

## РЕАКЦИЯ РАБОЧИХ ТЕЛ С КВАРЦЕМ ПРИ ЕГО ОБРАБОТКЕ В МЕЛЬНИЦЕ СО СТАЛЬНОЙ ФУРНИТУРОЙ

**Ф.Х.Уракаев**

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:** Проведено численное моделирование механизма и кинетики химического взаимодействия стальных мелющих тел с обрабатываемыми частицами природного кварца в шаровой планетарной мельнице в условиях доступа воздуха в механохимический реактор. Показано, что наряду с измельчением и аморфизацией поверхности частиц кварца, имеет место механохимический синтез силикатов железа из оксидов кремния и железа. Субмикронные частицы железа и оксида железа образуются в результате абразивно-окислительного износа стальной фурнитуры мельницы частицами кварца. Оцененная толщина образующегося слоя силикатов железа на поверхности частиц кварца составляет ~2 нм.

**Ключевые слова:** механохимические реакторы, абразивно-окислительный износ стальных мелющих тел, численное моделирование, силикаты железа, модифицирование поверхности частиц кварца

В последние годы наблюдается быстрый рост исследований как по моделированию явлений механической активации (МА) [1-3], так и по переработке геологических материалов методами МА [3,4]. При этом непосредственная роль мелющих тел в протекании процессов МА ограничивается, как правило, только констатацией возможности загрязнения продуктов МА материалом мелющих тел [3]. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния материала мелющих тел на протекание (МА) кварца. Для МА применялась стальная шаровая планетарная мельница НПО "Механобр" [5]. Отношение массы шаровой загрузки  $M$  к массе кварца  $M_1$  было принято равным 4 при  $M + M_1 = 480 + 120 = 600$  г. В ряде контрольных опытов использовалась шаровая планетарная мельница АГО-2 [2,4]. Чтобы определить возможные формы присутствия железа в частицах кварца, МА материал подвергали кислотному травлению, отмытые от элементарного железа образцы исследовали рутинными методами анализа (РФА, Электронная микроскопия, ЯГР- и ИК-спектроскопия).

Контрольный опыт (рис. 1) показывает наличие абразивного износа железа. Из табл. 1 следует, что ~90% железа присутствует в МА образцах в кислотно-растворимой металлической фазе. Видно также, что суммарный износ стальной фурнитуры мельницы может достигать до ~5% (~7 г), а зависимость количества натертого железа от времени обработки не является линейной. Отклонение от линейности связано с явлением самофутеровки мелющих тел [1], степень которой возрастает с ростом удельной поверхности обрабатываемого материала (см. табл. 1 и рис. 2) и обеспечивает частичную защиту мелющих тел от износа.

Таблица 1

Содержание железа в образцах кварца

Время активации $\tau$ , минут	Удельная поверхность $S(\tau)$ , м <sup>2</sup> /г	Содержание железа $m$ и $m^{\#}$ , в массовых %		
		весовым, после активации	после травления	
			спектрография	микронзонд <sup>#</sup>
0	(~0.01)	(0.06)	-	-
5	1*/1	1.43	0.10	-
10	5.3*/4.6	2.68	0.18	0.16
15	6.8*/2.7	3.74	0.24	0.23
30	7.2*/2.7	3.90	0.41	0.35
60	7.2*/2.7	4.50	0.52	-
90	7.2*/2.7	5.14	0.64	0.40

<sup>\*</sup>) удельная поверхность после дезагрегации; <sup>#</sup>) данные микронзонда.

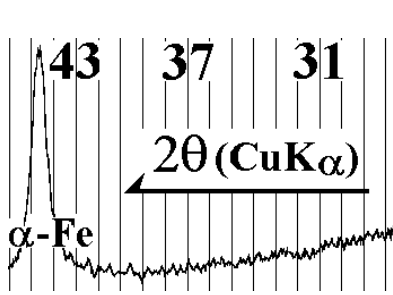


Рис. 1. РФА аморфного образца кварца механически активированного (МА) 12 мин в мельнице АГО-2.

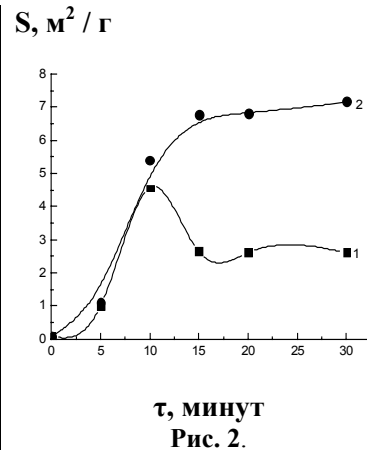


Рис. 2.

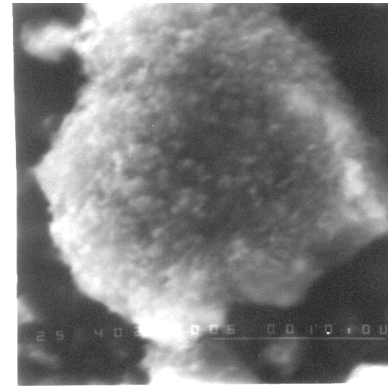


Рис. 3. Э/м частицы кварца, МА 10 мин, 25 кВ/х4800.

В результате абразивно-окислительного износа частицы Fe и FeO (окисление кислородом воздуха) образуются в наноразмерном виде и адсорбируются на значительно более крупных частицах кварца. С другой стороны известно [6], что некоторый поверхностный слой частиц кварца в процессе МА аморфизуется. Как механизм аморфизации, так и значение толщины аморфизованного слоя являются предметом длительной дискуссии [6-8].

Из табл. 1 видно, что отмытые от железа образцы представлены только частицами кварца (см. рис. 3) с очень незначительным содержанием железа в кислотно-нерастворимой форме (до ~0.6 или до ~0.75 г в пересчете на Fe). Некоторые данные о форме содержания железа были получены методами ЯГРС и ИКС. ЯГРС проводили на спектрометре MC1104EM при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений: внутренняя часть спектра описывается квадрупольным дуплетом параметры сверхтонких взаимодействий которого указывают, что железо занимает две неэквивалентные позиции в решетке кварца - D1 и D2: для первого дуплета параметры изомерного сдвига ( $\delta \sim 0.648$  мм/с) и квадрупольного расщепления ( $\epsilon \sim 1.054$  мм/с) показывают, что ионы железа  $Fe^{2+}$  находятся в суперпарамагнитной фазе; значения сверхтонких параметров второго дуплета ( $\delta \sim 0.835$  мм/с и  $\epsilon \sim 2.8$  мм/с) относятся к ионам  $Fe^{2+}$ , находящимся в высокоспиновом состоянии. Заселенность этих двух позиций ионами железа зависит от времени МА. Согласно [8-10] такое положение ионов железа в кварце может быть объяснено только образованием силикатов железа.

Подтверждают образование силикатов железа и данные ИКС исходных и прошедших МА образцов кварца. Измерения проводились на ИК-спектрометре «Satellite FTIR» фирмы «Mattson» (USA). Отличий по полосам связей Si-O-Si и O-Si-O для сравниваемых образцов не обнаружилось. Однако, в МА образце появляется полоса  $\sim 833$  см<sup>-1</sup>, которую приписывают связи Si-O-Fe [11], и исчезает полоса отвечающая связи Si-OH ( $\sim 881$  см<sup>-1</sup>) в исходном кварце.

Поскольку отдельная фаза силикатов железа не обнаруживается, то они могут быть представлены только в аморфизованном поверхностном слое МА частиц кварца. Используя данные табл. 1 нетрудно оценить среднее значение толщины  $\langle \delta \rangle$  слоя силикатов железа на поверхности частиц кварца для случая их равномерного распределения:  $\langle \delta \rangle = am / \rho S(\tau) \approx m / S(\tau)$ , где  $m$  – относительное (в %) содержание железа в отмытых образцах,  $a/\rho \approx 1$ , где  $a \approx 2.5$  ( $\approx \rho$ ) – отношение молекулярного веса силикатов к таковой для железа,  $\rho$  – плотность силикатов. Следует иметь ввиду, что значения  $m$  и  $\delta$  могут быть только занижены, поскольку растворимость аморфизованных слоев МА частиц кварца, а следовательно и силикатов железа, в кислотах достаточно высокая по сравнению с исходными частицами кварца [6,7].

Установленные средние значения  $\langle \delta \rangle$  не превышают толщину аморфизованного слоя активированных частиц кварца, определенных другими методами  $\sim 2$  нм [6]. Это позволяет утверждать, что аморфизованный слой на поверхности МА частиц кварца составлен в значительной мере из силикатов железа и получен, в отличие от [8], за счет абразивно-окислительного износа стальных мелющих тел. Более того, синтез силикатов железа, имеющий место на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц кварца по модельному механизму [5], скорее всего и приводит к образованию аморфизованного слоя, толщина которого также согласуется с результатами проведенного моделирования в [5]. Метод использования наноразмерных частиц при абразивном износе материала мелющих тел, как реагента в механохимических реакциях,

может найти широкое применение для вскрытия и переработки широкого класса геологических и техногенных материалов.

*Работа поддержана грантами «Университеты России» - UR.06.01.001; РФФИ 01-03-32834, 01-05-65048, 02-03-32109, 03-03-32271); Интеграционным грантом СО РАН.*

#### Литература

1. *Уракаев Ф.Х.* Powder Technology. 2000. V. 107. Nos. 1-2 & 3, pp. 93-107 & 197-206.
2. *Chattopadhyay P.P., Pabi S.K.* Materials Chemistry and Physics. 2001. V. 68. Nos. 1-3, pp. 85-94.
3. *Suryanarayana C.* Progress in Materials Science. 2001. Vol. 46. Nos. 1-2, pp. 1-184.
4. *Уракаев Ф.Х. и др.* Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 3. С. 365-373.
5. *Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., Уракаев Ф.Х.* Доклады НАН РК. 2003. № 1. С. 67-72.
6. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. - М.: Наука, 1972.
7. *Ткасова К.* Mechanical activation of minerals. - Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1989.
8. *Koch C.B., Jiang J.Z., Mørup S.* Nanostructured Materials. 1999. V. 12. Nos. 1-4, pp. 233-236.
9. Химические применения Мёссбауэровской спектроскопии. - Москва: Мир, 1970.
10. *Верещак М.Ф., Жетбаев А.К. и др.* Физика твердого тела. 1972. Т. 14. № 10. С. 3082-3083.
11. *Лазарев А.Н. и др.* Колебательные спектры: Силикаты и их аналоги. - Л.: Наука, 1975.

---

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

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

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-24.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-24.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*