

Морфоструктурные исследования сегодня широко используются в практике геологоразведочных работ. Совмещение автоматических систем анализа изображений с современными высокоразрешающими оптическими микроскопами позволило поднять минералогические исследования на современный уровень и сделать их неотъемлемой частью комплекса методов исследования не только для изучения текстурно-структурного рисунка руд и пород, но и их фазового состава. Комплексование методов оптической микроскопии с рентгеномографией позволило снять ограничения, связанные с близостью оптических свойств минералов, что в значительной степени затрудняло определение их морфометрических характеристик. Технологическая оценка тонкодисперсного сырья требует привлечение морфоструктурного анализа, проводимого с помощью электронных систем анализа изображений (электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ), необходимого, прежде всего, для определения размерности зерен (или частиц) минералов и их морфометрии, оценка которых сегодня становится определяющим фактором в технологиях обогащения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ изображения для решения теоретических и практических минералого-технологических задач / под. ред. В.И. Кузьмина. М.: изд. ВИМС, 1991. 125 с.
2. *Салтыков С.А.* Стереологическая металлография (стереология металлических материалов). М.: изд. Metallургия, 1976. 90 с.
3. *Марганец* / Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Воробьев А.Е. и др. М.: изд. Академия горных наук, 1999. 271 с.
4. *Литвинцев Э.Г., Тигунов Л.П.* Рациональные методы обогащения карбонатных и смешанных марганцевых руд // Состояние марганцеворудной базы России: промышленности марганца. Екатеринбург, 2000. С. 171–176.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Котова О.Б., Понарядов А.В.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

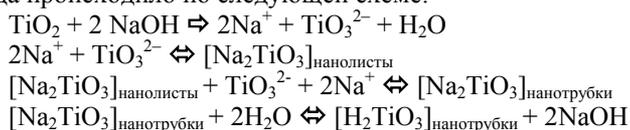
В современных условиях от геотехнологий требуется эффективное использование минерального сырья на основе не только глубокого понимания его физико-химических свойств, но и умения целенаправленно, иногда на наноуровне, изменять эти свойства, что, несомненно, даст толчок к разработке принципиально новых технологий комплексного использования минерального сырья, в том числе с привлечением нетрадиционных видов. Нетрадиционные ресурсы, благодаря своей специфике, приносят много нового, поэтому вовлечение такого сырья в промышленную переработку предшествуют исследованию состава, строения и физико-химических свойств современными аналитическими методами. Выявление связей и природы зависимости технологических свойств сырья от особенностей их вещественного состава, обусловленных генезисом и последующими техногенными воздействиями, в настоящее время является одной из главных задач технологической минералогии, решение которой позволяет прогнозировать поведение сырья в технологических процессах и качество получаемых продуктов. Результаты подобного рода исследований генерируют новые технологии, которые в свою очередь ставят новые задачи перед технологической минералогией. Примером такой обратной связи служит введение в технологии обогащения нового поколения минерального сырья – индустриальных наноминералов [1, 2, 3].

Нами опробована методика формирования наноструктур, разработаны приемы и методы модификации свойств поверхности наноразмерных оксидных минералов на примере диоксида титана. Выявлена кинетика сорбции CO_2 для нано- TiO_2 . Проводимые исследования позволяют модифицировать свойства поверхности минерального сырья в нанотехнологических процессах, в том числе при формировании полезного компонента.

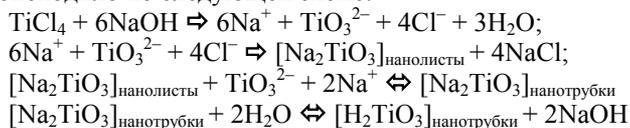
Существует три основных метода получения наноструктурированных материалов на основе диоксида титана: темплатный метод, анодное окисление, химический метод. Последний метод используется для получения наночастиц слоистой структуры. Впервые нанотрубки диоксида титана были получены с помощью химического метода в 1998 году [4]. С этого момента было опубликовано достаточно большое количество данных по исследованию механизма формирования и особенностей кристаллической структуры нанотрубок. Гидротермический метод получения нанотрубок основан на щелочном воздействии на микрочастицы диоксида титана (аморфные или кристаллические) в интервале температур 110–150 °С. Отношение между весом TiO_2 и раствором NaOH обычно находится в пределах 0.0025–0.125 г (TiO_2) / мл (NaOH).

В качестве исходного материала использовался порошок диоксида титана структуры анатаза фирмы MERCK и тетрагидрид титана фирмы Aldrich. Образцы были получены двумя способами.

Первый способ основан на методике Т. Касуга (рис.1, А). В данном случае образование нанотрубок диоксида происходило по следующей схеме:



Второй способ основан на методике Дж. Фанг и др. (рис. 1, Б). Образование нанотрубок диоксида титана происходило по следующей схеме:

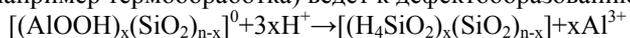


Получены спектры рентгеноструктурного анализа (Philips PW1830) исходного материала (рис. 2, кривая 0) и образцов (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4). При сравнении спектров исходного порошка TiO_2 и образцов можно выделить пики, характерные только наноструктурированному диоксиду титана (обр. 3). Аналогичный результат был ранее опубликован Т. Касуга [4]. В таблице 1 приведены данные по структуре полученных образцов согласно данным РСА.

Была измерена удельная поверхностная площадь исходного порошка TiO_2 и образцов 3, 4 методом ВЕТ [5]. Перед измерением кривых адсорбции N_2 образцы выдерживались в атмосфере O_2 при температуре 350°C в течение 12 часов, затем вакуумировались в течение 1 часа. Адсорбция N_2 проходила при температуре кипения азота. Согласно полученным кривым адсорбции (рис. 3) у образца 4 было отмечено увеличение удельной поверхностной площади по сравнению с исходным порошком диоксида титана, которое составило один порядок.

Адсорбция CO_2 на нано- TiO_2 исследовалась с помощью ИК-спектрометра Nicolet Impact 400 (рис. 4). Выявлены различия в характере адсорбции молекул на образцах, полученных разными методами.

В настоящее время научные направления в области физической химии включают технологии формирования наноэлектронных структур методом селективного извлечения атомов. Аналогичные разработки в области технологической минералогии позволят не только расширить список полезного актива минерального сырья, но и направленно влиять на изменения параметров структур. Хотя уникальные свойства цеолитов были известны давно, но первые попытки использовать их на практике были сделаны после того, как удалось осуществить низкотемпературный синтез порошкообразных кристаллических цеолитов. Вслед за этим специалистами в области химии и химической технологии развернули обширные исследования. Сегодня цеолиты относятся к наиболее изученным минералам литосферы. Несмотря на это проводимые нами исследования альцима позволили выявить новые особенности этого уникального минерала. Следует отметить, что альцим является узкопористым цеолитом с величиной диаметра входного окна 0, 26 нм, что позволяет ему сорбировать небольшие молекулы (водорода и др.). Показана возможность изменения размера пор при химической и термической обработках. Если учесть, что поры – это наноструктурный элемент, то окислительно-восстановительные процессы, протекающие при химической (термической) обработке, которые связаны с изменением размеров (диаметра) пор, с одной стороны, и переносом электронов, с другой стороны, могут создавать условия для формирования наноэлектронных структур. Обработка кислотой (и другие методы воздействия, например термообработка) ведет к дефектообразованию за счет удаления ионов Al^{3+} :



Известно, что каждый из ионов алюминия, удаляемый из каркаса, должен замещаться на четыре гидроксильные группы. Однако это затруднено вследствие пространственных особенностей каркаса. При этом возникает нескомпенсированный заряд. Как следствие этого, происходит смещение соотношения электронных и дырочных центров. Параметры химической обработки варьируют, и создается дефицит электронных (или дырочных) центров, что открывает широкие перспективы направленного модифицирования наноструктурных элементов альцима. Наличие указанных центров указывает на предпосылки к формированию наноэлектронных структур на поверхности альцима.

По величине Si/Al цеолиты можно разделить на две группы: высококремнистые и низкокремнистые. Высококремнистые образцы обладают большой термостабильностью и кислотостойкостью, а низкокремнистые – более высокой адсорбционной емкостью. Кроме того, селективное извлечение атомов позволяет использовать цеолиты (в том числе альцимовое сырье) для производства алюминия. В результате исследования кислотоустойчивости альцима выявлен механизм, позволяющий регулировать соотношение кремния и алюминия в каркасе.

Проведенные нами эксперименты показали, что количество выделенного Al_2O_3 зависит от времени обработки, крупности частиц, кислоты, ее концентрации и имеет сложный характер зависимости от этих параметров.

Таким образом, важную роль в познании механизмов формирования природных и техногенных нанобъектов играют наноминералогические исследования, являющиеся основой для дальнейших разработок в области технологической наноминералогии и, как следствие, в создании эффективных комплексных нанотехнологий обогащения. Особое внимание в последние годы уделяется техногенным объектам, в которых,

например, присутствуют микро- и наноразмерные выделения цветных, благородных и редких металлов, диагностика которых нередко затруднительна традиционными минералогическими методами не только из-за их тонкодисперсного состояния, но и весьма незначительных содержаний.

Необходимо отметить, что в последние годы акцент сделан на разработку безотходных и малоотходных технологий переработки сырья. Пристальное внимание уделяется вопросам, связанным с экологическими последствиями промышленного освоения месторождений. Представляется, что наноразмерным технологиям в этом плане будет отдаваться предпочтение, как интеллектуальным и учитывающим дисперсное состояние минерального вещества.

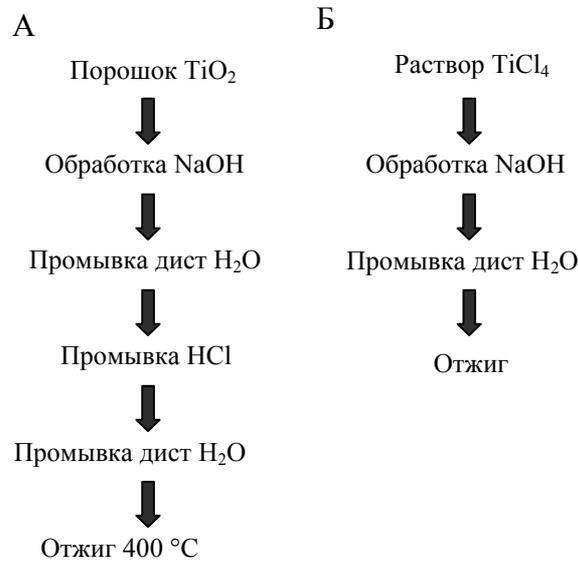


Рис. 1. Методика синтеза нанотрубок с использованием порошка TiO_2 (А) и раствора TiCl_4 (Б)

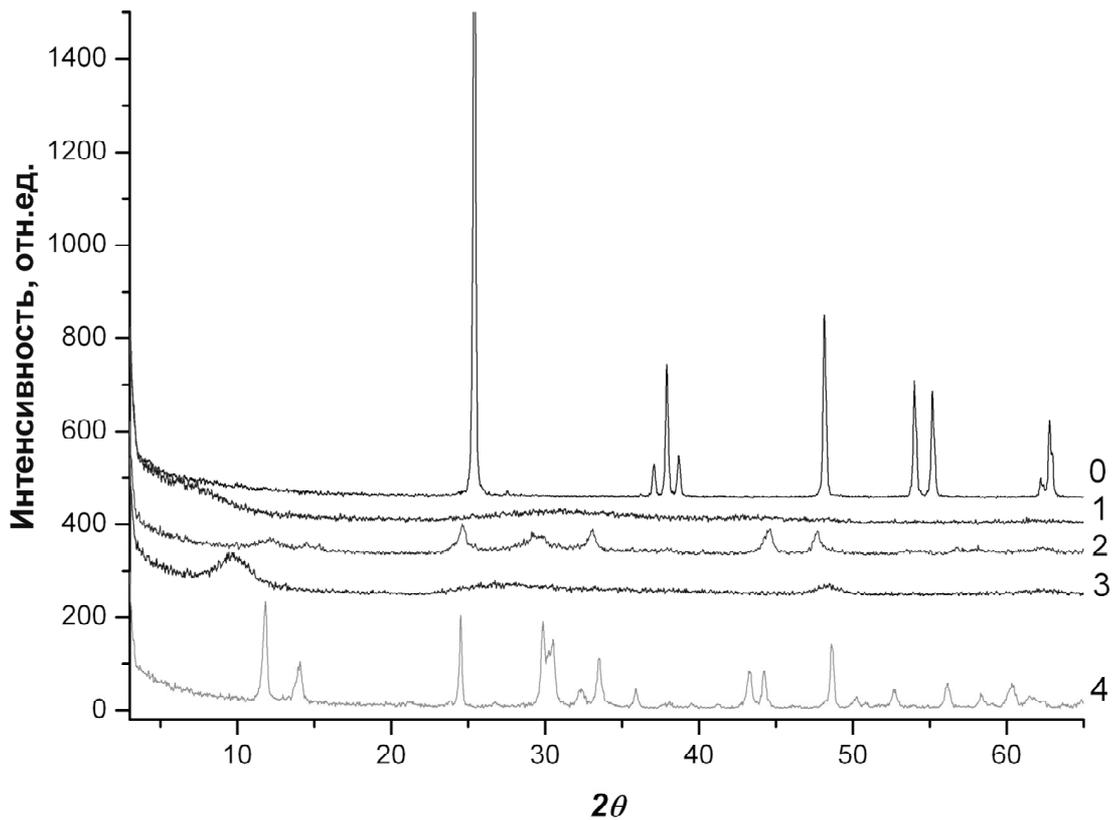


Рис. 2. Спектры РСА образцов исходного материала и полученных образцов (пояснения в тексте)

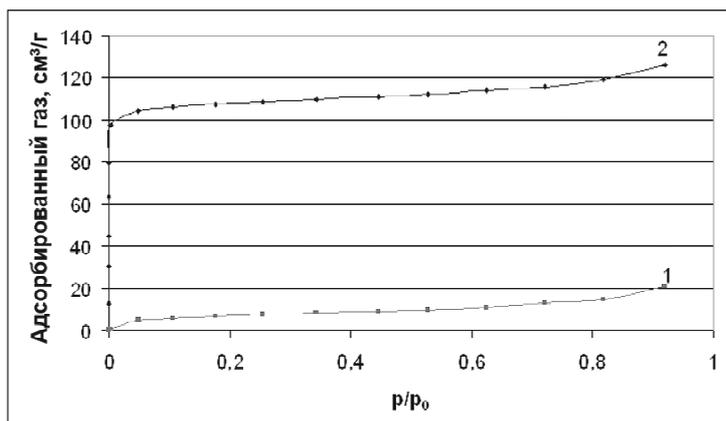


Рис. 3. Кривые адсорбции N₂. Пояснения в тексте

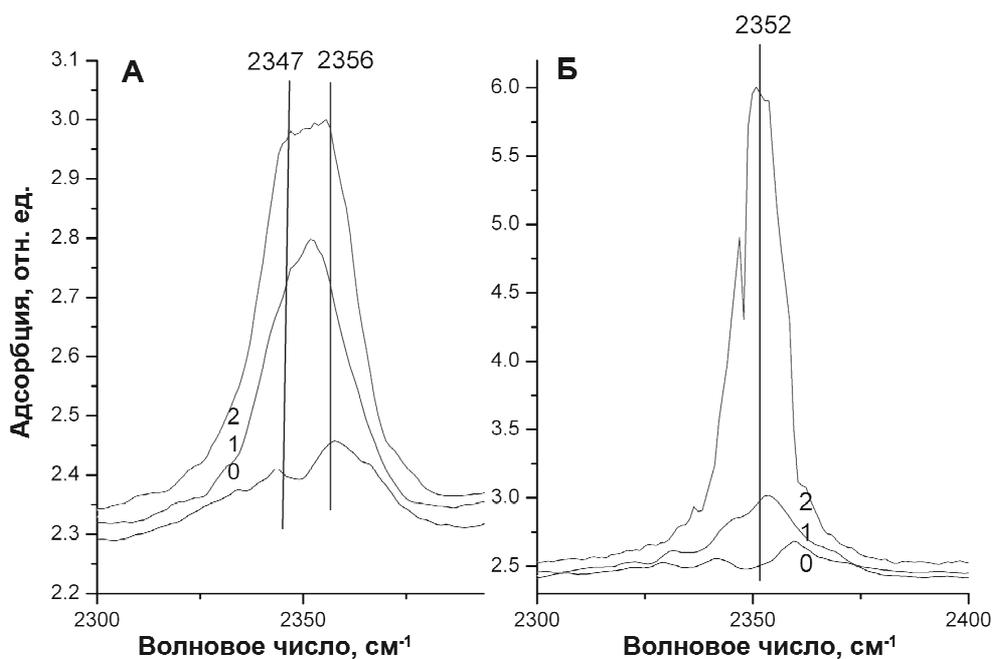


Рис. 4. Спектры адсорбции CO₂ (А – образец 2, Б – образец 4)

Таблица 1

Характеристики образцов наноразмерного диоксида титана согласно спектрам РСА

Номер образца	Формула	Структура	Метод
1	TiO ₂	Аморфный диоксид титана	1
2	Na _{0,23} TiO ₂	Кристаллический натрийсодержащий оксид титана	1
3	H ₂ Ti ₂ O ₅	Аморфный водородсодержащий оксид титана	2
4	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Кристаллический натрийсодержащий оксид титана	2

ЛИТЕРАТУРА

1. Industrial minerals. Metal Bulletin plc., UK – January, 2005. P. 80.
2. Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. УрО РАН, 2004. 195 с.
3. Ципцов В.В. Значение промышленных минералов Карелии в областях промышленного производства // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 3. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2001. С. 126–130.
4. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., Langmuir 14 (1998) 3160.
5. Brauner S., Emmett P., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.