

Рис. 3. Кремнисто-алюминиевые и алюминиево-кремнистые образования. Растровый электронный микроскоп

Электронно-микроскопическим анализом выявлено, что рентгеноаморфная фаза большей частью сложена плотно упакованными округлыми выделениями размером от сотых долей до 1 мкм, полыми внутри, имеющими алюминий – кремнистый состав и кремнисто-алюминиевый состав (рис.3). Содержание алюминия в них варьирует от 9,8% до 30,6%, а кремния – от 11,9% до 46,9% .

Полученные данные позволяют говорить о потенциальной возможности использования угольных отходов в качестве алюминиевого сырья. Однако, форма нахождения алюминия и размер выделений потребуют разработки специальных технологий получения глиноземистых продуктов.

В связи с тем, что современные минерально-сырьевые объекты, в большинстве своем, относятся к категории труднообогатимых, в последние годы резко возросла роль прикладных минералогических исследований, которые позволяют с достаточно высокой степенью достоверности проводить прогнозную технологическую

оценку полезных ископаемых на разных стадиях изучения и освоения месторождений. Совершенно очевидно, что технологическая минералогия с каждым годом приобретает все большее значение в комплексе геологоразведочных работ, в первую очередь, новых видов сырья. Ее методы и приемы позволяют с минимальными затратами проводить оценку технологических свойств сырья, и способствуют созданию эффективных технологий их переработки, предусматривающих максимально возможное извлечение всех полезных минералов.

ИНДУСТРИАЛЬНЫЕ НАНОМИНЕРАЛЫ И ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

О.Б.Котова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

В нашу жизнь входят индустриальные наноминералы. Это отражается не только в общих тенденциях перехода научных исследований на наноуровень, не только в научных и технических достижениях этого направления, но и в скачке финансирования нанотехнологий и поддержке научных программ как приоритетных междисциплинарных направлений науки и техники [9]. Представление о масштабности и динамике развития дисциплин нанотехнологического направления можно получить и по экспоненциальному росту числа публикаций.

Понятие нано- в свете современных проблем технологической минералогии и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья не ново, но понимание всего спектра перспектив и возможностей только формируется. Сегодня основным объектом обогащения является не только руда (традиционный объект внимания технологов-обогащителей), по промышленной значимости не менее главным объектом обогащения становятся техногенные образования, а основные тенденции развития рудоподготовки к обогащению заключаются в снижении конечной крупности продукта [2]. В технологические схемы вовлекаются тонкодисперсные руды, учет размерности частиц становится определяющим фактором в технологиях обогащения. Вовлечение нового поколения минерального сырья – индустриальных наноминералов в обогащительные технологии ведет к изменению понятия самого полезного компонента. Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонент на молекулярном, атомарном и электронном уровнях, когда появляется возможность управления технологическими процессами на уровне формирования полезного компонента [4, 7].

Проникновение в наноразмерную технологическую минералогию начинается с осознания понятия поверхностей или приповерхностной области S наноминерального вещества. С уменьшением размеров в области 1-100 нм наноминерал как структурная единица представляется почти пределом в увеличении площади поверхности. Высокая область поверхности (площадь поверхности) обеспечивает очень специфические характеристики наноминералам, которые и создают непредсказуемый потенциал нанотехнологиям, в том числе и в процессах обогащения. Речь идет о необычных физических, химических и механических свойствах наноминералов, изменяющих кинетические и динамические характеристики. Кроме того, для нанообъектов характерно другое время протекания процессов и явлений: в силу особых физико-химических и геометрических ха-

рактических возрастает «быстродействие». Временная зависимость параметров системы частиц и случайный характер их образования предполагает наличие дуализма наносистем.

Сегодня существует несколько методов получения наноминералов: плазменное; осаждение из газовой фазы, включая диссоциативную фотосорбцию; электроосаждение; синтез из гелевых растворов; ударное измельчение; природное образование.

Действие плазмы. В процессе действия плазмы сочетание очень высокой температуры с плазменной дугой используется для эффективного отделения атомных структур от основной массы вещества, которые вне плазмы быстро рекомбинируют в наночастицы.

Химическое осаждение из газовой фазы (включая диссоциативную фотосорбцию). Газовые молекулы избирательно реагируют с поверхностными центрами, образуя на поверхности определенные структуры (возможны случаи образования структур с последующим осаждением на поверхность подложки). Продукты реакций могут контролироваться, причем не только относительно состава, но и уровня нанометрического образования.

Электроосаждение. Электроосаждение включает аналогичные процессы, только контролируемая фаза осаждается из раствора, на который воздействует электрическое поле.

Синтез из гелевых растворов. Эта технология подходит для покрытия больших поверхностей определенных нанометрических соединений после отжига.

Ударные столкновения используются для разделения макроскопического вещества на нанокристаллические составляющие без изменения химического состава.

Природные образования нанобъектов могут формироваться примерно по тем же механизмам, которые лежат в основе лабораторных и промышленных методов [1, 4, 5, 9].

Указанные подходы становятся составной частью технологий комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Особую роль играет энергетика. Огромные возможности энергии поверхностных процессов наглядно продемонстрированы в адсорбифизических методах сепарации.

Предложенные адсорбифизические методы сепарации базируются на результатах исследования кристаллохимических и кристаллофизических процессов в гетерогенных системах под влиянием различных воздействий (рис. 1). Впервые установлена возможность активации (модификации) поверхности тонкодисперсных минеральных систем за счет избирательного взаимодействия поверхностных центров с молекулами газовой фазы в физических полях. Показано влияние адсорбифизических полей на физико-химические параметры исследуемых систем, которое обусловлено связью адсорбированной фазы и объема на электронном, атомарном, и молекулярном уровнях. Выявлены новые свойства минералов при модификации поверхности в процессе нарушения адсорбционно-десорбционного равновесия: адсорбоэлектрические, адсорбомагнитные, адсорбооптические, в том числе адсорболюминесцентные. Установлен механизм и природа поверхностного нескомпенсированного заряда – базового параметра формирования энергетики наносистемы.

Например, адсорболюминесцентные методы сепарации, в основу которых положено явление фотоиндуцированной адсорболюминесценции [8]. При взаимодействии водородсодержащих молекул с фотоиндуцированными дырочными центрами типа O^- тонкодисперсных минеральных систем происходит диссоциативный развал молекулы с образованием возбужденной гидроксильной группы OH^* и радикала R^* , например



где HR – водородсодержащая молекула газовой фазы, при этом на многих образцах оксидных тонкодисперсных минеральных систем (ТМС) наблюдается люминесценция. Если с фотоиндуцированными центрами O^- ТМС взаимодействуют молекулы метана, то избыточная энергия при диссоциативной адсорбции определяется:

$$Q_{адсCH_4} + Q_{адсCH_3} + Q_{обрOH} = Q_{дис.адс} + E_{воз} \quad (2)$$

где $Q_{адсCH_4}$ – энергия, выделяющаяся при диссоциативной адсорбции CH_4 ;

$Q_{адсCH_3}$ – энергия адсорбции радикала на поверхности;

$Q_{обрOH}$ – энергия, выделяющаяся при образовании OH -групп на поверхности;

$Q_{дис.адс}$ – энергия диссоциативной адсорбции метана.

Энергия возбуждения $E_{воз}$ может идти либо на возбуждение центра люминесценции



либо на возбуждение комплекса, состоящего из активного центра и адсорбированной молекулы. Результаты проведенных исследований фотоиндуцированной адсорболюминесценции (ФИАЛ) позволили предположить, что коротковолновая часть спектра принадлежит OH -группам, так как при увеличении гидроксильного покрова тонкодисперсных оксидных систем в результате реакции (1) наблюдается возрастание интенсивности фотоиндуцированной адсорболюминесценции в синей области, в то же время кислород наиболее активно «тушит» эту часть спектра.

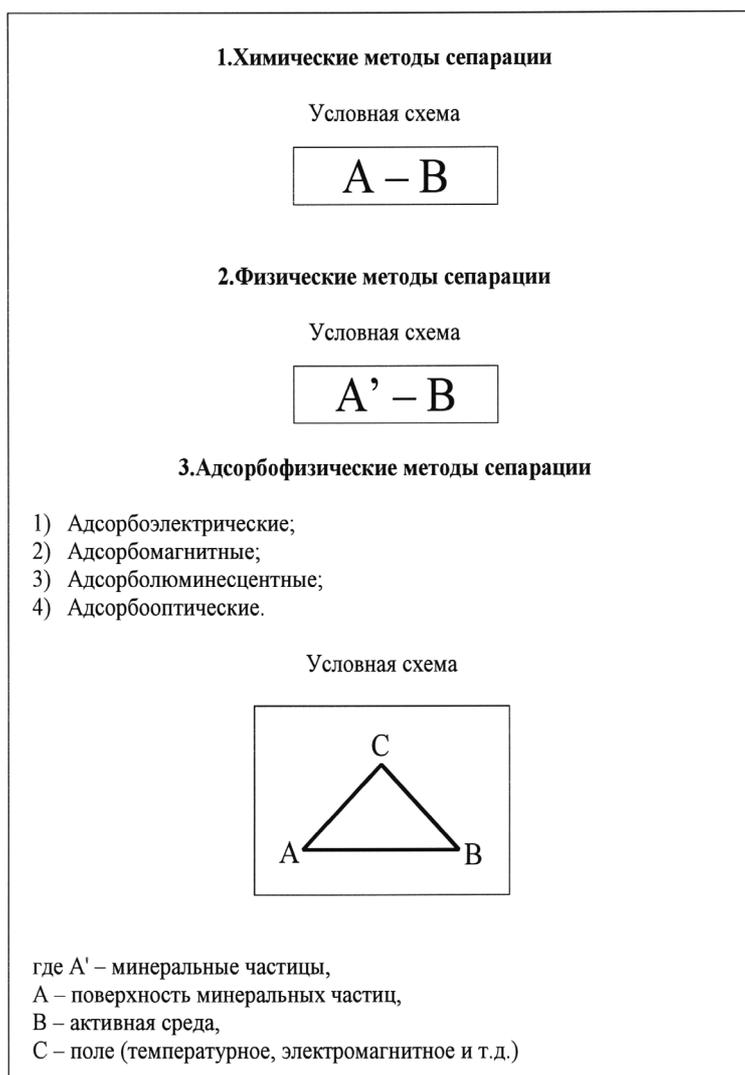


Рис. 1. Условные схемы основных принципов химических, физических и адсорбифизических методов сепарации

Очевидно, что при диссоциативной адсорбции водородсодержащих молекул типа HR на фотоиндуцированных дырочных центрах на поверхности оксидсодержащих тонкодисперсных минеральных систем образуются возбужденные группы OH:



что сопровождается люминесценцией тонкодисперсных минеральных систем.

Вовлечение новой генерации минерального сырья в обогащительные технологии ведет к изменению понятия самого полезного компонента. Сегодня среди промышленных наноминералов наиболее известны наноконпозиты, нанотрубки, нановолокна (рис. 2). За последние 70-80 лет синтезировано несколько сот различных нанообъектов – частиц, материалов, структур. Это кентавры, коацерваты, тактоиды, фазоиды, аллофены, гигантские кластеры, фуллерены, фуллероиды, нанотрубки и т.п. При таком многообразии наблюдаемых частиц и структурной неоднородности наносостояния законы строения наночастиц будут отличаться от классической кристаллографии. В большинстве случаев наноминералы превосходят в своих свойствах по отношению к обычным аналогам. Например, материал с использованием углеродных нанотрубок в 100 раз прочнее стали (Industrial minerals, 2005). Нанокристаллы благодаря своей способности менять длину световой волны значи-

тельно увеличат возможности оптических свойств материалов. Наибольший интерес представляют оксидные наноминералы [1, 4, 9]. Наиболее активно разрабатывается использование оксидных наноминералов в области катализа. Оксидные наноминералы позволяют создавать наноразмерные активные слои, которые способны заменить традиционно применяемые драгоценные металлы и сплавы, используемые в преобразователях для снижения выбросов угарного газа, гидрокарбонатов и оксидов азота. В этом плане практический и теоретический интерес представляют результаты исследований окислительно-восстановительных реакций в системе газ-тонкодисперсные минеральные системы с участием поверхностно активных центров и фотосорбированных молекул газовой фазы (например, молекул кислорода).

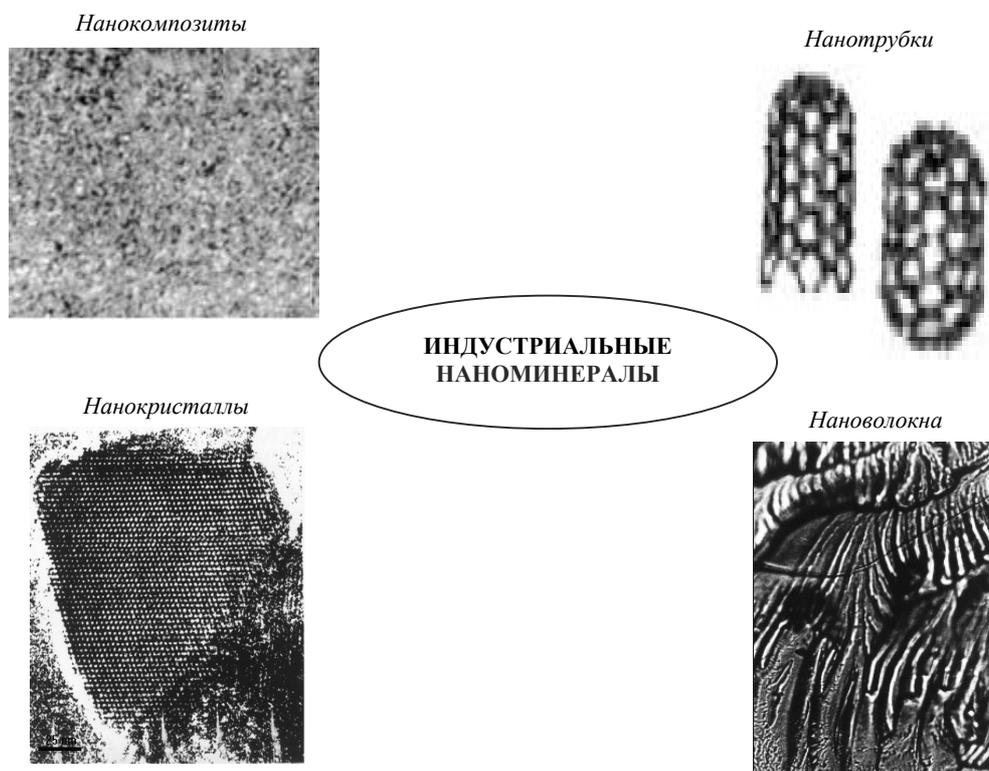


Рис.2. Наиболее известные нанокмозиты индустриальных наноминералов

Таковыми реакциями являются реакция окисления CO и NO, которые идут с участием поверхностных активных центров, концентрация которых зависит от длины волны облучения. Показано, что эти монооксиды представляют наибольший интерес для фотокаталитических реакций. Являясь продуктами неполного окисления, они наиболее активны и в уже незначительных концентрациях представляют собой смертельные яды. Наиболее хорошо реакции полного окисления этих газов были исследованы на рутиле, однако они наблюдались и на других оксидных кристаллах [4].

В темновых условиях реакция окисления CO и NO происходит по окислительно-восстановительному механизму. Очевидно, что механизм фотокаталитического окисления CO подобен темновой реакции окисления, хотя детальные механизмы обоих процессов могут быть различны. В частности, в темновых реакциях отсутствует стадия



где \underline{O}^{2-} , \underline{O}^- – кислородные ионы, локализованные в приповерхностной области оксидных кристаллов. В темновых условиях роль активных центров играют низкокоординированные ионы кислорода в зарядовом состоянии, близком к (-1).

Фотоактивированные формы поверхностного кислорода при облучении поверхности тонкодисперсных минеральных систем исследовались с помощью «меченых» атомов кислорода. Показано, что не все формы

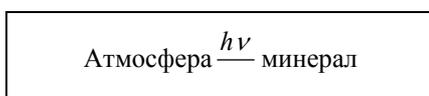
кислорода одинаково активны. Так, в реакции окисления высокую активность проявляет только ион-радикалы O^- , локализованные в приповерхностной области тонкодисперсных оксидных кристаллов. Ион-радикалы O_2^- , O_3^- не обладают подобной активностью.

Показано, что облучение приводит к перестройке поверхности тонкодисперсных оксидных кристаллов за счет процессов дефектообразования. При этом часть решеточного кислорода переходит в адсорбированную форму, как это происходило на кристаллах Ga_2O_3 и других образцах. При нагреве La_2O_3 происходит разрушение решетки, в газовую фазу выделяется кислород. Такие вещества можно использовать как генераторы кислорода. Известно, например, что гидрид титана используется как генератор водорода, а перманганат калия как генератор кислорода [4]. Для получения молекул азота используется реакция



наблюдается на поверхности тонкодисперсных оксидных кристаллов в результате фотосорбции N_2O на электронных центрах [10].

Тонкодисперсные оксидные кристаллы интересны тем, что фотокаталитическая активность их сдвинута в длинноволновую область по сравнению с соответствующими реакциями в газовой фазе. Реакции в адсорбированном веществе могут протекать по другому механизму, чем в газовой фазе. В системе



можно наблюдать переход кислорода из одной формы в другую (из адсорбированной формы в структурный кислород и наоборот). Например, при облучении тонкодисперсных кристаллов La_2O_3 происходило разрушение решетки и выделение кислорода решетки в газовую фазу при $T \sim 300$ К. Таким образом, приповерхностная область минералов при длинноволновом облучении способна осуществлять функции регулирования состава атмосферы и может быть использована как генератор кислорода, водорода и других газов [3].

Благодаря своим уникальным свойствам наноминералы затронут, очевидно, все области, начиная от глобальных коммуникаций до нашей одежды (сохранность лесов, регенерация океанов и атмосферы, медицина и т.д.) [1, 5, 9].

Важную роль, несомненно, будут играть наноминералогические исследования как основа для дальнейших разработок в области технологической наноминералогии направленного модифицирования физико-химических свойств минералов с целью расширения возможностей обоганительных нанотехнологий. Приоритетными исследованиями в этом направлении представляются кристаллохимические и кристаллофизические исследования в системе газ-наночастица в физических полях [4]. Важным параметром, определяющим эффективность модификации поверхности, является отношение площади поверхности к объему, которое будет зависеть не только от размеров, но и от геометрии наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. УрО РАН, 2005. – 240 с.
2. Изютко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. -592 с.
3. Котова О.Б. Индустриальные наноминералы в свете современных проблем комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья // Материалы международного совещания «Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения-2005). СПб.: Роза мира, 2005. С. 135–137.
4. Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. УрО РАН, 2004. – 195 с.
5. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – СПб.: Наука, 2005. – 581 с.
6. Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения-2005): Материалы международного совещания. СПб.: Роза мира, 2005. – 423 с.
7. Чантурия В.А. Современное состояние и основные направления развития флотации // Материалы международного совещания «Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения-2005). СПб.: Роза мира, 2005. С. 11–17.
8. Kotova O. Adsorbophysical characteristics of precious metals in comparison with other minerals // J. Minerals Engineering, 2004. Vol.17(6). P. 833–837.
9. Industrial minerals. Metal Bulletin plc., UK – January, 2005. – P. 80.
10. YUN C., ANRO M., MIZOKOSHI Y., KUBOKAWA Y. Oxidation of alkanes and alkenes by N_2O over UV-irradiated MgO .- Chemistry Letters, 1980.- P.799-802.