

# Механические методы активации — для комплексной переработки сырья

Деятельность двадцатого марта постановлением Президиума Российской академии наук доктор химических наук Евгений Григорьевич Аввакумов из Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН был удостоен премии имени Н.В. Мельникова, которая раз в три года присуждается за выдающиеся научные работы, открытия, изобретения, а также за серии научных работ по единой тематике в области проблем комплексного освоения недр, причем соискателями могут выступать, как правило, отдельные авторы. Сибирский учёный был отмечен за цикл работ по теме «Применение механических методов активации для комплексной переработки природного и техногенного сырья».

Евгений Григорьевич является одним из основателей нового научного направления — механохимии реакций твердофазного синтеза в неорганических системах. Им установлены закономерности протекания реакций твердофазного синтеза неорганических соединений под влиянием механической активации, раскрыты основные направления структурно-химических превращений в оксидах с переменной валентностью под влиянием механической активации, разработаны феноменологические кинетические модели твердофазных механохимических реакций. Для синтеза неорганических соединений предложен новый вариант механохимического синтеза, основанного на активации смесей из высокорекреационных соединений — твёрдых кислот, оснований, основных и кислот солей, названный мягким механохимическим синтезом, создан ряд конструкций центробежных мельниц периодического и проточного типа, нашедших широкое применение в лабораториях научно-исследовательских институтов. Он является лауреатом Государственной премии РФ по науке и технике за 1993 год и Заслуженным деятелем науки РФ (2004 год).

Работы Е.Г. Аввакумова и его коллег посвящены разработке и совершенствованию методов механической активации применительно к комплексной переработке природного и техногенного сырья. Объектами исследований являются перспективные циркон-ильменитовые месторождения юга Западной Сибири, расположенные в Томской, Омской, Новосибирской и Тюменской областях, запасы которых оцениваются миллионами тонн рудного песка. В нём содержатся кварц, каолинит, минералы титана, циркония, соединений редких и редкоземельных элементов; все они являются исходными для получения крайне необходимых материалов для современной техники. В цикле работ показана возможность использования для комплексной переработки рудосодержащих песков циркон-ильменитовых месторождений, новых более простых и экономичных методов получения из них большой номенклатуры функциональных материалов. После операций обогащения и разделения компонентов песков для указанных выше минералов предложены методы их переработки, как на стадии вскрытия, так и на стадии синтеза из них новых функциональных и керамических материалов.

Мы попросили лауреата более подробно рассказать о развитии механохимии в Сибири, о научной составляющей технологии активации с помощью механических методов, её плюсах и минусах, а также перспективах практического применения:

— Евгений Григорьевич, не могли бы вы сказать несколько слов о развитии механохимии в нашей стране.

— В последние годы методы механохимии широко реализуются в комплексных исследованиях, выполняемых в рамках интеграционных проектов СО РАН, однако интенсивное развитие этой науки в нашем регионе началось в 60-е годы прошлого века, на базе уже достигнутых в разных странах (в том числе и в России) позиций. Дело в том, что механическая обработка с целью диспергирования является одной из важнейших технологических операций, так что интенсивное развитие потребностей в тонкодисперсных материалах повлекло необходимость создания высокоэнергонапряжённой измельчительной техники. Однако её использование привело к настолько значительным изменениям в обрабатываемых веществах, что реализовался особый класс химических процессов — механохимических, а их исследование стало объектом механохимии — науки, основной задачей которой является изучение изменений реакционной способности и химических реакций, протекающих при механической обработке.

Истоки этой науки можно найти в далекой истории человечества, но в современном виде она сформировалась в течение двух последних столетий, достигнув значительных успехов как в развитии теории, так и в её практических приложениях. Особенно активно данное направление развивалось в последнее время. Можно сказать, что оно стало приоритетным для некоторых химических институтов Сибирского отделения Российской академии наук.

— Есть ли в Сибирском отделении проекты, о которых хотелось бы упомянуть? С чего вообще всё началось?

— Становлению механохимии способствовало, в частности, создание С.И. Голосовым (Институт геологии и геофизики СО РАН) высокоэнергонапряжённой планетарной мельницы: обработка веществ в ней приводила к столь значительным химическим эффектам, что вызывало некоторое изумление. Например, при обработке металлической меди в водной среде наблюдалось выделение водорода. В поисках объяснения данного явления С.И. Голосов и его сотрудники обращались к ведущим химикам СО РАН, но, как правило, не находили понимания. Одним из химиков, который живо заинтересовался этим явлением, был профессор (ныне академик) В.В. Болдырев из Института химической кинетики и горения СО РАН, который уже имел опыт исследования механохимических реакций в смесях твёрдых веществ, подвергаемых растиранию, а также имел информацию о работах немецких учёных, обнаруживших аналогичный эффект при обработке золота.

Для проведения работ по механохимической тематике В.В. Болдыревым в лаборатории КХРТФ Института химической кинетики и горения СО РАН была создана группа сотрудников (я стал её руководителем). Мы работали с геологами В.И. Молчановым, Г.М. Гусевым, Т.С. Юсуповым, которые уже имели определенный опыт в исследовании механохимических процессов, происходящих при механической обработке природных минералов. Позднее механохимическая тематика стала одним из основных направлений Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, а его сотрудники составили ныне всемирно известную школу по механохимии под руководством академика В.В. Болдырева. Причём если на начальных этапах исследований не удавалось привлечь современные физико-химические методы (они основывались только на результатах количественного химического анализа), то позднее такие возможности появились, что и обеспечило в дальнейшем существенный прогресс в механохимических исследованиях. Тем не менее уже на этих начальных этапах были получены интересные и важные результаты.

— И в чём же заключается суть исследования механохимических процессов?

— Дело в том, что главной причиной влияния предварительной механической обработки на реакционную способность раньше считалось диспергирование, которое приводит к увеличению поверхности вещества и, соответственно, к увеличению скорости реакции. Кроме того, при объяснении реакций между твёрдыми веществами при комнатной температуре, предполагалось, что эта реакция протекает в растворе в тонкой пленке адсорбированной из атмосферы влаги, а причиной возбуждения химических реакций при механическом воздействии является выделение теплоты. Но все эти с первого взгляда очевидные истины оказались не столь очевидными, когда стали проводиться детальные исследования механизмов механохимических процессов. Нельзя отрицать теорию локальных разогревов, поскольку имеются объективные данные о их существовании, но важно установить, насколько велик их вклад по сравнению с другими факторами, вызывающими механохимические эффекты. Исследования в механохимии как раз и связаны с установлением роли этих факторов по сравнению с тепловыми.

В первых работах, выполненных начиная с 1968 года, методом сравнения рядов устойчивости нитратов и броматов щелочных металлов при термической и механической обработках было показано, что скорости термического и механохимического разложения нитратов (до нитритов) и броматов (до бромидов) не совпадают, и они противоположны. Если при термической обработке наименее устойчивыми являются соли натрия, то при механической обработке разлагаются лучше соли рубидия и цезия, и имеется корреляция с их механическими свойствами. Последние являются более пластичными, и им

соответствует больший выход продуктов разложения. Отсутствие корреляции термической устойчивости с механохимической не единичный факт — оказывается, и для щелочно-галогенидных солей также отсутствует такая корреляция. Несколько позднее было установлено еще несколько интересных моментов благодаря появлению в институте современной аппаратуры.

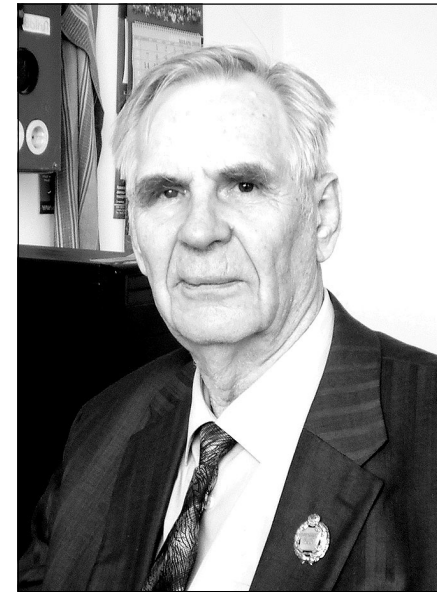
— А чем примечательны механические методы активации, используемые для комплексной переработки природного и техногенного сырья, за исследование которых и была получена премия?

— В отличие от обычно применяемых термических методов, которые связаны с диффузией, протекающей в твёрдых телах медленно при высоких температурах и длительных выдержках, при механической активации порошков на частицах возникают свежие поверхности с активными состояниями атомов, которые постоянно контактируют друг с другом, а внутри кристаллических решеток появляются дефекты в виде вакансий и междоузельных ионов. Анионные вакансии, образующиеся при удалении из решетки части атомов кислорода могут упорядочиваться. Происходит сжатие структуры решетки таким образом, что вдоль некоторых направлений и плоскостей октаэдри приходят в контакт не вершинами, а ребрами или гранями. Такие дефекты называются дефектами кристаллографического сдвига. Они возникают при механической активации оксидов металлов переменной валентности с карбасиной структурой, что подтверждено экспериментально, в частности на оксидах титана.

Установлено, что механическая активация сложных оксидов, построенных по принципу плотной упаковки, приводит к образованию веществ с новым комплексом свойств без изменения исходного химического состава. Так, в основе изменения свойств ферритов-шпинелей под влиянием активации лежит процесс разупорядочения кислородной подрешетки, в результате которого исчезает дальний порядок, а катионы вытесняются из тетра-пустот в большие по размерам октапустоты. Образование структур, содержащих плотноупакованную кислородную подрешетку, в которой катионы находятся только в октаположениях, довольно необычно для ферритов, так как для них наиболее характерным является отношение тетра-катионов к октакатионам, равное один к двум. Физико-химические свойства такого вещества, такие как растворимость, скорость взаимодействия с различными реагентами, магнитные свойства и др., отличаются от свойств исходного. Эти данные позволяют предсказать, какие структуры будут эффективно активироваться, а для каких активация малоэффективна.

Особенно перспективны механические методы активации для ускорения твердофазных реакций. Возможность их реализации всегда была привлекательна для химиков, поскольку они обеспечивают ряд преимуществ перед другими методами: сравнительная простота осуществления процесса, возможность проводить реакции в отсутствие растворителей, что важно с точки зрения современных экологических требований и др. Как указывалось выше, недостатком же твердофазного синтеза с использованием обычных термических методов является низкая скорость реакций, так как последняя лимитируется скоростью диффузионных процессов, для которых требуются высокие температуры. А при механической обработке твёрдых смесей ускоряются процессы массопереноса и происходит эффективное смешивание компонентов за счёт пластической деформации. Механическая активация смесей может выступать не только как метод иницирования таких реакций, но и за счёт запасенной энергии переводить в этот класс реакции со значительно большими экзотермическими эффектами и снижать температуру последующего термического синтеза.

Механические методы активации перспективны для ускорения самых разных гетерогенных химических реакций (твёрдое-газ, твёрдое-жидкость, твёрдое-твёрдое), причем для каждого типа характерны свои закономерности. Установлено, что для первых двух типов реакций их скорость определяется в основном скоростью образования поверхности, а в смесях твёрдых веществ — величиной площади контактирующих участков, зависящих от энергии механического воздействия и механических свойств твёрдых тел. Вещества, обладающие ярко выраженными пластическими свойствами, дают более значительные механохимические эффекты



(выше скорость реакций с их участием, выше скорость разложения и т.д.). Таким образом, в зависимости от природы химической связи (металлическая, ионная и ковалентная) поведение твёрдых веществ в смесях во время активации может быть различным, а общим является то, что если свойства исходных компонентов не сильно различаются, то они образуют твёрдые растворы. В других случаях наблюдается образование соединений или эвтектических смесей. Для последних характерным является образование механокомпозиций — они представляют практический интерес и интенсивно исследуются. При использовании механических методов активации имеется возможность увеличивать реакционную способность твёрдых веществ, что существенно облегчает протекание процессов вскрытия природного и техногенного сырья, снизить температуру и ускорить процессы твердофазного синтеза, а также решать проблемы их комплексной переработки.

— Находите ли разработанные вами методы практическое применение? Как обстоит дело с внедрением?

— Для реализации механохимических процессов предложены высокоэнергонапряжённые измельчительно-активирующие аппараты как периодического действия, так и проточного типа для проведения процессов в непрерывном варианте. Существует надежда, что эти новые процессы и аппараты будут востребованы для практической реализации. В частности, для получения жидкого стекла из кварцевого песка разработаны реакторы с использованием центробежных мельниц, обеспечивающих жесткое механическое воздействие на реагирующие компоненты. Новый подход предложен для вскрытия каолинита серной кислотой до сульфата алюминия, который находит широкое применение для очистки воды, а также может служить исходным объектом для извлечения из него алюминия, а ультрадисперсный и аморфный кремнезем может быть использован для получения самых различных продуктов. Для вскрытия ильменитового и цирконового концентратов предложено проводить механическую активацию с целью ускорения растворения их в серной кислоте или взаимодействия с содой. На базе кварца, каолинита и полученных из концентратов ильменита, циркона и соединений редкоземельных элементов разработаны методы получения керамических, композиционных и функциональных материалов, таких как кордиерит, муллит, стабилизированный иттрием диоксид циркония, цирконат-титанат свинца, цветные пигменты, катализаторы (алюминат и кобальтат лантана) и т.д.

Проверена эффективность работы проточной центробежной мельницы на примере механохимической активации титансодержащего минерала титанита (сфена) для ускорения растворения его в серной кислоте, а также на примере ускорения процессов синтеза муллита и кордиерита из природных алюмосиликатов (кианита, силлиманита и андалузита). Развитие нового научного направления и использование разработанных способов и аппаратов в самых разных схемах комплексной переработки природных материалов может обеспечить создание новых энерго- и ресурсосберегающих технологий, нужны капитальные вложения в организацию крупномасштабного производства указанных аппаратов. Их перспективность показана на примере применения центробежных мельниц проточного типа для промышленной переработки твёрдых материалов растительного происхождения на предприятии «Эвалар», изготовление которых организовано на сотрудничестве с институтом предпринятия.

Ю. Александров, «НВС»  
Фото автора