

УДК 622.7:621.373

## ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ, МИКРОТВЕРДОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 2020 г. И. Ж. Бунин<sup>1</sup>, \*, В. А. Чантурия<sup>1</sup>, М. В. Рязанцева<sup>1</sup>,  
Е. В. Копорулина<sup>1</sup>, Н. Е. Анашкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное 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.

Методами аналитической растровой электронной и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, микротвердометрии, определения краевого угла смачивания и другими методами изучали механизм изменения структурного состояния поверхности, механических, физико-химических и технологических свойств полупроводниковых рудных минералов (сульфидов) и природного кварца в условиях импульсного диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в среде воздуха. В результате действия продуктов низкотемпературной плазмы и других, реализуемых в разряде эффективных факторов, происходило разупрочнение минералов (в целом максимальное относительное снижение микротвердости составило ~7–30%), изменение морфологии, шероховатости, краевого угла смачивания поверхности минеральных аншлифов и флотационной активности сульфидных минералов от времени плазменной обработки.

DOI: 10.31857/S0367676520090094

В процессах первичной переработки труднообогатимого минерального сырья до 35–40% потерь ценных компонентов связано со срывками и 30–35% – с тонкими частицами размером менее 10 мкм. Для раскрытия тонковкрапленных минеральных комплексов весьма перспективными являются немеханические способы разрушения, обеспечивающие дезинтеграцию по межфазовым границам за счет образования дефектов и микротрещин при электрохимической обработке пульпы, каналов электрического пробоя при воздействии энергии ускоренных электронов или мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) [1, 2]. Для направленного изменения поверхностных свойств минералов, повышения контрастности их структурно-химических и технологических (флотационных) свойств проводятся широкие исследования по использованию таких энергетических воздействий, как радиационные, ультразвуковые, механохимические, электрохимические, импульсные энергетические, плазменные.

В последние годы постоянный и все возрастающий интерес вызывает низкотемпературная атмосферная плазма (НТП) – квазинейтральная среда, содержащая положительно и отрицательно заряженные частицы, радикалы, ультрафиолето-

вое излучение [3] и являющаяся (в кислородсодержащей среде) источником таких сильных окислителей, как О, ОН, НО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и О<sub>3</sub> [4]. Химически активная плазма позволяет эффективно осуществлять селективные химические реакции с крайне высокой скоростью [4, 5]. В настоящее время неравновесная, низкотемпературная плазма диэлектрического барьерного разряда (dielectric-barrier discharge, DBD [6, 7]), характеризующаяся высокими электронными температурами и низкой температурой рабочего газа [6], рассматривается в качестве наиболее точного, технологичного и безопасного инструмента для модификации состава, структуры и свойств (поверхности) различных материалов [8–10], в том числе геоматериалов [11, 12].

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные о влиянии плазмы диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления и других эффективных факторов, реализуемых в процессе разряда, на морфологию, гидрофобность (краевой угол смачивания) поверхности, микротвердость и флотационную активность полупроводниковых рудных минералов (сульфидов – арсенопирита FeAsS, пирита FeS<sub>2</sub>, сфалерита ZnS) и природного минерала-диэлектрика – кварца SiO<sub>2</sub>. Дополнительные исследова-

**Таблица 1.** Химический состав проб сульфидных минералов, мас. %

Образец	Fe	S	As	Cu	Sb	Pb	Zn
FeAsS	30.79	19.60	40.30	0.02	0.04	0.01	–
FeS <sub>2</sub>	40.61	49.89	0.69	1.29	1.17	0.88	0.28
ZnS	4.08	29.30	–	0.28	–	–	>50.00
PbS	1.41	15.60	0.45	0.09	–	56.71	8.75
CuFeS <sub>2</sub>	27.54	29.17	–	28.54	–	3.19	1.91

ния проведены на аншлифах галенита PbS и халькопирита CuFeS<sub>2</sub>.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на мономинеральных фракциях (размер частиц от 100 до 63 мкм) и плоскопараллельных полированных аншлифах размером 10 × 10 × 4.5 мм арсенопирита, пирита, сфалерита, галенита, халькопирита и жильного молочно-белого кварца. Для определения валовых содержаний элементов в минеральных пробах сульфидов (табл. 1; содержание минорных примесей не указано) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES). Химический состав и содержание примесей в пробе жильного кварца (мас. %: SiO<sub>2</sub> – 99.11; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.61; С – 0.08; K<sub>2</sub>O – 0.07; Na<sub>2</sub>O – 0.05; TiO<sub>2</sub> – 0.03; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.03; CaO – 0.03) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL ADVANT’X (Thermo Fisher Scientific Inc).

Обработку проб измельченных минералов и аншлифов в условиях импульсного (субнаносекундного) диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления проводили при нормальных условиях, на воздухе с использованием экспериментального лабораторного стенда (ИПКОН РАН; ООО НПП ФОН, г. Рязань). В данной работе рассмотрены различные режимы существования и развития барьерного разряда при изменении приложенного напряжения и частоты повторения импульсов, и установлены следующие рациональные параметры иницирующих разряд импульсов, при которых наблюдались наиболее значимые изменения структурно-чувствительных свойств минералов: длительность переднего фронта импульса – 250–300 нс, длительность импульса – 8 мкс, напряжение на электродах в ячейке барьерного разряда – 20 кВ, частота повторения импульсов – 16 кГц; диапазон изменения времени обработки образцов НТП –  $t_{обр} = 10–150$  с. Согласно определению DBD [6], в разрядной ячейке протекание тока разряда ограничено одним слоем диэлектрика, а характерные

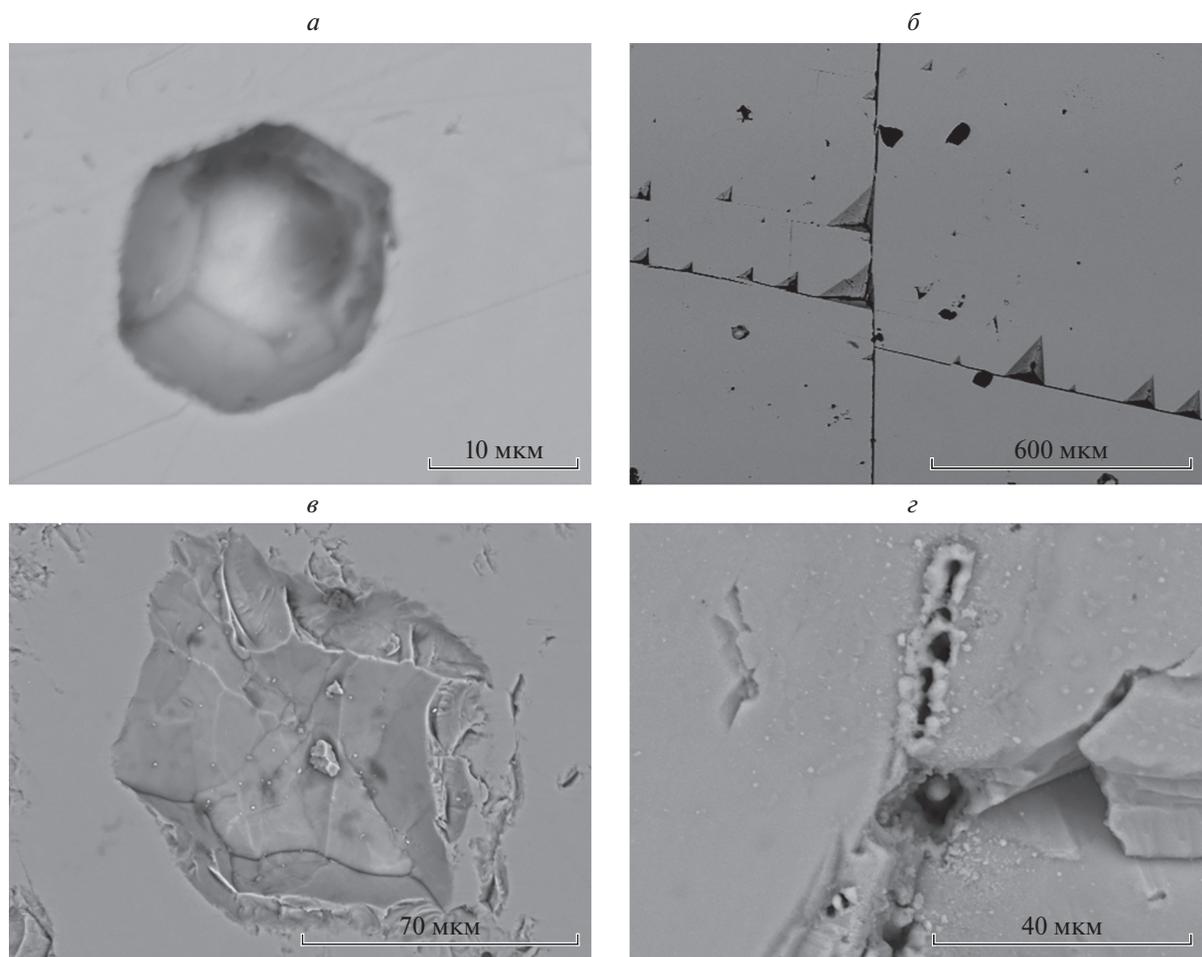
размеры электродов существенно превышали длину межэлектродного промежутка (~5 мм).

Морфологические особенности поверхности минералов изучали на аншлифах методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, микроскоп LEO 1420VP с анализатором INCA Oxford 350) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ, 3D-микроскоп VK-9700, Keyence). Обработку и анализ КЛСМ-изображений высокой четкости, полученных в режиме сканирования лазером (коротковолновый фиолетовый лазер с длиной волны 408 нм и источник белого света), расчет параметров шероховатости ( $R_a$ ,  $R_q$ ) поверхности исследуемых аншлифов проводили с использованием программного пакета VK Analyser.

Микротвердость минералов определяли по методу Виккерса ( $HV$ , МПа; ГОСТ-2999-75) на микротвердомере ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 50–100 г для сульфидов и 200 г – кварца, время нагружения – 10–15 с. Измерение краевого угла смачивания ( $\Theta^\circ$ ) исходной и измененной плазменной обработкой поверхности минеральных аншлифов проводили методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли дистиллированной воды диаметром ~2–3 мм с использованием цифрового оптического микроскопа и программного обеспечения ImageJ, DropSnake и LB-ADSA [13]. Флотацию арсенопирита, пирита и сфалерита (до и после плазменной обработки) проводили на навесках минералов 1.0 г в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 20 мл. Расход этилового ксантогената калия (ЭКС) составил 200 г/т для арсенопирита и пирита и 50 г/т – сфалерита; pH 9.5 (CaO).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе плазменной обработки образцов минералов температура газа (ионизированного воздуха) в рабочей зоне разрядной ячейки диэлектрического барьерного разряда не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение  $t_{обр} = 10–60$  с и, по всей видимости (согласно [6, 7, 14]), увеличивалась до ~150–200°C с увеличением амплитуды приложенного напряжения в диапазоне 2–20 кВ и частоты повторения высоковольт-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения фрагментов поверхности галенита (*а*), (*б*), халькопирита (*в*) и сфалерита (*з*) после плазменной обработки в условиях диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления ( $t_{обр} = 50$  с). Масштабные линейки: (*а*) 10, (*б*) 600, (*в*) 70, (*з*) 40 мкм.

ных импульсов в диапазоне 2–20 кГц. Образцы минералов подвергались воздействию импульсного барьерного разряда по двум схемам (по аналогии с [10]): (1) аншлифы минералов помещались в разряд, так что рабочие (контролируемые) поверхности образцов располагались на поверхности диэлектрического барьера и (2) минеральные частицы измельченных проб были отделены от диэлектрического барьера небольшим воздушным промежутком, что допускало свободное перемещение (“зависание”) частиц над барьером в процессе разряда.

По всей видимости [10], в первом случае (1) минеральная поверхность обрабатывалась в сильном электрическом поле в условиях действия излучения DBD, ионного ветра, переноса к поверхности образца электрического заряда, повышенной температуры диэлектрического барьера и высокой концентрации химически активных частиц.

В результате воздействия электрического поля, микрозарядов в ячейке DBD и образующего-

ся в электрических разрядах озона происходили следующие изменения морфологии поверхности, микротвердости и гидрофобности минералов: образование дефектов правильной формы на поверхности галенита (рис. 1*а*, 1*б*) вследствие удаления микрокристаллических фрагментов (микровыколов) и снижение микротвердости минерала  $HV$  с  $\sim 117$  МПа (в исходном состоянии) до 91.5 МПа ( $t_{обр} = 50$  с); относительное изменение (снижение) микротвердости  $\Delta HV \approx 22\%$ . На поверхности халькопирита образовывались дефекты неправильной формы (рис. 1*в*), а на поверхности сфалерита – микроканалы электрического пробоя, окаймленные веществом натечных образований, предположительно, оксидных (гидроксидных) микро- и нанофаз (рис. 1*з*), что вызвало снижение микротвердости халькопирита на 29.7% (с 488 до 343 МПа), а сфалерита – 18.7% (с 316 до 257 МПа).

По данным КЛСМ, с увеличением времени НТП-обработки аншлифов кварца наблюдали

образование микродефектов неправильной формы размером  $\leq 3$  мкм, происходило сглаживание неровностей поверхности, что вызывало небольшое снижение параметров шероховатости ( $R_a$  и  $R_q$ ): уменьшение среднего арифметического  $R_a$  и среднего квадратического  $R_q$  отклонения профиля поверхности исследуемых образцов с 1.2 и 1.4 мкм (в исходном состоянии) до 1.04 и 1.25 мкм ( $t_{\text{обр}} = 30$ –50 с) соответственно. Полученные результаты не противоречат данным [15] по изменению морфологии поверхности кварца после обработки высокочастотной низкотемпературной плазмой (ионная полировка).

Установленные микроструктурные изменения поверхностного слоя кварца (твердость по Моосу 7), вызванные воздействием НТП ( $t_{\text{обр}} = 10$ –150 с), обуславливали эффективное разупрочнение и последовательное снижение микротвердости минерала в процессе плазменной обработки с  $\sim 1421$  до 1321 МПа в исходном и измененном при  $t_{\text{обр}} = 150$  с состояниях соответственно; максимальное относительное изменение (снижение) микротвердости  $\Delta HV_{\text{max}}$  составило  $\sim 7\%$ . Следует отметить, что в результате нетеплового воздействия мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [16]) на образцы кварца  $\Delta HV_{\text{max}} \sim 29\%$  (с 1424.6 до 1013.1 МПа при  $t_{\text{обр}} = 150$  с) [17]. Однако, для сфалерита снижение микротвердости при воздействии МЭМИ оказалось меньшим по сравнению с НТП-обработкой минерала и составило 5.7% (с 316 до 298 МПа при  $t_{\text{обр}} = 50$  с).

Величина краевого угла смачивания водой поверхности кварца с увеличением времени обработки аншлифов плазмой изменялась нелинейно: при кратковременном воздействии ( $t_{\text{обр}} = 10$ –30 с) происходило увеличение  $\Theta$  с  $43.7^\circ$  до  $53^\circ$  ( $\Delta\Theta_{\text{max}} \sim 21\%$ ), свидетельствующее о повышении гидрофобности поверхности минерала, и снижение  $\Theta$  до  $48.4^\circ$  при  $t_{\text{обр}} = 150$  с, что отвечало поведению  $\Theta$  при воздействии МЭМИ [17].

В случае локального удаления минеральных частиц на расстояние 1–3 мм от барьера (схема (2) – DBD) на частицы оказывают воздействие следующие факторы: импульсное электрическое поле высокой напряженности, ионный ветер, а также такие химически активные соединения, как озон, оксиды азота и другие соединения [10]. В результате предварительной плазменной обработки в течение  $t_{\text{обр}} = 10$ –30 с образцов арсенопирита, пирита и сфалерита происходило изменение флотационной активности сульфидных минералов, а именно, – повышение флотируемости сфалерита на 6% (с 45 до 51%) и снижение выхода арсенопирита и пирита в пенный продукт флотации на 5% (с 12 до 7%) и 22% (с 37 до 15%) соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении, в котором генерируется низкотемпературная (холодная) неравновесная плазма и реализуются другие эффективные процессы [6, 11, 12, 14], для улучшения технологических свойств природных минералов. Для уточнения механизма структурно-химических преобразований поверхности полупроводниковых рудных минералов и природных минералов-диэлектриков в условиях диэлектрического барьерного разряда, а также оптимизации параметров разряда и условий плазменной обработки геоматериалов необходимо проведение дальнейших систематических экспериментальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В.А. // Горн. журн. 2017. № 11. С. 7.
2. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. // Горн. журн. 2017. № 11. С. 77.
3. Рыбкин В.В. // СОЖ. 2000. Т. 6. № 3. С. 58.
4. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. // УФН. 1981. Т. 134. № 2. С. 1124; Rusanov V.D., Fridman A.A., Sholin G.V. // Sov. Phys. Usp. 1981. V. 24. № 2. С. 447.
5. Бадеников А.В., Бадеников В.Я. Энергетические воздействия на компоненты флотации. М.: Изд-во МГГУ, Горная книга, 2010. 358 с.
6. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2011. 193 с.
7. Brandenburg R. // Plasma Sourc. Sci. Tech. 2017. V. 26. № 5. Art. № 053001.
8. Андреев В.В. // Прикл. физ. 2014. № 6. С. 24.
9. Малашин М.В., Мошкунев С.И., Хомич В.Ю., Шершунова Е.А. // Физ. плазмы. 2017. Т. 43. № 2. С. 164.
10. Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 2. С. 18.
11. Сапегинский В.С., Певгов В.Г., Ряховский В.М., Ряховская С.К. // Обогащ. руд. 2015. № 6. С. 41.
12. Дмитриев С.В., Григорьев И.В. // Обогащ. руд. 2018. № 4. С. 34.
13. Stalder A.F., Melchior T., Müller M. et al. // Colloids Surf. A. 2010. V. 364. № 1. P. 72.
14. Jiang L., Li Q., Zhu D. et al. // Aerosol Sci. Tech. 2017. V. 51. № 2. P. 206.
15. Нургалиев Р.К., Абдуллин И.Ш., Морозов В.П. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Ест. науки. 2014. Т. 156. № 1. С. 183.
16. 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.
17. Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Анашкина Н.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 738; Bunin I.Zh., Chanturiya V.A., Ryzantseva M.V., Anashkina N.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 6. P. 668.