

УДК 622.7+541.18.053:53.096+621.926.47:977.7

Изучение абразивно-реакционного взаимодействия минералов с материалом мелющих тел при их механохимической обработке*

Ф. Х. УРАКАЕВ, В. С. ШЕВЧЕНКО, Ю. П. САВИНЦЕВ

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А. А. Трофимука
Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

(Поступила 14.07.04; после доработки 13.09.04)

Аннотация

Исследована возможность переработки природных и техногенных материалов путем проведения механохимических реакций с участием материала мелющих тел, основанная на использовании абразивных (желательно аморфных) инертных добавок, например стекло, плавленный кварц. Суть метода состоит в абразивно-реакционном износе материала мелющих тел механохимического реактора. В планетарной мельнице АГО-2 со стальной фурнитурой получены металл-оксид-сульфидные композиты (в процессе вскрытия тенорита и галенита) и композиты на основе пирита и кварца (при механической активации смеси серы и аморфного кварца).

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, авторы (например, [1–3]), исследующие влияние природы материала мелющих тел на протекание механохимических процессов, ограничиваются упоминанием о возможном загрязнении продуктов механической активации (МА) веществами фрикционного износа мелющих тел. Настоящая работа посвящена целенаправленному изучению влияния износа мелющих тел на протекание МА систем реагент – абразив в мельнице со стальной фурнитурой.

Вскрытие, обогащение и переработка минерального сырья, в частности комплексных оксидов и сульфидов, методами механохимии получили в последние годы широкое развитие [4–12]. В первую очередь, это связано с возможностью непосредственного получения термитными и механотермитными методами [6, 7] из природных и техногенных материалов металлической составляющей и различных композиционных нанокристаллических материалов, как в постепенном [6, 11, 12],

так и во взрывном [7, 10] режимах протекания экзотермической реакции. В связи с накоплением серы на предприятиях нефтяного и газового комплекса задача ее утилизации приобретает актуальное значение. Области применения серы могут быть расширены путем ее перевода в сульфидные материалы. Сульфиды, как правило, получают из элементов при нагревании, однако гомогенность и морфология целевых продуктов зависят от многих факторов, в частности от размеров и состояния поверхности исходных реагентов. При использовании механохимического реактора этих недостатков нет [11]. Сульфиды железа, особенно наноразмерные [11, 12], в настоящее время находят применение в специфических областях: в батареях с высокой плотностью энергии, фотоэлектролизе и солнечной энергетике, синтезе сверхпроводящих, диагностических, люминесцентных материалов и халькогенидных стекол.

С другой стороны, результаты моделирования механохимических реакций с участием серы показывают [13], что наиболее важным процессом при синтезе сульфидов цинка яв-

*Материалы X Семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Наука и технология наноструктурированных материалов», Новосибирск, 2–6 июня 2003 г.

ляется пластическое течение серы. Характеристики этого процесса определяются толщиной футерованных более мягкой серой слоев на поверхности частиц цинка. Пластическое течение серы приводит к ее аморфизации (полимеризация с переходом в стеклообразное состояние), однако реализовать этот процесс экспериментальным путем не удастся. Поэтому для подтверждения теории необходимо выбрать для механической активации такую систему, которая наряду с кристаллической серой содержит инертный, желателен аморфный (для облегчения интерпретации результатов рентгенофазового анализа), компонент. Для этой роли идеально подходят аморфные материалы – обычное стекло, близкое по термическим и механическим свойствам к цинку, и плавленный кварц. Используя эти добавки, можно будет не только осуществить процесс аморфизации серы, но и переработать серу в целевые сульфидные материалы. По сути, мы применили абразивно-реакционный способ модифицирования поверхности обрабатываемых в мельнице частиц кварца с участием стального материала мелющих тел [14], как для восстановительного вскрытия тенорита (CuO) и галенита (PbS), так и для окислительной переработки серы в сульфиды железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве механохимического реактора применялась стальная двухбарабанная шаровая (емкость каждого барабана 140 см^3 , 400 шаров радиусом 0.2 см) водоохлаждаемая (расход воды $1 \text{ см}^3/\text{с}$, контроль температуры воды на выходе) планетарная мельница АГО-2. Скорость относительного соударения мелющих тел составляла 11 м/с [7]. Для более эффективной обработки образцов использовались четыре возможные ориентации оси мельницы: вертикальная, горизонтальная и под углами $\pm 15^\circ$ к горизонтальной ориентации.

Продукты МА исследовали стандартным методом рентгенофазового анализа (РФА). Механически активированные образцы изотермически отжигали в течение 2 ч при

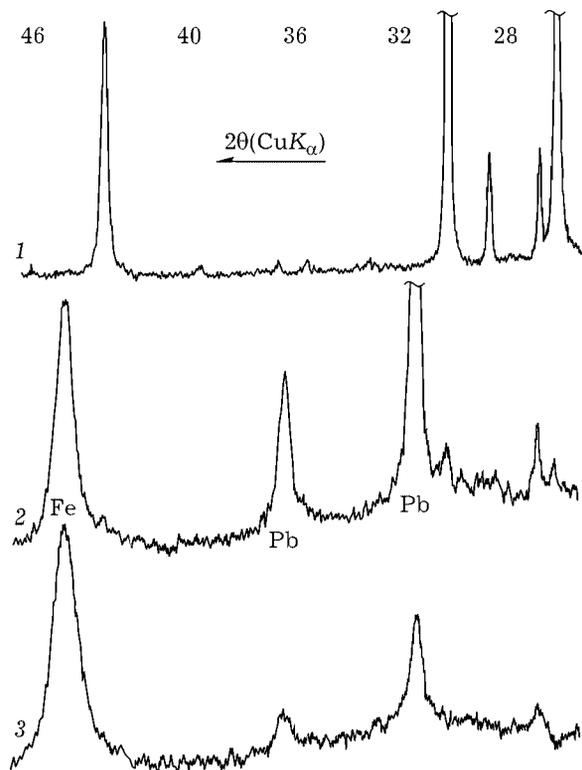


Рис. 1. Данные РФА системы плавленный кварц (3 г) – галенит (1.5 г): 1 – исходная смесь (ср. с PDF 1-880), 2 – время МА 1 ч (ср. с PDF-4-686 и 6-696), 3 – время МА 3.5 ч.

$\sim 700^\circ \text{C}$ в токе аргона ($\sim 1 \text{ см}^3/\text{с}$) в алундовых тиглях с графитовыми пробками и титановой губкой, размещенной перед тиглями в нагреваемой области кварцевой трубки для очистки аргона от возможной примеси кислорода.

В навески (3 г) дробленого плавленного кварца, а также обычного стекла (в случае серы) добавляли тенорит, галенит или серу в количестве 0.4–2.5 г. Образцы предварительно измельчали и гомогенизировали совместно с кварцем (стеклом) в течение 1 ч в мельнице Fritsch Pulverisette, оснащенной агатовой фурнитурой. По результатам РФА одного из таких образцов на основе природного галенита (рис. 1, кривая 1), в нем, кроме галенита, присутствуют и некоторые примеси (преимущественно кристаллический кварц), характерные для этого минерала. Исходный тенорит получен термическим разложением малахита при $\sim 250^\circ \text{C}$ в течение 7 ч. Результат РФА полученного порошка черного цвета показан на рис. 2, кривая 1.

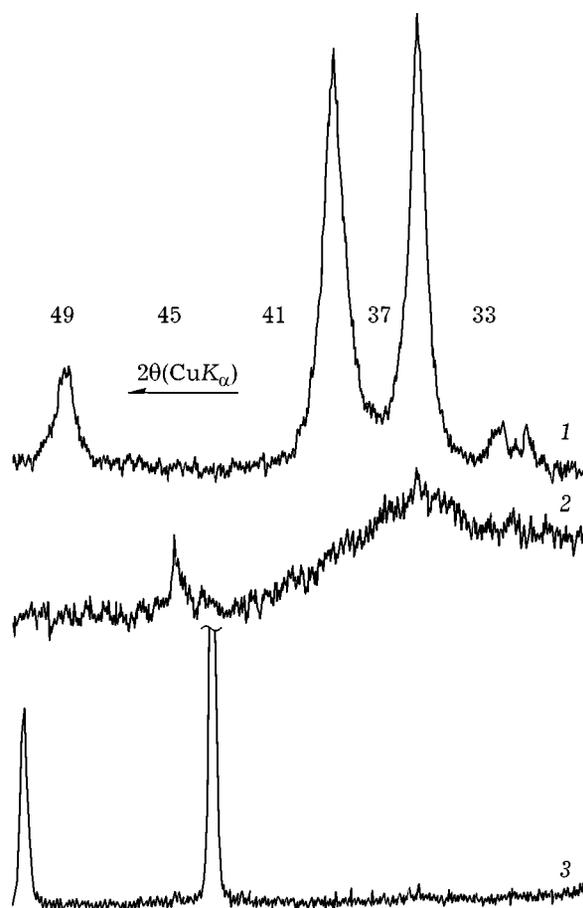


Рис. 2. Данные РФА системы плавленый кварц (3 г) – тенорит (1,5 г): 1 – исходная смесь (PDF 48-1548 и 80-1917), 2 – время МА 1 ч, 3 – время МА 3,5 ч, отжиг 2 ч при 700 °С (PDF 4-836).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали как схожесть, так и существенное отличие в протекании механохимических процессов с участием тенорита и галенита. В обеих системах имеет место абразивный износ стальных мелющих тел, более ярко выраженный в случае системы с галенитом. После кратковременной (5–15 мин) МА системы с теноритом имеет место самофутеровка мелющих тел обрабатываемым материалом [13]. Тенорит начинает менять черный цвет на зеленый через 1 ч обработки, и в процессе дальнейшей МА этот цвет становится интенсивнее, самофутеровка усиливается. Напротив, в системе с галенитом явление самофутеровки полностью отсутствует, и через короткое время МА образуется черный и однородный “маслянистый” порошок.

Результаты исследования продуктов МА методами РФА и изотермического отжига показали, что происходит абразивный износ стальных мелющих тел, аморфизация, восстановление меди из тенорита и свинца из галенита, причем кристаллические фазы оксидов и сульфидов железа (других продуктов восстановительных реакции, например $\text{CuO} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{FeO}$ ($\Delta_r G^\circ = -28.0$ ккал/моль)) не обнаружены.

На рис. 2, кривая 2 видно, что в системе с теноритом образуется рентгеноаморфный продукт и происходит износ железа (см. пик в интервале углов 44–45°). Степень аморфизации с увеличением времени обработки растет – форма пика железа становится более широкой и трудноразличимой. Продуктом отжига этого образца в атмосфере аргона при ~700 °С (что соответствует максимальной температуре кристаллизации продуктов МА [6]) является только металлическая медь, рефлексы других возможных продуктов обменной реакции – оксидов железа – отсутствуют (см. рис. 2, кривая 3).

Аналогичное явление износа железа и восстановление им галенита с образованием металлической фазы (свинец), но уже непосредственно в процессе МА системы с галенитом, показано на рис. 1, кривая 2. Следует обратить внимание на отсутствие рефлексов других возможных продуктов обменной реакции – сульфидов железа. Увеличение времени МА до 2 ч не приводит к изменению спектра, за исключением исчезновения (аморфизации) рефлексов примеси кристаллического кварца в природном галените. После отжига этих продуктов отмечаются только несущественные изменения относительных интенсивностей и значительное сужение соответствующих рефлексов. Дальнейшее увеличение продолжительности МА приводит к превалированию абразивного износа железа над всеми другими процессами (см. рис. 1, кривая 3).

Данные РФА подготовленных образцов на основе стекла и кварца с серой указывают на наличие только орторомбических кристаллов исходной серы (см. PDF 83-2285). Результаты РФА по МА кристаллов серы (навеска 2 г, время активации до 3 ч) без добавок абразива показывают, что сера не

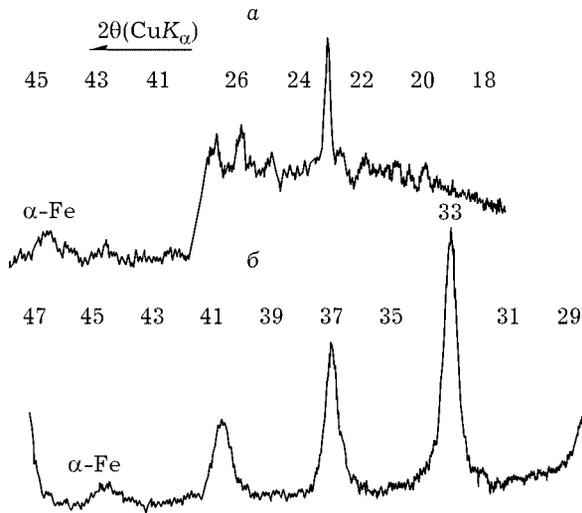


Рис. 3. Данные РФА систем: а – стекло (3 г) – сера (0,4 г), МА 135 мин; б – плавленый кварц (3 г) – сера (1,6 г), МА 135 мин.

подвергается структурным перестройкам. Сохраняются все рефлексы без уширения или изменения относительных интенсивностей, за исключением отсутствия гало, обусловленного присутствием аморфных частиц абразива.

Ситуация изменяется (рис. 3, а), когда обработку серы проводят в смеси со стеклом. Произошедшие структурные изменения серы обусловлены достижением необходимых t - P - T (время – давление – температура) условий в месте ударно-фрикционного контакта футерованных серой частиц стекла согласно результатам моделирования [13]. Хотя твердость частиц стекла чуть выше твердости стали, абразивный износ стальной фурнитуры незначителен. Кроме того, значение импульса температуры в месте ударно-фрикционного контакта мелющих тел и обрабатываемых частиц стекла не может превышать температуры размягчения стекла (~ 500 °С), поэтому сульфиды железа за указанное время активации не образуются. Отметим, что синтез сульфидов железа при механическом сплавлении порошков железа и серы [11] осуществляется за сотни часов механической обработки.

Кардинальные изменения происходят при активации образцов на основе аморфного кварца. На рис. 3, б показано образование пирита (FeS_2 , PDF 71-2219). Твердость частиц кварца значительно выше твердости стали, а температура его плавления намного превосходит температуру плавления стекла.

В данном случае процессы аморфизации серы и ее химического взаимодействия с частицами железа, образующегося уже в значительных количествах в результате абразивного износа стальной фурнитуры [14], протекают одновременно и приводят к синтезу пирита FeS_2 в режиме горения (ср. с [6, 7, 10]). В режиме горения образуются, как правило [7], окристаллизованные конечные продукты, а в постепенном режиме – аморфные.

Переходя к обсуждению, еще раз коснемся влияния самофутеровки на протекание механохимических процессов. Полученные данные однозначно подтверждают, что самофутеровка мелющих тел препятствует их абразивному износу и, как следствие, восстановительной реакции тенорита с материалом мелющих тел в процессе МА. Полное отсутствие самофутеровки мелющих тел в системе с галенитом, напротив, приводит к быстрому вскрытию галенита стальным материалом мелющих тел.

Без проведения комплексного изучения МА природного кварца в планетарной мельнице со стальной фурнитурой [14] однозначно объяснить исчезновение рефлексов оксидов (сульфидов) железа после восстановительного вскрытия тенорита (галенита) было бы затруднительно. Однако на основании результатов данной работы можно утверждать, что поверхность частиц кварца может быть модифицирована не только в результате образования аморфных силикатов железа (что имеет место после отжига МА-образцов тенорита), но и сульфидов железа после МА галенита совместно с аморфными частицами кварца. В случае с галенитом наноразмерный поверхностный слой на частицах кварца по составу, по-видимому, соответствует некоторому аморфному соединению в системе $\text{Fe}_x\text{S}_y\text{-SiO}_2$. Еще более сложное вещество, образующееся после МА тенорита и содержащее наноразмерные частицы абразивного износа стальной фурнитуры мельницы (см. рис. 2, кривая 2), по-видимому, соответствует аморфному продукту, который получается на поверхности кварца в системе $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{O}_z\text{-SiO}_2$.

Следующий аспект связан с размерными эффектами. При традиционном способе механохимического восстановления, например,

сульфидов меди [12] с применением металлических порошков железа с исходными размерами частиц ~50 мкм, продолжительность МА составляет десятки часов. В предлагаемом нами новом абразивно-восстановительном способе вскрытия, например галенита, размер исходных частиц абразивного износа железа составляет около 10 нм, т. е. на порядки меньше, чем при традиционном способе проведения обменной механохимической реакции. Поэтому скорость проведения реакции вскрытия по абразивно-реакционному методу с участием материала стальных мелющих тел выше и, как следствие, время МА вскрытия минералов уменьшается на 1–2 порядка.

С использованием данных РФА известным методом [2, 4, 11, 12] проведен расчет размеров кристаллических блоков в структуре полученных металлических частиц в процессе МА системы с галенитом. Параметры тонкой кристаллической структуры рассчитывали исходя из полуширины профиля интенсивности дифракционных пиков (см. рис. 1, кривые 2 и 3) для значений времени МА 1, 3.5 и 2 ч (спектр РФА последнего не представлен). Для определения инструментального уширения линий использовался профиль соответствующих рефлексов после отжига этих образцов. Полученные размеры блоков свинца в зависимости от времени МА составили 83 (1 ч), 61 (2 ч) и 46 нм (3.5 ч). Соответствующие данные для частиц износа железа – 24, 19 и 12 нм. Проведены также расчеты кристаллических блоков и величины искажений в структуре полученного пиритного композита (см. рис. 3, б). Параметры тонкой кристаллической структуры рассчитывали исходя из полуширины профиля интенсивности дифракционных пиков (220) и (440), принятых для пирита [4]. Для определения инструментального уширения использовался профиль линий кристаллического пирита. Полученный размер блоков в пирите составил ~24 нм (для частиц железа около 10 нм), величина искажений – примерно 1 %.

Аналогичные результаты получены и в [11], но там механическая обработка смеси порошков Fe + 2S длилась более 110 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе МА природных (тенорит и галенит) и техногенных (сера) минералов в смеси с абразивом (аморфный кварц) в мельнице АГО-2 со стальной фурнитурой получены металл-оксидно-сульфидные нанокompозитные порошки на основе кварцевой матрицы за время, на 1–2 порядка меньшее, чем при традиционном механическом сплавлении исходных порошков железа и соответствующих веществ. Отметим также, что в качестве наполнителя (мелющих тел) можно использовать лом любых других металлов с получением нанокompозитов на основе их оксидов и/или сульфидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 02–03–32109 и 03–03–32271), Интеграционных грантов СО РАН, программы “Университеты России” (проект UR.06.01.001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 К. А. Natarajan, *Int. J. Mineral Proc.*, 46, 3–4 (1996) 205.
- 2 С. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.*, 46, 1–2 (2001) 1.
- 3 Г. Н. Коныгин, N. Številová, Г. А. Дорофеев и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, 1–2 (2002) 119.
- 4 В. Г. Кулебакин, В. И. Терехова, В. И. Молчанов и др., Активация вскрытия минерального сырья, Наука, Новосибирск, 1999, 264 с.
- 5 P. Balaz, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier Sci., Amsterdam, 2000, 290 p.
- 6 Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, А. П. Чупахин и др., *ФТПРПИ*, 6 (2001) 78.
- 7 Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, В. Д. Нартикоев и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, 3 (2002) 365.
- 8 N. J. Welham, *Miner. Eng.*, 14, 3 (2001) 341.
- 9 J. Ficeriova, P. Balaz, E. Boldizarova et al., *Hydrometallurgy*, 67, 1–3 (2002) 37.
- 10 A. Bakhshai, R. Pragani, L. Takacs, *Metall. Mater. Trans. A.*, 33, 11 (2002) 3521.
- 11 J. Z. Jiang, R. K. Larsen, R. Lin R. et al., *J. Solid State Chem.*, 138, 1 (1998) 114.
- 12 P. Balaz, L. Takacs, J. Z. Jiang et al., *Kovove Materialy*, 40, 4 (2002) 268.
- 13 Т. А. Кетегенов, Ф. Х. Уракаев, Н. Н. Мофа и др., *Докл. НАН РК*, 2 (2003) 66.
- 14 Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка и др., *ЖФХ*, 75, 12 (2001) 2174.