

УДК 622.7:621.373

О МЕХАНИЗМЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛУМБИТА И ЭВДИАЛИТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2020 г. В. А. Чантурия¹, И. Ж. Бунин^{1, *}, М. В. Рязанцева¹, Е. Л. Чантурия¹,
Е. В. Копорулина¹, 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 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

С использованием методов ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, аналитической растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, микротвердомерии, измерения электрокинетического потенциала, краевого угла смачивания и других методов исследован механизм изменения структурно-чувствительных характеристик поверхности и физико-химических свойств минералов редких металлов (колумбита и эвдиалита) в результате воздействия низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Полученные результаты показали принципиальную возможность применения низкотемпературной плазмы для повышения эффективности разупрочнения, изменения структурно-химических свойств, гидрофобности поверхности и сорбционной активности минералов редких металлов.

DOI: 10.31857/S0367676520090100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы совершенствования технологии переработки руд и концентратов, содержащих тантал, ниобий, цирконий и редкоземельные элементы, определяется следующими факторами: непостоянный минеральный, химический, гранулярный состав, сложные морфометрические характеристики и структура кристаллов минералов; наличие на поверхности минералов (колумбита, танталита, циркона) пленок оксидов и гидроксидов железа, нивелирующих их поверхностные физико-химические и сорбционные свойства [1, 2]. Такие руды перерабатываются по сложным комплексным схемам. Так, в основе технологии переработки эвдиалитовых концентратов лежит многостадийное разложение минералов кислотами (серная, азотная, соляная, плавиковая); время выщелачивания более 3 ч при температуре порядка 80–140°C, применение катализаторов. В результате применения разработанных ранее технологий происходит образование на поверхности зерен эвдиалита при их кислотном растворении силикатного геля, снижающего эффективность выщелачивания и затрудняющего разделение жидкой и твердой фаз при фильтрации, и извлечение ценных компонентов не превышает 80% [3].

Полученные в [4–8] результаты показали принципиальную возможность применения высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [9]) и пондеромоторного воздействия высокочастотного электромагнитного поля [10, 11] для повышения эффективности дезинтеграции и направленного изменения структурного состояния поверхности и технологических свойств минералов редких металлов (колумбита, танталита, циркона и эвдиалита) и коллективных концентратов комплексных редкометалльных руд [7, 8]. В настоящее время низкотемпературная плазма широко используется для модификации свойств материалов (полимеров, синтетических волокон, текстильных материалов и др.), минералов и минеральных суспензий [12].

В данной работе представлены новые экспериментальные данные о механизме изменения структурно-химических и механических (микротвердость) свойств поверхности, электрических (дзета-потенциал) и физико-химических (краевой угол смачивания водой, адсорбционная активность) свойств колумбита и эвдиалита при воздействии низкотемпературной плазмы (НТП) атмосферного давления, генерируемой в процессе диэлектрического барьерного разряда,

и комбинированной плазменной и солянокислой обработки минералов (эвдиалита).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на пробах колумбита ($\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.08}^{2+}\text{Fe}_{0.01}^{3+}$)_{1.00}($\text{Nb}_{1.79}\text{Ta}_{0.20}\text{Ti}_{0.01}$)_{2.00} $\text{O}_{6.00}$ [1, 2] (идеальная формула – $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$; размер минеральных зерен от 3 до 0.5 мм) и эвдиалита (Ловозерское месторождение, Мурманская область; химическая формула эвдиалита – $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Zr}_3[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}](\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}, \text{Cl})_2$ (идеальная формула собственно эвдиалита – $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{O}, \text{OH})_2\text{Cl}_2$ [13])). Размер минеральных частиц эвдиалита от 100 до 63 мкм; размер плоскопараллельных полированных аншлифов – $10 \times 10 \times 4.5$ мм.

Обработку минеральных проб низкотемпературной плазмой атмосферного давления проводили на воздухе при нормальных условиях с использованием экспериментального лабораторного стенда (ИПКОН РАН; ООО НПП ФОН, г. Рязань) и следующих параметрах иницирующих импульсов: длительность импульса ~10 мкс, напряжение на электродах в ячейке диэлектрического барьерного разряда 20 кВ; диапазон изменения времени обработки образцов $t_{\text{обр}} = 10\text{--}480$ с.

Для регистрации ИК-спектров диффузного отражения (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье – ИКФС) колумбита в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 см^{-1} (спектральное разрешение 4 см^{-1}) использовали фурье-спектрометр IR-Affinity и приставку диффузного отражения Diffuse IR (Shimadzu, Pike Technologies). Для каждого образца записывали ~5 спектральных кривых, число сканов для каждого спектра – 50.

Эффективность влияния воздействия низкотемпературной плазмы на механические, электрические и физико-химические свойства поверхности эвдиалита оценивали по характеру изменения микротвердости по Виккерсу (HV, МПа; ГОСТ-2999-75, микротвердомер ПМТ-3М, нагрузка на индентор 200 г и время нагружения 10–15 с), электрокинетического потенциала (ζ -потенциал, мВ; прибор Microtrac ZETA-Check Zeta Potential Analyzer), гидрофобности поверхности (краевой угол смачивания, θ° ; метод лежащей “покоящейся” на плоскости капли дистиллированной воды диаметром ~2–3 мм; программа ImageJ и плагин LB-ADSA [14]) и сорбционной активности минерала по отношению к флотационному реагенту Flotitor SM-15.

Методика определения адсорбции флотационного реагента Flotitor SM15 на поверхности эвдиалита заключалась в следующем: пробы измельченного минерала (0.5 г) в исходном состоянии и после плазменной обработки помещали в

камеру лабораторной флотационной машины и перемешивали (агитировали) в дистиллированной воде в течение 1 мин ($T : Ж = 1 : 20$). Затем, pH минеральных суспензий доводили до значения 4.0 (добавлением HCl) и подавали раствор ($300\text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) реагента. Время контакта минеральных частиц с реагентом составляло 3 мин; после этого твердую фазу отделяли фильтрацией, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и анализировали поверхность эвдиалита методом ИКФС. Для каждого образца регистрировали не менее 10 спектров, число сканов для каждого спектра – 100.

Морфологию поверхности образцов эвдиалита изучали на аншлифах и отдельных минеральных зернах из эвдиалитового концентрата (Ловозерский ГОК) методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, микроскоп LEO 1420VP с анализатором INCA Oxford 350) и атомно-силовой (АСМ, микроскоп NTEGRA Prima, NT-MDT, Зеленоград). Химический состав концентрата, %: Si – 22.7; ZrO_2 – 8.34; TiO_2 – 3.99; Fe – 3.24; Ca – 3.33; Al – 3.0; $\Sigma\text{PЗЭ}$ – 2.50; Mn – 1.42; SrO – 1.95; Nb_2O_5 – 0.94; Mg – 0.2; BaO – 0.15. Суммарное содержание примесных минералов в концентрате – полевого шпата, нефелина $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$, эгирина $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и их сростков составляло не более 10%; лопарита и ломпрофиллита – ~3% [3, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате кратковременной ($t_{\text{обр}} = 10$ с) плазменной обработки проб колумбита наблюдались заметные изменения в ИК-спектрах минерала (рис. 1а), связанные со “сглаживанием” (практически полным исчезновением) полосы при 800 см^{-1} и ростом интенсивности спектрального максимума при 1020 см^{-1} .

По данным [15], отчетливо выраженная полоса при 1000 см^{-1} в тантало-ниобатах характерна для образцов с большим содержанием “тяжелого” компонента Ta_2O_5 (по данным химического анализа содержание Ta_2O_5 в пробе 12 мас. %). Полосы ИК-спектра при 630 и 700 см^{-1} описывают ν_3 колебания связи Nb–O–Nb между октаэдрами Nb_2O_6 (если они связаны углами), а колебания при 850 и 500 см^{-1} – колебания этих же октаэдров в том случае, если они связаны между собой общими гранями и образуют кристаллическую решетку [16, 17]. Полосы поглощения в интервале $860\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ принадлежат конечным связям Nb–O [18]. Кроме стехиометрических NbO, NbO_2 и Nb_2O_5 существует различные нестехиометрические, нестабильные и смешанные формы оксидов ниобия [19]; три наиболее распространенные кристаллические модификации пентаоксида ниобия (оксид ниобия V): T– Nb_2O_5 , M– Nb_2O_5 и H– Nb_2O_5 .

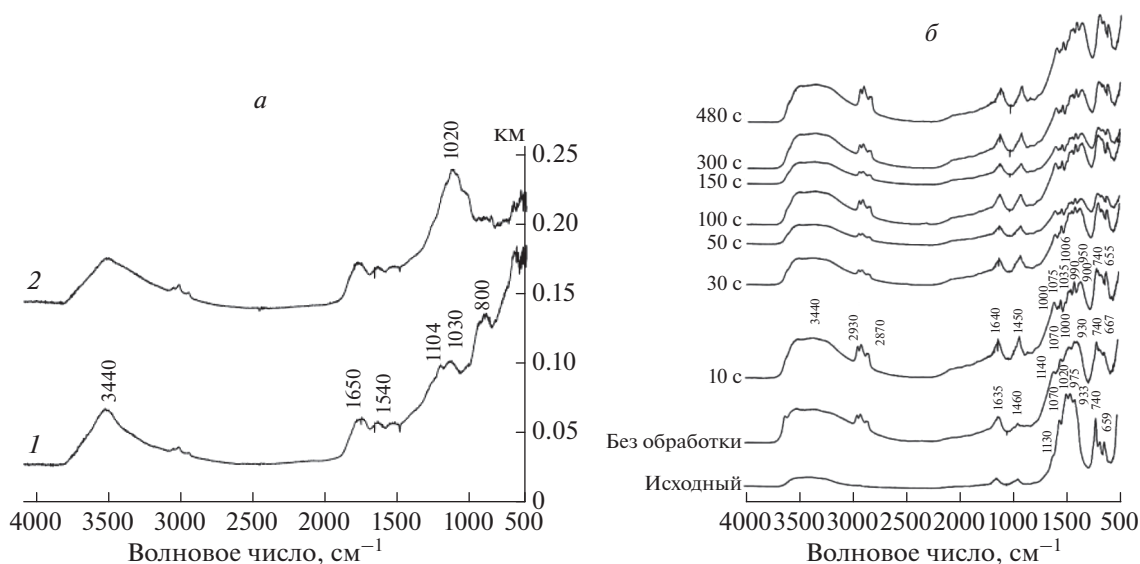


Рис. 1. ИК-спектры колумбита до (1) и после (2) обработки образцов низкотемпературной плазмой (НТП, $t_{\text{обр}} = 10$ с) (а) и эвдиалита в исходном ($t_{\text{обр}} = 0$ с) и модифицированном НТП ($t_{\text{обр}} = 10$ –480 с) состоянии и последующей сорбции реагента Flotinor SM-15 на поверхности минеральных частиц (б).

Также ИК-спектр пентаоксида ниобия, сформированного в основном октаэдрами, связанными через углы (связь Nb–O–Nb), характеризуется доминированием полос поглощения при 800 см^{-1} [19]. В том случае если структура состоит в основном из октаэдров, связанных своими гранями, то доминирующая полоса спектра лежит около 1000 см^{-1} .

Таким образом, на основе сопоставления известных и полученных в настоящей работе данных ИК-спектроскопических исследований можно предположить, что обнаруженные изменения профиля спектральной кривой могут быть обусловлены процессами структурно-химических преобразований поверхности колумбита при воздействии НТП, а именно, – деструкцией (разупорядочением) поверхностного слоя минерала, удалением из состава поверхности вещества (“испарение” легких компонентов (Nb, Fe, Mn) смешанного оксида), структурными превращениями, связанными с изменением кристаллических модификаций оксидов и/или их соотношения.

ИК-спектр эвдиалита в исходном (нативном) состоянии (рис. 1б, нижняя кривая) соответствовал данным литературных источников о колебательных спектрах минералов группы эвдиалита [20]: широкая полоса средней интенсивности с максимумом при 3400 см^{-1} и полоса поглощения при 1630 см^{-1} относятся к колебаниям связи O–H гидроксил-ионов и молекул воды соответственно; доминирующая полоса спектра при 1000 см^{-1} и поглощение при 750 см^{-1} характеризуют асимметричные валентные колебания связи Si–O–Si.

В результате адсорбционных экспериментов наблюдались следующие изменения ИК-спектров поглощения образцов эвдиалита (рис. 1б, вторая кривая снизу):

(1) Изменение профиля спектральной кривой в области валентных колебаний связи C–H (2800 – 3000 см^{-1}) в составе углеводородных соединений, что связано с адсорбцией реагента на поверхности эвдиалита и характеризуется появлением в спектрах выраженного триплета $2850\text{ см}^{-1} + 2930\text{ см}^{-1} + 2950\text{ см}^{-1}$. Площадь полосы под кривой поглощения в интервале 2800 – 3000 см^{-1} изменялась нелинейно от времени предварительной плазменной обработки минеральных проб ($t_{\text{обр}} = 10$ – 480 с). На основе количественного анализа интегральных характеристик спектральных кривых установлен эффект повышения сорбционной активности поверхности частиц эвдиалита при минимальном ($t_{\text{обр}} = 10$ с) и максимальном ($t_{\text{обр}} = 300$ – 480 с) времени обработки в 1.5 и 2.2 раза соответственно. При изменении $t_{\text{обр}}$ в диапазоне (30–150 с) происходило снижение адсорбции реагента Flotinor в 1.8–2.4 раза.

(2) Изменения профиля спектральной кривой затрагивают также область валентных колебаний связей Si–O–Si в структуре эвдиалита (800 – 1350 см^{-1}). Для образца минерала (без предварительной плазменной обработки) после взаимодействия с раствором реагента происходило изменение симметрии (уширение) данной полосы: плечо при 1130 см^{-1} , идентифицируемое в спектре исходного образца, трансформировалось в отчетливую полосу при 1140 см^{-1} ; также ис-

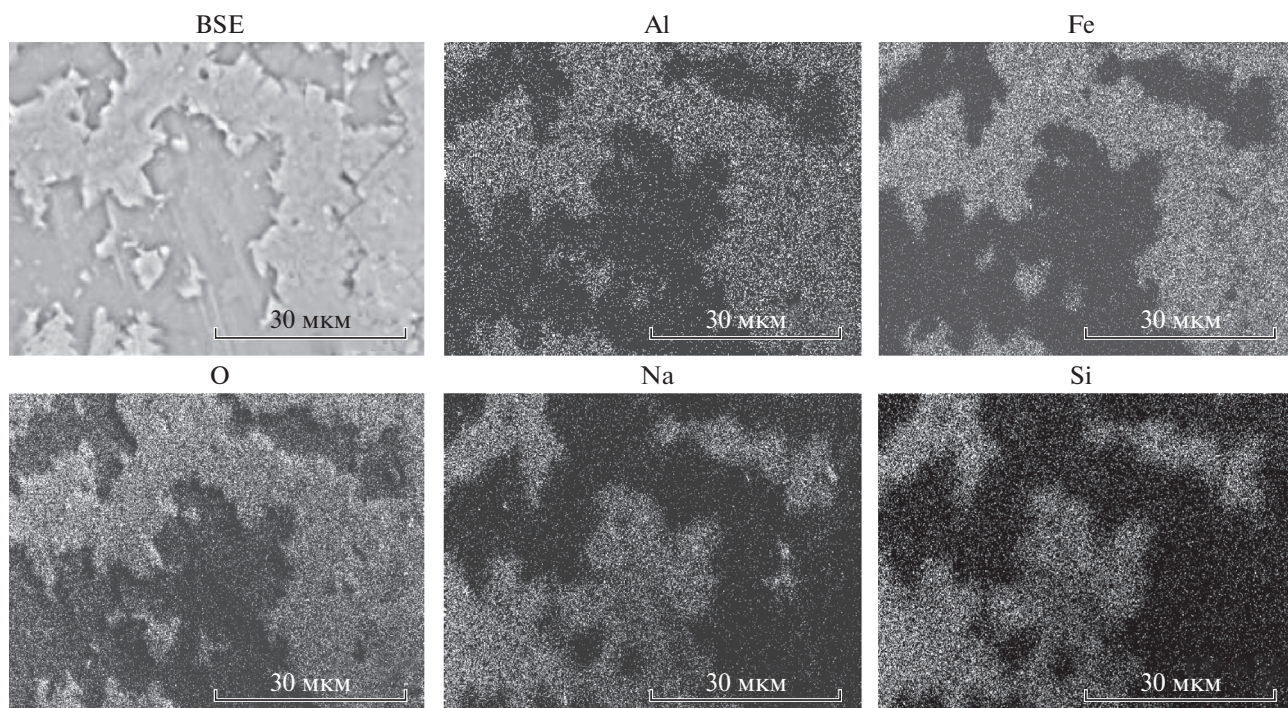


Рис. 2. Изображение фрагмента новообразования (верхнее слева) в виде покрытия (более светлые участки) на поверхности эвдиалита в результате воздействия НТП ($t_{\text{обр}} = 50$ с) и карты распределения химических элементов (Al, Fe, O, Na и Si) на данном участке поверхности; РЭМ–РСМА, BSE – отраженные (обратнорассеянные) электроны; масштабные линейки 30 мкм.

чезали максимумы при 975 и 1020 см^{-1} , и появлялась широкая полоса при 1000 см^{-1} (рис. 1б). Установленные изменения ИК-спектра, по всей видимости, вызваны влиянием регулятора кислотности среды (соляной кислоты), воздействие которой на поверхность эвдиалита вызвало деструкцию и изменение структурно-химического состояния поверхностного слоя минерала. Следует отметить, что для образцов, подвергнутых предварительному воздействию НТП, наблюдалось дальнейшее уширение и усложнение профиля мультиплетта, отражающего колебания Si–O–Si, появление новых максимумов поглощения, снижение интегральной интенсивности полосы в 1.2–3.5 раза, что свидетельствует о модифицирующем и деструктивном влиянии плазменной обработки на структурно-химические свойства поверхности минерала.

Результаты спектроскопических (сорбционных) исследований в целом соответствовали экспериментальным данным об изменении морфологии поверхности, микротвердости, электрических и физико-химических свойств эвдиалита при воздействии низкотемпературной плазмы. По данным РЭМ–РСМА в результате плазменной обработки проб эвдиалитового концентрата на поверхности зерен эвдиалита происходило образование дефектов (микротрещин и микропор) и формирование фрагментированных покрытий

(рис. 2), состоящих из элементов, не характерных для данного минерала (Al) или содержащихся в нем в ограниченных количествах (Fe). Вновь образованная фаза не содержит так же основных элементов, составляющих эвдиалит, в частности, Na и Si. По всей видимости, образование этой фазы связано с разрушением ассоциирующих с эвдиалитом минералов (возможно, эгирин с нефелином или лампрофиллит с нефелином), переносом элементов и осаждением (переотложением) на поверхности зерен эвдиалита. Результаты анализа АСМ-изображений измененной воздействием плазмы поверхности аншлифов свидетельствовали об образовании новых микро- и наночастиц, отделении и удалении микрокристаллических фрагментов (микровыколов), огрублении рельефа и возрастании шероховатости поверхности минерала. Так, для размера скана (области сканирования) 3×3 мкм величина среднего арифметического отклонения профиля поверхности R_a увеличилась с 2.1 нм (для образца в исходном состоянии) до 5.7 нм после обработки НТП в течение 50 с.

Микроструктурные изменения поверхностного слоя эвдиалита обуславливали эффект разупрочнения поверхности и существенное уменьшение микротвердости (HV , МПа) минерала, которая монотонно снижалась с увеличением времени плазменной обработки с ~ 786 МПа (среднее значение HV образцов в исходном состоянии) до ~ 422 МПа

Таблица 1. Изменение микротвердости (HV), электрокинетического потенциала (ζ), краевого угла смачивания (Θ°) и шероховатости (R_a) поверхности эвдиалита в результате воздействия низкотемпературной плазмы

Время обработки НТП ($t_{\text{обр}}$), с	HV , МПа	ζ -потенциал, мВ	Θ°	R_a , нм
0	786	-96.5	56.7	2.1
10	633	-110.1	73.2	—
30	517	-86.7	77.6	—
50	477	-87.2	68.3	5.7
100	468	-82.6	68.8	—
150	422	-82.3	55.5	—

после обработки НТП в течение $t_{\text{обр}} = 150$ с (табл. 1). Максимальное относительное изменение (уменьшение) микротвердости составило $\Delta HV \sim 47\%$.

Как отмечалось в [6], отрицательный знак электрокинетического потенциала эвдиалита в нейтральной среде (табл. 1) определяется особенностями кристаллохимического строения эвдиалита [13], а также структурой и составом двойного электрического слоя минеральных частиц в водной суспензии. В результате кратковременной плазменной обработки проб измельченного минерала (размер частиц менее 50 мкм) происходило увеличение отрицательных значений ζ -потенциала с -96.5 мВ в исходном состоянии до -110.1 мВ при $t_{\text{обр}} = 10$ с, что, по всей видимости, обуславливало повышение гидрофобности и сорбционной активности поверхности частиц. С увеличением времени воздействия НТП ($t_{\text{обр}} = 30-150$ с) происходило снижение отрицательных значений ζ -потенциала до ~ -82.5 мВ (табл. 1). В интервале изменения $t_{\text{обр}} = 10-150$ с краевой угол смачивания (Θ°) поверхности эвдиалита водой изменялся также нелинейно (табл. 1): при $t_{\text{обр}} = 10-30$ с происходило повышение гидрофобности минеральной поверхности – увеличение Θ с 56.7° до $73.2^\circ-77.6^\circ$, что вызывало повышение сорбционной (возможно, флотационной) активности минерала; при $t_{\text{обр}} = 50-150$ с происходило последовательное снижение Θ с 68.3° до 55.5° .

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования низкотемпературной плазмы атмосферного давления для разупрочнения и модификации физико-химических и технологических свойств минералов редких металлов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10061-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В.А., Чантурия Е.Л., Бунин И.Ж. и др. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2016. № 4. С. 142.
2. Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Чантурия Е.Л. и др. // ДАН. 2017. Т. 473. № 6. С. 714.
3. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. и др. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2018. № 2. С. 114.
4. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2017. № 4. С. 117.
5. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2018. № 4. С. 134–144.
6. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 789; Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryzantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 6. P. 716.
7. Huang Yu., Zhang T., Liu J. et al. // J. Rare Earths. 2016. V. 34. № 5. P. 529.
8. Huang Yu, Zhang T., Dou Zh. et al. // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 5. P. 541.
9. 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. 1950.
10. Booske J.H., Cooper R.F., Freeman S.A. et al. // Phys. Plasmas. 1998. V. 5. № 5. P. 1664.
11. Заяц Н.С., Конакова Р.В., Миленин В.В. и др. // Журн. техн. физики. 2015. Т. 85. № 3. С. 114; Zayats N.S., Konakova R.V., Milenin V.V. et al. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2015. V. 60. № 3. P. 432.
12. Бадеников А.В., Бадеников В.Я. Энергетические воздействия на компоненты флотации. М.: Изд-во МГГУ, изд-во Горная книга, 2010. 358 с.
13. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Н. Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
14. Stalder A.F., Melchior T., Müller M. et al. // Colloids. Surfaces. A. 2010. V. 364. № 1–3. P. 72.
15. Чантурия Е.Л. Интенсификация флотационного обогащения редкометалльных руд на основе электрохимических воздействий. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИМС, 1990. 159 с.
16. Tatsumisago M., Hamada A., Minami T., Tanaka M. // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 56. № 1–3. P. 423.
17. Ikeya T., Senna M. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 105. № 3. P. 243.
18. Bhide V., Husson E., Gasperin M. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 9. P. 1339.
19. Kreissl H.T., Li M.M.J., Peng Y.-K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 36. P. 12670.
20. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. N.-Y.: Springer Sci., 2014. 1726 p.