հանքանյութերի և խտանյութերի մշակման տեխնոլոգիական գործընթացներում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Смагунов В.Н., Рейнгольд Б.М., Молчанов В. И.** Об особенностях окисления пирита, активированного сверхтонким измельчением // ЖПХ. – 1976. – Т. 49, N10. – С. 2339-2341.
2. **Ормонт Б.Ф.** О связи между химической и механической прочностью очень твердых тел // ДАН СССР. – 1956. – Т. 106, N4. – С. 687-690.
3. **Кузнецов В.Д.** Поверхностная энергия твердых тел. – М.: Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1954. – 220 с.
4. **Кармазин В. И., Денисенко А.И., Серго Е.Е.** Бесшаровое измельчение руд. – М.: Недра, 1978.
5. **Петерс К.** Механохимические реакции // В сб.: Труды Европейского совещания по измельчению. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 80-87.
6. **Суанто Е.** Изменение физических и химических свойств твердых тел при измельчении в вибрационной мельнице // Тр. VIII Менс. контр. по обогащению. – Л., 1968.
7. **Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособудский И.Д.** Механическая активация твердофазных реакций. Сообщение 1. О взаимодействии пирита с железом // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1972. – Вып. 4, N9. – С. 45-50.
8. **Кособудский И.Д., Аввакумов Е.Г.** Механическая активация твердофазных реакций. III О связи степени превращения с величиной механической нагрузки // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1973. – Вып 5, N12. – С.135-137.

ՀՊՀՀ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն՝ 7.11.2005:

В.А. МАРТИРОСЯН, Т.С. АГАМЯН, М.Э. САСУНЦЯН

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДОВ
ЖЕЛЕЗА И МЕДИ**

Исследовано влияние механической активации на реакционную способность сульфидов железа и меди. Показано, что сульфиды подвергаются аллюминотермическому восстановлению с получением металлов. Скорость аллюминотермического восстановления сульфидов увеличивается с увеличением дисперсности. Исследована кинетика механохимического взаимодействия сульфидов железа и меди с аллюминием. Показано, что экспериментальные данные хорошо описываются в рамках кинетической модели механохимической реакции.

Ключевые слова: механохимия, аллюминотермия, сульфид, активация, железо, медь.

V.H. MARTIROSYAN, T.S. AGHAMYAN, M.E. SASUNTSYAN

**MECHANO-CHEMICAL IMPACT INVESTIGATION ON COPPER AND IRON SULFIDE
CHEMICAL ACTIVITY**

The mechano-chemical impact on copper and iron sulfide is investigated. It is shown that after preactivation the sulfides can be reduced by the aluminothermic method with the formation of corresponding metals. The rate of thermal reduction increases with the increase of dispersion. The kinetic peculiarities of interaction of copper and iron sulfides with aluminum is exposed after mechano-chemical activation. It is shown that the experimental data are well described by the kinetic model of mechano-chemical reactions.

Keywords: mechano-chemistry, aluminothermic, sulfide, activation, iron, copper.