

Քիմիա

УДК 536.46:542.7:546.56

Մ. Հ. ՅԱՄԻԿՅԱՆ

ՍԱԼԱԽԻՏԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԵՎ ԾԱԿՈՏԿԵՆ ՊՂՆՁԻ
ՍՏԱՅՈՒՄՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ

1. Ներածություն: Հայտնի է, որ մալախիտը 250°C -ին մոտ ջերմաստիճանում հեշտությամբ քայքայվում է՝ առաջացնելով պղնձի օքսիդ.



Ստացված պղնձի օքսիդը սովորաբար վերականգնում են տաքացման պայմաններում՝ օգտագործելով այնպիսի ուժեղ վերականգնիչներ, ինչպիսիք են ջրածինը [1], ածխածինը [2, 3], ածխածնի մոնօքսիդը [4] և այլն: [5] աշխատանքում պղնձի օքսիդը մինչև մետաղական պղինձ վերականգնվել է այրման ռեժիմում՝ որպես վերականգնիչներ օգտագործելով, այսպես կոչված, համակցված վերականգնիչներ: Վերջիններս իրենցից ներկայացնում են C–N–H տիպի պինդ օրգանական նյութեր (պոլիստիրոլ՝ $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$, մելամին՝ $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ և այլն): Այս դեպքում պրոցեսն ընթանում է $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճաններում և հնարավոր է լինում ստանալ փոշենման պղինձ:

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրվել է այրման ռեժիմում մեկ մակրոսկոպիական փուլում մալախիտի վերականգնման հնարավորությունը մինչև մետաղական պղինձ: Այդ նպատակի համար օգտագործվել են C–N–O–H տիպի համակարգեր, որոնք ներառում են ինչպես C–N–H տիպի օրգանական վերականգնիչներ, այնպես էլ անօրգանական օքսիդիչներ (մասնավորապես նիտրատներ, քլորատներ, պերքլորատներ):

2. Փորձարարական մաս: Որպես ելանյութեր օգտագործվել են փոշենման մալախիտ (99,6% մաքրությամբ, հատիկների չափսը 100 մկմ-ից փոքր), մելամին (հատիկների չափսը 10 մկմ-ից փոքր), պոլիստիրոլ, ինչպես նաև տարբեր նիտրատներ, քլորատներ և այլն: Փորձերը կատարվել են գազային ազոտի (մաքրությունը 99,5%) միջավայրում:

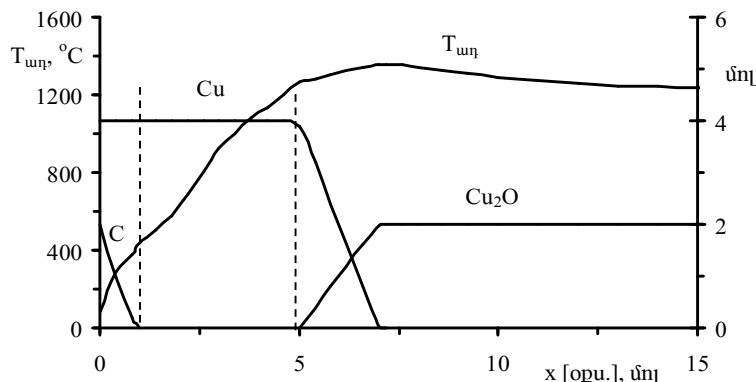
Փորձարարական հետազոտություններն իրականացվել են հաստատուն ճնշման ռեակտորում ելանյութերի խառնուրդից պատրաստված 20 մմ տրամագծով և 25–35 մմ բարձրությամբ նմուշների վրա: Այրման ջերմաստիճանները գրանցվել են 100 մկմ տրամագծով ալյումեյլ-քրոմեյլային թերմոզույգերով: Այրման միջին արագությունները չափվել են նմուշում իրարից որոշակի հեռավորության վրա տեղադրված մի քանի թերմոզույգերի հաղորդած ազդանշանների հիման վրա, որոնք գրանցվել և մշակվել են ռեակտորին միացված համակարգչի օգնությամբ: Ելանյութերը և այրման արգասիքները

ենթարկվել են ռենտգենաֆազային և միկրոկառուցվածքային անալիզների: Այրված նմուշների ռենտգենյան սպեկտրների գրանցման համար կիրառվել է DRON-3.0 դիֆրակտոմետրը: Օգտագործվել է $\text{CuK}\alpha$ ճառագայթում՝ $1,5435 \text{ \AA}$ ալիքի երկարությամբ: Այրման արգասիքների ռենտգենյան սպեկտրների նույնականացումը կատարվել է Դիֆրակցիոն տվյալների միջազգային կենտրոնի (International Center for Diffraction Data) կողմից թողարկված ստանդարտ աղյուսակային էտալոնների օգնությամբ: Նմուշների միկրոկառուցվածքների ուսումնասիրությունն իրականացվել է BS-300 մակնիշի լուսածրային էլեկտրոնային մանրադիտակով: Այրման գազային արգասիքները ենթարկվել են գազային քրոմատոգրաֆիական անալիզի (LXM-72):

Նախքան փորձարարական հետազոտություններն իրականացնելը կատարվել են թերմոդինամիկական հաշվարկներ՝ ուսումնասիրվող համակարգերի այրման ադիաբատ ջերմաստիճանները և առաջացող վերջանյութերի հավասարակշռական կոնցենտրացիաները հաշվելու նպատակով: Այդ հաշվարկները կատարելու համար օգտագործվել է ISMAN THERMO համակարգչային ծրագիրը [6]: Այն թույլ է տալիս պարզել այրման ռեժիմում ռեակցիայի ընթացալու սկզբունքային հնարավորությունը և հստակեցնել փորձարարական հետազոտությունների իրականացման օպտիմալ տիրույթը:

3. Արդյունքներ և դրանց քննարկումը:

3.1. *Թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքները:* Նախնական թերմոդինամիկական անալիզները ցույց են տվել, որ այրման պրոցես հնարավոր չէ հարուցել մալախիտ-(C-N-H) տիպի օրգանական վերականգնիչ համակարգերում ռեակցիայի ցածր ջերմեֆեկտի պատճառով (մասնավորապես, մեթանի դեպքում այն կազմում է $-67,4 \text{ կկալ/մոլ}$): Ռեակցիաների ջերմեֆեկտները բարձրացնելու նպատակով համակարգին ավելացվել է օքսիդիչ նյութ և ուսումնասիրությունները կատարվել են մալախիտ-օրգանական վերականգնիչ – անօրգանական օքսիդիչ (կամ այլ կերպ, մալախիտ-(C-O-H-N) տիպի վերականգնիչ) համակարգերում: Այս դեպքում ռեակցիայի ջերմեֆեկտը կարող է հասնել մինչև $-161,4 \text{ կկալ/մոլ}$ արժեքի, որից կարելի է ենթադրել, որ մալախիտ-(C-O-H-N) համակարգում թերմոդինամիկական տեսանկյունից հնարավոր է կազմակերպել այրման պրոցես:



Նկ. 1: $2(\text{CuOH})_2\text{CO}_3-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6-x[\text{օքսիդիչ}]$ համակարգի թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքները:

Նկ. 1-ում բերված են $2(\text{CuOH})_2\text{CO}_3-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6-x[\text{օքսիդիչ}]$ համակարգի (որտեղ x -ը օքսիդիչի մոլերի թիվն է՝ վերահաշված ակտիվ թթվածնի ատոմ-

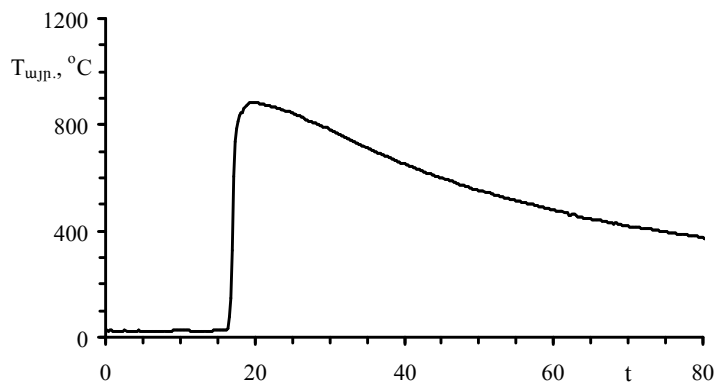
ների քանակով) թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքները: Ինչպես երևում է նկ. 1-ից (այստեղ բերված չեն գազային արգասիքները), համակարգում օքսիդիչի բացակայության կամ դրա փոքր պարունակության դեպքում այրման աղիաբատ ջերմաստիճանները ($T_{այր.}$) բավականին ցածր են: Մյուս կողմից, ռեակցիայի պինդ արգասիքներում, բացի մետաղական պղինձից, առկա է նաև ածխածին: Օքսիդիչի քանակը 1–5 մոլ տիրություն փոփոխելիս համակարգի միակ կոնդենսված արգասիքը մետաղական պղինձն է, իսկ այրման աղիաբատ ջերմաստիճանը փոփոխվում է $434\text{--}1264^{\circ}\text{C}$ տիրություն:

Օքսիդիչի քանակի 5–7 մոլ տիրություն այրման արգասիքներում, բացի մետաղական պղինձից, առկա է նաև պղնձի ենթօքսիդ (Cu_2O): Օքսիդիչի քանակի հետագա աճի դեպքում վերջանյութը հիմնականում Cu_2O -ն է, իսկ օքսիդիչի մեծ քանակների դեպքում պղնձի օքսիդի վերականգնում ընդհանրապես չի ընթանում (նկարում այդ տիրություն բերված չէ):

Ստացված արդյունքներից պարզ է դառնում, որ թերմոդինամիկական տեսանկյունից կա ելանյութերի հարաբերակցության այնպիսի տիրույթ ($x=1\text{--}5$ մոլ), որի դեպքում հնարավոր է մալախիտը վերականգնել մինչև մետաղական պղինձ այնպես, որ այն լինի ռեակցիայի միակ կոնդենսված արգասիքը: Մյուս կողմից, այդ տիրություն պրոցեսի ընթանալու սպասվող ջերմաստիճանները ցածր են պղնձի հալման ջերմաստիճանից (1083°C), որն անհրաժեշտ պայման է պղինձը փոշենման տեսքով ստանալու համար:

Հիմք ընդունելով թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքները՝ փորձարարական հետազոտություններ են իրականացվել վերը նշված օպտիմալ պայմաններում այրման ռեժիմում մալախիտի վերականգնման համար:

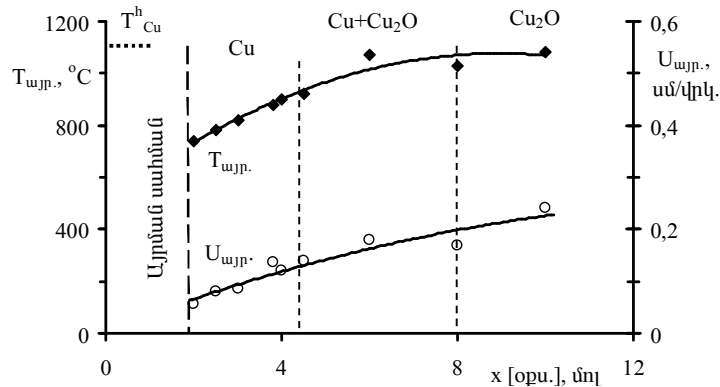
3.2. *Մալախիտի վերականգնումն այրման ռեժիմում:* Փորձարարական հետազոտությունները ցույց են տվել, որ, իրոք, հնարավոր է այրման ռեժիմում կազմակերպել մալախիտի վերականգնումը մինչև մետաղական պղինձ: Նկ. 2-ում բերված է այրման ռեժիմում մալախիտը մինչև մետաղական պղինձ վերականգնելու տիպական թերմոգրամը: Ինչպես երևում է թերմոգրամից, այրման առավելագույն ջերմաստիճանը չի գերազանցում պղնձի հալման ջերմաստիճանը:



Նկ. 2: Այրման ռեժիմում մալախիտի վերականգնման պրոցեսի տիպական թերմոգրամը:

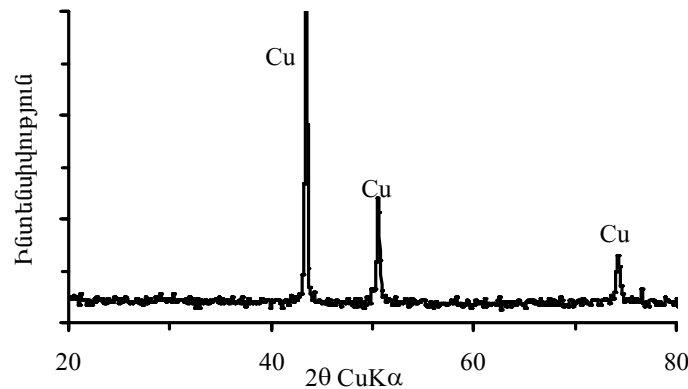
Ցույց է տրվել նաև, որ փորձարարական արդյունքները որակական լավ համապատասխանության մեջ են գտնվում թերմոդինամիկական հաշվարկների արդյունքների հետ: Նկ. 3-ում բերված է $2(\text{CuOH})_2\text{CO}_3\text{--C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{--x}$ [օքսիդիչ]

համակարգի այրման ջերմաստիճանի ($T_{այր.}$) և այրման ալիքի տարածման միջին արագության ($U_{այր.}$) կախումը օքսիդիչի քանակից ազդուի 0,25 ՄՊա ճնշման պայմաններում:



Նկ. 3: $2(\text{CuOH})_2\text{CO}_3-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6-x[\text{օքսիդիչ}]$ համակարգի $T_{այր.}$ և $U_{այր.}$ արամետրերի կախումը օքսիդիչի քանակից:

Ինչպես երևում է բերված նկարից, $x=2$ մոլ արժեքի դեպքում դիտվում է այրման ներքին սահման: Օքսիդիչի արժեքը 2–4,5 մոլ տիրույթում փոփոխելիս այրման ջերմաստիճանը աճում է 720-ից մինչև 920°C, իսկ այրման ալիքի տարածման միջին արագությունը՝ 0,055-ից մինչև 0,14 սմ/վրկ: Այդ տիրույթում այրման պինդ արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների համաձայն պրոցեսի միակ պինդ արգասիքը մետաղական պղինձն է (նկ. 4): Մյուս կողմից, քանի որ այրման ջերմաստիճանները ցածր են պղնձի հալման ջերմաստիճանից, պղինձն ստացվում է փոշենման տեսքով:



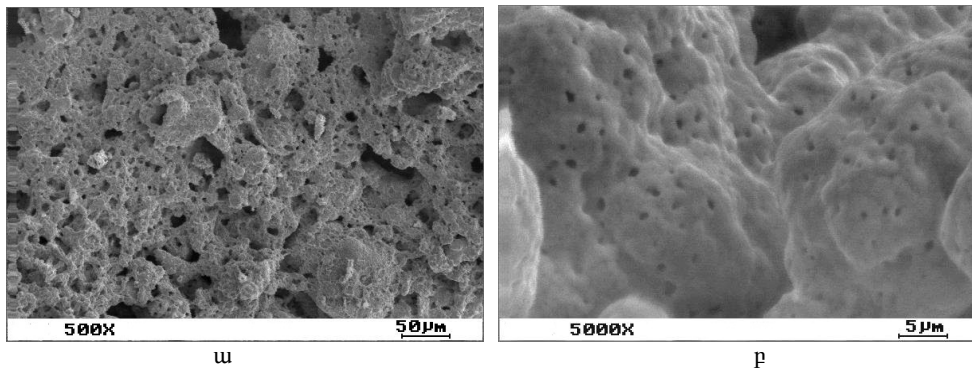
Նկ. 4: $2(\text{CuOH})_2\text{CO}_3-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6-3[\text{օքսիդիչ}]$ համակարգի այրման վերջանյութի ռենտգենագրամը:

Օքսիդիչի քանակի հետագա աճին զուգընթաց, համաձայն ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների, այրման արգասիքներում գրանցվում են պղնձի և պղնձի ենթօքսիդի խառնուրդ, պղնձի ենթօքսիդ, այնուհետև պղնձի ենթօքսիդի և պղնձի օքսիդի խառնուրդ, իսկ օքսիդիչի ավելի մեծ քանակների դեպքում՝ միայն պղնձի օքսիդ (վերջին երկու տիրույթները նկ. 3-ում բերված չեն):

Քանի որ ելային խառնուրդը և վերջանյութը ունեն վառ արտահայտված գունային տարբերություն, ապա մալախիտի վերականգնմանը կարելի է հետևել նաև վիզուալ ձևով: Ելանյութերի համապատասխան հարաբերակ-

ցության դեպքում կանաչավուն ելային խառնուրդը պրոցեսի ընթացքում վեր է անվում վառ վարդագույն մետաղական պղնձի:

3.3. Մալախիտի վերականգնումից ստացված պղնձի միկրոկառուցվածքը: Հետազոտությունները թույլ են տալիս նաև բացահայտել այրման ռեժիմում մալախիտի վերականգնումից ստացված պղնձի միկրոկառուցվածքային առանձնահատկությունները: Պարզվել է, որ մալախիտի վերականգնման պրոցեսում այրման վերջանյութի միկրոկառուցվածքի վրա զգալիորեն կարող են ազդել այրման ջերմաստիճանը, ազոտի ճնշումը, ելային նմուշի խտությունը: Սակայն հիմնական գործոնները, որոնք առավել մեծ չափով են ազդում ստացվող պղնձի միկրոկառուցվածքի վրա, պրոցեսի ընթացքում տեղի ունեցող գազանջատումն է (հիմնականում CO_2 , CO , H_2O , N_2) և օդաազործվող ելային մալախիտի հատիկների չափսն ու ձևը: Այսպես, երբ գազանջատումը համեմատաբար մեծ է ($x=3-4,5$ մոլ), ստացված պղնձն ունենում է ծակոտկեն կառուցվածք, ընդ որում, առկա են ինչպես մակրո- (նկ. 5, ա), այնպես էլ միկրոծակոտիներ (նկ. 5, բ): Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ այդ երկու բնութագրերը կարելի է կարգավորել՝ փոփոխելով ազոտի ճնշումը և ելային նմուշների խտությունը:



Նկ.5: Մեծ գազանջատման պայմաններում ստացված պղնձի միկրոկառուցվածքը (ա – մակրոծակոտիներ; բ – միկրոծակոտիներ):

Ինչպես նշվեց վերը, հաջորդ հիմնական գործոնը, որն ազդում է ձևավորվող պղնձի միկրոկառուցվածքի վրա, ելային մալախիտի հատիկների չափսն ու ձևն է: Մասնավորապես, գնդաձև հատիկներով (հատիկների միջին չափսը 50–60 մկմ) մալախիտ օդաազործելու դեպքում վերականգնված պղնձի հատիկները գնդաձև են և ունեն 20–30 մկմ չափսեր:

Փոփոխելով ելային խառնուրդում վերականգնիչների հարաբերակցությունը, ազոտի ճնշումը և այլ գործոններ՝ հնարավոր է ստանալ մինչև 90% ծակոտկենությամբ փոշենման պղնձ:

4. Եզրակացություններ: Ցույց է տրվել, որ, օդաազործելով C–N–O–H տիպի համակարգեր, հնարավոր է այրման ռեժիմում մեկ մակրոսկոպիական փուլում մալախիտը վերականգնել մինչև մետաղական պղնձ: Պարզվել է, որ ելանյութերի որոշակի հարաբերակցության դեպքում մալախիտի վերականգնումը կարելի է տանել այնպես, որ այրման ջերմաստիճանները չգերազանցեն պղնձի հալման ջերմաստիճանը և այրման միակ պինդ արգասիքը լինի փոշենման պղնձը: Փոփոխելով անջատվող գազերի ծավալը, ազոտի ճնշումը, ելային նմուշի խտությունը և մալախիտի մասնիկների չափսերը՝ հնարա-

վոր է կարգավորել ստացվող պղնձի միկրոկառուցվածքը և ստանալ մինչև 90% ծակոտկենությամբ փոշենման պղինձ:

Քիմիական ֆիզիկայի ամբիոն

Մուսուլելի է 01.02.2007

Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. **Jose A. Rodriguez, Jae Y. Kim, Jonathan C. Hanson, Manuel Perez and Anatoly I. Frenkel** – Catalysis Letters, 2003, v. 85, № 3–4, p. 247–254.
2. **Sharma S.K., Vastola F.J., Walker P.L.** – Carbon, 1997, v. 35, p. 535.
3. **Liu L., Zhang T.J., Cui K., Dong Y.D.** – J. Mater. Res., 1999, v. 14, p. 4062.
4. **Xianqin Wang, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel, Jae-Y. Kim and Jose A. Rodriguez** – J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 13667–13673.
5. **Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yamukyan M.H.** VII Intern. Symposium on SHS, 2003, Krakow, Poland, Book of Abstracts, p. 60.
6. **Shiryaev A.A.** – Intern. J. of SHS, 1995, v. 4, p. 351.

М. А. ЯМУКЯН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МАЛАХИТА И ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ МЕДИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Резюме

В данной работе исследована возможность восстановления малахита в режиме горения с использованием твердых комбинированных восстановителей типа C–N–O–H. Изучены закономерности горения и структурообразования в зависимости от различных факторов. Установлено, что контролируя условия восстановления, можно получить медь пористостью до 90%.

M. H. YAMUKYAN

REDUCTION OF MALACHITE AND OBTAINING POROUS COPPER UNDER THE COMBUSTION MODE

Summary

In this work the possibility of malachite reduction under the combustion mode was studied using solid combined reducers of C–N–O–H type. Combustion and structure formation laws were revealed depending on different factors. It was established that controlling the conditions of reduction process it is possible to obtain copper with porosity up to 90%.