

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Анашкина Н.Е.***ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия, bunin_i@mail.ru*

В России и мире в связи с существенным ухудшением качества минерального сырья, снижением содержания полезных компонентов в рудах в 1,5–2,5 раза, тонкой вкрапленностью рудных минералов существует настоятельная необходимость разработки принципиально новых, высокоэффективных, энергосберегающих методов и технологий, направленных на повышение полноты и комплексности обогащения минерального сырья [1]. В настоящее время интенсивно развиваются нетрадиционные (немеханические) комбинированные методы физико-химических, электрохимических и импульсных энергетических воздействий на геоматериалы сложного вещественного состава и водные суспензии [1, 2] для повышения эффективности процессов дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов цветных, редких и благородных металлов, извлечения полезных компонентов, усиления контрастности структурно-химических и технологических свойств труднообогатимого минерального сырья.

Актуальной задачей в процессах переработки шеелитовых (молибдено-шеелитовых) руд является разработка методов повышения качества шеелитовых концентратов с содержанием WO_3 до 50–80%. В докладе представлены экспериментальные данные о влиянии наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ [3, 4]) на химический состав поверхности, структурные дефекты и механические свойства природных минералов-диэлектриков – кальцийсодержащих минералов (кальцита $CaCO_3$, шеелита $CaWO_4$ и флюорита CaF_2 Тырныаузского месторождения).

Электромагнитную импульсную обработку минеральных проб проводили при следующих параметрах МЭМИ: длительность импульса – 10 нс, амплитуда напряжения на активном электроде ~ 25 кВ, напряженность электрического поля ~ 10^7 В/м, энергия в импульсе 0,1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени электроимпульсного воздействия $t_{обр} = 10 - 150$ с (доза электромагнитного импульсного излучения – число импульсов $N_{imp} = 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$).

Для анализа химического (фазового) состава поверхности частиц кальцийсодержащих минералов использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_{α}) и ИК-фурье-спектроскопии (ИКФС, ИК-спектрометр IRAffinity-1 Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000). Рентгенолюминесцентные (РЛ) исследования выполнены на установке, состоящей из генератора рентгеновского излучения на базе Ирис-3м (НПП “Буревестник”) и рентгеновской трубки 5БХВ7 (НПП “Светлана–Рентген”), анодное напряжение 35 кВ, анодный ток 30 мА.

Микротвердость минеральных аншлифов размером $10 \times 10 \times 4,5$ мм до и после электромагнитной импульсной обработки определяли по методу Виккерса (HV , МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1 : 2005) на микротвердомере ПМТ-3М; нагрузка на индентор 100 г и время нагружения 10 – 15 с.

Детальный анализ эволюции линий кислорода и фтора (O 1s и F 1s) на РФЭС спектрах флюорита (CaF_2) показал, что в результате электроимпульсной обработки

минерала в течение $t_{обп} = 10$ с ($N_{имп} = 10^3$) происходило гидроксильное (O 1s-линия кислорода, $E_{ce}(BE) = 531,7$ эВ) поверхности частиц минерала за счет адсорбции на активных центрах минеральной поверхности продуктов радиолитического разложения физически сорбированной воды ($E_{ce} = 533,13$ эВ). Концентрация атомов кислорода, связанных с поверхностной водой, снижалась с 17,3 до 10,3 ат. %, а концентрация кислорода, связанного с гидроксильными группировками, возрастала с 12,1 до 14,1 ат. %. Разложение на индивидуальные составляющие фотоэлектронной линии фтора F 1s показало, что воздействие МЭМИ ($t_{обп} = 10$ с) вызывало увеличение поверхностной концентрации интерстициального фтора F_i^- с 5,36 до 8,12 %. При увеличении времени обработки до $t_{обп} = 30, 50$ и 100 с атомная концентрация структурных дефектов типа F_i^- изменялась нелинейно и составила 6,37; 1,47 и $\sim 4,0$ ат. % соответственно.

Методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (режим диффузного отражения) установлено, что в результате электроимпульсной обработки образцов *кальцита* ($CaCO_3$; диапазон изменения времени обработки $t_{обп}$ от 10 до 100 с) происходило последовательное снижение интегральной интенсивности полосы поглощения при 1400 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям иона CO_3^{2-} в структуре минерала. При воздействии МЭМИ на образцы *шеелита* ($CaWO_4$) наблюдалось резкое увеличение площади дублета $775 + 818\text{ см}^{-1}$, относящегося к валентным колебаниям связи W – O анионного комплекса WO_4^{2-} .

Результаты рентгеновской люминесцентной спектроскопии (РЛС) свидетельствуют о существенном влиянии импульсных полей высокого напряжения на дефекты кристаллической структуры кальцийсодержащих минералов.

В рентгенолюминесцентном спектре *шеелита* идентифицирована широкая полоса с максимумом 480 нм, связанным с высвечиванием, по меньшей мере, четырех типов центров – $\{[W^{5+}O_4]_2 V_A^{**}\}^x$, $\{[W^{5+}O_4] V_A^{**}\}'$, $[W^{5+}O_4]'$, $[W^{5+}O_4]''' V_A^{***}$ [5]. В условиях электромагнитного излучения происходило гашение указанной полосы, в результате чего ее интегральная интенсивность снижалась в 1,3–1,4 раза, что свидетельствует о разрушении центров люминесценции данного типа. Характер изменения спектральной кривой подтверждает *безызлучательный* механизм гашения свечения в результате переноса энергии от возбужденных групп WO_4^{2-} к центрам тушения, образовавшимся также при воздействии МЭМИ.

Электромагнитная импульсная обработка *кальцита* вызывала увеличение интенсивности полосы при 600 нм в РЛ-спектре, определяющей свечение примесных ионов Mn^{2+} , изоморфно замещающих Ca^{2+} , а также занимающих положение в междоузлиях и находящихся в различной координации с кислородными вакансиями. Установленное изменение РЛ-спектра указывает на трансформацию исходной кристаллической структуры, связанную в данном случае с накоплением дефектов типа $Mn_V^{2+}[(V_{O_{(v)}}^{**})(CO_2)]^{**}$, $Mn_{IV}^{2+}[(V_{O_{(iv)}}^{**})(CO_2)]^{**}$ [5].

В спектрах рентгенолюминесценции *флюорита* наблюдалась серия полос с максимумами 4,25 эВ (V_K -центр), 3,62 эВ (Ce^{3+}), 2,88 эВ (Eu^{2+}), 2,7 эВ (Dy^{3+}), 2,18 эВ ($Dy^{3+} \cdot OH^-$), 1,8 эВ, 1,6 эВ ($Dy^{3+} \cdot F_i^-$) [5]. Электроимпульсная обработка минерала приводила к общему увеличению интенсивности свечения без изменения симметрии отдельных полос и профиля спектральной кривой. Максимальное увеличение (в 2,1–2,2 раза) интегральных интенсивностей полос достигалось в результате обработки

МЭМИ в течение первых 10 с ($N_{imp} = 10^3$). Увеличение времени обработки до $t_{обп} \geq 30$ с вызывало уменьшение площадей полос; однако, численные значения площадей превосходили соответствующие значения для образца в исходном (без воздействия МЭМИ) состоянии в 1,5–1,7 раза.

По всей видимости, в процессе эволюции оптически-активных центров природного флюорита в условиях импульсных энергетических воздействий на начальной стадии при $t_{обп} = 10$ с происходило образование, а затем, с увеличением дозы электромагнитного излучения ($t_{обп} \geq 30$ с, $N_{imp} = 3 \times 10^3$) – частичная аннигиляция автолокализованных дырок (V_K -центров). Также наблюдалось симбатное V_K -центрам изменение числа центров, связанных со свечением Ce^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , $Dy^{3+} \cdot OH^-$ и $Dy^{3+} \cdot F_1^-$.

Установленные изменения спектральных характеристик свидетельствуют об образовании структурных дефектов, возможно, вследствие поляризации природных минералов-диэлектриков в сильных электрических полях, вызывающей искажения кристаллической решетки, изменение жесткости и разрыв химических связей.

Микроструктурные изменения поверхностного слоя и образование новых дефектов кристаллической решетки кальцийсодержащих минералов при нетепловом воздействии [4] наносекундных МЭМИ, обуславливали эффективное разупрочнение природных минералов-диэлектриков: максимальное относительное снижение микротвердости (HV , МПа) наблюдалось при обработке минералов в течение $t_{обп} \sim 150$ с и составило для *кальцита* (твердость по Моосу 3) – 66,5 % (с 790 до 265 МПа), *флюорита* (твердость 4) – 53,2 % (с 876 до 410 МПа), *шеелита* (твердость 5) – 51,3 % (с 2087 до 1017 МПа). В целом обращает на себя внимание тот факт, что в условиях воздействия наносекундных МЭМИ величина относительного изменения и скорость изменения микротвердости минералов-диэлектриков, среди прочих факторов, по всей видимости, определяются твердостью минералов (природой (энергией) химических связей, валентностью), максимальны для минералов со сравнительно низким уровнем твердости и в большинстве случаев достигаются при сравнительно малых дозах электромагнитного импульсного излучения.

В результате проведенных экспериментов показана принципиальная возможность использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности *флотационного* обогащения кальцийсодержащих минералов: предварительная электроимпульсная обработка ($t_{обп} = 30 - 50$ с) мономинеральных фракций обеспечила прирост извлечения при флотации кальцита на 8 %, флюорита – 6 % и шеелита – 10–12 %.

Список литературы

- [1] Чантурия В.А. // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 7-13.
- [2] Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 77-83.
- [3] Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. // Доклады РАН. – 1999. – Т. 366. – № 11. – С. 680-683.
- [4] Черепенин В.А. // УФН. – 2006. – Т. 176. – № 10. – С. 1124-1130.
- [5] Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 180 с.