

УДК 622.7:621.373

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРРОТИНА И ХАЛЬКОПИРИТА

© 2022 г. И. Ж. Бунин<sup>а</sup>, \*, И. А. Хабарова<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт проблем комплексного освоения недр имени акад. Н. В. Мельникова Российской академии наук,  
Москва, 111020 Россия

\*e-mail: bunin\_i@mail.ru

\*\*e-mail: xabosi@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Методами растровой электронной микроскопии, потенциометрического титрования (электродный потенциал), микротвердометрии изучен механизм влияния электромагнитных импульсных воздействий двух видов (диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении и высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов) на морфологию, структурные и физико-химические свойства поверхности природных пирротина и халькопирита. Показаны преимущества применения кратковременных ( $t_{\text{обр}} = 10\text{--}30$  с) энергетических воздействий для структурно-химического модифицирования поверхности и физико-химических свойств сульфидных минералов железа и меди с целью повышения эффективности процессов переработки труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд.

**Ключевые слова:** пирротин, халькопирит, диэлектрический барьерный разряд, высоковольтные наносекундные импульсы, поверхность, растровая электронная микроскопия, электродный потенциал, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096022020029

### ВВЕДЕНИЕ

В медно-никелевых рудах месторождений Норильского промышленного района (НПР) пирротин является преобладающим минералом, который снижает качество медного и никелевого концентратов и вызывает необходимость решения проблемы утилизации повышенного содержания диоксида серы в металлургическом переделе [1]. Флотационная активность пирротина ниже, чем халькопирита и пентландита, и выделение минерала в отдельный продукт повышает качество никелевого концентрата [1, 2]. Применение электромагнитных импульсных воздействий (электроразрядных технологий [3–5]) в качестве подготовительных операций, предшествующих процессу флотации, позволяет увеличить эффективность флотационного разделения сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами за счет направленного (контрастного) изменения фазового состава и физико-химических свойств поверхности сульфидов [5–7].

В работе изучено влияние диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при атмосферном давлении на морфологию и структурно-

чувствительные (функциональные) свойства поверхности природных сульфидов (пирротина и халькопирита) с целью повышения эффективности процессов переработки труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд. Проведено сравнение полученных результатов с данными по воздействию мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [8]) на структурные, физико-химические и флотационные свойства природных сульфидных минералов железа и меди.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на образцах пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), выделенного из медно-никелевой пирротинсодержащей руды (НПР), и халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ , Приморский край) в виде отдельных зерен и плоскопараллельных полированных аншлифов размером  $10 \times 10 \times 4.5$  мм. Минеральные пробы (без минорных примесей) отвечали следующему химическому составу, масс. %:  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (Fe – 59.75, S – 39.15, Cu – 0.04, Ni – 0.03);  $\text{CuFeS}_2$  (Cu – 28.55, Fe – 27.53, S – 29.17, Zn – 1.91, Pb – 3.19).

Обработку минеральных проб в условиях импульсного (субнаносекундного) диэлектрического барьерного разряда проводили на воздухе при нормальных условиях (давление 760 мм рт. ст.; температура +20°C, NIST) и следующих параметрах, инициирующих разряд импульсов: длительность переднего фронта импульса составляла 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 ДБР –  $t_{\text{обр}} = 10\text{--}50$  с; длина межэлектродного промежутка  $\sim 5$  мм. Образцы (аншлифы) минералов помещались в разряд так, что рабочие (контролируемые) поверхности образцов располагались на поверхности диэлектрического барьера.

Обработку минералов высоковольтными наносекундными импульсами (МЭМИ) осуществляли на воздухе при следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: вид импульсов – видеоимпульсы,  $t_{\text{фр}} \sim 2\text{--}5$  нс – передний фронт импульса,  $t \sim 4\text{--}10$  нс – длительность импульса,  $U \sim 25$  кВ – амплитуда импульса,  $E \sim 10^7$  В · м<sup>-1</sup> – напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке, частота повторения импульсов – 100 Гц, диапазон изменения времени обработки образцов –  $t_{\text{обр}} = 10\text{--}150$  с (т.е. число МЭМИ –  $N_{\text{имп}} \sim (1\text{--}15) \times 10^3$ ).

Морфологические особенности поверхности минерала изучали методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ), элементный состав определяли методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА). Использовали микроскопы Hitachi Tabletop Microscope TM4000Plus и LEO 1420VP с анализатором INCA Oxford 350. Микротвердость халькопирита определяли по методу Виккерса ( $HV$ , МПа; ГОСТ-2999-75) на микротвердомере ПМТ-3М, при этом нагрузка на индентор составляла 50–100 г, время нагружения – 10–15 с.

Электродный потенциал ( $E$ , мВ) измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и рН среды (рН 5–12). Рабочий электрод (размером  $\sim 10 \times 10 \times 4.5$  мм) изготавливали из образцов минералов без видимых под бинокулярным микроскопом включений и дефектов, при этом электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Зависимость  $E$  от рН среды исследовали для электродов в исходном состоянии (без воздействия ДБР и МЭМИ), затем образцы подвергались электромагнитной импульсной обработке, и измерения повторялись.

Адсорбцию флотационного реагента (бутилового ксантогената калия БКс) на поверхности минеральных частиц определяли по остаточной концентрации реагента методом УФ-спектрофо-

тометрии (УФС) [6] на спектрофотометре Shimadzu UV-1700. Влияние МЭМИ на флотационную активность мономинеральных порошков пирротина и халькопирита оценивали по выходу минералов в пенный продукт в присутствии следующих реагентов: для пирротина – БКс 50 мг/л, диметилдифитокарбамат натрия (ДМДК) 150 мг/л и метилизобутилкарбинол (МИБК) при рН 10.5; для халькопирита – БКс (30 мг/л), вспениватель метилизобутилкарбинол (МИБК) при рН 9.5 (СаО). Флотационные опыты проводили в лабораторной флотационной машине с камерой объемом 20 мл на навесках минералов 1 г, размер (крупность) частиц варьировался от 63 до 100 мкм. Время агитации с реагентами составляло 1 мин, время флотации – 2.5 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях воздействия излучения барьерного разряда поверхность минеральных аншлифов, расположенных вблизи поверхности диэлектрического барьера, по всей видимости, подвергалась воздействию сильного электрического поля, ионного ветра, переносимого к поверхности образцов электрического заряда, повышенной температуры диэлектрического барьера и высокой концентрации химически активных частиц ( $O_3$ , синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $H_2O_2$  и  $OH$ ) [9–11]. В результате обработки образцов низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда, характеризующейся высокими электронными температурами и низкой температурой рабочего газа [12], а также одновременным действием электрического поля, микрозарядов в ячейке ДБР и образующегося в электрических разрядах озона происходили изменения морфологии поверхности сульфидных минералов. Для пирротина установлен эффект образования микротрещин и каналов электрического пробоя, а также удаление с поверхности образцов микрокристаллических фрагментов минерального вещества (микровыколов) (рис. 1а) вследствие массопереноса под действием электрического поля и/или, возможно, пондеромоторных сил. В отличие от пирротина, на поверхности халькопирита образовывались ориентированные в линию микроканалы электрического пробоя и дорожки со сложной сетчатой структурой. В местах микроповреждений поверхности халькопирита наблюдались новообразования в виде частиц правильной сферической формы размером  $\leq 1$  мкм (рис. 1б), по данным РСМА, микро и нанофаз оксидов и/или гидроксидов металлов.

Воздействие наносекундными МЭМИ на макрообразцы (аншлифы) или дисперсные минеральные среды в виде слоя частиц размером от 10 мкм до 1 мм полупроводниковых рудных минералов вызывает возникновение сквозных искровых разря-

дов при наличии малого воздушного промежутка между электродом и слоем материала, недостаточно плотно заполняющим межэлектродный промежуток генератора импульсов. В этом случае распределение поля определяется как переносом заряда в слое частиц, так и падением напряжения в канале пробоя изолирующего слоя [13]. В результате генерации импульсно-периодической последовательности наносекундных искровых разрядов в воздушном промежутке между активным электродом и поверхностью обрабатываемых образцов происходит образование озона с концентрацией не менее 0.2 мг/л [6], что вызывает интенсификацию процессов окисления поверхности сульфидов [5, 6].

На поверхности пирротина после воздействия МЭМИ ( $t_{обр} = 10-30$  с) обнаружены новообразования сложной морфологии, которые, можно отнести к новообразованиям гидрофобной элементной ( $S^0$ ) и полисульфидной ( $S_n^{2-}$ ) серы, оксидов железа и, предположительно, нерастворимых полисульфидов. На поверхности халькопирита происходило образование низкоразмерных пленок железо-( $Me$ )-дефицитных сульфидов, оксидов (гидроксидов). С увеличением продолжительности обработки ( $t_{обр} = 50-100$  с) происходило разрушение пленок, формирование и объединение микроотпечатков (автографов) токовых каналов искрового разряда.

Микроструктурные изменения поверхности сульфидных минералов, вызванные электромагнитными импульсными воздействиями, обуславливали разупрочнение поверхности образцов. Так, в результате обработки аншлифов халькопирита МЭМИ происходило снижение микротвердости минерала с 488.3 до 285.2 МПа в исходном и измененном при  $t_{обр} = 50$  с состояний соответственно, при этом относительное изменение (снижение) микротвердости  $\Delta HV$  составило  $\sim 41.6\%$ . При воздействии ДБР относительное снижение микротвердости халькопирита оказалось меньшим (по сравнению с обработкой минерала МЭМИ) и составило 29.7% (снижение до 343.3 МПа при  $t_{обр} = 50$  с).

Для улучшения технологий флотационного разделения минералов с близкими физико-химическими свойствами большой интерес представляют данные по изменению электрохимических свойств и гидрофобности поверхности минералов (флотуемости) в результате энергетических воздействий [14]. Электродный потенциал ( $E$ , мВ) является одним из наиболее важных параметров, применяемых для оценки электрохимических свойств поверхности минералов, которые оказывают большое влияние на процесс взаимодействия минеральных частиц с флотационными реагентами [14].

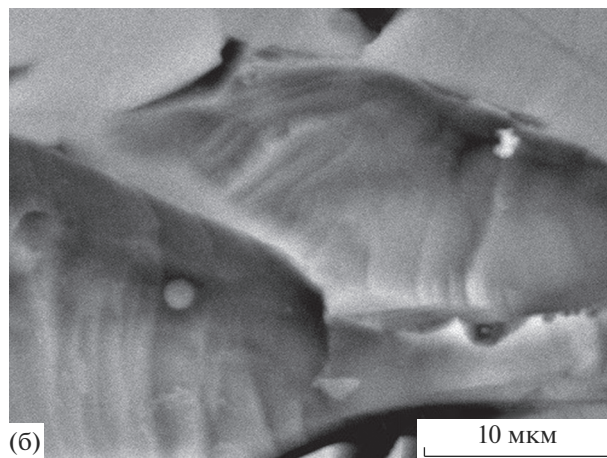
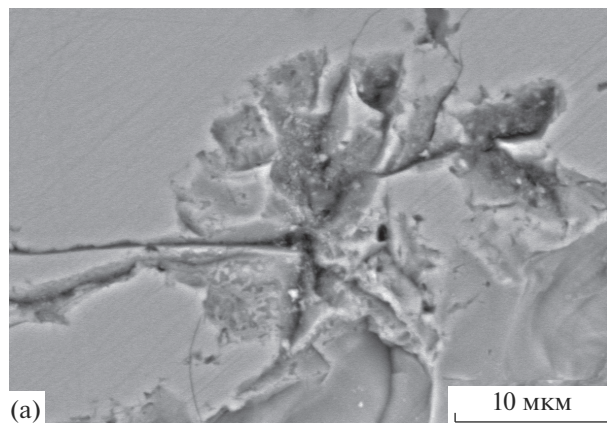
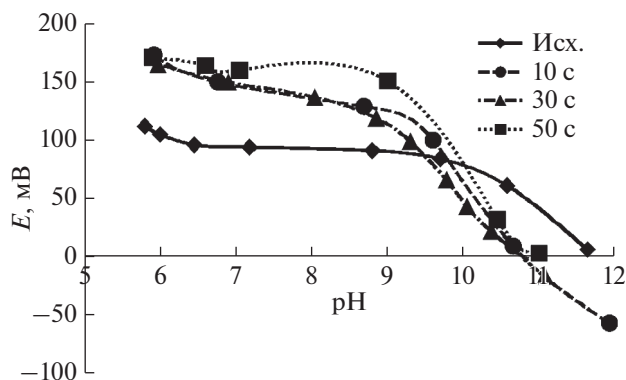


Рис. 1. РЭМ-изображения фрагментов поверхности пирротина (а) и халькопирита (б) после воздействия диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления ( $t_{обр} = 30-50$  с).

В результате воздействия МЭМИ возрастала положительная величина электродного потенциала халькопирита в среднем на 25 мВ в диапазоне рН 6–10. В щелочной области рН 10–11 для образца, обработанного МЭМИ ( $t_{обр} = 10$  с), происходило снижение  $E$  в среднем на 20 мВ. По данным УФС сорбция реагента БКс на поверхности халькопирита после обработки МЭМИ последовательно увеличивалась, достигая максимума (увеличение на 22%) при  $t_{обр} = 100$  с. В диапазоне изменения времени электроимпульсной обработки  $t_{обр} = 5-10$  с вследствие повышения электродного потенциала и увеличения количества собирателя на поверхности халькопирита установлено увеличение флотуемости минерала с 75 до 91.5%.

При кратковременной ( $t_{обр} = 10$  с) обработке образцов пирротина МЭМИ происходил сдвиг электродного потенциала минерала в направлении отрицательных значений. Максимальная разница значений электродного потенциала до и после обработки составила 73 мВ и достигалась в



**Рис. 2.** Зависимость электродного потенциала пирротина от pH до (1) и после (2–4) обработки в условиях излучения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении (время обработки,  $t_{обр}$  с: 2 – 10, 3 – 30, 4 – 50).

щелочной среде при pH 10. Минимальная сорбция реагента БКс (снижение на 17%) на поверхности пирротина обнаружена также при кратковременном режиме импульсного воздействия  $t_{обр} = 10$  с, что согласуется с данными по влиянию МЭМИ на электродный потенциал минерала: резкий сдвиг  $E$  пирротина в область отрицательных значений вызывал снижение сорбции анионного собирателя на минерале. Предварительная обработка пирротина МЭМИ ( $t_{обр} = 10$  с) вызывала снижение гидрофобности поверхности и флотированности минерала в присутствии реагента ДМДК, что соответствует данным о наиболее высоком содержании окисленного трехвалентного железа на минеральной поверхности.

Воздействие диэлектрического барьерного разряда вызывало повышение положительных значений электродного потенциала пирротина на 10–65 мВ в области изменения pH 5.5–9.6 (рис. 2). При pH 9.7–12 наибольшие изменения электродного потенциала установлены для режима кратковременной ( $t_{обр} = 10$  с) обработки минерала: наблюдался сдвиг потенциала в область отрицательных значений ( $E = -60$  мВ), что предопределяет эффект снижения сорбционной и флотационной активности пирротина.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о преимуществах применения кратковременных ( $t_{обр} = 10–30$  с) электромагнитных импульсных воздействий (ДБР) в воздухе при стандартных условиях, МЭМИ) для повышения эффективности флотационного разделения сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами. На примере природных минералов (пирротина и халькопирита) продемонстрирована

возможность реализации процесса структурно-химического модифицирования поверхности и направленного (контрастного) изменения электрохимических, сорбционных и флотационных свойств сульфидных минералов железа и меди с целью усовершенствования технологии переработки труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО “Сайтегра” и к. г.-м. н. Е.В. Копорулиной за помощь в проведении микроскопических исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манцевич М.И., Малинский Р.А., Херсонский М.И., Лапина Г.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журн.). 2008. № 7. С. 359.
2. Лесникова Л.С., Котенев Д.В., Дацев М.С., Брагин В.И. // Цветные металлы. 2015. № 6. С. 21. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.06.04>
3. Курец В.И., Соловьев М.А., Жучков А.И., Барская А.В. Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2012. 272 с.
4. Вазов В.Ф., Старцева Е.В., Ушаков В.Я. Высоковольтные электроразрядные технологии. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2019. 167 с.
5. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. // Горный журн. 2017. № 11. С. 77. <https://doi.org/10.17580/gzh.2017.11.14>
6. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Хабарова И.А., Рязанцева М.В. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2007. № 1. С. 118.
7. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V. // Minerals Engineering. 2019. V. 143. № 105939. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105939>
8. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лукин В.Д., Бунин И.Ж., Черепенин В.А., Вдовин В.А., Корженевский А.В. // Доклады АН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680.
9. Бобкова Е.С., Ходор Я.В., Корнилова О.Н., Рыбкин В.В. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. Вып. 4. С. 535. <https://doi.org/10.7868/S0040364414030053>
10. Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А., Побезимова Т.П., Нурминский В.Н., Корсукова А.В., Кривов С.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 2. С. 18. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.02.47216.17529>
11. Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Копорулина Е.В., Анашкина Н.Е. // Известия РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 9. С. 1355. <https://doi.org/10.31857/S0367676520090094>
12. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbrücken: Germany, 2011. 193 с.
13. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Известия РАН. Сер. физическая. 2008. Т. 72. № 8. С. 11181. eLIBRARY ID: 11036030.
14. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. М.: Недра, 1977. 191 с.

## Study of the Effect of a Dielectric Barrier Discharge on Surface Morphology and Physico-Chemical Properties of Pyrrhotite and Chalcopyrite

I. Zh. Bunin<sup>1, \*</sup> and I. A. Khabarova<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Mel'nikov Institute of the Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Science, Moscow, 111020 Russia*

*\*e-mail: bunin\_i@mail.ru*

*\*\*e-mail: xabosi@mail.ru*

Using the methods of scanning electron microscopy, potentiometric titration (electrode potential), microhardness measurement and other methods, we studied the mechanism of the influence of electromagnetic pulsed actions of two types, namely, a dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure and high-voltage nanosecond electromagnetic pulses, on the morphology, structural and the physicochemical properties of the surface of natural pyrrhotite and chalcopyrite. The advantages of using the short-term ( $t_{\text{treat}} = 10\text{--}30$  s) energy impacts for structural and chemical modification of the surface and physicochemical properties of sulfide minerals of iron and copper are shown. The purpose of our research is to increase the efficiency of the processing of refractory sulfide copper-nickel ores.

**Keywords:** pyrrhotite, chalcopyrite, dielectric barrier discharge, high-voltage nanosecond pulses, surface, scanning electron microscopy, electrode potential, microhardness.