

УДК 546.65+ 620.22-419

**КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
ИЗ БЕДНЫХ РУД И ОТХОДОВ**

**Ю. А. Миргород, С. Г. Емельянов**

*Юго-западный государственный университет, E-mail: yu\_mirgorod@mail.ru,  
ул. 50 лет Октября, 94, 305040, г. Курск, Россия*

Обобщены исследования комплексной технологии получения наноматериалов, предложенной авторами. Смеси ионов металлов концентрируют и разделяют ионной флотацией. В мицеллярных растворах выделенных коллигенов получают наночастицы металлов или их оксидов. Наночастицы превращают в наноматериалы. Обсуждаются физико-технические проблемы ионной флотации, получения наночастиц в прямых мицеллах и свойств наноматериалов.

*Технология, ионная флотация, флотоэкстракция, прямые мицеллы, наночастицы металлов, наночастицы оксидов металлов, наноматериалы*

Основная проблема комплексного освоения недр заключается в том, что выгода, получаемая от извлечения нужных материалов из бедных руд или отходов, часто не компенсирует расходы на регенерацию используемых веществ и утилизацию новых отходов [1]. Эту проблему предлагается преодолеть посредством применения новых комплексных технологий, использующих наряду с традиционными методами размерные эффекты. С помощью ионной флотации и флотоэкстракции можно эффективно и экономно разделить и концентрировать различные элементы. Далее коллигены восстанавливают до наночастиц металлов или получают наночастицы гидроксидов и оксидов действием щелочи в прямых мицеллах (нанореакторах) тех же поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые используются в качестве коллигенов. ПАВ регенерируют, а из наночастиц получают наноматериалы [2, 3].

Размерные эффекты — это явления, выражающиеся в ощутимом для технологии изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов и молекул в частице вещества. Молекула ПАВ обладает размерным эффектом, образуя вокруг своей молекулы особым образом организованную структуру молекул воды, которая регулирует реакционную способность, образование адсорбционного слоя, мицелл. Иногда полезнее вместо индивидуальных металлов получать их гибриды или оксиды, не прибегая к тщательному разделению, так как получаемые наноматериалы обладают синергетическими свойствами.

**ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ**

Ионная флотация применяется для разделения и извлечения ионов из разбавленных водных растворов ПАВ (коллектором) [4, 5]. Поверхностно-активный ион вместе с противоионом адсорбируется на поверхности границы “раствор–воздух”. Чем сильнее электростатическое или химическое взаимодействие противоиона (коллигенда) с коллектором, тем предпочтительнее

он переносится на поверхность. При пропускании через раствор газа коллигенд концентрируется в пене (сублате). Если в ходе концентрирования коллигенда используется еще и органический растворитель, не смешивающийся с водой, то такой процесс называют ионной флотоэкстракцией (рис. 1).

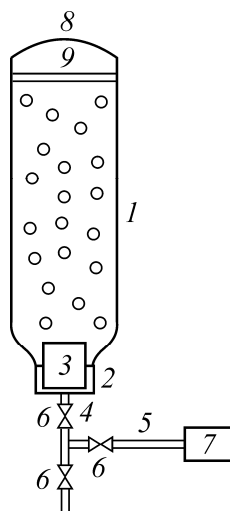


Рис. 1. Оборудование для ионной флотации: 1 — флотатор; 2 — съемный держатель; 3 — распределитель воздуха; 4, 5 — трубы для подачи воздуха; 6 — краны; 7 — компрессор; 8 — отверстие; 9 — экстрагент для прекурсоров нанопорошков

К ионной флотации примыкает флотация осадка, при которой коллектор или другие добавки образуют осадки с коллигендом, и только потом осадок переносится в сублат. Ионная флотация успешно применялась для разделения из водных растворов большинства ионов металлов. Проявлен интерес к выделению прекурсоров металлов из растворов выщелачивания руд, сточных вод и других отходов [5].

Для ускорения процесса ионной флотации необходимо выяснить, какой фактор контролирует извлечение ионов металлов при нормальных условиях ведения процесса. Отмечено [6], что адсорбция коллектора на пузырьках контролируется или скоростью переноса коллектора к межфазной поверхности, или наличием энергетического барьера адсорбции.

Если транспорт ионов к поверхности “раствор – воздух” контролируется скоростью переноса коллектора, то для ускорения процесса необходимо интенсивное перемешивание или увеличение продолжительности существования пузырьков в колонке. Энергетический барьер может быть снижен соответствующей модификацией химического состава раствора. В случае, когда адсорбция коллектора и коллигенда на межфазной поверхности в растворе равновесна, ускорение процесса извлечения ионов из раствора возможно только за счет увеличения межфазной поверхности [7].

Кажущееся время, необходимое для достижения равновесной адсорбции в не турбулентной системе, определяемое в экспериментах по релаксации поверхностного натяжения, значительно отличается для разных растворов коллекторов и составляет от менее секунды до нескольких минут. В работе [8] определена скорость поднятия пузырьков с эффективным радиусом 0.86 мм, которая составила  $0.17 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $30^\circ\text{C}$ . И хотя можно ожидать уменьшения скорости за счет адсорбции коллектора, все же сомнительно, что при такой скорости продолжительность пребывания пузырьков в колонке может достигать нескольких минут.

Турбулентность, встречающаяся в типичной флотационной системе, скорее всего уменьшает время, необходимое для достижения равновесной адсорбции. Если принимать в расчет конвективную массопередачу, то для достижения равновесной адсорбции достаточно пример-

но 0.1 с. По другим сведениям [5], для достижения равновесной адсорбции при флотации ионов меди додецилсульфатом, тетрадецилсульфатом и гексадецилсульфатом необходимо 0.2, 2 и 8 с соответственно. Увеличение времени достижения равновесия с ростом длины углеводородной цепи коллектора обусловлено уменьшением его растворимости и, следовательно, уменьшением движущей силы транспорта пузырьков. Приведенные результаты позволяют предположить, что при времени существования пузырьков 10 с равновесная адсорбция будет достигнута. Все это согласуется с выводом, что эффективность извлечения коллигенда в процессе ионной флотации определяется термодинамическими свойствами раствора.

Равновесная адсорбционная модель позволяет прогнозировать кинетику ионной флотации для большого набора потенциальных коллекторов, используя прямые измерения поверхностного натяжения растворов. Это, во-первых, облегчает подбор коллектора для конкретного применения, а во-вторых, значительно снижает затраты на поисковую научно-исследовательскую работу.

Поскольку адсорбционный слой коллектора и коллигенда находится в равновесии с раствором, интенсификация массопереноса или увеличение длительности существования пузырьков бесперспективны. Ускорить процесс выделения ионов из раствора можно только за счет увеличения межфазной поверхности. При проектировании оборудования для ионной флотации нецелесообразно снижать массоперенос, так как транспорт коллектора и коллигенда управляется скоростью поднятия газовых пузырьков. Так как массоперенос линейно зависит от поверхностной площади газовых пузырьков, вводимых в колонку в единицу времени, то снижение скорости подачи газа недопустимо. В настоящее время применяют, как правило, колонки для ионной флотации, разработанные для пенной флотации минералов. Однако имеются значительные различия между флотацией частиц и ионов. При флотации частиц пузырьки газа должны быть достаточно большими, чтобы средняя плотность пузырьков вместе с прилипшими к ним частичками была меньше, чем плотность остальной пульпы. Кроме того, необходимо контролировать слой прилипших частиц, поскольку частицы минерала могут высаживаться из пузырьков. Для ионной флотации, напротив, предпочтительны очень маленькие пузырьки газа, так как они имеют большую удельную площадь поверхности. Хотя маленькие пузырьки обводняют пену, уменьшая обогащение, нежелательный процесс можно компенсировать более длительным дренажом пены. Высокие колонки предпочтительней не столько для ускорения транспорта коллектора и коллигенда к поверхности пузырьков, сколько для образования и поднятия маленьких пузырьков.

Если принять во внимание время пребывания пузырьков в колонке, то очевидно отсутствие какого-либо значимого градиента концентраций по длине колонки из-за перемешивания раствора пузырьками газа. Так, при исследовании работы колонки длиной 4 м показано, что 1/10 объема колонки достаточно для достижения равновесной концентрации коллигенда на поверхности пузырьков и в растворе. Большая часть коллигенда в колонке не реагирует с пузырьками, так как они уже насыщены коллектором и коллигендом при прохождении первой 1/10 части колонки. Поэтому длинные колонки не имеют преимуществ по сравнению с короткими колонками одинакового диаметра из-за капитальных затрат.

Как правило, в растворах, используемых в гидрометаллургических процессах, содержится больше одного иона. Часто возникает необходимость отделить один нужный коллигенд от других ионов, которые в дальнейшем также могут быть извлечены из раствора по экономическим соображениям или оставлены в отходах без ущерба окружающей среде. Для ионной флотации, использующей растворы или отходы, важна оценка селективности извлечения ионов, чтобы подобрать коллектор или условия ионной флотации для конкретного процесса.

При одинаковых знаках заряда коллигенд с большей валентностью показывает большую селективность, чем коллигенд с меньшей валентностью [9]. Напротив, для ионов одинаковой валентности закономерности извлечения далеко не ясны. С целью моделирования рядов селективности для ионов с одинаковой валентностью использовали эффективные гидратные радиусы ионов, рассчитанные в рамках теории двойного электрического слоя. Коэффициент селективности для пары ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , рассчитанный по теории, хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Эту модель использовали для описания ионной флотации  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  додецилбензолсульфонатом и получили ряд селективности в соответствии с рядами эффективных ионных радиусов и констант равновесия. Для ионов щелочных металлов получили такой же результат:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Sc}^+$ . Извлечения ионов металлов в ряду  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  с применением додецилбензолсульфоната и додецилсульфоната натрия коррелируют с отношением заряда иона к ионному радиусу и растворимостью продукта взаимодействия коллектора и коллигенда. Кроме того, использованы результаты измерения поверхностного натяжения в процессе ионной флотации  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  додецилсульфонатом (ДДС) при создании теоретической модели для прогноза коэффициентов селективности. Эта модель позволяет предсказать порядок расположения ионов в ряду, однако расхождения между расчетными и экспериментальными значениями коэффициентов селективности значительны. Там же предложена и другая дегидратационная модель. Для расчета коэффициентов селективности в рамках этой модели используют радиус извлекаемого иона, воды, полярной группы ПАВ и подгоночный параметр для дегидратированного слоя иона металла во вторичной гидратной оболочке, которая претерпевает дегидратацию в процессе адсорбции ПАВ с противоионом металла.

Полостная модель [10] базируется на сольвофобной теории взаимодействия больших органических ионов и неорганических противоионов. Обе модели проверены при сопоставлении с экспериментальными коэффициентами селективности, полученными при флотации ионов додецилсульфонатом. Полостная модель дает как завышенные, так и заниженные результаты. Дегидратационная модель приводит к завышенным результатам по сравнению с экспериментом.

При адсорбции коллектором коллигенда необходимо учитывать различные вклады энергии Гиббса:  $\Delta G_{\text{electric}}^0$ ,  $\Delta G_{\text{hydrophobic}}^0$ ,  $\Delta G_{\text{chelation}}^0$  и  $\Delta G_{\text{dehydration}}^0$ , характеризующие соответственно электростатическое и гидрофобное взаимодействие, хелатный (координационный) и дегидратационный эффект. Уравнение адсорбции представляется в виде:

$$\Gamma_{\text{M}^{n+}} = \delta c_e \exp[-(\Delta G_{\text{electric}}^0 + \Delta G_{\text{hydrophobic}}^0 + \Delta G_{\text{chelation}}^0 + \Delta G_{\text{dehydration}}^0) / RT],$$

где  $\delta$  и  $c_e$  — толщина адсорбционного слоя и концентрация иона металла в растворе соответственно. Уравнение позволяет объяснить влияние комплексонов на ионную флотацию, которыми можно регулировать селективность [11]. Ионная флотация перспективна для обработки разбавленных растворов и сточных вод. Очевидно, что эта технология не подходит для концентрированных растворов. Во-первых, ионная флотация требует стехиометрического количества коллектора, а растворимость коллектора обычно очень мала. Во-вторых, комплекс “коллектор – коллигенд” извлекается только в виде монослоя из раствора на межфазную поверхность пузырька. Следовательно, для выделения ионов из концентрированных растворов с использованием ионной флотации потребуется значительное время. После получения комплекса “коллектор – коллигенд” из него готовят мицеллярный раствор.

#### ДУАЛИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРЯМЫХ МИЦЕЛЛ ПАВ

Получение наночастиц в прямых [12] и обратных мицеллах [13] имеет ряд преимуществ перед другими методами. Размер наночастиц можно прогнозировать по отношению  $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$  в обратных мицеллах (нанореакторах). Наночастицы получают с узким распределением по раз-

мерам, так как размер “нанореактора” ограничивает рост частиц. Форма “нанореактора” позволяет регулировать получение сферических или стержнеобразных наночастиц. Реакции получения наночастиц проводят в мягких условиях: при комнатных температурах и давлениях. Наночастицы самопроизвольно агрегируют. Сопутствующие синтезу наночастиц ПАВ стабилизируют дисперсные системы и предохраняют от взаимодействия с окружающей средой. Наконец, наночастицы в присутствии ПАВ образуют двух- и трехмерные самоорганизующиеся периодические структуры, которые можно использовать для конструирования новых материалов.

ПАВ, применяемые для ионной флотации и получения обратных мицелл (микроэмульсий), должны обладать хорошими реакционными и эмульгирующим свойствами для ионов. Для одного и того же ПАВ такие свойства трудно достичь. Другой недостаток синтеза наночастиц в микроэмульсии — две дополнительные технологические операции: приготовление с помощью коллигенда микроэмульсии воды в углеводороде и разрушение полученной микроэмульсии после синтеза наночастиц.

Для синтеза неорганических наночастиц важно выяснить возможность размещения неорганических ионов внутри прямых мицелл, где может происходить образование зародышей кристаллов. Были построены термодинамические циклы инкрементов  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ ,  $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$ ,  $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$  в процессах растворения углеводородов в воде, испарения, гидратации, переноса из пара и воды в мицеллы ПАВ [14]. Оказалось, что при переносе  $\text{CH}_2$  группы из воды в мицеллы в системах  $n$  – углеводороды – ДДС  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а при переносе из воды в мицеллы в системах пропан – алкилсульфаты  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = 1.4$  кДж·моль<sup>-1</sup> (рис. 2).

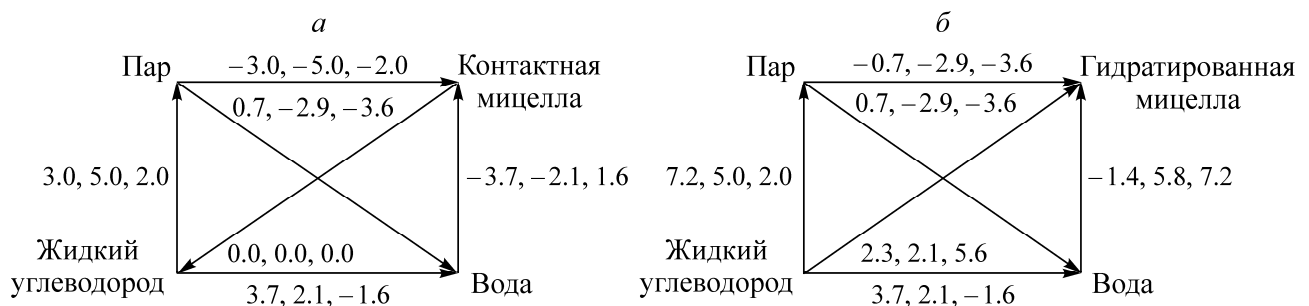


Рис. 2. Термодинамические циклы  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ ,  $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$ ,  $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) процессов растворения в воде, испарения, гидратации углеводорода, переноса углеводорода из пара и воды в мицеллы: контактного (а) и гидратированного (б) гидрофобного взаимодействия

Таким образом, термодинамический метод исследования показывает, что структура и свойства прямой мицеллы обладают двойственным характером. Известно, что мицеллы образуются за счет гидрофобного взаимодействия ПАВ. При этом учитывается равновесие между притяжением гидрофобных углеводородных и отталкиванием гидрофильных групп ПАВ. Для объяснения двойственности мицеллообразования привлекают два механизма гидрофобного взаимодействия. Эти механизмы проанализированы на примере концентрационных зависимостей термодинамических, транспортных, реакционных свойств водных растворов низкомолекулярных дифильных электролитов, неэлектролитов, белков.

Современные методы численного эксперимента с применением строгой теории подтверждают существование двух механизмов гидрофобного взаимодействия. Определяют изменения потенциала средней силы  $W_A(r)$ , т. е. работу сближения в воде пары гидрофобных частиц на расстояние  $r$  из бесконечного удаления (рис. 3).

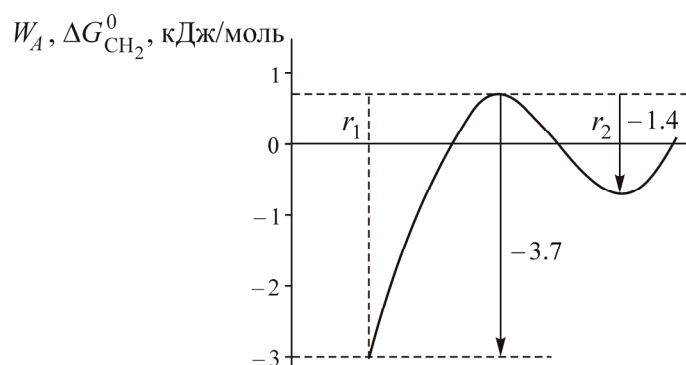


Рис. 3. Изменение потенциала средней силы  $W_A$  (без числовых значений) и  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$  в контактной и гидратированной мицелле

К контактному гидрофобному взаимодействию [15] следует отнести процесс ассоциации  $\text{CH}_2$  групп, например в случае ДДС, когда они входят в контакт посредством дисперсионного взаимодействия ( $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3.0$  кДж·моль<sup>-1</sup>) и получают вследствие межмолекулярного взаимодействия воды дополнительное усиление ассоциации за счет “чистого” гидрофобного взаимодействия ( $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>) в соответствии с рис. 3.

К разделенному водой гидрофобному взаимодействию относят объединение метиленовых групп, когда они разделены хотя бы одним слоем молекул воды. Такой процесс может произойти в том случае, если  $\text{CH}_2$  группы переходят из состояния гидрофобной гидратации ( $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = +0.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>) в состояние их ассоциации, когда вода, окружающая метиленовые группы, изменила свое строение ( $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>).

Ассоциат, где ПАВ отделены водой, образуется только за счет “чистого” гидрофобного взаимодействия. В растворах гидротропов (низкомолекулярных ПАВ) наблюдается разделенное водой гидрофобное взаимодействие. Оно приводит к кооперативному эффекту: прямо пропорциональной зависимости между энергией Гиббса ассоциации и суммарной длиной алкильной цепи партнеров в процессе всаливания. Гидратные ассоциаты гидротропов не обладают двойственными свойствами.

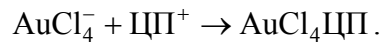
Инкремент  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$  мицеллообразования для всех ионогенных ПАВ (анионных, катионных)  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3.0 \pm 0.2$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Зная вклады в  $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{м})}^0$  контактного (-2.3) и гидратированного (-0.7 кДж·моль<sup>-1</sup>) ассоциатов, получают их средние доли в мицелле.

Внутри гидратного ассоциата могут располагаться неорганические ионы одинакового заряда с гидрофобными ионами ПАВ, так как межмолекулярное взаимодействие воды в этом месте ослаблено, а ее беспорядок увеличен.

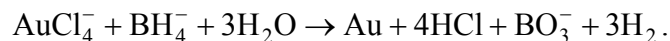
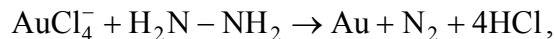
#### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

В настоящее время наночастицы золота [16] используются в качестве катализатора окисления  $\text{CO}$ , эпоксидирования пропилена при производстве винилацетата из этилена и уксусной кислоты, получения лактобионовой кислоты из лактозы молока. Другое направление использования размерного эффекта, характерного для наночастиц золота, — поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия. Это явление используется для идентификации различных веществ, биологических объектов, получения сенсоров, биочипов.

В растворе соляной кислоты золото и платина образуют устойчивые анионы  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , которые могут быть флотированы катионным ПАВ цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ)



Знак заряда остальных ионов смеси стараются поддерживать противоположным  $\text{AuCl}_4^-$ . Образование мицелл ПАВ на стадии флотации уменьшает константу равновесия образования прекурсора. Поэтому ПАВ перед использованием в качестве коллектора растворяют в этиловом спирте. Ионы коллигенда для получения наночастиц металлов можно восстанавливать гидразингидратом, борогидридом:



Ионы золота, серебра, платиновых металлов хорошо восстанавливаются глюкозой, экстрактами листьев различных растений, например чая [17]. Экстракты листьев содержат молекулы катехинов, флавоноидов и других биологических молекул, выступающих в роли слабых восстановителей. Слабые восстановители дополнительно к ионной флотации помогают очистить благородные металлы от примесей других металлов, получаемых из смеси прекурсоров.

Ионная флотоэкстракция с получением наночастиц золота, платины и палладия “встроена” в технологию переработки отходов железорудного сырья [18], электронного скрапа [16], автомобильных катализаторов [19], растворов анодного шлама, образующегося при электролитической очистке никеля [3]. Наночастицы золота использованы для окисления выхлопных газов автомобилей [3] получения электропроводного полипиррола [16], лактобионовой кислоты из лактозы сыворотки молока [20]. Для 0.1 М раствора лактозы с 0.2 г/л катализатора  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (0.5 % Au) удельная активность катализатора  $0.15 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . При таких условиях конверсия лактозы в лактобионовую кислоту через 20 мин составила 95 %. Лактобионовая кислота востребована при производстве стиральных порошков, консервации человеческих органов, омоложении кожи лица.

С помощью предлагаемой комплексной технологии могут быть получены наночастицы магнетита, ферритов [21], гибридов никеля и платины из отходов [2], отработанных магнитов. Магнитные наночастицы широко применяются в качестве среды для магнитной записи и хранения информации, для получения магнитных жидкостей, защитных экранов от СВЧ-излучений, в качестве контрастных веществ в магнитно-резонансных исследованиях, материалов анода в ионных литиевых батареях, как катализаторы для получения ароматических галогенопроизводных. У наночастиц ферритов снижается намагниченность при покрытии их поверхности органическими веществами и электрическое сопротивление в нанопористых образцах и тонких пленках при адсорбции хлора, углеводородов, спирта и других веществ. Поэтому они могут применяться в качестве сенсоров.

Для того чтобы наночастица несла в себе один бит информации, ее намагниченность должна менять свое направление под действием приложенного положительного поля (запись), отрицательного поля (стирание) и не менять его в отсутствие поля (хранение). Таким свойством наночастицы обладают до температуры блокировки  $T_6$ . Чтобы изменить направление намагничивания, требуется приложить критическое поле или коэрцитивную силу, направленную в противоположную сторону. При воздействии малых магнитных полей, которые нас окружают, такие наночастицы будут “терять память”. При температуре, большей чем  $T_6 = 45 \text{ К}$ , магнитные наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  обладают суперпарамагнитными свойствами (рис. 4).

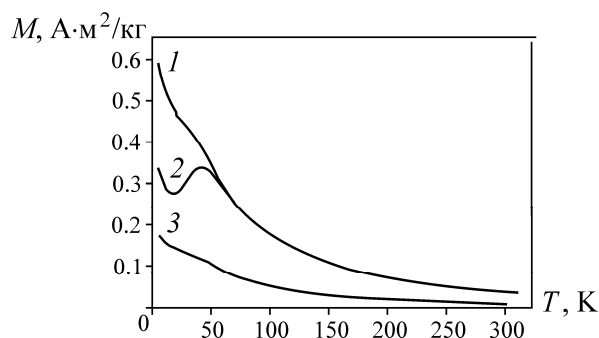


Рис. 4. Кривые ZFC–FC нанопорошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : 1 — охлаждение в малом магнитном поле, магнитная индукция  $B = 0.02$  Тл (FC-кривая); 2 — нагревание в малом магнитном поле,  $B = 0.02$  Тл (ZFC-кривая); 3 — охлаждение до 6 К в нулевом магнитном поле,  $B = 0$  Тл (FC-кривая)

Если нагреть частицу до температуры выше  $T_6$ , ее тепловая энергия будет достаточно высока для совершения неконтролируемых “прыжков” через барьер  $KV$ , где  $K$  — константа анизотропии, а  $V$  — объем наночастицы. Намагниченность частицы будет хаотично меняться между двумя состояниями “вверх” и “вниз” или, в других терминах, запись и стирание. Это и есть суперпарамагнетизм, который наблюдается в наночастицах выше температуры блокировки  $T_6$ . На сегодняшний день это одно из основных препятствий на пути к созданию высокоплотных магнитных устройств памяти. Температура блокировки связана с высотой потенциального барьера соотношением  $T_6 \sim KV/25k_B$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Температура блокировки линейно зависит от константы анизотропии и от размера самой наночастицы. Чем меньше частица, тем больше информации может хранить наноматериал, тем меньше температура  $T_6$ , ниже которой наночастица может хранить информацию. Температуру блокировки можно увеличить за счет кооперативной самоорганизации наночастиц (рис. 5).

Магнитные диполь-дипольные взаимодействия наночастиц повышают внутреннюю энергию системы. Из-за такого увеличения энергетического барьера увеличится и температура блокировки по сравнению с температурой блокировки отдельной частицы, определяемая выражением  $T_6 \sim (KV + E_{\text{dip}})/25k_B$ . Отметим, что в данной формуле имеется в виду  $T_6$  периодической коллоидной структуры (рис. 5) на поверхности подложки, а не  $T_6$  нанопорошка, представленное на рис. 4.

Представляется важным, что токсичность наночастиц меди в 2.5–6 раз меньше токсичности солей меди. Наночастицы меди обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами и легко получают из растворов ее солей в мицеллярных растворах анионных ПАВ на волокнах из целлюлозы (рис. 6).

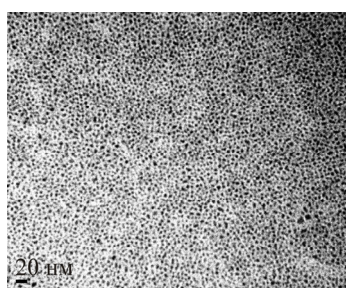


Рис. 5. Кооперативная самоорганизованная структура наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на графитовой подложке по данным просвечивающего электронного микроскопа



Рис. 6. Наночастицы меди, прикрепленные к поверхности хлопчатобумажной ткани по данным сканирующего микроскопа



Новое направление использования наноматериалов — их применение при предпосевном замачивании семян сельскохозяйственных растений [22]. Наночастицы серебра, меди в сверхмалых дозах  $0.25-40 \cdot 10^{-8}$  мг·л<sup>-1</sup> воды увеличивают энергию прорастания, обеззараживание семян, увеличивают длину корешка и ростка зерновых культур. Действие наноматериалов зависит как от природы, концентрации, так и от вида растений. Наибольшая стимуляция по энергии прорастания (39.7%) семян озимого тритикале Инген 93 при 25 °С получена в варианте  $32 \cdot 10^{-8}$  мг·л<sup>-1</sup>. Нанопорошки являются основой создания новых удобрений с микроэлементами. Из отходов, бедных руд с использованием гибридной технологии могут быть получены смеси нанопорошков с различными микроэлементами за одну технологическую операцию.

Таким образом, ионная флотация из разбавленных растворов является первой стадией комплексной технологии получения наноматериалов из бедных руд и отходов. Для ее проведения подбирают коллектор, который избирательно и эффективно взаимодействует с коллигеном без образования ковалентных связей. Разделение более эффективно при разных валентностях и знаках заряда коллигенда. Адсорбция коллектора на пузырьках контролируется или скоростью переноса, или энергетическим барьером адсорбции. Для выбора высоты колонки желательнее знать время достижения равновесной адсорбции на мелких пузырьках.

На второй стадии извлеченные из флотатора прекурсоры используют для получения прямых мицелл в водных растворах. В мицеллах диаметром 4–6 нм или на их поверхности восстанавливают коллигенды до наночастиц металлов или получают гидроксиды, превращаемые далее в оксиды. Для получения наночастиц благородных металлов используют экстракты из листьев растений. Они дополнительно очищают от примесей других металлов и при избытке исполняют роль стабилизаторов получаемых гидрозолей.

Третья стадия имеет больше особенностей в зависимости от строения и функций наноматериалов. Для получения катализаторов прекурсоры адсорбируют на носителе с большой удельной поверхностью, а затем восстанавливают неорганическими восстановителями: водородом, гидразином, борогидридом, окисленные продукты которых хорошо удаляются растворителями. Бактерицидные наночастицы меди получают с хорошим выходом из доступного сульфата меди. Следует иметь в виду, что процесс выделения индивидуальных коллигендов трудно осуществить в одну стадию, поэтому данную технологию лучше использовать для получения гибридных наноматериалов.

В заключение следует отметить, что количественные исследования выполнялись на искусственных смесях или при растворении сплавов с известным составом. Приведенные особенности технологического процесса можно считать лишь ориентиром в постановке и решении собственных проблем.

## **ВЫВОДЫ**

Создана комплексная технология получения наноматериалов из бедных руд и отходов. Она состоит из стадий флотоэкстракции, синтеза наночастиц металлов, оксидов в прямых мицеллах коллигендов и дальнейшего получения наноматериалов: катализаторов, сенсоров, хранителей информации, биоцидов, удобрений.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Чантурия В. А., Козлов А. П., Матвеева Т. Н., Лавриненко А. А. Инновационные технологии и процессы извлечения ценных компонентов из нетрадиционного, труднообогатимого и техногенного минерального сырья // ФТПРПИ. — 2012. — № 5.

2. **Mirgorod Yu. A., Emelyanov S. G.** Technology of producing nanopowders of metals and metal oxides from the waste of metallurgy, Nanotech Italy, Promoting responsible innovation, Venice, 2011.
3. **Миргород Ю. А., Борщ Н. А., Юрков Г. Ю.** Получение наноматериалов из водных растворов, моделирующих отходы гидрометаллургии // Журн. физ. химии. — 2011. — № 8.
4. **Nicol S. K., Galvin S. K., Engel M. D.** Ion flotation – potential applications to mineral processing, Minerals Engineering, 1992, No. 5.
5. **Doyle F. M.** Ion flotation – its potential for hydrometallurgical operation, Int. J. Miner. Process, 2003, Vol. 72.
6. **Миргород Ю. А., Борщ Н. А.** Термодинамика и кинетика процесса флотоэкстракции с участием катионного и анионного поверхностно-активного вещества // Изв. Юго-Зап. гос. ун-та. Серия “Физика и химия”. — 2011. — № 1.
7. **Чантурия В. А., Недосекин Т. В., Гапчич А.О.** Повышение селективности процесса флотации золота на основе применения новых реагентов-собирателей // ФТПРПИ. — 2012. — № 6.
8. **Morgan J. D., Napper D. H., Warr G. G., Nicol S. K.** Kinetics of recovery of hexadecyltrimethyl ammonium bromide by flotation, Langmuir, 1992, No. 8.
9. **Liu Z., Doyle F.M.** A Thermodynamic approach to ion flotation: II. Metal ion selectivity in the SDS–Cu–Ca and SDS–Cu–Pb systems, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 2001, No. 178.
10. **Mirgorod Yu. A., Kurdykov A. V., Postnikov E. B.** Thermodynamic models of alkaline-earth metal ion flotation, Russ. J. Phys. Chem, 2005, No. 8.
11. **Doyle F. M., Lui Z.** The effect of triethylenetetraamine (trien) on the ion flotation of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , J. Coll. Int. Sci., 2003, No. 258.
12. **Миргород Ю. А., Ефимова Н. А.** Синтез суперпарамагнитных наногибридов платина/никель в прямых мицеллах катионных ПАВ // Журн. физ. химии. — 2008. — № 3.
13. **Миргород Ю. А., Ефимова Н. А.** Исследование взаимосвязи диаметра водного пула обратных мицелл с диаметром наночастиц сульфида кадмия // Журн. прикл. химии. — 2007. — № 9.
14. **Mirgorod Yu. A.** Thermodynamic analysis of the dynamic structure of micellar solution of sodium alkyl sulphate, J. Struct. Chem., 2008, No. 5.
15. **Миргород Ю. А., Ефимова Н. А.** Контактное и разделенное водой гидрофобное взаимодействие в мицеллярных растворах ПАВ // Журн. физ. химии. — 2007. — № 10.
16. **Миргород Ю. А., Борщ Н. А., Бородин В. Г., Юрков Г. Ю., Тимаков Д. И.** Получение наночастиц золота из скрапа // Хим. технология. — 2012. — № 9.
17. **Mirgorod Yu. A., Borodina V. G.** Preparation and bactericidal properties of silver nanoparticles in aqueous tea leaf extract, Inorg. Mater, 2013, No. 10.
18. **Пат. 2424339 РФ.** Способ получения наночастиц золота из железорудного сырья / Ю. А. Миргород // Оpubл. БИ. — 2011. — № 20.
19. **Пат. 2464088 РФ.** Способ регенерации автомобильных катализаторов / Ю. А. Миргород, С. Г. Емельянов, Н. А. Борщ // Оpubл. БИ. — 2012. — № 29.
20. **Пат. 2468861 РФ.** Способ получения катализатора на пористом металлооксидном носителе для окисления углеводов / Ю. А. Миргород, С. Г. Емельянов, Н. А. Борщ // Оpubл. в БИ. — 2012. — № 34.
21. **Миргород Ю. А., Борщ Н. А., Федосюк В. М., Юрков Г. Ю.** Структура и свойства наночастиц феррита кобальта, синтезированного в системе прямых мицелл амфифилов с использованием ионной флотоэкстракции // Журн. физ. химии. — 2012. — № 3.
22. **Маслоброд С. Н., Миргород Ю. А., Бородин В. Г., Борщ Н. А.** Влияние водных дисперсных систем с наночастицами серебра и меди на прорастание семян // Электронная обработка материалов. — 2014. — № 4.

*Поступила в редакцию 12/V 2014*