

УДК 53.043

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИТА, ФЛЮОРИТА И ШЕЕЛИТА
В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ**

М. В. Рязанцева, И. Ж. Бунин

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: ryzanceva@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Методом кислотно-основных индикаторов исследовано изменение функционального состава поверхности кальцита, флюорита и шеелита при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения. В результате импульсной обработки минеральных проб в течение $t_{\text{обр}} \leq 50$ с на поверхности кальцита увеличивалась концентрация электронодонорных льюисовских ($pK_a = -4.4$) и протондорных ($pK_a = 1.3$, $pK_a = 4.1$) бренстедовских центров. Показано, что основные трансформации поверхности флюорита и шеелита в процессе импульсной обработки связаны с взаимными превращениями льюисовских основных и бренстедовских кислотных центров.

Кальцит, флюорит, шеелит, наносекундные электромагнитные импульсы, индикаторный метод, кислотно-основные свойства, поверхность твердого тела

Изучение и направленное изменение физико-химических свойств поверхности материалов с целью повышения эффективности их применения в современных технологических процессах — важная задача в таких областях промышленности, как катализ, технология сорбентов, переработка минерального сырья. Перспективным подходом к модифицированию состава и свойств поверхности природных сульфидов является использование мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) [1–8].

Цель настоящей работы — исследование изменения кислотно-основных свойств поверхности кальцийсодержащих минералов (кальцита, флюорита и шеелита) в процессе обработки МЭМИ, что представляет интерес как с точки зрения развития научно-практических основ использования импульсных энергетических воздействий для направленного модифицирования состава и свойств поверхности геоматериалов, так и для решения технологических задач, связанных с повышением селективности флотационного разделения минералов кальция [9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на мономинеральных фракциях кальцита, шеелита и флюорита (месторождение Тырныауз) крупностью – $100 + 63$ мкм. Результаты химического анализа (ARL ADVANT'X, Thermo Scientific) представлены в табл. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-35-20598 мол_a_вед).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав минералов, мас. %

Образец	Ca	W	F	Si	Fe	Al	Mg	Sr	Ba	S	Pb
CaCO ₃	40.68	н/о	0.85	0.11	0.10	0.05	0.03	0.01	0.02	н/о	н/о
CaWO ₄	57.11	14.08	0.29	0.52	0.42	0.43	0.06	н/о	н/о	0.48	0.15
CaF ₂	53.50	н/о	39.58	0.15	0.01	0.15	н/о	0.03	0.03	н/о	н/о

Электромагнитную импульсную обработку минералов осуществляли на лабораторной установке УОМЭП-1 (ИПКОН РАН; НПП “Фон”, г. Рязань). Длительность импульса не превышала 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени обработки $t_{\text{обр}} = 10 - 150$ с (доза электромагнитного импульсного излучения, число импульсов $N = 10^3 - 1.5 \cdot 10^4$). Перед обработкой образцы увлажняли дистиллированной водой при отношении Т : Ж = 5 : 1.

Для дифференциации и изучения кислотно-основных свойств поверхности минералов использовали метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред [10, 11]. Перечень индикаторов, значения рКа, рабочие концентрации растворов, длины волн, соответствующих максимуму поглощения, представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Параметры кислотно-основных индикаторов

Индикатор	рКа	λ_{max} , нм	C_{ind} , ммоль /л
Динитроанилин	-4.4	340	1.20
Бриллиантовый зеленый	1.3	610	0.33
Бромфеноловый синий	4.1	590	0.08
Бромкрезоловый пурпурный	6.4	590	0.16
Бромтимоловый синий	7.3	430	0.36
Индигокармин	12.8	610	0.40

Спектрофотометрически (Shimadzu UV-1700) измеряли оптическую плотность исходного раствора индикатора D_0 , раствора индикатора после установления адсорбционно-десорбционного равновесия с навеской минерала D_1 . Также учитывали изменение оптической плотности раствора индикатора в результате взаимодействия исследуемого минерала с дистиллированной водой D_2 , что позволило исключить этот фактор при анализе результатов. Концентрацию поверхностных активных центров данной силы, эквивалентную количеству адсорбированного красителя q_{pKa} , определяли по следующей формуле [10–11]:

$$q_{pKa} = \frac{C_{ind} V_{ind}}{D_0} \left[\frac{|D_0 - D_1|}{m} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m} \right],$$

где C_{ind} — концентрация индикатора, моль/л; V_{ind} — объем индикатора, мл; m — масса навески образца, г. Знаки “+” и “-” отвечают разнонаправленному и однонаправленному изменению D_1 и D_2 соответственно.

Согласно [12], индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями рКа селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа, содержащих неподеленную электронную пару и способных к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды. По мере увеличения рКа индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных центрах (рКа=0–7, поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (7–14, поверхностные

ОН-группы с тенденцией к отщеплению всего гидроокисла) и льюисовских кислотных центрах ($pK_a \geq 14$, атомы со свободной орбиталью, способные к захвату гидроксила с диссоциативной адсорбцией воды).

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кальцит. На поверхности кальцита (CaCO_3) в исходном (до обработки МЭМИ) состоянии преобладали брэнстедовские кислотные центры (БКЦ) с $pK_a = 1.3$ ($55.4 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), число центров n с $pK_a = 4.1$ и $pK_a = 6.4$ на порядок меньше и составляло $0.5 \cdot 10^{-3}$ и $3.3 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г соответственно. Помимо этого, присутствовали электронодонорные центры основного льюисовского ($pK_a = -4.4$, $n = 13.36 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и брэнстедовского ($pK_a = 12.8$, $n = 16.56 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) типов (рис. 1а).

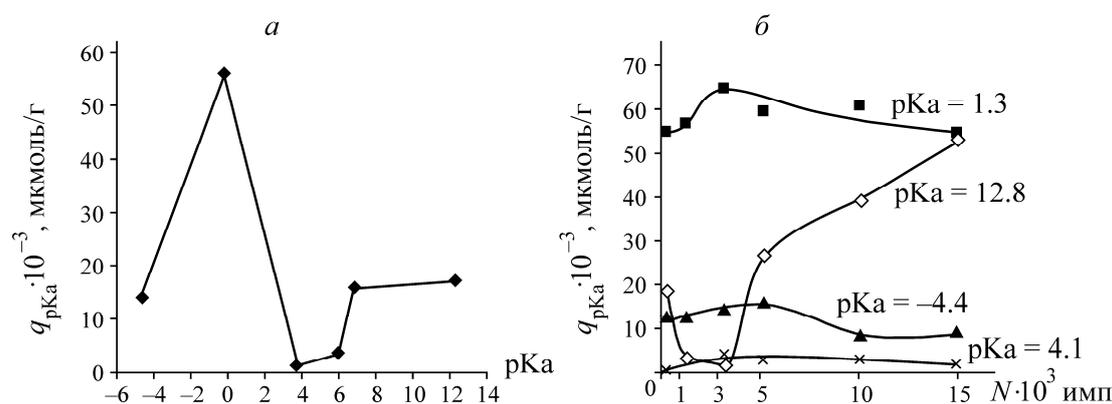


Рис. 1. Распределение центров адсорбции по величине pK_a на поверхности исходного образца кальцита (а); зависимость содержания активных центров от числа МЭМИ (б)

Импульсное энергетическое воздействие вызвало изменение донорно-акцепторных свойств поверхности кальцита. В результате обработки МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} \sim 10-50$ с ($N \sim 10^3-5 \cdot 10^3$ импульсов) идентифицировано дегидроксилирование поверхности минерала (число брэнстедовских основных центров с $pK_a = 12.8$ снизилось с $19.3 \cdot 10^{-3}$ до $2.8 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), увеличение концентрации апротонных электронодонорных центров льюисовского типа с $pK_a = -4.4$ в ~ 1.2 раза — с $13.4 \cdot 10^{-3}$ до $16.7 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г и протонодонорных центров брэнстедовского типа (БКЦ) — с $pK_a = 1.3$ и $pK_a = 4.1$ в ~ 1.2 и $5.2-8.6$ раза соответственно.

Известно, что переменные (нестационарные) электромагнитные поля взаимодействуют с электронами, ионами и атомами твердых тел, вызывая сильновозбужденные состояния в кристаллах [13]; возникающие затем процессы релаксации могут вызывать локальные деформации кристаллической решетки и возникновение (аннигиляцию) поверхностных дефектов.

Увеличение продолжительности обработки до $t_{\text{обр}} \geq 50$ с ($N \geq 5 \cdot 10^3$) обуславливает последовательный рост числа центров основного брэнстедовского типа с $pK_a = 12.8$ в $10-19.5$ раз (гидроксилирование поверхности), снижение количества основных льюисовских ($pK_a = -4.4$) и кислотных брэнстедовских центров с $pK_a = 1.3$ и $pK_a = 4.1$ (рис. 1б). Концентрация центров нейтрального характера ($pK_a = 7.3$) в процессе обработки не изменялась.

Флюорит. Распределение адсорбционных центров на поверхности исходного образца флюорита (CaF_2) приведено на рис. 2а. Видно, что на исходной поверхности минерала доминируют брэнстедовские ($pK_a = 12.8$, $n = 195.6 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и льюисовские ($pK_a = -4.4$, $n = 79.4 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) основные центры, также идентифицировано присутствие брэнстедовских кислотных ($pK_a = 4.1$, $n = 48.2 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г; $pK_a = 1.3$, $n = 21.9 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) центров.

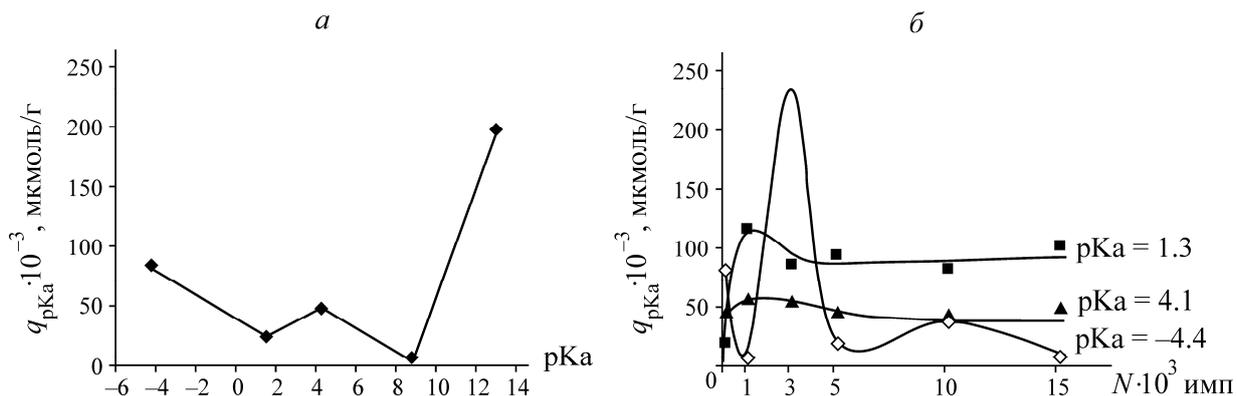


Рис. 2. Распределение центров адсорбции по величине рКа на поверхности флюорита (а); зависимость содержания активных центров от числа МЭМИ (б)

Обработка минерала в течение $t_{обр} \sim 10$ с ($N \sim 10^3$) приводила к снижению содержания центров с $pKa = -4.4$ более чем на порядок (с $83.21 \cdot 10^{-3}$ до $8.19 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и росту содержания центров с $pKa = 1.3$ (с $21.9 \cdot 10^{-3}$ до $118.59 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г). Наблюдаемые изменения можно интерпретировать как трансформацию льюисовских основных в бренстедовские кислотные центры вследствие адсорбции активных фрагментов воды (возникающих в результате воздействия МЭМИ на физически адсорбированную воду) на льюисовских основных центрах.

Увеличение продолжительности импульсного воздействия до $t_{обр} \sim 30$ с приводило к противоположному эффекту, в результате чего значительно увеличивалось число центров с $pKa = -4.4$ и снижалось содержание центров с $pKa = 1.3$; концентрация центров с $pKa = -4.4$ после обработки почти в 3 раза превышала их содержание на поверхности исходного образца. По всей видимости, данный эффект обусловлен депротонированием кислотных центров Бренстеда, а также процессами разложения адсорбированной поверхностью воды с образованием кислотных центров Бренстеда и их мгновенным депротонированием под действием излучения.

Дальнейшее увеличение времени обработки до $t_{обр} \sim 50$ с вызывало снижение концентрации основных центров с $pKa = -4.4$ более чем в 11 раз. Важно отметить, что увеличение количества бренстедовских кислотных центров с $pKa = 1.3$ не пропорционально (с $87.57 \cdot 10^{-3}$ до $96.10 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), а число центров с $pKa = 4.1$, напротив, снижалось в 1.2 раза. Следовательно, можно предположить, что вместе с процессами гидроксирования основных центров Льюиса (за счет чего наблюдался рост бренстедовских основных центров с $pKa = 1.3$) протекали процессы депротонирования центров с $pKa = 4.1$, а также возможна физическая адсорбция воды, в результате чего происходило частичное блокирование льюисовских основных центров. С увеличением времени импульсной обработки флюорита до $t_{обр} \sim 150$ с ($N \sim 1.5 \cdot 10^4$) основные изменения состояния кислотно-основных центров на поверхности флюорита связаны с процессами взаимных трансформаций бренстедовских кислотных ($pKa = 1.3$) и льюисовских ($pKa = -4.4$) основных центров.

Шеелит. Поверхность исходного образца $CaWO_4$ представлена главным образом БКЦ с $pKa = 1.3$ ($n = 45.72 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), число центров с $pKa = 4.1$ и $pKa = 6.4$ составляло $13.16 \cdot 10^{-3}$ и $19.82 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г соответственно. Концентрация льюисовских ($pKa = -4.4$) и бренстедовских основных центров не столь значительна и составляла $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $5.52 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г соответственно (рис. 3а). Показано, что концентрация кислотных центров с $pKa = 1.3$ и $pKa = 6.1$ не изменялась в результате электромагнитной импульсной обработки.

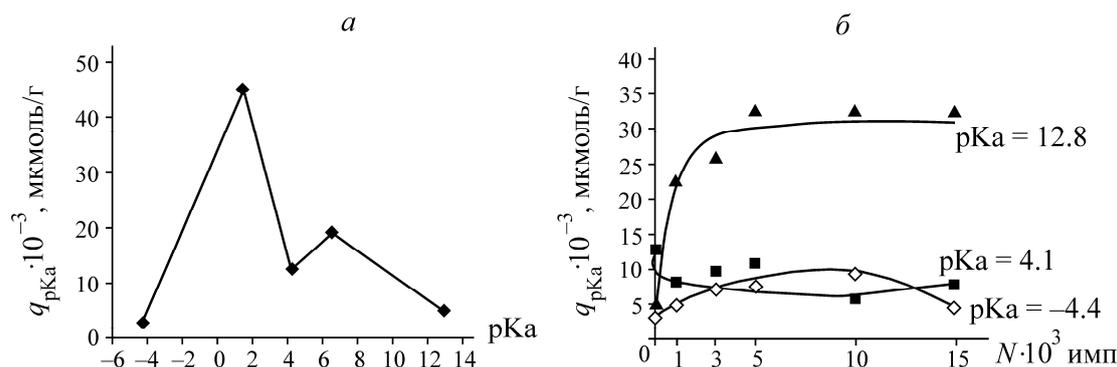


Рис. 3. Распределение центров адсорбции по величине рКа на поверхности шеелита (а); зависимость содержания активных центров от числа МЭМИ (б)

Вместе с этим установлен эффект увеличения числа брэнстедовских основных центров с $pKa = 12.8$ в 4.8–6 раз (с $5.5 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г для исходной поверхности до $33.11 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г в результате воздействия МЭМИ в течение $t_{обр} \sim 150$ с), по всей видимости, в результате гидроксирования поверхности активными частицами радиолитического распада воды [14]. Одновременно на стадии импульсной обработки до $t_{обр} \leq 100$ с наблюдался процесс депротонирования БКЦ с $pKa = 4.1$ (рис. 3б), приводящий к росту числа центров основного льюисовского типа (концентрация БКЦ при этом снижалась с $13.16 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г для исходного образца до $6.07 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г для образца, обработанного в течение $t_{обр} \sim 100$ с). Увеличение продолжительности импульсного воздействия до $t_{обр} \sim 150$ с вызывало обратный процесс — протонирование основных центров Льюиса.

ВЫВОДЫ

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов исследованы процессы превращения донорно-акцепторных центров на поверхности кальцита, флюорита и шеелита при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения. Показано, что сравнительно непродолжительная электромагнитная импульсная обработка кальцита в течение $t_{обр} \sim 10–50$ с вызывала увеличение концентрации (мкмоль/г) электронодонорных льюисовских центров с $pKa = -4.4$, БКЦ с $pKa = 4.1$ и $pKa = 1.3$ при значительном снижении количества брэнстедовских основных центров с $pKa = 12.8$ (дегидроксирование поверхности). При увеличении времени импульсного воздействия до $t_{обр} \sim 100–150$ с наблюдался противоположный эффект, а именно гидроксирование поверхности и снижение концентрации как льюисовских основных, так и брэнстедовских кислотных центров.

Воздействие МЭМИ в течение первых $t_{обр} \sim 10$ с на поверхность флюорита вызывало трансформацию льюисовских основных центров ($pKa = -4.4$) в брэнстедовские кислотные ($pKa = 4.1$ и $pKa = 1.3$) вследствие разрыва на радикалы физически адсорбированных молекул воды с последующим взаимодействием образовавшихся активных частиц с поверхностью минерала; увеличение времени обработки минерала приводило к обратному процессу.

Основные процессы изменения кислотно-основных центров поверхности шеелита связаны с гидроксированием поверхности (рост центров с $pKa = 12.8$). Обработка МЭМИ минеральных проб в течение 100 с приводила к увеличению концентрации основных центров льюисовского типа ($pKa = -4.4$) за счет депротонирования БКЦ $pKa = 4.1$. С ростом $t_{обр}$ до 150 с наблюдался обратный процесс — протонирование основных центров Льюиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанообразований, электрохимические и сорбционные свойства халькопирита и сфалерита // ФТПРПИ. — 2012. — № 4.
2. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // ФТПРПИ. — 2013. — № 3.
3. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е. Активация поверхности и направленное изменение физико-химических и технологических свойств галенита при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // ФТПРПИ. — 2014. — № 4.
4. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Ковалев А. Т. Об автоэмиссионных свойствах сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2007. — Т. 71. — № 5.
5. Чантурия В. А., Филиппова И. В., Филиппов Л. О., Рязанцева М. В., Бунин И. Ж. Влияние мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на состояние поверхности и флотационные свойства карбонатсодержащих пирита и асенопирита // ФТПРПИ. — 2008. — № 5.
6. Иванова Т. А., Бунин И. Ж., Хабарова И. А. Об особенностях процесса окисления сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2008. — Т. 72. — № 10.
7. Бунин И. Ж., Чантурия В. А., Рязанцева М. В., Копорулина Е. В., Хабарова И. А. Об изменении фазового состава поверхности сульфидных минералов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2015. — Т. 79. — № 6.
8. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Ryazantseva M. V., and Khabarova I. A. Use of high-power nanosecond electromagnetic pulses (NPEMP) for the modification of the sulphides surface, Proceeding of the XVI Balkan Mineral Processing Congress (XVI BMPC, Plenary Report). Ed. by Nadezda Calic et al., Belgrade, Serbia, June 17-19, 2015. — Belgrade, Serbia: Colorgrafx, Mining Institute of Belgrade, Academy of Engineering Science of Serbia and University of Belgrade, 2015, Vol. I.
9. Барский Л. А., Кононов О. В., Ратмирова Л. И. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. — М.: Недра, 1979.
10. Нечипоренко А. П., Буренина Т. А., Кольцов С. И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журнал общей химии. — 1985. — Т. 55. — № 9.
11. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых окислов и халькогенидов: дисс. ... д-ра хим. наук. — СПб., 1995.
12. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973.
13. Олемской А. И., Кацнельсон А. А. Синергетика конденсированной среды. — М.: Едиториал УРСС, 2003.
14. Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Радиоллиз газов и жидкостей. — М.: Наука, 1986.

Поступила в редакцию 21/VII 2015