

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРИТНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Уракаев Ф.Х. \*, Шевченко В.С.

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090,  
 пр. акад. Коптюга, 3; e-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

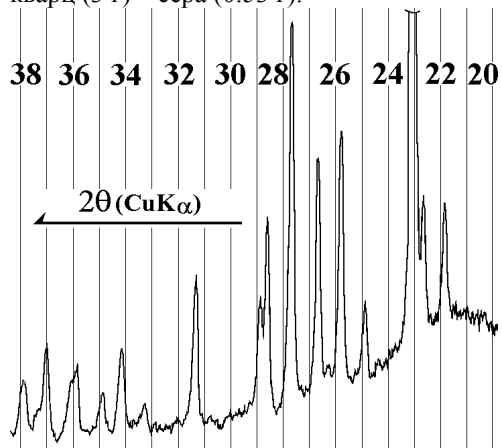
**Резюме:** На примере синтеза нанокристаллического пирита предложен новый метод реализации механохимических реакций с участием материала мелющих тел, а также новый путь проведения механохимических процессов с участием молекулярных кристаллов, одним из простейших представителей которых является сера. Суть метода заключается в применении желательно аморфных, инертных добавок (стекло, плавленый кварц, и др.), футерованная поверхность частиц которых более пластичной серой способствует достижению необходимых условий для протекания химических реакций с участием серы на ударно-фрикционном контакте как обрабатываемых частиц инертного материала, так и мелющих тел в механохимических реакторах.

**Ключевые слова:** Механохимия, сера, кварц, материал мелющих тел, сульфиды, наноккомпозитные порошки

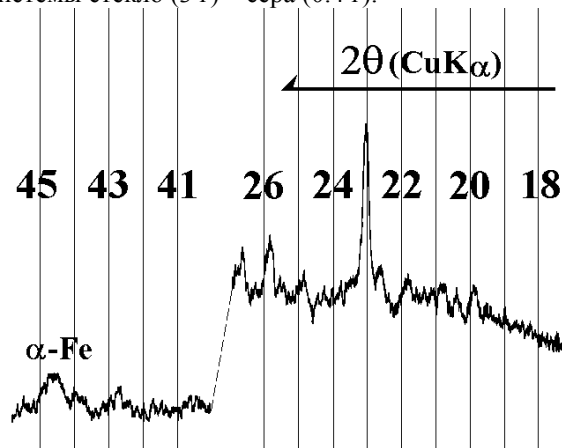
В последние годы наблюдается быстрый рост исследований по вскрытию и переработке геологических материалов механохимическими методами [1]. При этом роль мелющих тел в протекании механохимических процессов ограничивается, как правило, только констатацией возможности загрязнения продуктов механической активации (МА) материалом мелющих тел [2-4]. Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании обработки смеси плавленого кварца и серы в мельнице со стальной фурнитурой. Такой выбор объектов исследования был обусловлен как их самой широкой распространенностью в исследованиях по механохимии геологических материалов, так и известными данными о возможности участия материала мелющих тел в механохимических реакциях [4]. С другой стороны, результаты моделирования механохимических реакций с участием серы показывают [5], что наиболее важным процессом для образования сульфидов является пластическое течение серы, характеристики которого определяются толщиной футерованных более мягкой серой слоев на поверхности металлических частиц, приводящее к аморфизации серы (полимеризация с переходом в стеклообразное состояние). Однако протекание этого процесса экспериментально не доказано. Поэтому для подтверждения результатов моделирования было необходимо выбрать для механической активации такую систему, которая наряду с кристаллической серой содержала бы инертный, желательно аморфный компонент для облегчения интерпретации результатов рентгенофазового анализа (РФА). Для этой роли подходят обычное стекло и плавленый кварц – полностью аморфные материалы. Применение этих добавок может привести к доказательству процесса аморфизации серы и это также составляло предмет исследования настоящей работы.

В навески дробленного предметного стекла и кварцевой трубки, взятых в количестве 3 г, добавлялась сера в количестве от 0.4 до 2.6 г. Образцы предварительно измельчались и гомогенизировались в мельнице Fritsch Pulverisette, оснащенной агатовой фурнитурой. На рис. 1 представлен результат РФА одного из таких образцов на основе кварца, указывающий на наличие только орторомбических кристаллов серы, см. PDF 83-2285.

**Рис.1.** Данные РФА системы плавленый кварц (3 г) – сера (0.53 г).



**Рис. 2.** Данные РФА МА 135 мин в мельнице АГО-2 системы стекло (3 г) – сера (0.4 г).

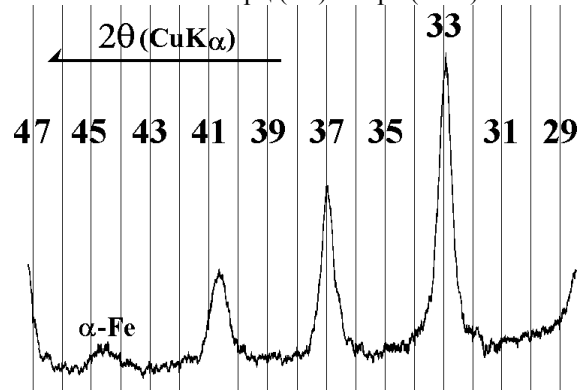


Эксперименты по механической активации подготовленных образцов и только кристаллов серы (навеска 2 г) проводились в шаровой двухбарабанной водоохлаждаемой планетарно-центробежной мельнице АГО-2, оснащенной стальной фурнитурой (число шаров 400, диаметр 0.4 см) при относительной скорости соударения мелющих тел  $\sim 11$  м/с [1].

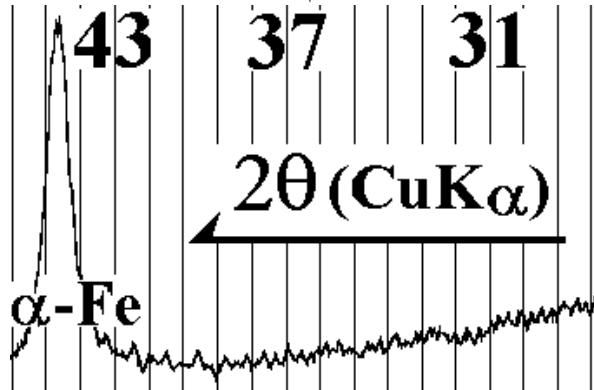
Результаты РФА только кристаллов серы (время активации до 180 минут) указывают, что сера не подвергается структурным перестройкам. Сохраняются все рефлексы без заметного уширения или изменения относительных интенсивностей (см. рис. 1) за исключением отсутствия гало, обусловленного присутствием аморфных частиц кварца или стекла.

Ситуация изменяется (см. рис. 2), когда обработку серы проводят в присутствии инертных частиц стекла. Произошедшие структурные изменения серы обусловлены достижением необходимых  $t$ – $P$ – $T$  условий на ударно-фрикционном контакте футерованных серой частиц стекла согласно результатам моделирования [5]. Кардинальные изменения происходят при активации образцов на основе аморфного кварца. Рис. 3 иллюстрирует образование пирита ( $\text{FeS}_2$ , PDF 71-2219). Твердость частиц кварца значительно выше стали, а температура плавления намного превосходит температуру плавления стекла. В данном случае процесс аморфизации серы и ее химической реакции с частицами железа, образующегося уже в значительных количествах в результате абразивного износа стальной фурнитуры (см. рис. 4) протекают одновременно и приводят к синтезу пирита  $\text{FeS}_2$  в режиме горения, ср. с [1,5].

**Рис. 3.** Данные РФА активированной 135 мин системы плавленый кварц (3 г) – сера (1.6 г).



**Рис.4.** РФА навески 3 г плавленого кварца, МА в течении 12 мин в мельнице АГО-2.



Из данных РФА известным методом [6] был проведен расчет кристаллических блоков и величины искажений в структуре полученного пирита и натертых частиц железа. Параметры тонкой кристаллической структуры рассчитывали из полуширины профиля интенсивности дифракционных пиков (220) и (440), принятых для пирита. Для определения инструментального уширения использовался профиль линий кристаллического пирита. Полученный размер блоков в пирите составил 23.7 нм (для частиц железа  $\sim 10$  нм), величина искажений 1.05%. Аналогичные результаты были получены и в [6], но более чем за 110 часов механической обработки смеси порошков  $\text{Fe} + 2\text{S}$ .

Сульфиды, как правило, получают из элементов при нагревании. Однако гомогенность и морфология целевых продуктов оставляет желать лучшего и зависит от многих факторов. Механохимический реактор исключает эти недостатки. Сульфиды железа, тем более наноразмерные [6], в настоящее время имеют многочисленные специфические области применения. В настоящее время нами проводится исследование возможности применения пиритного нанокompозита как активного электрода для литиевых батарей высокой энергетической плотности с образованием еще более активного интермедиата – пирротина.

Таким образом в процессе механической обработки смеси кварца и серы в планетарно-центробежной мельнице со стальной фурнитурой (в качестве наполнителя можно использовать и лом других металлов) получены нанокompозиты на основе пирита и инертной кварцевой матрицы за времена на 2 порядка меньшие, чем при традиционном механическом сплавлении порошков железа и серы. Метод также может найти широкое применение для вскрытия и переработки широкого класса геологических и техногенных материалов.

## Литература

1. Уракаев Ф.Х. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 3. С. 365-373.
2. Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А. и др. Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 180-185.
3. Tkáčová K., Stevulová N., Sepelák V. Powder Technology. 1995. V. 83. No. 2, pp. 163-171.
4. Natarajan K.A. Intern. J. Mineral Processing. 1996. V. 46. No. 3-4. P. 205-213.
5. Уракаев Ф.Х., Такач Л. и др. Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2174-2179.
6. Jiang J.Z., Larsen R.K., Lin R. et al. J. Solid State Chem. 1998. V. 138, pp. 114-125.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПП-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-25.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-25.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна