ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ПЕРОВСКИТА

И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова
Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Крюковский туп. 4, Москва 111020, Россия, bunin_i@mail.ru, xabosi@mail.ru

С использованием современных методов анализа структуры и свойств минералов: растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ–РСМА), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС), микротвердометрии, методов определения потенциала течения (протекания) и краевого угла смачивания, сорбционных и флотационных экспериментов исследовали влияние воздействия низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при нормальных условиях на структурные, физико-химические (микротвердость, электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания, сорбционная способность) и технологические (флотационные) свойства природного перовскита одного из месторождений России. По данным РЭМ, в результате воздействия ДБР происходило модифицирование поверхности отдельных областей образцов с образованием и раскрытием микротрещин, по всей видимости, вследствие характерного для кристаллов перовскита полисинтетического двойникования, а также формированием областей с субпараллельными пирамидальными выступами. Морфологические изменения вызывали разупрочнение поверхности и монотонное снижение микротвердости минерала с увеличением времени плазменной обработки ($t_{обр.}$=0 – 150 с), в целом на ΔHV_{max} = 27%. Также установлен эффект смещения электрокинетического потенциала в направлении положительных значений, увеличение краевого угла смачивания при кратковременном ($t_{обр.}$=10 – 30 с) плазменном воздействии и повышение сорбции флотационного реагента-собирателя, что позволило повысить флотационную активность и увеличить суммарное извлечение перовскита в пенный продукт флотации в целом на 10 – 15%.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд; перовскит; микротвердость; сорбция; флотация.

INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN AIR ON SURFACE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL PEROVSKITE

Igor Zh. Bunin, Maria V. Ryazantseva, Irina A. Khabarova
Melnikov's Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Science, 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia, bunin_i@mail.ru, for_nataliya@list.ru, xabosi@mail.ru

In this report, we present the new results on the effect of low-temperature plasma of a dielectric barrier discharge (DBD) in air under normal conditions on structural, physicochemical (microhardness, electrokinetic potential, contact angle, sorption activity) and technological (flotation) properties of natural perovskite from the one of the deposit of Russia. We used the following up to date methods for analyzing the structure and properties of minerals, namely, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (SEM–EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), microhardness testing, sorption and flotation experiments, and other methods. According to the SEM-data, as a result of the action of DBD, the surface modification of perovskite samples with the formation and opening of microcracks, most likely due to polysynthetic twinning, characteristic for perovskite crystals, occurred; also, the regions with subparallel pyramidal projections were formed. Morphological changes caused the surface softening and a monotonous decrease in the microhardness of the mineral with an increase in the plasma treatment time ($t_{treat.}$ = 0 – 150 s), in general, by ΔHV_{max}=27%. We have established the electrokinetic potential shifting to the direction of positive values, an increase in the contact angle under short-term of plasma treatment ($t_{treat.}$ = 10 – 30 s), and an increase in the sorption of the flotation reagent-collector. These effects made it possible to increase the flotation activity and increase the total recovery of perovskite into the froth flotation product as a whole by ~10 – 15%.

Keywords: dielectric barrier discharge; perovskite; microhardness; sorption; flotation.

Введение

Перовскит (титанат кальция, $CaTiO_3$ — идеальная формула, (Ca, REE, Na)·(Ti, Nb)O_3 — химический состав [1]) — минерал из общей (обширной) группы перовскита, объединяющей природные и синтетические соединения с упрощенной формулой ABX_3 (где *X*-позицию могут занимать такие анионы как O^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $(OH)^-$ – группы и другие анионы), кристаллизующиеся в структурном типе перовскита. Минералы группы перовскита — небольшая группа акцессорных минералов с общей формулой ABO_3, где позицию *A* занимают основные видообразующие катионы Ca, Sr, Pb, Ce, La, Nd, Pr, Na, K, Th, U; позицию *B* — Ti, Nb, Fe, Ta, Zr, также в составе присутствуют изоморфные примеси A1, Si, Mg и Mn [1, 2].

Основная сложность получения высококачественного перовскитового концентрата при высоком его извлечении обусловлена близкими технологическими свойствами перовскита, кальцита и оливина. Использование высокоэнергетических воздействий [3, 4] в процессах переработки труднообогатимого минерального сырья позволяет достичь эффективной (селективной) дезинтеграции тонковкрапленных минеральных комплексов и повысить контрастность физико-химических и флотационных свойств минералов и последующей сепарации в процессе флотации за счет образования на их поверхности гидрофобных и гидрофильных микро- и нанофаз.

Цель данной работы — изучение и анализ эффективности воздействия низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда (НТП – ДБР) в воздухе при атмосферном давлении [5] на структурное состояние поверхности, микротвердость, электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания, сорбционную и флотационную активность перовскита месторождения Африканда (Мурманская область, Россия) с целью улучшения показателей флотации комплексных перовскит – титаномагнетитовых руд.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на образцах перовскита в виде отдельных зерен, выделенных из штуфов перовскитовой руды месторождения Африканда. Химический состав и содержание примесей в пробе перовскита, мас. %: TiO_2 – 48.00; CaO – 35.50; SiO_2 – 5.41; CeO_2 – 2.15; Al_2O_3 – 1.87; Fe_2O_3 – 1.62; Nb – 0.88 (содержание минорных примесей не указано).

Напряжение на электродах в ячейке генератора барьерного разряда ~20 кВ, длительность импульса ~10 мкс, длительность переднего фронта импульса ~300 нс, частота повторения импульсов 15 кГц; длина межэлектродного промежутка 5 мм. Температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение $t_{обр.}$=10 – 60 с. Температура электронов в микроразряде – порядка нескольких эВ при концентрации электронов 10^{14} см$^{-3}$ и плотности тока 10^3 А×см$^{-2}$; ток разряда менялся от 0.1 до 1 мА [5].

Морфологию и химический состав поверхности зерен перовскита изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ – РСМА). Микротвердость образцов в виде аншлифов определяли по методу Виккерса (*HV*, МПа; ГОСТ-2999-75): микротвердомер ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 100 г, время нагружения — 10 – 15 с.

Для определения потенциала течения (“протекания”, ζ – потенциал, мВ) минеральных частиц размером ≤50 мкм использовали анализатор Microtrac ZETA-Check Zeta Potential Analyzer. Краевой угол смачивания (Ѳº) поверхности аншлифов до и после плазменной обработки измеряли методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли дистиллированной воды диаметром ~2 – 3 мм с использованием цифрового оптического микроскопа и программы для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [6].

Методики проведения спектроскопических исследований (ИКФС), определения адсорбции комплексообразующего флотационного реагента — каприлгидроксамовой кислоты на поверхности частиц минералов редких металлов и их флотационной активности представлены в [7].

Результаты и их обсуждение

Изменения морфологии поверхности перовскита (рис. 1а), подвергнутого воздействию ДБР ($t_{обр.}$=50 с), связаны с образованием дефектов в виде межзеренных и внутризеренных микротрещин и появлением пирамидальных выступов, что вызывало разупрочнение поверхности и снижение микротвердости минерала с увеличением времени обработки ($t_{обр.}$) с HV = 910 до 665 МПа при $t_{обр.}$=0 и 150 с соответственно; ΔHV_{max}=27%. Формирующиеся глубокие параллельные микротрещины, по всей видимости, обусловлены полисинтетическим двойникованием, характерным для кристаллов перовскита. Участки с пирамидальными выступами (рис. 1б) образовывались в процессе разрушения и удаления микрокристаллических фрагментов поверхности, по всей видимости, под действием пондеромоторных сил в области влияния сильного электрического поля. В результате воздействия ДБР окончания выступов оказывались поврежденными (рис. 1в) вследствие концентрации носителей заряда и повышения напряженности электрического поля вблизи микроострий выступов.

По данным ИК-спектроскопии в результате кратковременной ($t_{обр.}$=10 – 30 с) плазменной обработки минеральных частиц происходило деоксилирование их поверхности (снижение в 1.2 раза интенсивности линии при 632 – 659 см$^{-1}$, отвечающей колебаниям связи ν Me – O). Также воздействие ДБР в течение $t_{обр.}$=10 – 100 с вызывало снижение интенсивности полосы спектра при 1616 – 1693 см$^{-1}$ (связь δ O – H в H_2O), что отвечает дегидратации поверхности перовскита. Повышение времени обработки НТП до $t_{обр.}$=150 с вызывало повышение интенсивности указанной полосы, свидетельствующее о гидратации поверхности минерала.

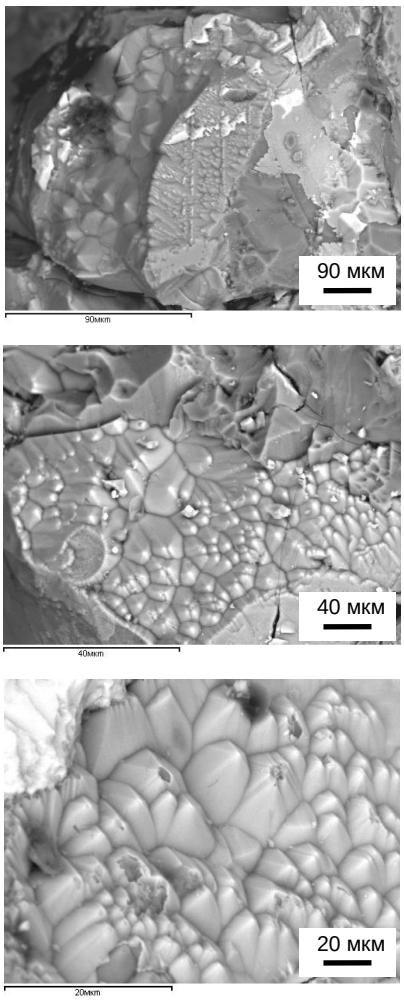

Рис. 1. Поверхность перовскита после воздействия НТП – ДБР ($t_{обр.}$=50 с)

В результате воздействия излучения барьерного разряда наблюдалось монотонное снижение отрицательных значений электрокинетического потенциала перовскита от – 85.4 мВ ($t_{обр.}$=0 с) до – 77.5 мВ ($t_{обр.}$=10 с) и – 75.4 мВ при $t_{обр.}$=50 с.

Краевой угол смачивания Θ поверхности минерала изменялся немонотонно: при $t_{обр.}$=30 с он повышался с 75° ($t_{обр.}$=0 с) до 77.5°. По всей видимости, установленный эффект увеличения гидрофобности поверхности в результате кратковременных ($t_{обр.}$=10 – 30 с) энергетических воздействий предопределило улучшение сорбционных и флотационных свойств минерала.

По данным ИКФС в результате НТП обработки происходило повышение сорбционной активности перовскита по отношению к флотационному реагенту-собирателю класса гидраксамовых кислот (каприлгидроксамовой кислоте), основной формой закрепления которой на измененной воздействием ДБР минеральной поверхности является комплексное соединение гидроксамата титана. Изменения структурных и физико-химических свойств минерала позволили увеличить суммарное извлечение мономинеральной фракции перовскита в пенный продукт флотации на 10 – 15%: извлечение минерала составило 90–93% при $t_{обр.}$=10–30 с и ~95% ($t_{обр.}$=100 с).

Заключение

Экспериментально установлен эффект модифицирующего влияния низкотемпературной плазмы ДБР в воздухе при атмосферном давлении на микротвердость, структурные и физико-химические свойства поверхности перовскита, вызывающего разупрочнение минеральной поверхности, смещение электрокинетического потенциала в направлении положительных значений, увеличение краевого угла смачивания ($t_{обр.}$=10 – 30 с) и повышение сорбции реагента-собирателя, что позволило повысить флотационную активность и увеличить суммарное извлечение перовскита в пенный продукт на 10 – 15%. Установленные параметры воздействия НТП – ДБР и реагентный режим флотации могут быть использованы для повышения эффективности флотационного обогащения перовскитовых руд Африкандского месторождения.

Библиографические ссылки

1. Mitchell R.H., Mark D. Welch M.D., Chakhmouradian A.R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Mineralogical Magazine* 2017; 81(3): 411-461.
2. Попова Е.А. Кристаллохимия и физические свойства минералов и синтетических соединений со структурой типа перовскита. Дисс. канд. геол.– минер. наук. СПб: СПбГУ; 2018. 354 с.
3. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии. *Горный журнал* 2017; 11: 77-83.
4. Huang W., Chen Y. The application of high voltage pulses in the mineral processing industry – A review. *Powder Technology*. 2021; 393: 116-130.
5. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. Germany; 2011. 193 с.
6. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Saged D., Bluc Th., Unserd M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A.* 2010; 364(1-3): 72-81.
7. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh, Ryazantseva M.V., et al. Mechanism of structural changes in the surface state and physicochemical properties of columbite and eudialyte upon exposure to low-temperature plasma. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys*. 2020; 84(9): 1147–1151.