

УДК 669.23:621.926.3/7

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВСКРЫТИЯ УПОРНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Часть 2. Влияние механоактивации на структуру и реакционную способность перекиси бария

© 2013 Е.А. Павлов, Э.В. Мальцев, А.А. Гущинский

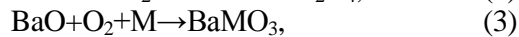
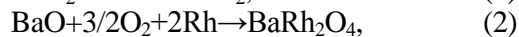
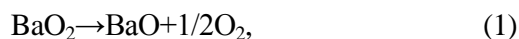
ОАО «Красцветмет», г. Красноярск.

Поступила в редакцию 29.11.2013

Рассматривается влияние механоактивации на изменение физико-химических свойств реагента – перекиси бария, применяемого для вскрытия упорных промпродуктов, содержащих металлы-спутники платины. Установлены зависимости влияния продолжительности механоактивации на гранулометрический состав, кристаллическую структуру и образование в ней дефектов при аморфизации, состояние перекисной связи и величину её силовой константы, величину запасенной внутренней энергии для перекиси бария.

Ключевые слова: *реагент, перекись бария, механоактивация, структура, химическая активность*

Из перечисленных ранее способов вскрытия упорных промпродуктов аффинажного производства на наш взгляд наиболее простым и наименее затратным является спекание их с перекисью бария с последующим выщелачиванием спека. Поэтому интенсификацию вскрытия упорных промпродуктов, содержащих металлы-спутники платины (МСП), мы проводили именно для этого способа. При стандартных условиях реализации способа [1] без дополнительного воздействия на упорный материал и реагент, степень прямого извлечения суммы целевых компонентов МСП в раствор составляет 75-85 масс.% – это один из наиболее высоких показателей, достигаемых за один цикл, в разумный период времени (3-4 часа). Химические реакции, протекающие в процессе спекания перекиси бария с МСП, можно записать следующим образом:



где М – Pt, Pd, Rh, Ir, Ru.

Ранее было показано, что механоактивация оказывает наиболее существенное влияние лишь на поверхностные слои частиц МСП, а предварительная механоактивация наиболее упорного

промпродукта аффинажного производства – тяжелого сплава спутников (ТСС) незначительно повышает его химическую активность. В связи с этим было предложено выполнить исследования по определению влияния механоактивации на структуру и реакционную способность перекиси бария, реагента, применяемого для перевода МСП в растворимые формы методом спекания. В качестве исходного материала была взята перекись бария марки «ЧДА» (ГОСТ 6054-74), содержащая не более 13% примесей, в том числе ~11,7 масс% окиси бария. Гранулометрический состав исходной перекиси бария и после её механоактивации представлен в табл. 1. Минимальная продолжительность механоактивации (1,5-3,0 мин) приводит к снижению доли крупных частиц (+15 мкм) присутствующих в исходной перекиси бария и увеличению доли мелких (-10 мкм).

Поверхность частиц от округлых форм (для исходного вещества) переходит к формам с резкой огранкой. Средний размер частиц при этом уменьшается с 9,2 мкм – для исходного вещества, до 6,4 и далее 4,4 мкм. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации до 5, 10 мин приводит к практически полному исчезновению крупных и средних частиц (+10 мкм), то есть получается практически монодисперсный порошок перекиси бария, в котором на долю мелких частиц (-10 мкм) приходится более 95% объема. Частицы при этом имеют «рваную» форму. Увеличение продолжительности обработки до 15 и 30 мин настолько повышает поверхностную энергию частиц, что даже используемый при измерении дисперсности полярный, инертный по отношению к исследуемому веществу реагент –

Павлов Евгений Александрович, кандидат технических наук, начальник отделения опытно-производственного цеха. E-mail: pea@krastsvetmet.ru

Мальцев Эдуард Владимирович, заместитель генерального директора. E-mail: emalcsev@krastsvetmet.ru

Гущинский Андрей Анатольевич, инженер-исследователь опытно-производственного цеха

этанол, не способен полностью устранить образующиеся агрегаты. Прослеживается тенденция к уменьшению доли мелких частиц (-10 мкм) и, как следствие, к увеличению среднего размера частиц перекиси бария от минимального 2,1 мкм (при продолжительности механоактивации 10

мин) до 2,8 и 4,8 мкм для продолжительности механоактивации 15 и 30 мин соответственно. Описанные изменения подтверждены снимками, полученными с применением сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 1. Гранулометрический состав перекиси бария до и после механоактивационной обработки

Продолжительность механоактивации, мин	Выделенные по размеру частиц фракции, мкм								
	0-5	+5-10	+10-15	+15-20	+20-25	+25-30	+30-35	+35-40	+40-45
Процентное содержание каждой фракции, % об									
0	21	35	14	11	7	8	2	1	1
средний размер частиц 9,2 мкм									
1,5	60	14	9	6	6	2	2	1	
средний размер частиц 6,4 мкм									
3	52	22	8	6	6	4	2	-	-
средний размер частиц 4,4 мкм									
5	76	18	-	4	2	-	-	-	-
средний размер частиц 2,4 мкм									
10	80	18	-	1	1	-	-	-	-
средний размер частиц 2,1 мкм									
15	66	24	2	7	1	-	-	-	-
средний размер частиц 2,8 мкм									
30	45	29	12	6	4	2	1	1	-
средний размер частиц 4,8 мкм									

Рентгеноструктурные исследования исходного образца перекиси бария показали, что все рефлексы на дифрактограмме соответствуют значениям, приведенным в картотеке ICDD (Международный центр дифракционных данных). Рефлексы на дифрактограмме узкие и высокие, то есть вещество имеет хорошую степень окристаллизованности. Механоактивация перекиси бария существенно влияет на интенсивность и полуширину спектров дифракции. В зависимости от продолжительности механической обработки определяли степень аморфизации вещества по изменению интенсивности линий на дифрактограмме, расчеты проводили по методике описанной ранее (см. часть 1 данной статьи).

На основании выполненных расчетов, проведенных по основным рефлексам перекиси бария, соответствующим кристаллографическим плоскостям (002), (101), (110) установлено, что максимальное значение общей степени аморфизации её кристаллической структуры составляет 62-65% и достигается при продолжительности механоактивации 3 мин. Увеличение продолжительности обработки до 5, 10 мин. приводит к снижению общей степени аморфизации до 14-26%. 14% соответствует семейству плоскостей (002), (101), а 26% соответствует рефлексу плоскости (110). Дальнейшее увеличение продолжительности обработки перекиси бария в

механоактиваторе (15, 30 мин.) сопровождается повторным, но более медленным ростом общей степени аморфизации до 44-58%. Аморфизация кристаллической структуры перекиси бария по кристаллографическим направлениям [002] и [101] имеет близкую зависимость и составляет 44%, а по направлению [110] при продолжительности механоактивационной обработки более 15 мин. достигает большего значения – 58%. Полученные результаты свидетельствуют о проявлении в кристаллической структуре перекиси бария анизотропии и указывают на то, что основные изменения при механоактивации связаны с кристаллографическим направлением [110].

По изменению полуширины линий на дифрактограмме методом аппроксимации [2] обычно судят о величине микронапряжений и размере блоков когерентного рассеяния. Этот метод был использован авторами для определения изменений, происходящих в кристаллической решетке перекиси бария после механоактивации. Установлено, что для направления [002] при продолжительности механоактивации до 1,5 мин. включительно происходит только измельчение блоков когерентного рассеяния, а при дальнейшем увеличении продолжительности обработки от 1,5 до 3 мин. идет накопление микронапряжений. Для направлений [101] и [110] при продолжительности механоактивации до 3 мин. включительно

имеет место совместное влияние измельчения и микронапряжений на изменения в кристаллической структуре, причем вклад микронапряжений с увеличением продолжительности обработки в указанном интервале значительно превосходит вклад измельчения блоков когерентного рассеяния, особенно для кристаллографического направления [110]. Увеличение продолжительности механоактивации до 5 и 10 мин. сопровождается преимущественным измельчением блоков когерентного рассеяния. Измельчение интенсивнее протекает в направлении [002], на что указывает более крутой, рассчитанный авторами переход, соответствующий этому кристаллографическому направлению, для зависимости отношений истинных физических уширений от продолжительности механоактивации. Переход осуществляется от значений, отвечающих исключительно вкладу микронапряжений, к значениям, соответствующим исключительно вкладу измельчения блоков когерентного рассеяния. Для направления [101] интенсивность измельчения меньше, чем для направления [002], а для направления [110] меньше чем для [101]. Таким образом, подтверждается проявление анизотропии, выражающееся в том, что разные кристаллографические направления перекиси бария по разному изменяются при механоактивационном воздействии.

Увеличение продолжительности механоактивации перекиси бария до 15 и 30 мин. в кристаллографических направлениях [002] и [101] практически не приводит к повторному накоплению микронапряжений, и зависимость отношений истинных физических уширений от продолжительности механоактивации линеаризуется в области значений, отвечающих исключительно вкладу измельчения блоков когерентного рассеяния. Для направления [110] наблюдается повторное смещение параметров рассматриваемой зависимости в сторону преимущественного вклада микронапряжений, и при механоактивации в течение 30 мин. для направления [110] основной вклад в уширение дифракционных пиков вносит высокая концентрация микронапряжений.

Из анализа изменений профиля пиков на дифрактограммах при различной продолжительности механоактивации следует, что максимальная степень аморфизации кристаллической структуры перекиси бария достигается при продолжительности механоактивации 3 мин., причем для различных кристаллографических направлений вклад в аморфизацию кристаллической структуры различен. Если для направления [002] основные изменения связаны с измельчением блоков когерентного рассеяния, то для направления [110] основные изменения при механоактивации перекиси бария связаны с появлением микронапряжений в

структуре. Направление [101] отражает как вклад измельчения, так и микронапряжений. Расчетные данные хорошо коррелируют с результатами, полученными методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), на основании спектров которого, снятых у перекиси бария после механоактивации при продолжительности 3 и 15 мин., установлено наличие сигнала, характерного для парамагнитного центра $\pi\text{-O}^\cdot$, указывающего на разрыв перекисной связи.

Микронапряжения в структуре перекиси бария вызваны появлением в ней дефектов, которые могут возникать от смещения одного из атомов из его равновесного положения в структуре или с образованием вакансий и атомов внедрения. Однако с учетом явного отсутствия смещения пиков на дифрактограммах перекиси бария после различной по продолжительности её механоактивации, свидетельствующем о неизменном сохранении межплоскостных расстояний, можно сделать вывод, что вклад перечисленных выше дефектов структуры в микронапряжения, вызывающие уширение линий, мал. Поэтому основным видом дефектов возникающих в структуре перекиси бария, наличие которых не противоречит описанным выше изменениям в поведении линий на дифрактограммах, являются дислокации.

Установленные изменения в структуре перекиси бария должны оказывать влияние на взаимодействие между составляющими её атомами. Поскольку перекись бария относится к соединениям с ионной связью [3], активной в спектре комбинационного рассеяния будет лишь валентное колебание перекисной группы O_2^{2-} . Зафиксированное в результате исследования значение частоты валентного колебания перекисной группы в исходной перекиси бария $\omega=842,1\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ соответствует значению, приведенному в [3]. Механоактивация перекиси бария оказывает влияние на частоту валентного колебания перекисной группы. Так, с увеличением продолжительности механоактивации происходит смещение указанной выше частоты в сторону меньших значений (в более длинноволновую область), что приводит к ослаблению силовой константы связи между атомами кислорода. Известно [3], что разложение перекиси бария начинается с разрыва перекисной связи и сопровождается отрывом атомарного кислорода, следовательно, установленная нами возможность её ослабления, а в ряде случаев (как показано нами при снятии спектров ЭПР) и полного разрыва под действием механической активации позволяет повысить реакционную способность окислителя (перекиси бария).

Для подтверждения полученных результатов было исследовано поведение перекиси

бария при нагревании. При этом установлено, что в интервале 25-150°C происходит отдача поверхностно-адсорбированной воды. Как следует из анализа данных, полученных по ТГ-кривой, соотношение массы исходного вещества к массе адсорбированной воды равно 54, то есть на шесть молекул перекиси бария приходится одна молекула воды. После механоактивации перекиси бария в течение 1,5 и 3 мин. происходит уменьшение количества отданной воды, а при механоактивации в течение 5 мин. и более адсорбированная на поверхности перекиси бария вода практически отсутствует. Известно [3], что разложение перекиси бария начинается при 500°C и протекает по реакции (1). Установлено, что с

увеличением продолжительности механоактивации перекиси бария происходят изменения в убыли массы на ТГ-кривой, соответствующей процессу её разложения. Данные изменения при фиксированной массе навески свидетельствуют о том, что часть перекиси бария разлагается в процессе её механоактивации, максимальное количество перекиси бария 22±5 масс.% разлагается при обработке в течение 30 мин. Эндотермический эффект разложения перекиси бария на ДТА-кривой соответствует температурному интервалу 790-850°C. Количество тепла при этом для реакции (1) рассчитывали по закону Гесса [4] с использованием термодинамических данных из [5-7], табл. 2.

Таблица 2. Значения термодинамических функций для перекиси бария, окиси бария и кислорода

Вещество	Теплоемкость при 298 К	Теплоемкость при 1099 К	Изменение теплоемкости (1099-298) К	Энтальпия при 1099 К
	Ср, Дж/моль·К		ΔСр, Дж/моль·К	ΔН, кДж/моль
BaO ₂	66,94	87,92	20,98	-619,58
BaO	45,31	57,45	12,14	-548,77
O ₂	29,37	34,45	5,08	4,07

Расчетное количество эндо-тепла, необходимое для разложения перекиси бария по реакции (1) в интервале температур 790-850°C, определенное по формуле (2) составляет 68,78 кДж/моль.

$$\Delta H(1) = \Delta H_{BaO_2} + 1/2\Delta H_{O_2} - \Delta H_{BaO}, \quad (2)$$

Как показано ранее, механоактивация повышает концентрацию дефектов в кристаллической структуре перекиси бария. Данное явление должно приводить к повышению внутренней энергии вещества и снижать количество тепла, необходимое для его разложения. Сравнивая на ДТА-кривой площади, соответствующие эндотермическому эффекту разложения перекиси бария исходной и после её механоактивации, зная содержание перекиси бария в этих пробах, с учетом предварительных исследований, определяли запасенную перекисью бария энергию после её механоактивации по формуле:

$$\Delta H^* = \Delta H^o - \Delta H^a, \quad (3)$$

где ΔH^* – избыточная энтальпия, кДж/г-моль BaO₂; ΔH^o – стандартная энтальпия, кДж/г-моль BaO₂; ΔH^a – энтальпия после механоактивации, кДж/г-моль BaO₂.

Полученные результаты позволили определить зависимость количества запасенной перекисью бария энергии от продолжительности её механоактивации. Установлено, что при

продолжительности механоактивации до 5 мин. перекись бария запасает около 80% от количества энергии, запасаемой её при механоактивации 30 мин.

Выводы:

1. Установлено, что наименьший средний размер частиц перекиси бария достигается после 10 мин. механоактивации и составляет 2,1±0,1 мкм.
2. Установлено, что максимальное значение степени аморфизации кристаллической структуры перекиси бария составляет 62-65% и достигается при продолжительности механоактивации 3 мин. При продолжительности механоактивации более 10 мин. наблюдается проявление анизотропности, для кристаллографического направления [110] степень аморфизации изменяется в большей мере, чем для [002] и [101].
3. Показано, что основной вклад в аморфизацию кристаллической структуры при продолжительности механоактивации до 3 мин. для всех рассматриваемых кристаллографических направлений вносят микронапряжения, а при продолжительности механоактивации более 10 мин. для кристаллографических направлений [002], [101] – измельчение блоков когерентного рассеяния, для [110] – повторный рост микронапряжений.
4. Установлена возможность изменения величины силовой константы связи перекисной группы, а в ряде случаев и полный её разрыв в результате механоактивации, что приводит к повышению её реакционной способности.

5. Показано, что около 80% от возможного количества запасенной перекисью бария энергии при её механоактивации в течение 30 мин. приходится на первые 5 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Бимиш, Ф.Е.* Аналитическая химия благородных металлов. – М.: Мир, 1969. Ч.1, 2. 698 с.
2. *Горелик, С.С.* Рентгенографический и электронографический анализ металлов / *С.С. Горелик, Л.Н.*

Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: ГНТИ черной и цветной металлургии, 1963. 256 с.

3. *Вольнов, И.И.* Перекисные соединения щелочноземельных металлов. – М.: Наука, 1983. 135 с.
4. *Стромберг, А.Г.* Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. 496 с.
5. Физико-химические свойства окислов / под ред. *Г.Б. Самсонова.* – М.: Металлургия, 1978. 472 с.
6. Химическая энциклопедия / под ред. *И.Л. Кнунянц.* – М.: Советская энциклопедия, 1988. Т.1. 1221 с.
7. *Зефиоров, А.П.* Термодинамические свойства неорганических веществ. – М.: Атомиздат, 1965. 460 с.

INTENSIFICATION OF RECOVERY PROCESS FOR RELUCTANT INTERMEDIATES OF REFINING PRODUCTION

Part 2. Influence of mechanoactivation on structure and reaction ability of barium peroxide

© 2013 E.A. Pavlov, E.V. Maltsev, A.A. Gushchinsky

JSC “Krastsvetmet”, Krasnoyarsk.

Influence of mechanoactivation on change of physical and chemical properties of reagent – barium peroxide applied to recovery the reluctant intermediates, containing platinum accompanying metals is considered. Dependences of influence of duration the mechanoactivation on granulometric structure, crystal structure and formation of defects in it at amorphicity, condition of peroxide communication and size of its power constant, size of the reserved internal energy for barium peroxide are established.

Key words: *reagent, barium peroxide, mechanoactivation, structure, chemical activity*

*Evgeniy Pavlov, Candidate of technical Sciences, Chief
of the Division at Testing and Production Workshop.*

E-mail: pea@krastsvetmet.ru

Edward Maltsev, Deputy General Director. E-mail:

emalcsev@krastsvetmet.ru

*Andrey Guschinskiy, Engineer-Explorer at the Testing
and Production Workshop*