

УДК 622.7+621.373

ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО КВАРЦА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

© 2019 г. И. Ж. Бунин¹, *, В. А. Чантурия¹, М. В. Рязанцева¹, Н. Е. Анашкина¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: bunin_i@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Методами ИКФС, адсорбции индикаторов Гаммета, микротвердомерии и другими физико-химическими методами анализа (электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания, флотированность) изучали механизм структурно-химических преобразований поверхности, изменение физико-химических, механических и технологических свойств природного кварца при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов. В результате импульсных энергетических воздействий происходило разупрочнение, увеличение электронодонорной и ослабление акцепторной способности поверхности кварца, что обуславливало снижение сорбционной активности минерала по отношению к оксигидрильным (карбокислым) флотационным реагентам-собираателям (олеату натрия).

DOI: 10.1134/S0367676519060085

Кварц, как один из самых распространенных минералов в земной коре, часто ассоциирует с другими минералами, такими как полевой шпат, тальк, пирит, гематит, смитсонит и апатит. Благодаря уникальным физическим и физико-химическим свойствам кварц широко используется в производстве стекла, керамики, огнеупорных и оптических материалов. В минералого-технологических исследованиях особый интерес вызывает проблема разделения кварца (SiO_2) и полевых шпатов ($\{\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{иногда Ba}\}\{\text{Al}_2\text{Si}_2 \text{ или AlSi}_3\}\text{O}_8$) из-за характерных особенностей минералов – взаимного срастания (прорастания) минеральных индивидов и сходства их кремний-кислородных структурных мотивов.

Кристаллическая решетка кварца характеризуется ионно-ковалентным типом связи [1, 2]. Низкотемпературная (α -кварц) и высокотемпературная (β -кварц) модификации минерала значительно отличаются по своей кристаллической структуре; для α - и β -кварца ширина запрещенной зоны составляет ~8.8 и 8.82 эВ, нижней зоны проводимости – ~9 и 11 эВ соответственно [2, 3]. Кварц обладает природными гидрофильными свойствами и не флотируется только анионными поверхностно-активными веществами. Повышение гидрофобности минерала может

быть достигнуто за счет добавления во флотационную систему многовалентных катионов (ионов тяжелых металлов, например, катионов свинца, Рb(II) [4]) или – модификации структурно-химических свойств поверхности кварца в результате предварительной обработки (активации). Перспективным подходом к эффективному модифицированию состава, структуры и свойств геоматериалов является использование методов физико-химических и энергетических воздействий [5].

В настоящей работе представлены экспериментальные данные о влиянии нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (мощных электромагнитных импульсов (МЭМИ) [6–8]) на микротвердость, химический состав поверхности, физико-химические и технологические (флотационные) свойства природного кварца.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на мономинеральных фракциях (размер частиц – 100 + 44 мкм) и аншлифах размером 10 × 10 × 4.5 мм жильного молочно-белого кварца. Результаты химического анализа образцов жильного кварца (рентгено-

Таблица 1. Химический состав и содержание примесей в пробе жильного кварца, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu	Zn	Ni	Zr
99.11	0.61	0.08	0.07	0.05	0.03	0.03	0.03	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001

флуоресцентный спектрометр ARL ADVANT'X, Thermo Fisher Scientific Inc) представлены в табл. 1.

Обработку образцов кварца в виде измельченных (порошковых) проб (навески 1 г) и минеральных аншлифов размером $10 \times 10 \times \sim 4.5$ мм мощными (высоковольтными) наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ, НРЕМР – *high-power electromagnetic pulses*) проводили на воздухе при стандартных условиях с использованием генератора видеоимпульсов высокого напряжения с емкостным накопителем энергии [7]. Перед обработкой минеральные пробы в виде навесок помещали на тонкую диэлектрическую подложку – плоский диэлектрический барьер со стороны плоского заземленного электрода, что создавало условия, близкие к условиям формированию импульсного наносекундного диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления. Затем, для повышения эффективности электромагнитного импульсного воздействия, образцы увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1. После обработки МЭМИ образцы минералов высушивали на воздухе и до проведения аналитических исследований содержали в разреженной атмосфере. Минеральные аншлифы помещали непосредственно на рабочую поверхность заземленного электрода так, что между верхней поверхностью аншлифа и поверхностью активного электрода оставался небольшой (~ 0.1 – 0.2 мм) воздушный зазор. Линейные размеры рабочего и заземленного электродов генератора импульсов намного превышали размеры обрабатываемых образцов.

Генератор наносекундных импульсов работал на частоте 100 Гц (частота повторения импульсов), амплитуда выходных импульсов ~ 25 кВ; длительность переднего фронта импульса соответствовала времени пробоя разрядника и изменялась от импульса к импульсу в пределах 2–5 нс, а длительность импульса – общим временем пробоя разрядника и временем его погасания и находилась в пределах 4–10 нс. Тип генерируемых импульсов – видеоимпульсы; форма импульса – биполярный, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке $(0.5$ – $1) \cdot 10^7$ В · м⁻¹; диапазон изменения времени электроимпульсной обработки минеральных проб – $t_{\text{обп}} = 10$ – 150 с, т.е. число МЭМИ (“доза” излучения) – $N_{\text{имп}} \sim (1$ – $15) \cdot 10^3$.

Для анализа химического состава поверхности частиц кварца использовали метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье

(ИКФС). ИК-спектры кварца регистрировали в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 см⁻¹ (спектральное разрешение 4 см⁻¹) на фурье-спектрометре IR-Affinity (Shimadzu), оснащенный приставкой диффузного отражения Diffuse IR (Pike Technologies). Для каждого образца записывали не менее пяти спектральных кривых, число сканов для каждого спектра составляло 50. Для анализа кислотно-основных свойств (функционально-химического состава) поверхности кварца использовали метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред [9, 10].

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) минеральных частиц кварца размером менее 10 мкм до и после обработки МЭМИ изучали методом электрофореза с использованием специализированного прибора – анализатора ζ -потенциала частиц Microtrac ZETA-Check Zeta Potential Analyzer. Микротвердость аншлифов кварца определяли по методу Виккерса (HV, МПа) согласно ГОСТ-2999-75 на микротвердомере ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 200 г, время нагружения – 10–15 с.

Измерение краевого угла смачивания исходной и измененной электроимпульсной обработкой поверхности минеральных аншлифов проводили методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли с использованием микроскопа, оснащенного цифровой камерой Moticom 2300 с программным обеспечением (Motic Image Plus 2.0 ML) для ввода и обработки изображений. Каплю дистиллированной воды диаметром ~ 2 – 3 мм помещали на поверхность образца и выдерживали при стандартных условиях в течение 40 с до момента фиксации профиля капли. Для определения углов смачивания использовали программу для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре исследуемых образцов жильного кварца обнаружены линии, характерные для α -кварца (рис. 1) [12]. В результате импульсных энергетических воздействий наблюдались заметные изменения ИК-спектров в области, соответствующей валентным колебаниям связи О–Н (3000 – 3700 см⁻¹). В спектре исходного образца обнаружена полоса поглощения 3650 см⁻¹, характерная для ОН-группировок, которую можно отнести также к присутствию на поверхности минерала единичных молекул адсорбированной воды

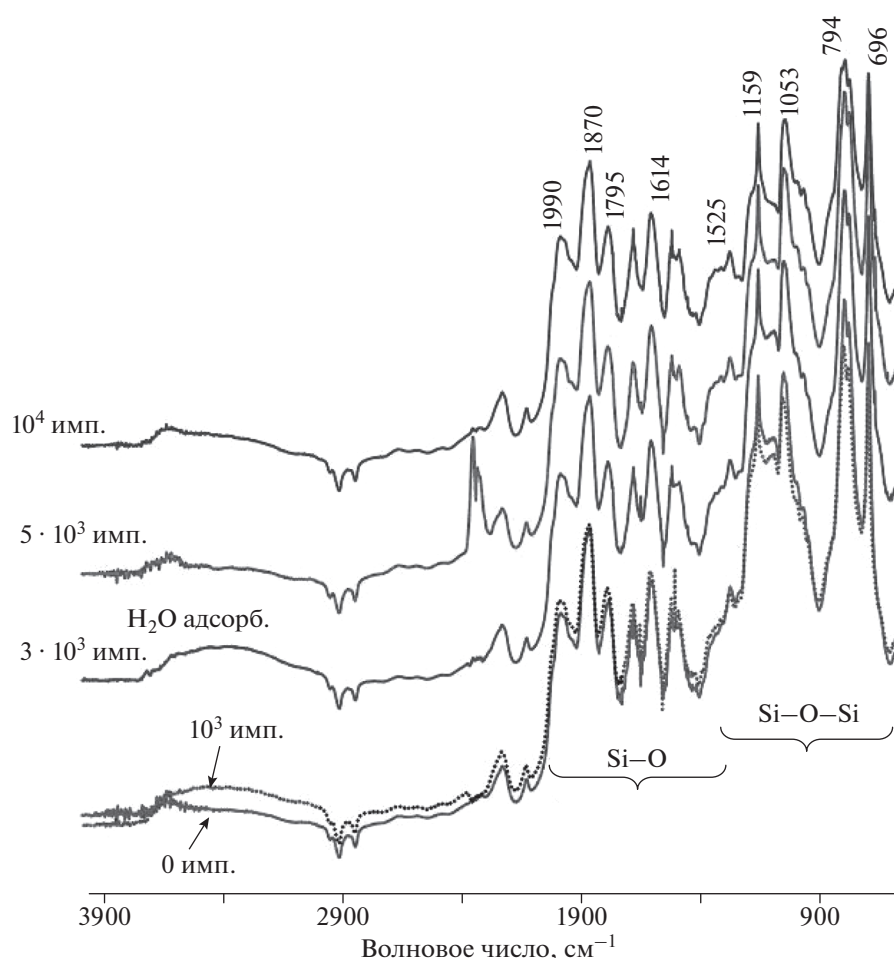


Рис 1. ИК-спектры жильного кварца в исходном состоянии (0 имп.) и после обработки МЭМИ (диапазон изменения $N_{\text{имп}}$ от 10^3 до 10^4).

[12, 13]. Отнесение пика 3650 см^{-1} к ОН-группировкам наиболее вероятно, так как в спектре отчетливо проявлялась серия полос, характеризующих наличие водородной связи (полоса при 1683 см^{-1} , слабый сигнал около 950 см^{-1}). Кратковременная электромагнитная импульсная обработка кварца в течение $t_{\text{обр}} = 10$ и 30 с вызывала появление в ИК-спектре широкой полосы, лежащей в спектральном интервале $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$, что характерно для так называемых “полимеров” (наподобие жидкой) воды [12].

В целом анализ ИК-спектров показал, что нетепловое воздействие МЭМИ вызывало изменение функционально-химического состава (гидратного покрова) поверхности кварца, а именно, — увеличение гидратированности поверхности минеральных частиц. По всей видимости, первичными центрами адсорбции молекул воды могли быть атомы кремния наиболее деформированных и гидратированных поверхностных тетраэдров SiO_4 [14].

Для уточнения механизма изменения гидроксильно-гидратного покрова поверхности кварца при воздействии наносекундных МЭМИ использовали метод адсорбции кислотно-основных индикаторов со значениями констант кислотности (констант протолитических равновесий) pK_{α} от -4.4 до 12.8 . На поверхности минерала в исходном (без электроимпульсной обработки) состоянии присутствовали центры Льюиса основного типа ($pK_{\alpha} = -4.4$, доноры электронов); центры Бренстеда кислотного ($pK_{\alpha} = 1.3, 2.1, 4.1, 5.0, 6.0$) и основного ($pK_{\alpha} = 8.8$ и 12.8) типов, а также бренстедовские центры нейтрального характера ($pK_{\alpha} = 7.3$). В целом на поверхности кварца доминировали центры Льюиса основного типа ($pK_{\alpha} = -4.4$, содержание центров $q(pK_{\alpha}) = 145 \text{ нмоль} \cdot \text{г}^{-1}$).

Кратковременная электромагнитная импульсная обработка минерала ($t_{\text{обр}} = 10$ с) вызывала уменьшение содержания центров Льюиса основ-

ного типа ($pK_{\alpha} = -4.4$) в 1.7 раза (с $145 \text{ нмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ в исходном состоянии до $\sim 85 \text{ нмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ после воздействия МЭМИ) (рис. 2а); при $t_{\text{обр}} \geq 30 \text{ с}$ наблюдалось увеличение числа центров данного типа до $\sim 120 \text{ нмоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Также в результате воздействия МЭМИ ($t_{\text{обр}} \geq 10 \text{ с}$) происходило увеличение содержания центров Бренстеда кислотного типа ($pK_{\alpha} = 5.0$; с 20 до $\sim 30 \text{ нмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) и снижение числа основных бренстедовских центров ($pK_{\alpha} = 12.8$; с 20.7 до $\sim 5.5 \text{ нмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) (рис. 2б). По всей видимости, установленный эффект перехода апротонных оснований Льюиса в центры кислотного типа по Бренстеду обуславливает увеличение электронодонорной способности измененной МЭМИ поверхности кварца (возможно, в результате адсорбции на поверхности минерала продуктов радиолитического распада физически сорбированной воды). Уменьшение содержания центров Бренстеда основного типа ($pK_{\alpha} = 12.8$), вероятно, свидетельствует о снижении акцепторной способности поверхности кварца в результате электроимпульсного воздействия. Увеличение электронодонорной и ослабление акцепторной способности поверхности кварца должно способствовать снижению уменьшения его сорбционной способности по отношению к анионным флотационным реагентам-собирателям – оксигидрильным (карбоксильным) собирателям (например, олеату натрия).

С увеличением $t_{\text{обр}}$ от 10 до 150 с электрокинетический потенциал частиц кварца увеличивался в области отрицательных значений так, что максимальное относительное изменение ζ -потенциала составило $\sim 9\%$ (от -94 мВ в исходном состоянии до -102 мВ при $t_{\text{обр}} = 150 \text{ с}$). Краевой угол смачивания поверхности минеральных аншлифов изменялся нелинейно с ростом $t_{\text{обр}}$ (табл. 2): кратковременное воздействие МЭМИ ($t_{\text{обр}} = 10\text{--}30 \text{ с}$) вызывало небольшое повышение гидрофобности кварца (увеличение Θ на $\sim 1.5^\circ$). Увеличение времени обработки образцов до $t_{\text{обр}} = 50\text{--}100 \text{ с}$ приводило к существенному снижению гидрофобности поверхности минерала (краевой угол смачивания уменьшился в целом на $11.7\text{--}13.2\%$ с $\sim 50^\circ$ до $\sim 43^\circ$). Максимальное снижение Θ (на 21.7%) наблюдалось при $t_{\text{обр}} = 150 \text{ с}$, при котором величина краевого угла составила $\sim 39^\circ$ (табл. 2), что должно предопределять эффект снижения флотационной активности кварца.

В результате предварительной электроимпульсной обработки кварца в течение $t_{\text{обр}} = 100$ и 150 с флотуемость минерала в присутствии жирнокислотного реагента-собирателя (олеата натрия $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$, 200 г/т) снизилась на $\sim 20\%$ (с 60 до

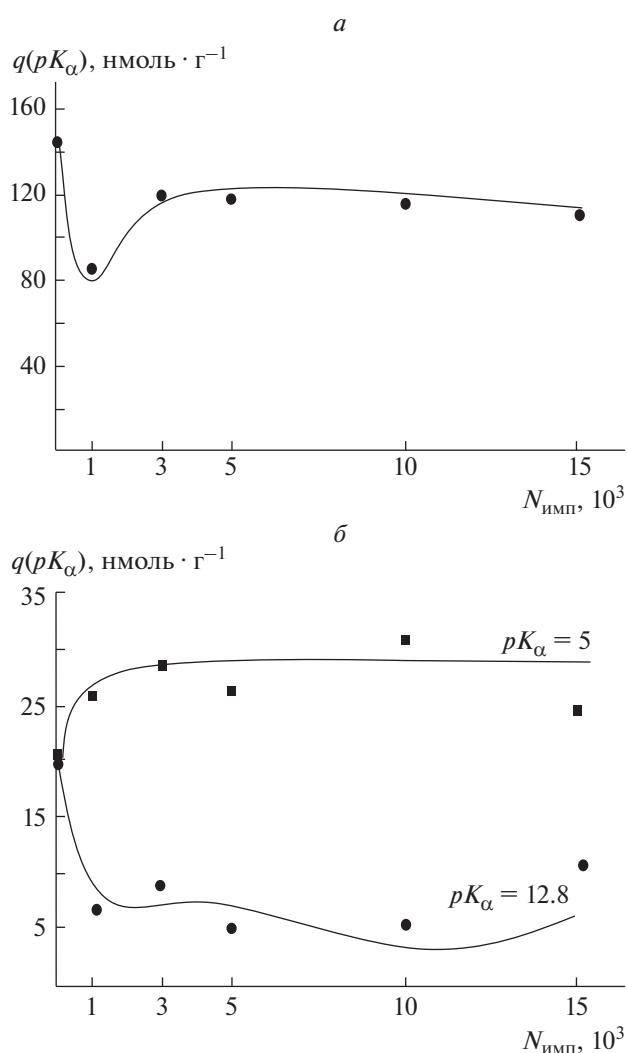


Рис. 2. Содержание центров адсорбции с $pK_{\alpha} = -4.4$ (а) и $pK_{\alpha} = 5$ и 12.8 (б) на поверхности кварца в зависимости от дозы ($N_{\text{имп}}$) электромагнитной импульсной обработки.

$\sim 48\%$, табл. 2). В случае применения в процессе флотации олеата натрия в сочетании с жидким стеклом (водный щелочной раствор силиката натрия $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$; общий расход смеси реагентов 200 г/т) снижение флотуемости кварца с 57 до 50% достигалось при $t_{\text{обр}} = 30\text{--}50 \text{ с}$.

Импульсные энергетические воздействия вызвали существенное разупрочнение поверхности кварца (твердость по Моосу 7) и монотонное снижение микротвердости минерала HV с увеличением времени обработки МЭМИ ($t_{\text{обр}} = 10\text{--}150 \text{ с}$). Максимальное относительное изменение (снижение) микротвердости минерала зафиксировано при $t_{\text{обр}} = 150 \text{ с}$ и составило $\Delta HV \sim 29\%$ (с 1424.6 до 1013.1 МПа). Возможным механиз-

Таблица 2. Влияние наносекундных МЭМИ на микротвердость (HV), электрокинетический потенциал (ζ), краевой угол смачивания (Θ) и флотуруемость (извлечение) жильного кварца

Число МЭМИ, $N_{\text{имп}}, 10^3$	HV , МПа	ζ -потенциал, мВ	Θ , град	Флотуруемость в присутствии NaOH/NaOH + Na ₂ SiO ₃ , %
0	1425	-93.9	49.2	60/57
1	1344	-98.7	50.5	58/53
3	1239	-100	50.7	58/50
5	1229	-102.2	43.4	57/50
10	1171	-98.7	42.7	48/58
15	1013	-102.4	38.5	49/58

мом разупрочнения поверхности кварца в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения является процесс дезинтеграции минерального вещества за счет образования микроканалов неполного электрического пробоя в результате генерации носителей заряда (первичных электронов) посредством каскадных оже-переходов в валентной зоне минерала-диэлектрика [2, 15]. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности процессов разупрочнения и флотационного разделения породобразующих минералов, в частности выделения (очистки) кварца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрашевич С.С., Гриценко В.А. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 2. С. 209; Nekrashevich S.S., Gritsenko V.A. // Phys. Sol. State. 2014. V. 56. № 2. P. 207.
2. Емлин Р.В., Барахвостов С.В., Куликов В.Д. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 7. С. 150; Emlin R.V., Barakhvostov S.V., Kulikov V.D. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2009. V. 54. № 7. P. 1076.
3. Li Y.P., Ching W.Y. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 4. P. 2172.
4. Liu B., Wang X., Du H. et al. // Int. J. Miner. Proc. 2016. V. 151. № 10. P. 33.
5. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. // Горный журн. 2017. № 11. С. 77.
6. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д. и др. // ДАН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680.
7. Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 12. С. 1788; Bunin I.Zh., Bunina N.A., Vdovin V.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2001. V. 65. № 12. P. 1788.
8. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124; Cherepenin V.A. // Phys. Usp. 2006. V. 49. № 10. P. 1097.
9. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.—М.—Краснодар: Лань. 2017, 281 с.
10. Рязанцева М.В., Бунин И.Ж. // ФТПРПИ. 2015. № 5. С. 140.
11. Stalder A.F., Melchior T., Müller M. et al. // Colloids Surf. A. 2010. V. 364. № 1–3. P. 72.
12. Плюснина И.Н. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд. МГУ. 1976. 175 с.
13. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
14. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, 2008. 172 с.
15. Куликов В.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 2. С. 35; Kulikov V.D. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2012. V. 57. № 2. P. 192.