

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова
*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН,
Крюковский туп. 4, ИПКОН РАН, 111020 Москва, Россия,
bunin_i@mail.ru, xabosi@mail.ru*

С использованием методов растровой электронной микроскопии, микротвердометрии, определения краевого угла смачивания и других методов изучены особенности изменения структурного состояния поверхности, механических (микротвердости), физико-химических и технологических свойств сульфидных минералов и кварца при воздействии импульсно-периодического диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении. В результате действия продуктов низкотемпературной плазмы, электрического поля и других факторов излучения разряда происходило разупрочнение минералов, изменение морфологии, шероховатости, краевого угла смачивания поверхности минеральных образцов и флотационной активности сульфидных минералов от времени плазменной обработки. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности и эффективности применения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении для разупрочнения тонкодисперсных минеральных комплексов и улучшения технологических (флотационных) свойств сульфидных минералов.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд; геоматериалы; поверхность; микротвердость; флотация.

MODIFICATION OF THE SURFACE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF GEOMATERIALS UNDER THE EXPOSURE OF A DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

Igor Zh. Bunin, Nataliya E. Anashkina, Maria V. Ryazantseva, Irina A. Khabarova
*Mel'nikov Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of the Russian Academy
of Science, 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia,
bunin_i@mail.ru, for_nataliya@list.ru, xabosi@mail.ru*

We studied the mechanisms of changes in the structural state of the surface, mechanical (microhardness), physicochemical and technological properties of sulfide minerals and quartz when exposed to a pulse-periodic dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure. Scanning electron microscopy, microhardness testing, wetting angle determination and other methods have been used. Various modes of the development of a barrier discharge with a change in the applied voltage and pulse repetition rate are considered, and the operating parameters of the pulses initiating the discharge, at which the most significant changes in the structure-sensitive properties of minerals were observed, are established. In the process of plasma processing of minerals, the gas temperature in the working zone of the discharge cell of the barrier discharge did not exceed the temperature of the dielectric barrier and remained on the order of room temperature for 10-60 s. Samples of minerals were exposed to a pulsed barrier discharge in two different ways, namely: (i) macro-samples of minerals were placed in the discharge, so that the working surfaces of the samples were located on the surface of the dielectric barrier. (ii) The mineral particles of the crushed samples were separated from the dielectric barrier by a small air gap, therefore, the mineral particles could move over the barrier during the discharge process. As a result of the action of low-temperature plasma products, electric field and other factors, softening of minerals, changes in morphology, roughness, contact angle of wetting of the surface of mineral samples and flotation activity of sulfide minerals from the time of plasma treatment occurred. The results of this work indicate the fundamental possibility and efficiency of using a dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure to soften the finely disseminated mineral complexes and to improve the technological (flotation) properties of sulfide minerals.

Keywords: dielectric barrier discharge; geomaterials; surface; microhardness; flotation.

Введение

В настоящее время воздействие неравновесной, низкотемпературной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с низкой температурой рабочего газа и высокими электронными температурами [1] используется в качестве перспективного, технологичного и энергосберегающего способа модификации состава, структуры и свойств поверхности различных материалов, в том числе геоматериалов (минералов, горных пород, руд и продуктов их переработки) [2, 3].

В данной работе представлены экспериментальные данные о влиянии воздействия в импульсно-периодическом режиме диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении на структурное состояние поверхности, механические (микротвердость), физико-химические и технологические (флотационные) свойства сульфидных минералов и кварца.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на пробах измельченных сульфидных минералов (арсенопирит FeAsS , пирит FeS_2 , сфалерит ZnS ; размер частиц от 100 до 63 мкм) и плоскопараллельных полированных образцов размером $10 \times 10 \times 4.5$ мм (галенит PbS , пирротин $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, халькопирит CuFeS_2), а также образцах природного жильного кварца (SiO_2).

Обработку минеральных проб низкотемпературной плазмой импульсного (субнаносекундного) диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении проводили при нормальных условиях и следующих параметрах иницирующих разряд импульсов: длительность импульса – 8 мкс, длительность переднего фронта импульса – 250–300 нс, амплитуда напряжения на электродах в ячейке барьерного разряда – 20 кВ, частота повторения импульсов – 16 кГц; диапазон изменения времени обработки образцов НТП – $t_{\text{обр}} = 10\text{--}150$ с. Размеры электродов разрядной ячейки ДБР существен-

но превышали длину межэлектродного промежутка, который составлял ~5 мм.

Температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение $t_{\text{обр}} = 10\text{--}60$ с. При увеличении времени обработки минералов до 150 с температура могла повышаться до 150–200°C. Пластины минералов помещали в разряд, так что рабочие поверхности образцов располагались на поверхности диэлектрического барьера; минеральные частицы измельченных проб были отделены от диэлектрического барьера небольшим воздушным промежутком, что создавало возможность свободного перемещения частиц над барьером в процессе разряда.

Изменение морфологии и химического состава поверхности минералов в результате воздействия ДБР изучали методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ – РСМА). Микротвердость минералов определяли по методу Виккерса (HV , МПа; ГОСТ-2999-75): микротвердомер ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 100 г для образцов сульфидных минералов, 200 г — кварца, время нагружения — 10–15 с. Краевой угол смачивания (Θ°) поверхности образцов кварца водой измеряли методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли дистиллированной воды диаметром ~2–3 мм с использованием цифрового оптического микроскопа и программы для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [4].

Электродный потенциал (E , мВ) пирротина до и после плазменной обработки измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и pH среды (pH 6–12). Рабочий электрод размером $\sim 10 \times 10 \times 5$ мм изготавливали из кристаллов минерала без видимых дефектов и включений; электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Сравнительную флотационную ак-

тивность пирита, арсенопирита и сфалерита до и после воздействия ДБР проводили на образцах измельченных минералов (1.0 г) в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 20 мл при расходе флотационного реагента (этилового ксантогената калия) 200 г/т для арсенопирита и пирита и 50 г/т – сфалерита; рН 9.5 (СаО).

Результаты и их обсуждение

В условиях излучения ДБР на поверхность образцов минералов оказывали действие следующие эффективные факторы [1, 5]: импульсное электрическое поле высокой напряженности, ионный ветер, переносимый к поверхности образцов электрический заряд; возмущенная температура диэлектрического барьера (при $t_{обр.}=100-150$ с) а также такие химически активные соединения, как озон, оксиды азота и другие соединения.

В результате воздействия электрического поля, микрозарядов в активной зоне ячейки барьерного разряда и образующегося в электрических разрядах озона происходили следующие изменения морфологии и микротвердости поверхности минералов. По данным РЭМ, на поверхности образцов галенита происходило образование дефектов правильной треугольной формы (рис. 1а) вследствие удаления микрокристаллических фрагментов (микрорывколов), по всей видимости, под действием пондеромоторных сил в области сильного электрического поля. Изменение морфологии поверхности обусловило разупрочнение и существенное снижение микротвердости минерала HV с ~ 117 МПа (в исходном состоянии) до 91 МПа ($t_{обр.}=50$ с); относительное изменение (снижение) микротвердости (ΔHV) составило 22%.

На поверхности сфалерита образовывались микроканалы электрического пробоя, окаймленные веществом натечных образований (рис. 1б), по данным РСМА — оксидных (гидроксидных) микро- и нанопаз; относительное снижение микротвер-

дости минерала составило $\sim 19\%$ (с 316 МПа до 257 МПа). На поверхности халькопирита образовывались дефекты неправильной формы (рис. 1в), что вызвало снижение микротвердости минерала на $\sim 30\%$ (с 488 МПа до 343 МПа),

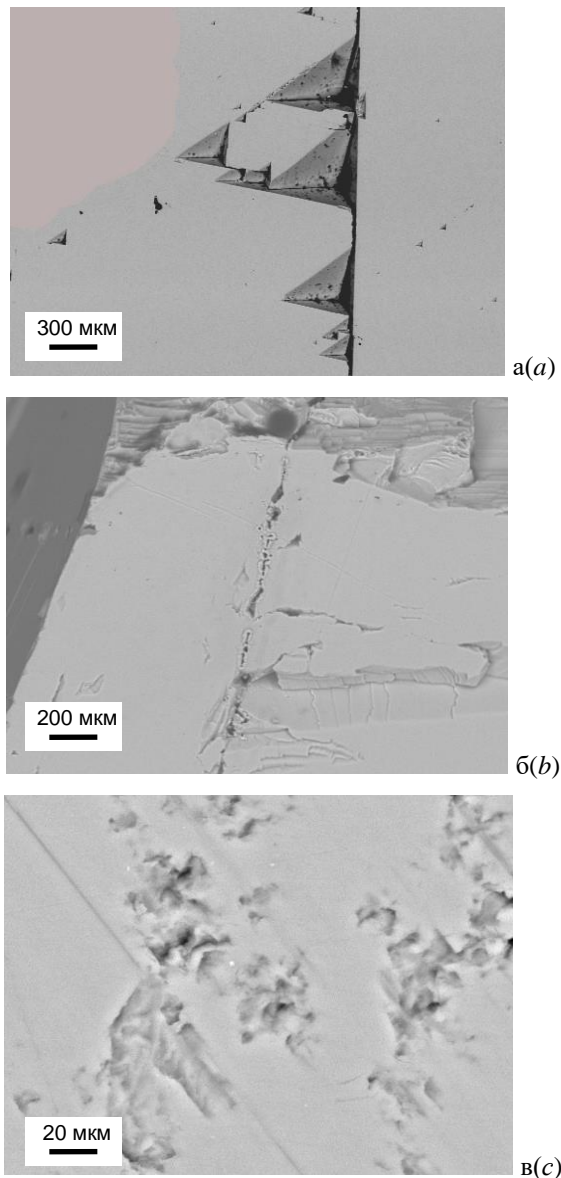


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности галенита (а), сфалерита (б) и халькопирита (в) после воздействия диэлектрического барьерного разряда ($t_{обр.}=10-30$ с)

Fig. 1. SEM-images of (a) galena, (b) sphalerite, and (c) chalcopyrite surfaces after exposure to a dielectric barrier discharge ($t_{treat.}=10-30$ с)

В результате предварительной кратковременной ($t_{обр.}=10-30$ с) плазменной обработки измельченных проб арсенопирита, пирита и сфалерита происходило из-

менение флотационной активности сульфидных минералов, а именно, — повышение флотуемости 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.

Воздействие продуктов ДБР вызывало повышение положительных значений электродного потенциала пирротина на 10-65 мВ в области изменения рН 5.5-9.6. При рН 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.

С увеличением времени плазменной обработки ($t_{обр}=10-150$ с) на поверхности образцов кварца (породообразующий минерал, твердость по Моосу 7) наблюдали образование микродефектов неправильной формы размером ≤ 3 мкм, происходило сглаживание неровностей поверхности, что обуславливало разупрочнение и последовательное снижение микротвердости минерала с ~ 1420 МПа до 1320 МПа в исходном и измененном при $t_{обр}=150$ с состояниях соответственно; максимальное относительное изменение (снижение) микротвердости ΔHV_{max} составило $\sim 7\%$.

Краевой угол смачивания водой поверхности кварца изменялся немонотонно с увеличением времени плазменной обработки: в результате кратковременного воздействия ($t_{обр}=10-30$ с) происходило увеличение Θ° с 44° до 53° , что свидетельствует о повышении гидрофобности минеральной поверхности, и снижение Θ° до 48° при $t_{обр}=150$ с.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности и эффективности применения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении для разупрочнения

тонкодисперсных минеральных комплексов, направленного изменения структурных и физико-химических свойств поверхности, улучшения флотационных свойств сульфидных минералов, а также разупрочнения и флотационного разделения пороодообразующих минералов, в частности выделение (очистки) кварца.

Библиографические ссылки

1. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. Germany; 2011. 193 с.
2. May F., Hamann S., Quade A., Brüser V. Froth flotation improvement by plasma pretreatment of sulfide minerals. *Minerals Engineering* 2017; 113(11): 95-101.
3. Дмитриев С.В., Григорьев И.В. Перспективы использования диэлектрического барьерного разряда при электростатической сепарации. *Обогащение руд* 2018; (4): 34-37.
4. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Saged D., Bluc Th., Unserd M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspect.* 2010; 364(1-3): 72-81.
5. Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А. и др. Действие продуктов плазмы поверхностного барьерного разряда на прорастание злаков. *Письма в ЖТФ* 2019; 45(2): 18-21.

References

1. Avtaeva S.V. Barrier discharge. Research and application. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. Germany; 2011. 193 p. (In Russian).
2. May F., Hamann S., Quade A., Brüser V. Froth flotation improvement by plasma pretreatment of sulfide minerals. *Minerals Engineering* 2017; 113(11): 95-101.
3. Dmitriev S.V., Grigoriev I.V. Prospects for the use of a dielectric barrier discharge in electrostatic separation. *Obogashchenie Rud (Beneficiation of ores)* 2018; (4): 34-37. (In Russian).
4. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Saged D., Bluc Th., Unserd M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspect.* 2010; 364(1-3): 72-81.
5. Lazukin A.V., Grabel'nykh O.I., Serdyukov Y.A. et al. The effect of surface barrier discharge plasma products on the germination of cereals. *Tech. Phys. Lett.* 2019; 45(2): 16-19.