

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев, Е.В. Копорулина, И.А. Хабарова
УРАН Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
111020, Москва, Крюковский туп., д.4, УРАН ИПКОН РАН, e-mail: bunin_i@mail.ru

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований и рассмотрены модели возможных процессов в дисперсных минеральных средах (полупроводниковые сульфидные минералы) при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения, а именно, развитие электрических разрядов между частицами сульфидов, истечение разогретого газа из каналов наносекундного пробоя минералов и конденсация вещества в истекающей струе. Показано, что данные процессы могут быть как дополнительными разрушающими факторами в процессах электроимпульсной дезинтеграции тонкодисперсных минеральных комплексов, так и эффективными механизмами структурно-химических преобразований поверхности сульфидных минералов.

Введение

В работах УРАН ИПКОН РАН, ИРЭ РАН и ЦНИГРИ была показана эффективность применения мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ: $E \sim 10^7$ В/м; $\tau_{\text{имп}} \sim 10$ нс) в процессах дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения микро- и наночастиц благородных металлов из упорных руд [1-3]. Были рассмотрены возможные механизмы селективной дезинтеграции (Чантурия, Бунин, Ковалев, Известия РАН. Серия. «Физическая», 2004-2009); теоретически и экспериментально показано, что электрические пробои могут играть важную роль в технологии наносекундной импульсной обработки измельченных минералов (сульфидов, кварца) с размером частиц от 100 мкм до 2-3 мм, являющихся носителями тонковкрапленного золота и других ценных компонентов размером менее 10 мкм.

В ИПКОН РАН было экспериментально показано, что обработка тонкодисперсного минерального сырья МЭМИ вызывает как селективное раскрытие сростков, так и модифицирование структуры поверхности, изменение химического и фазового состава приповерхностного слоя сульфидов [4-6].

В докладе представлен анализ некоторых теоретических и экспериментальных результатов исследований механизмов воздействия МЭМИ, на тонкодисперсные минеральные среды. Специфика рассматриваемых задач состоит в том, что электродинамические процессы происходят:

- в полидисперсной минеральной среде в виде сложной естественной композиции диэлектриков, полупроводников и благородных металлов;

- в дисперсной (измельченной) минеральной среде;

- в условиях, допускающих развитие сквозного разряда в системе «минеральные частицы – электроды», а также при наличии или в отсутствие омического контакта частиц с источником высокого напряжения, что определяется технологическими особенностями проведения электромагнитной импульсной обработки минерального сырья;

- длительность импульса напряжения (~1-10 нс) – порядка или даже меньше времени раз-

вития канала электрического пробоя в минеральной частице.

На основе анализа результатов исследований [7-10] рассмотрены модели следующих процессов, развивающихся в дисперсных минеральных средах при воздействии наносекундных МЭМИ: 1. электрических разрядов между частицами полупроводниковых сульфидных минералов; 2. истечения разогретого газа из каналов наносекундного пробоя сульфидов и конденсации вещества в истекающей струе. Показано, что данные факторы могут играть существенную роль, как в процессах электроимпульсной дезинтеграции минеральных комплексов, так и структурно-химических преобразований поверхности сульфидных минералов (пирита, арсенопирита, пирротина и пентландита).

Основная часть

1. Рассматривается процесс развития электрических разрядов между частицами полупроводниковых сульфидных минералов размером от 10 мкм до 1 мм при воздействии МЭМИ [7,8]. Совокупность минеральных частиц плотно заполняют межэлектродное пространство генератора импульсов высокого напряжения, под действием которых между частицами возможны электрические разряды. Разряды между соседними частицами могут образовывать последовательные цепочки, перекрывающие весь разрядный промежуток. В случае реализации сквозного разряда, например, при малом воздушном промежутке между электродом и слоем порошкообразного материала, распределение поля определяется как переносом заряда в слое частиц, так и падением напряжения в канале пробоя изолирующего слоя.

Пусть на плотный слой минеральных частиц действует импульсное электрическое поле с временем нарастания ~1-5 нс, длительностью 10-50 нс и полем в импульсе ~ 10^7 В/м. Вследствие конечной проводимости частиц заряд в них переносится к поверхности, ослабляя поле внутри частиц и усиливая его на границах. Разряд между частицами начинается с тока автоэмиссии (АЭ) после достижения достаточной напряженности электрического поля. Между соседними частицами сульфидов существует точечный «неплотный» контакт так, что частицы разделены тонким слоем

диэлектрика (например, наблюдаемыми в экспериментах поверхностными микро- и нанообразованиями оксидов (гидроксидов) железа, образующимися при электроимпульсной обработке [2,3,5,7-10]) или очень коротким (< 1 мкм) воздушным промежутком. Для выхода электрона с поверхности частицы в области контакта существует энергетический барьер типа полупроводник-вакуум или полупроводник-диэлектрик-вакуум. Разрядный ток между частицами вначале появляется как ток АЭ электронов с поверхности частицы. В коротких (микронных) промежутках, меньших длины свободного пробега электрона, даже в плотном окружающем газе электронная эмиссия с катода играет определяющую роль в развитии пробоя.

Увеличение эмиссионного тока возможно в двух процессах. В первом электроны АЭ с отрицательно заряженной поверхности частицы (катода) могут, достигая соседней частицы (анода), выбивать ионы, которые в свою очередь, достигая катода, выбивают вторичные электроны.

Другой процесс заключается в нагреве катода в области эмиссии током АЭ и переходе в термо-авто- или взрывную эмиссию.

Пусть эмиттер имеет форму усеченного конуса с минимальным радиусом равным радиусу области АЭ, т.е. выступа на поверхности частицы, наиболее близко примыкающего к соседней частице. В расчетах электрическое поле на острие эмиттера задавалось постоянным и равным $2 \cdot 10^9$ В/м, проводимость материала частицы при $T = 300$ К $\sigma_0 = 1$ См/м, равновесная концентрация носителей – 10^{18} см⁻³. Анализ численного решения уравнения в виде зависимости от времени температуры на расстоянии x от вершины острого показал [8], что плавление сульфида (пирита) начинается после 2 нс, и к 30 нс расплавленным оказывается слой в 0.5 мкм, масса расплавленного вещества равна $3 \cdot 10^{-10}$ г.

При меньшей концентрации носителей (10^{16} см⁻³), меньшей проводимости (0.1 См/м) и той же напряженности электрического поля плавление начинается раньше 1 нс, а глубина расплавленного слоя больше 1 мкм. На распределение температуры по глубине x , в отличие от металлов, в меньшей степени влияет теплопроводность и в большей – зависимость проводимости от температуры, изменение концентрации носителей в полупроводнике вблизи границы, эффект проникновения поля в полупроводник.

Плотность тока АЭ очень сильно зависит от напряженности электрического поля. При уменьшении поля на 30% существенного нагрева уже не происходит, а увеличение поля на 15% приводит к нагреву до температуры более чем 10^4 К, т.е., практически, к взрыву эмиттера уже через 2-3 нс. Поля с напряженностью $\geq 10^9$ В/м вполне достижимы на границах между частицами сульфидов [7], поэтому механизм взрывоэмиссионного разряда между частицами представляется вполне обоснованным.

2. В работе [9] предполагалось, что к началу истечения газа из канала пробоя его плотность составляет величину порядка 0.1 от плотности

твердого тела (пирита) за счет расширения стенок канала. Пусть радиус канала – 4 мкм, длина канала – 160 мкм; начальная плотность газа – $0.3 \cdot 10^3$ кг/м³, начальная плотность энергии газа в канале 10^7 Дж/кг. Газ считается одноатомным со средней атомной массой 40, $\gamma = 1.67$. Истечение происходит в воздух при нормальных давлении и температуре.

В результате численных газодинамических расчетов было показано, что максимальная скорость истечения газа ~ 7 км/с; в струе, вышедшей из канала, скорость увеличивается до 10 км/с за счет расширения в среду с меньшей плотностью. Учет вязкости несколько увеличивает время истечения, тем не менее, за время 1 мкс истекает 90% исходной массы газа в канале. Анализ распределения плотности и температуры в струе истекающего газа через 50 нс после пробоя показал, что температура газа в канале к этому моменту уменьшается от начальной, равной 21000 К до 13000 К. В головной части струи выходящей из канала, температура достигает 15000 К. За время порядка 1 мкс температура в канале уменьшается до ~ 5000 К. По крайней мере, для Fe-составляющей пирита, при плотности порядка 10 кг/м³ это соответствует переходу вещества в двухфазное состояние, и далее возможна ее конденсация.

В работе [10] рассмотрено истечение газа из канала с учетом конденсации паров железа. Для расчета концентрации зародышей критического размера была использована классическая модель «испарения-конденсации» [11]. Частицы конденсированного вещества переносятся вместе с потоком газа. В результате испарения из канала пробоя истекает газ, состоящий из смеси одноатомных железа и серы.

Вначале струя газа, выходящая из канала, расширяется в область малой плотности, увлекает и разгоняет воздух перед собой. В течение ~ 100 нс профили плотности вещества канала и полной плотности с учетом воздуха, вовлеченного в движение, практически идентичны. Затем струя начинает тормозиться, а перед ней формируется воздушная ударная волна. В момент $t = 300$ нс все вещество канала остается за ее фронтом. Конденсация начинается в основном в области разрежения за фронтом струи. Затем, когда все вещество канала оказывается за фронтом и начинается дефрагментация струи, процесс конденсации охватывает всю струю. Из распределений температуры (максимальная температура – более 5000 К) и плотности конденсированного вещества в области струи в момент времени 0.8 мкс видно, что конденсация максимальна в области минимальной температуры. В области, где температура менее 1000 К, практически все пары железа сконденсированы.

По мере разрушения струи, она распадается на фрагменты вследствие образования локальных вихрей. Степень конденсации на этом этапе приближается к 1 везде, кроме приосевой области, куда продолжают поступать остатки газа, истекающего из канала пробоя. Характерный размер фрагментов 0.01–0.1 мм, характерная плот-

ность сконденсированных паров в этих фрагментах $0.01-0.02 \text{ кг/м}^3$. Размеры конденсированных частиц оценивали следующим образом. Если каждый фрагмент конденсируется в отдельную каплю, то характерный размер этих капель должен быть $0.1-3 \text{ мкм}$. Радиус расположения конденсата железа, остающегося вблизи поверхности минерала не более 0.3 мм . Эту величину можно считать оценкой размера области вокруг устья канала пробоя, в которой происходит осаждение сконденсированных частиц железа.

Методами аналитической электронной микроскопии на поверхности сульфидов обнаружены три типа новообразований, отвечающих процессам структурно-химических преобразований поверхности минералов в результате воздействия МЭМИ: 1. трещиновато-пористые, плотные «покрытия» ($\sim 50 \text{ мкм}$) с локальными утолщениями натежной и неправильной сферообразной формы, декорирующие устья каналов пробоя; 2. сфероидальные образования размером от 3 мкм и менее, расположенные в областях пробоя; 3. тончайшие пленки третьей фазы, предположительно, безводных сульфатов железа (II/III), диагностируемые методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ – АСМ), равномерно покрывающие поверхность сульфидов преимущественно в областях локализации кратеров и эрозийных лунок каналов пробоя и микротрещин.

Заключение

В сквозных разрядах в плотном слое полупроводниковых минеральных частиц между электродами источника импульсного высоковольтного напряжения происходит концентрация энергии в малых областях контакта между частицами, что сопровождается сильным локальным нагревом, плавлением и испарением вещества в области контакта. Возникающие термомеханические напряжения локализованы и невелики ($\sim 10-30 \text{ МПа}$) по сравнению с теоретической прочностью вещества. Однако при многократном воздействии они достаточны для возникновения и развития микротрещин по границам компонентов минерального комплекса, приводящих к нарушению сплошности минерального вещества. Сквозные разряды обеспечивают поддержание больших значений напряженности электрического поля и плотности тока внутри самих частиц не только на фронте импульса, но в течение всего импульса напряжения. Совместно с сильной пространственной неоднородностью тока вблизи контактов с соседними частицами и наличием неоднородностей

структуры внутри частиц это увеличивает вероятность развития электротепловой неустойчивости, контракции тока и электрических пробоев внутри частиц с выходом на поверхность в области контактов.

Высокоскоростная струя газа, истекающая из канала пробоя, переносит импульс. Если разрядный промежуток генератора импульсов заполнен несколькими частицами сульфидов, воздействие струй, истекающих из одних минеральных частиц, на соседние приведет к эрозии их поверхности, образованию ударных кратеров, а при наличии между ними электрического поля – к эмиссии электронов с поверхности полупроводниковых сульфидов, что может способствовать развитию пробоя в этих частицах, а также формированию новообразований на поверхности сульфидов в виде оксидов (гидроксидов) и сульфатов железа, аллотропических модификаций элементной серы, углеродных корок и других образований. Также истечение газа играет важную роль в очищении каналов пробоя от частиц раздробленного вещества.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Научная школа академика В.А.Чантурия» НШ-3184.2010.5 и при поддержке РФФИ, грант № 11-05-00434-а.

Список литературы

1. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. // Доклады АН. – 1999. – Т. 366. – 5. – С. 680.
2. Чантурия В.А., Бунин И.Ж. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2007. – 3. – С. 107.
3. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. – М: ИПКОН РАН, 2006. – 216 с.
4. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Иванова Т.А. // Материаловедение. – 2005. – 11. – С. 21.
5. Иванова Т.А., Бунин И.Ж., Хабарова И.А. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2008. – Т. 72. – 10. – С. 1403.
6. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2008. – 5. – С. 105.
7. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2007. – Т. 71. – 5. – С. 570.
8. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2008. – Т. 72. – 8. – С. 1118.
9. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2010. – Т. 74. – 5. – С. 714.
10. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т., Копорулина Е.В. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2011. – Т. 75. – 5. – С. 636.
11. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.

STRUCTURAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF SULPHIDE MINERAL SURFACE UNDER HIGH POWER NANOSECOND PULSES

Igor Zh. Bunin, Alexey T. Kovalev, Elizaveta V. Koporulina, Irina A. Khabarova
Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS;

Russian Academy of Sciences, 4 Kryukovsky Tupik, IPKON RAS; Moscow, 111020, Russia

A model for development of electric discharges between particles of sulfide minerals (pyrite) under the action of high-voltage nanosecond pulses (HPEMP: $E \sim 10^7 \text{ V/m}$; τ (pulse) $\sim 10 \text{ ns}$) is proposed. It is shown that through discharges in a layer of pyrite particles lead to energy concentration in small contact regions between particles; the concentrated energy is sufficiently high for local disintegration of mineral complexes. The gas outflow from nanosecond breakdown channels of sulfide minerals under the effect of high-power electromagnetic pulses is considered, with allowance for the condensation of iron vapors. The condensation of matter in an outflowing jet is shown to be an effective mechanism for structural-chemical transformations of sulfide surfaces.