© В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев, 2006

УДК 622.765+621.385.6+533.1

В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев

*О МЕХАНИЗМАХ ДИССИПАЦИИ ЭНЕРГИИ МОЩНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ (МАГНИТНЫЙ ПИНЧ-ЭФФЕКТ)**

Семинар № 24

Нетепловые наносекундные импульсные воздействия находят применение в технологиях переработки упорных комплексных руд и продуктов их обогащения, содержащих тонкодисперсные включения благородных металлов, тесно ассоциированных с сульфидными минералами (преимущественно пиритом и арсенопиритом), кварцем и др. [1-5]. Сложный состав и неоднородность природных минеральных ассоциаций существенно осложняет построение физической модели взаимодействия электромагнитного излучения с полидисперсной минеральной средой, которая представляет собой естественную композицию (смесь) диэлектриков, полупроводников и благородных металлов. В неравновесных условиях, обусловленных воздействием на минеральную среду электромагнитного поля большой напряженности, можно ожидать развитие в ней различного рода неустойчивостей, нелинейных эффектов, крупномасштабных пространственно-вре-менных корреляций, самоорганизации структур диссипативного типа и пр. К наиболее вероятным физическим и физико-хими-ческим процессам, развивающимся в данной системе, следует отнести: процесс электрического пробоя вмещающего минерала, механическое разрушение минеральной матрицы, развитие самораспространяющихся плазмохимических реакций в незавершенных каналах пробоя и в вершинах распространяющихся микротрещин, проявление микропластических нестабильностей, а также структурные фазовые превращения на поверхности и в приповерхностных слоях минералов, разупрочнение-упрочнение поверхности, возникновение и перераспределение внутренних механических напряжений и др.

Ранее нами были рассмотрены механизмы дезинтеграции минеральных частиц при воздействии наносекундными импульсами с высокой напряженностью электрической компоненты поля $E_и$~10^7 В/м [6-8], а именно, разупрочнение минерала вследствие электрических пробоев [6] и термомеханических напряжений на границе диэлектрической и проводящей компоненты [6], а также в случае локального СВЧ-нагрева наночастиц благородных металлов вследствие проявления скин-эффекта [7,8].

Рассмотрим механизм поглощения энергии мощных электромагнитных импульсов (МЭМИ) наносекундной длительности за счет магнитного сжатия

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Научная школа акад. В.А. Чантурия» № НШ-472.2005.5 и РФФИ (грант № 05-05-64039-а).

канала тока (магнитного пинч-эффекта) в природных минералах-полупроводниках.

Условия протекания тока в образце. Протекание тока в полупроводниковом образце зависит от способа приложения к нему электрического напряжения. При помещении образца в межэлектродное пространство без омического контакта с электродами электрическое поле в нем релаксирует за счет смещения носителей тока к его поверхности. Теоретически, в предположении мгновенного роста напряжения на образце, при малом времени нарастания напряжения ($t_ф \to 0$), максимальная величина тока в образце определяется временем релаксации носителей τ_p:

$$\tau_p = \varepsilon\varepsilon_0 / \sigma, \qquad (1)$$

где σ – проводимость полупроводника. При проводимости пирита (или арсенопирита) 10^1-10^5 (ом·м)$^{-1}$ и диэлектрической постоянной ~ 10–100 время τ_p лежит в пределах 10^{-10}–10^{-15}. Амплитуда тока в этом случае могла бы достигать величины $j = \sigma E_0 = (10^8–10^{12})$ А/м^2 при напряженности внешнего поля $E_0 = 10^7$ В/м. Но длительность фронта импульса напряжения определяется параметрами источника высокого напряжения и равна $t_ф = (1–5)\cdot 10^{-9}$ с, то есть, в большинстве случаев $\tau_p << t_ф$. В этом случае напряженность поля, приложенного к образцу, успевает релаксировать к квазистационарной величине, так что у границ возникает слой заряда, компенсирующий электрическое поле внутри образца. Плотность тока в образце при этом определяется скоростью нарастания напряжения на разрядном промежутке. При линейном фронте импульса напряжения внешнее поле, приложенное к разрядному промежутку, равно

$$E(t) = E_0 \frac{t}{t_ф}, \qquad (2)$$

где E_0 – максимальная напряженность электрического поля в импульсе. Тогда, при условии, что $\tau_p << t_ф$ заряд на границах образца на единицу его площади равен $q = U\,C$, где U – напряжение на образце, С – емкость на единицу площади. Учитывая, что

$$U = E(t)d = E_0 d \frac{t}{t_ф}, \quad C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}, \qquad (3)$$

где d – толщина образца, получим

$$q = \varepsilon\varepsilon_0 E_0 \frac{t}{t_ф}.$$

Плотность квазистационарного тока равна

$$j_ф = \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon\varepsilon_0 E_0 \frac{1}{t_ф} \approx \sigma E_0 \frac{\tau_p}{t_ф} =$$

$$= (10^2–10^3)\ \text{А/см}^2 \qquad (4)$$

для принятых значений величин. При этом остаточная напряженность поля в образце равна

$$E = \frac{j}{\sigma} = E_0 \frac{\tau_p}{t_ф}. \qquad (5)$$

Скорость энерговыделения при прохождении тока равна

$$w_ф = \frac{j_ф^2}{\sigma} = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0 E)^2}{\sigma t_ф^2} = \frac{\tau_p}{t_ф}\frac{\varepsilon\varepsilon_0 E_0{}^2}{t_ф}, \qquad (6)$$

и за время, равное длительности фронта плотность энергии в образце

$$W_ф = w_ф t_ф = \frac{2\tau_p}{t_ф}\frac{\varepsilon\varepsilon_0 E_0^2}{2}. \qquad (7)$$

Таким образом, за время нарастания напряжения в образце выделяется энергия, равная $2\tau_p / t_ф$ доле от энергии электрического поля в образце с напряженностью, которая достигалась бы в

отсутствие проводимости. Отметим, что $2\tau_p / t_ф < 1$, поскольку проведенные выше оценки справедливы при условии

$$\tau_p / t_ф << 1, \quad (8)$$

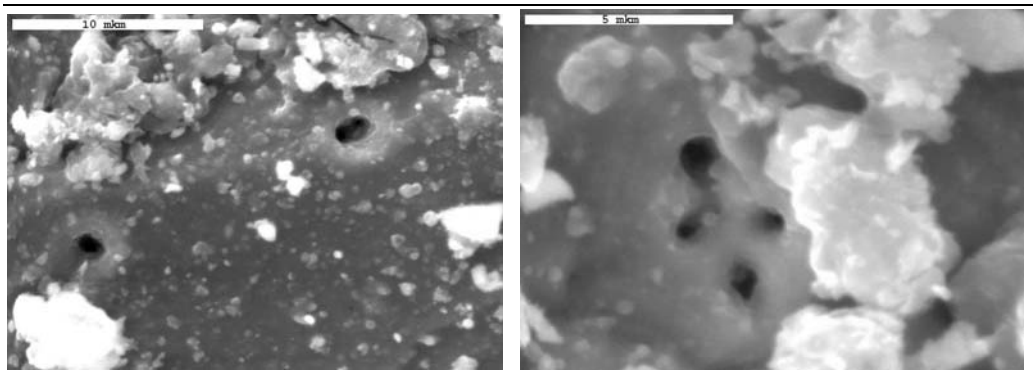
которое выполняется для данных параметров импульса напряжения и известных значений статической электропроводности природного пирита и арсенопирита.

Реакция образца на спад импульса напряжения аналогична. Но, поскольку обычно время спада импульса t_c (длительность заднего фронта) много больше времени нарастания, ток в образце и выделение энергии за время спада импульса напряжения

$$j_c = \frac{t_ф}{t_c} j_ф << j_ф, \quad W_c = \frac{t_ф}{t_c} W_ф << W_ф. \quad (9)$$

Таким образом, энергия в образце выделяется главным образом в течение фронта нарастания импульса. При варьировании проводимости от 10^1 до 10^5 $(ом·м)^{-1}$ энерговыделение за один импульс составит от 10^{-2} до 10^{-7} Дж/см^3 для $t_ф = 10^{-9}$ с и от 10^{-3} до 10^{-8} Дж/см^3 для $t_ф = 10^{-8}$ с. В лучшем случае это приведет к нагреву на несколько градусов за 1000 импульсов напряжения.

Воздействие импульсного высокого напряжения на полупроводниковые материалы неизбежно вызывают изменения свойств полупроводника, определяющих его проводимость, в частности, с изменением подвижности носителей тока при изменении температуры (в условиях токового нагрева) и напряженности электрического поля, а также с изменением числа носителей тока в процессах генерации носителей и их и рекомбинации. В литературе существует некоторая неопределенность в отношении величин, характеризующих динамику носителей тока в материалах типа пирита: ширина запрещенной зоны пирита и арсенопирита находится в пределах 0.01–0.2 и 0.2 эВ соответственно (для пирита приводится значение 0,95 эВ, для халькопирита – 0,35 эВ). Абсолютные значения подвижности носителей в пирите при нормальной температуре по литературным источникам лежат в пределах (0,5–3,0) см^2/В·с, в арсенопирите – (0,1–1,0) см^2/В·с, тогда как из данных по термо-ЭДС подвижность на 2–3 порядка выше – до 100–300 см^2/В·с. Приводятся следующие данные по подвижности в искусственных пиритах: 50–150 см^2/В·с для пирита n-типа и 2,5 пирита p-типа. Зависимость подвижности от температуры и напря-женности поля еще менее ясны. Можно только предполагать, что проводимость, с одной стороны, растет с температурой вследствие увеличения равновесной концентрации носителей как $\exp(-E_a / kT)$, где E_a – некоторая энергия активации, порядка величины E_g, с другой стороны, умень-шение подвижности с ростом температуры (за счет увеличения рассеяния носителей как в столкновениях между собой, так и с решеткой) сдерживает этот рост. Зависимость подвижности от электрического поля, константы ударной ионизации и рекомбинации, время релаксации энергии носителей τ_ε можно только экстраполировать из данных по другим полупроводникам, которые более детально исследованы. В частности, зависимость скорости ударной ионизации от напряженности электрического поля может быть вида $\exp(E / E_c)$ для InSb, либо вида $\exp(E^2 / E_c^2)$ для AlGaAs и других материалов, где E_c – некоторое характеристическое поле. В сверхсильных полях (больших 200 –300 кВ/см), на-



а *б*

Рис. 1. Выход каналов пробоя на поверхность частиц пирита под воздействием мощных наносекундных импульсов (E_0~10^7 МВ/м, частота следования импульсов 200 Гц, всего ~10^4 импульсов): масштабная линейка (а) 10 мкм, (б) 5 мкм.

пример, в карбиде кремния наблюдается насыщение роста дрейфовой скорости электрона по закону

$$v(E) = \frac{\mu E}{\left[1 + (\mu E)^a\right]^{1/a}},$$

где $a \approx 1{,}5–4$ – параметр, зависящий от температуры, μ – подвижность в полях средней напряженности.

Поскольку электрический заряд выносится на поверхность полупроводника, электрическое поле импульса концентрируется в непроводящем пространстве межразрядного промежутка, а именно, в воздушных зазорах между электродами и обрабатываемым материалом, воздушных и гидратированных прослойках (пленках) между частицами материала, межзеренных границах. При отсутствии пробоев (или химических реакций при наложении сильного электрического поля) в этих «зазорах» наибольший интерес представляют объемные процессы в полупроводниковой части материала. В противоположном случае меж-зеренные пробои внутри сплошных частей материала или в промежутках между отдельными минеральными частицами могут давать вклад в дезинтеграцию материала.

Особенности Z-пинча в пирите и арсенопирите. В экспериментах часто наблюдается [1-3, 6] электрический пробой полупроводниковой части минералов, с образованием тонких токовых каналов (рис. 1) с высокой концентрацией энергии, приводящей к плавлению и разрушению вещества. Рассмотрим роль магнитного сжатия плазмы полупроводника в контрактации тока и электрическом пробое при воздействии МЭМИ.

В условиях бесконтактного приложения импульсного высокого напряжения с напряженностью E_0=10^7 В/м (технологические условия), когда между источником напряжения и частицами минералов-полупроводников существуют воздушные или жидкостные промежутки, обладающие диэлектрическими свойствами, носители заряда не инжектируются в полупроводник и не уносятся вовне с его поверхности. На границах полупроводникового образца за время фронта импульса $t_ф$ накапливается заряд $q(t)$, компенсирующий приложенное поле, так что продольное поле в об-

разце $E_{||}(t) = E_0 - \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} q(t) \to 0$. Если емкость электродной системы, заполненной полупроводником, меньше емкости накопительного конденсатора схемы формирования импульса напряжения, заряд, протекший через полупроводник, меньше заряда в накопительном конденсаторе. При этом ток в образце является фактически переходным током. Характерное значение плотности этого тока равно $j = \sigma E_0$, если время релаксации заряда $\tau_p = \varepsilon\varepsilon_0 / \sigma$ больше $t_ф$, и $j = \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon\varepsilon_0 E_0 \frac{1}{t_ф} \approx \sigma E_0 \frac{\tau_p}{t_ф}$, если $\tau_p / t_ф << 1$. Для характерных значений параметров $E_0 = 10^7$ В/м, $t_ф = (1–5)\cdot 10^{-9}$с и $\sigma = 10^{-1}–10^3$ (Ом·м)$^{-1}$ величина j равна $10^6–10^7$ А/м^2 при отсутствии сквозного тока и $10^8–10^{10}$ А/м^2 в условиях, сквозного пробоя и замыкания разрядного промежутка. Время действия этого тока в первом случае порядка времени накопления компенсирующего заряда, т.е. $t_ф$ или t_p; во втором случае – оно равно времени действия импульса. Возможны также промежуточные режимы, обеспечивающие некоторый ток через образец. Рассмотрим возможность магнитного сжатия тока при характерных значениях плотности тока, т.е $j \approx 10^6–10^{10}$ А/м^2.

Возможность магнитного сжатия и увеличения плотности тока, а значит и энерговыделения, определяется условием Беннета, т.е. условием превышения давления магнитного поля тока (B) над давлением плазмы носителей тока в полупроводнике

$$\frac{B^2}{2\mu_0} > nk(T_e + T_h), \qquad (10)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, T_e, T_h – температура электронов и дырок соответственно. Магнитное поле тока I, равномерно с плотностью j распределенного в цилиндре радиуса R, равно

$$B = \mu_0 \frac{I}{2\pi R} = \frac{\mu_0}{R}\int_0^R j(r) r dr = \frac{\mu_0 jR}{2},$$

и условие Беннета записывается в виде

$$j > \frac{4}{R}\sqrt{\frac{nk(T_e + T_h)}{\mu_0}}. \qquad (11)$$

В условиях переходного тока в образце $j = \sigma E_0 \tau_p / t_ф$, из (11) получим выражение для минимального радиуса образца, в котором возможен пинч Беннета

$$R_B > \frac{4ct_ф}{\varepsilon E_0}\sqrt{\frac{nkT}{\varepsilon_0}} = \frac{4ct_ф}{\varepsilon E_0}\sqrt{\frac{kT}{\varepsilon_0}\frac{\sigma}{e\mu}}, \qquad (12)$$

где $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ – скорость света, μ – подвижность носителей тока, и принято, что $T_e = T_h = T$. Величины $t_ф$ и E_0 определяются параметрами импульса, а $\varepsilon, n, \mu, \sigma$ – свойствами вещества.

При параметрах импульса $t_ф = 10^{-9}$ с и $E_0 = 10^7$ В/м для известных значений проводимости низко- 10^1 (Ом·м)$^{-1}$ и высокопроводящего 10^5 (Ом·м)$^{-1}$ пирита и значений подвижности носителей тока (высокопроводящий пирит n-типа – 50–300 см^2/В·с, слабопроводящий p-типа – 0,5–3,0 см^2/В·с) и арсенопирита (μ = 0,1–10 см^2/В·с и σ=$10^3–10^5$(Ом·м)$^{-1}$) параметр R_B существенно превышает величину $1{,}5\cdot 10^{-2}$ м. В случае высокой подвижности носителей и сравнительно невысокой их концентрации в оценках тока Беннета минимальный радиус образца R_B изменяется в интервале $(2–4)\cdot 10^{-3}$ м для пирита и $(3–4{,}5)\cdot 10^{-3}$ м для арсенопирита.

Для более точного описания магнитного сжатия необходимо учесть зависимость подвижности носителей от

температуры, концентрации носителей и напряженности электри-ческого поля, возможности ударной ионизации, нагрева носителей и решетки. Рассмотрим одномерную модель для полупроводника *n*-типа, в которой в направлении приложения внешнего импульса напряжения $E_{\|}$ (продольном, или *z*–направлении) ток, напряженность электрического поля и другие величины (концентрация носителей, температура и т.д.) считаются однородными, а в поперечном направлении все величины – аксиально симметричными и зависящими только от радиуса r. В рассматриваемой области предполагается квазинейтральность, так что $n = n_0 + p$, где n_0 – равновесная концентрация электронов, *p* – концентрация дырок.

Рассмотрим динамику магнитотеплового пинча при заданных внешних условиях на основе уравнения баланса носителей тока для *p* [9, 10]

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rF_{hr}\right) = G\,p - Knp\,, \qquad (13)$$

где *G* – коэффициент ударной ионизации, *K* – константа скорости рекомбинации, $F_{hr} = v_{hr}p = v_{er}n$ – поток носителей в радиальном направлении, v_{hr} и v_{er} – радиальные скорости дырок и электронов соответственно:

$$v_{er} = -\frac{\mu_h \mu_e p}{\mu_h p + \mu_e n} \times \qquad (14)$$

$$\times\left[(\mu_h + \mu_e)BE_{\|} + \left(\frac{D_h}{\mu_h p} + \frac{D_e}{\mu_e n}\right)\frac{\partial p}{\partial r}\right]$$

$$v_{hr} = v_{er} n / p\,. \qquad (15)$$

Азимутальное магнитное поле, создаваемое продольным током $I_{\|}$, равно

$$B(r) = \frac{\mu_0 I_{\|}}{2\pi r} = \frac{\mu_0\, eE_{\|}}{r}\int_0^r \left(\mu_h p + \mu_e n\right) r dr \qquad (16)$$

Уравнение баланса энергии (в предположении, что $T_e = T_h = T$)

$$\frac{3}{2}\frac{\partial(nkT)}{dt} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rv_{er}\frac{3}{2}nkT - n\lambda\frac{\partial}{\partial r}T\right) =$$

$$\mathbf{E}\cdot\mathbf{j} - \frac{\partial n}{\partial t}q_I - W \qquad (17)$$

где пространственная производная в левой части уравнения (17) описывает перенос тепла движущимися электронами и теплопроводность, λ – коэффициент теплопроводности. Правая часть (17) описывает нагрев электронов электрическим полем, затрату энергии на ионизацию и передачу тепла решетке. Здесь $\mathbf{E} = \{E_r, E_z\}$ – электрическое поле, $\mathbf{j} = \{j_r, j_z\}$ – электрический ток, q_I – потенциал ионизации, который мы принимаем равным ширине запрещенной зоны E_g. Скорость передачи энергии кристаллической решетке может быть выражена через время релаксации энергии носителей τ_ε:

$$W = \frac{3}{2}nk\frac{T - T_0}{\tau_\varepsilon}\,, \qquad (18)$$

где T_0 – температура решетки. При отсутствии отвода тепла от кристалла изменение температуры решетки определяется уравнением

$$\frac{\partial T_0}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\lambda_0 \nabla T_0\right) = \frac{W}{\rho_0 c_p}\,, \qquad (19)$$

где λ_0, c_p – теплопроводность и теплоемкость решетки, ρ_0 – плотность кристалла.

В условиях контролируемого тока со средней плотностью $2\cdot10^9$ А/м^2 приложенного к образцу радиусом $7\cdot10^{-4}$ м, при подвижности, меньшей 10^3 см^2/В·с сжатия тока не происходит. Для подвижности при температуре 300 К, равной 10^4 см^2/В·с, равновесной концентра-

ции носителей $0{,}5\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ профили концентрации электронов по радиусу образца показаны на рис. 2, *а*. Коэффициент ударной ионизации выбран в виде $G = G_0 \exp(E / E_c)$, где $G_0 = 3\cdot10^4$ 1/с, E_c =50 В/см, K – константа скорости рекомбинации $K = 10^{-9}$ см^3/с, температурная зависимость подвижности – вида $T^{-1/2}$, зависимость подвижности электронов от концентрации имеет вид $1/(1+\alpha n_e)$, где α – константа [10].

Сжатие тока начинается через 2–3 нс действия импульса тока. При выбранных параметрах сжатие тока происходит на временах до ~100 нс, при этом постепенно увеличивается концентрация носителей в образующемся шнуре. На рис. 2, *б* показано изменение профиля напряженности азимутального магнитного поля со временем. Сжимающее поле максимально в момент 100 нс, затем оно уменьшается, вследствие уменьшения подвижности носителей (вызванного повышением концентрации носителей в шнуре тока) и перераспределения тока в пользу перифе-рической части. Скорость нагрева в осевой части в результате сжатия тока возрастает более чем на два порядка величины. За время порядка 10-7 нагрев составляет ~10 K и при дальнейшем сжатии возможен переход в режим теплового пробоя. Напряженность электрического поля в образце при данном токе составляет ~3·104 В/м. При уменьшении средней плотности тока радиус сжатого канала уменьшается, но процесс сжатия требует большего времени.

Увеличение поперечного размера образа способствует пинчу при меньшей средней плотности тока, но при этом увеличивается время сжатия. На рис. 2, *в* показаны профили концентрации электронов при действии тока со средней плотностью $2.5\cdot10^9$ А/м^2 на образец диаметром $2\cdot10^{-3}$ м, а на рис. 2, *г* – азимутальное магнитное поле. Пинчевание в данном случае происходит при меньшей концентрации носителей.

Для образцов с высокой проводимостью в отсутствие сквозного пробоя, когда падение напряжения на образце мало, продольная напряженность поля недостаточна для ударной ионизации электронов (порог ударной ионизации для известных полупро-водников порядка $3\cdot10^4$ В/м). В этом случае может иметь значение поперечный или Холловский пробой, если напряженность электрического поля E_r радиальном направлении превышает порог ударной ионизации. Выражение для E_r имеет вид (см. (14, 15))

$$E_r(r) = -\left(1 + \frac{\mu_h p}{\mu_e n}\right)^{-1} \times$$
$$\times \left[E_{\|} \; B\left(\mu_e - \frac{p}{n}\mu_h\right) + \left(\frac{\mu_e k T_e}{en} - \frac{\mu_h k T_h}{en}\right)\frac{\partial p}{\partial r} \right]$$

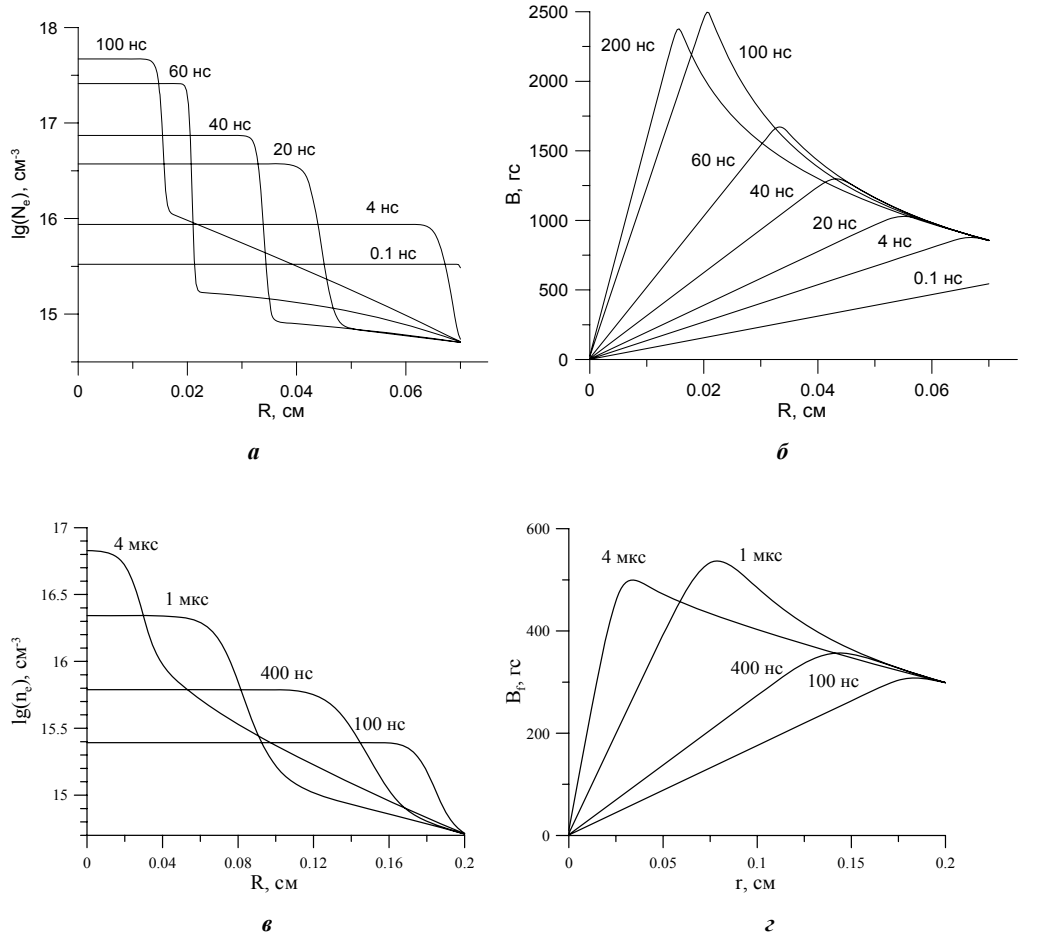


Рис. 2. Радиальные профили концентрации электронов (а),(в) и азимутального магнитного поля (б),(г) в процессе пинча в образце пирита радиусом: а,б – 0,07 см при начальной плотности тока $2\cdot10^9$ А/м^2; в,г – 0.2 см, $2{,}5\cdot10^9$ А/м^2. Цифрами обозначены моменты времени от начала импульса тока

Для образца достаточно большого радиуса это поле может превышать $E_{||}$ и определять повышение концентрации носителей. Роль радиального поля в ударной ионизации приближенно величиной $\frac{E_r(r)}{E_{||}} \cong \frac{\mu_e B}{c}$. Сжатие плазмы в магнитном поле тока может способствовать (в особенности при наличии неоднородностей) повышению локальной плотности тока и включению механизма теплового пробоя.

Таким образом, магнитное сжатие канала тока в сульфидных минералах, по-видимому, реализуется либо в случае высокой подвижности носителей тока, либо в случае замыкания разрядного промежутка на образец полупроводника. На возможность пинча влияют такие характеристики материала, как константы ударной ионизации, рекомбинации, и их зависимость от температуры и напря-

женности электрического поля. Наблюдающиеся в экспериментах случаи пинчевания (шнурования) тока и электрического пробоя являются, по-видимому, следствием влияния неоднородностей структуры, а также действия некоторых механизмов накопления (структурных изменений, заряда и т.д.). Во всех случаях наиболее вероятно прохождение каналов тока через макроскопические неоднородности, частиц полупроводника, в частности металлические включения, обеспечивая их раскрытие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д., Бунин И.Ж. и др.* Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // Доклады РАН, 1999, Т.366, № 5, С.680-683.
2. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лунин В.Д., Гуляев Ю.В. и др.* Использование мощных электромагнитных импульсов в процессах дезинтеграции и вскрытия упорного золотосодержащего сырья // ФТПРПИ, 2001, № 4, С.955-106.
3. *Chanturiya V.A., Gulyaev Yu.V., Bunin I.J., Lunin V.D., Sedelnikova G.V.* Non-traditional Higly Effective Breaking-up Technology for Resistant Gold-Containing Ores and Benefication Products // Proceedings: XXII International Mineral Processing Congress, Chief Editors: L.Lorenzen and D.J.Bradshaw, Cape Town, South Africa, 29 September – 3 October 2003. Cape Town: Document Trasformation Technologies, 2003, V.1, PP.232-241.
4. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лунин В.Д.* Нетрадиционные методы дезинтеграции и вскрытия упорных золотосодержащих продуктов: теория и технологические результаты // Горный журнал, № 4, 2005, № 4, С.68-74.
5. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лунин В.Д.* Применение высоковольтной импульсной техники и наносекундной электроники в процессах переработки благороднометального минерального сырья // Маркшейдерия и недропользование, 2005, № 5, С.32-43.
6. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т.* Механизмы дезинтеграции минеральных сред при воздействии мощных электромагнитных импульсов // Известия АН. Серия. «Физическая», 2004, Т. 68, № 5, С.629-631.
7. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т.* Селективная дезинтеграция тонковкрапленных минеральных комплексов при высокоимпульсном воздействии // Известия АН. Серия. «Физическая», 2005, Т. 69, № 7, С.1058-1061.
8. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т.* Модели процессов дезинтеграции и вскрытия минеральных сред при высокоимпульсном (pulsed power) воздействиях // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2005, № 9. С.326-330.
9. *Chen W., Ancker-Johnson B.* // Phys. Rev. B, 1970. V.2, PP.4468.
10. *Владимиров В.В.* Пинч-эффект в плазме твердого тела // УФН, 1975, Т.117, Вып.1, С.79-118.

Коротко об авторах

Чантурия Валентин Алексеевич – академик РАН, директор ИПКОН РАН, профессор,
Бунин Игорь Жанович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИПКОН РАН, старший научный сотрудник,
Ковалев Алексей Тимофеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИДГ РАН и ИПКОН РАН.

© В.В. Морозов, Н.Н. Хелмицкий, 2006

УДК 622.793.5

В.В. Морозов, Н.Н. Хелмицкий

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Семинар № 24

Возможности и целесообразность применения тех или иных водоохранных мероприятий, а также некоторые особенности технологии их использования в большой степени предопределяются той конкретной водохозяйственной обстановкой (природные условия и хозяйственное использование вод), где эти мероприятия будут применены. В районе ЛГОКа расположенного, в бассейнах озер Ловозеро и Умбозеро центральной части Кольского полуострова, важнейшей задачей является предотвращение антропогенного загрязнения водоемов.

Предприятия ЛГОКа длительное время сбрасывали стоки (часть хвостов и рудничные воды) непосредственно в реку Сергевань и, через нее, в северную часть озера Ловозеро, загрязняя их воды фтором (фтор-ионом) и минеральными взвесями. С введением в действие системы оборотного водоснабжения сброс хвостов в р. Сергевань был прекращен, что почти полностью предотвратило дальнейшее загрязнение оз. Ловозеро промышленными стоками и очень сильно снизило загрязненность р.Сергевань, хотя сброс в нее загрязненных рудничных вод не прекращался.

Однако до настоящего времени не разработаны экономически приемлемые меры по предотвращению загрязнения водоемов сточными рудничными водами, содержащих повышенное количество фтора и минеральных взвесей. По-прежнему рудничные воды, воды отвалов и хвостохранилищ с системами оборотного водоснабжения являются источниками загрязнения.

Соответственно системе действующих и возможных в будущем источников (очагов) загрязнения вод требуется разработать и осуществить целую систему водоохранных меро-приятий.

При выборе предполагаемого способа очистки сточных шахтных вод от фторсодержащих элементов оценивалась технологичность, необходимая утилизация отработанных материалов, а также максимально возможная ориентация на местное сырье. Учитывая это, отобраны следующие возможные варианты:

- химико-технологическая очистка;
- геотехнологическая очистка;
- разбавление сточных рудничных вод речными водами;
- разделение сточных шахтных вод рудника "Карнасурт";
- использование хвостов обогащения для фильтрационной очистки вод.

Химико-техническая очистка

Для очистки сточных рудничных вод от фтора до остаточной концентрации 1-1,5 мг/л может быть предложено много разнообразных методов. Они сравнительно полно исследованы при решении вопросов очистки от фтора с целью использования для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

В соответствии с известными методами очистки вод от фтора, сточные рудничные воды могут быть очищены следующими методами:

1. Ионообменными

— ионный обмен на селективных в отношении фтора ионитах (активированные окиси алюминия, гидроксиликаты), сильноосновных анионитах, магнезиальных сорбентах и активи-рованных углях;

— сорбция фтора свежевыделенными осадками гидрокиси магния и алюминия и фосфата калия.

2. Реагентными

Выполнены исследования по очистке рудничных вод (до остаточной концентрации фтора 2,5-3,5 мг/л) чисто реагентным методом с использованием $Al_2(SO_4)_3$ или оксохлорида алюминия с подщелачиванием известью.

Применение реагентного метода не обеспечивает высокую степень очистки сбрасываемых вод от фтора, так как растворимость образующихся при этом фторидов во много раз превышают ПДК и составляет 15 мг/л.

Выполнены лабораторные исследования по очистке рудничных вод от фтора хлоридами редкоземельных элементов (РЗЭ).

Объектом исследования служили рудничные воды рудника "Карнасурт" следующего состава, мг/л.:
NO_2^- - 0,15÷0,3; NO_3^- - 4,0÷6,0; F^-- 10÷20; Cl^- - 0,5÷1,0; SO_4^{2-} - 2,0÷5,0; $\Sigma(HCO_3^- + CO_3^{2-})$ - 50÷70; $NH_4^+ < 0,1$; K^+ - 10÷30; Na^+ - 40÷50; Ca^{2+} - 0,5÷1,5; $Mg^{2+} < 0,15$; $Fe < 0,1$; pH - 8,5÷9,0.

Перед началом испытаний анионит был подвергнут предварительной обработке. При переводе в OH^--форму были использованы растворы NaOH и дистиллированная вода, не содержащая CO_2.

Сорбцию ионов фтора проводили в динамических условиях при пропускании рабочих растворов через серию колонок с неподвижным слоем анионита.

Исследования показали, что наилучшие результаты получаются при концентрации фтора в исходном продукте примерно 100 мг/л, при этом может обеспечиваться снижение концентрации фтор-ионов до 8-12 мг/л.

При обесфторивании рудничной воды ($F^- = 20$ мг/л) хлоридами РЗЭ получены данные, показывающие, что только при 2-3 кратном избытке хлоридов РЗЭ от стехиометрического, удается снизить концентрацию фтора до 1-2 мг/л. Это вызвано, по-видимому, тем, что основное количество редких земель связывается в карбонатный осадок.

Выделение фтора из рудничных вод осаждением фторидов РЗЭ целесообразно, если получают товарную продукцию, то есть фториды РЗЭ, удовлетворяющие ТУ на эти соединения.

Геотехнологическая очистка

Содержание фтора в водах хвостохранилищ не соответствует содержанию виллиомита ("виллиомитного" фтора) в рудах и объему их переработки, то есть оно существенно ниже, что свидетельствует о выделении фтора из оборотных вод. В оборотных водах хвостохранилища фтор не накапливается, составляя длительное время 180-220 мг/л, что может иметь место только при выделении фтора из оборотной воды в твердую фазу.

По мере движения фильтрационных вод хвостохранилища в четвертичных отложениях в результате какого-то процесса (по-видимому, сорбции), содержание фтора в фильтрационных водах уменьшается, вплоть до фоновых величин для подземных вод.

Проведенные лабораторные опыты по сорбции фтора сточных рудничных

вод рыхлыми образованиями (отложениями) показали возможность очистки вод от фтора при их фильтрации через рыхлые четвертичные отложения, развитые в районе. Содержание фтора в исходной воде равно 16 мг/л.

Методика лабораторного эксперимента следующая: проба грунта весом 0,5 г (сухая навеска) с 54 мл рудничной воды, содержащей 16 мг/л фтора, в полиэтиленовых емкостях встряхивалось в течение 10 часов. Из воды сорбировалось от 4 до 58 % фтора (в среднем 10 %). Величина сорбционной емкости мелкой фракции грунта составляет в среднем 0,1 % от его сухой массы. Результаты показывают возможность использовать рыхлые отложения для очистки воды.

Пересчет данных лабораторных исследований на промышленные объемы показал, что для очистки рудничной воды в годовом объеме 6 млн $м^3$ до 1 мг/л остаточного фтора, потребуется профильтровать воды через 1-метровый слой грунта на площади 150 тыс. $м^3$ (500х300 $м^3$).

Вышеприведенные факторы позволяют полагать, что хвостохранилище, а также обогатительная фабрика вместе с рыхлыми четвертичными отложениями, слагающие основание хвостохранилища и развитыми севернее его, представляют собой своеобразный геохимический барьер для миграции фтора, то есть геотехнологическое сооружение по очистке вод от фтора и взвесей.

Разбавление рудничных стоков речными водами

В районе ЛГОКа воздействие загрязненных стоков на воды рек и озер по мере увеличения расстояния от источника загрязнения уменьшается и почти сводится на нет в результате самоочищения водных масс.

Ввиду небольшой водности расположенных в районе рек и озер, сравнительно большого количества сбрасываемых вод и относительно высокой концентрации фтор-иона в них, применение только способа разбавления рудничных стоков водами даст лишь усредненные концентрации фтора в реке в течение года до 1,5 мг/л, что в два раза выше предельно-допустимых концентраций по фтору для водных объектов рыбохозяйственного значения.

Можно построить накопитель с целью регулирования сброса стоков (и отстоя взвесей), в этом случае содержание фтора в сточных рудничных водах можно снизить до 3-4 мг/л. Стоимость работ по разбавлении стоков (прокладка канавы для транспортирования стоков, возведения дамб для накопителя, строительства водовыпуска с регулировочным устройством) намного выше ущерба от загрязнения водоемов.

Разделение сточных шахтных вод рудника "Карнасурт"

Главнейшими особенностями загрязненных рудничных сточных вод, осложняющих и удорожающих очистку, а также предопределяющих выбор способа очистки, являются их сравнительно большой объем (расход), равный 6 млн. $м^3$ в год, и сравнительно низкое среднее содержание фтора около 16 мг/л. Если бы можно было уменьшить объем загрязненная рудничных вод в несколько раз, то это весьма упростило бы решение задачи их очистки, сделало бы ее приемлемой в экономическом отношении и даже экономически эффективной.

На руднике "Карнасурт", где большая площадь месторождения уже отработана, имеется возможность существенно уменьшить объем загрязненных рудничных вод. На руднике трещинные воды, которые не загрязнены фтором и взвесями (среднее содержание фтора

около 1-1,5 мг/л, при колебаниях от 0,5 до 3 мг/л), и из которых образуются рудничные воды, текущие в горные выработки, загрязняются на участках производства взрывных и очистных работ, причем в этот момент количество загрязненных вод очень небольшое (не более 5-10 % от всего стока рудничных вод), но с высоким содержанием фтора 50-200 мг/л и выше. Поскольку трещинные воды поступают в горные выработки в основном по локальным разрывным нарушенностям, имеется реальная возможность их каптажа, сбора по коллекторной сети трубопроводов и каналов в изолированные емкости, откачки из рудника и сброса на дневную поверхность в естественные водоемы (непосредственно или через накопитель-отстойник), не загрязняя их.

При этом содержание фтора в "условно чистых" сточных водах не превышает 2 мг/л, в этом случае не потребуется регулировать сброс стоков с целью их разбавления, то есть сброс стоков можно осуществлять с применением способа их разбавления водами рек. Часть откачиваемых чистых трещинных вод может быть использовано для хозяйственно - бытового водоснабжения.

Загрязненные же рудничные сточные воды необходимо собирать и откачивать отдельно для последующей очистки от фтора. Практически представляется возможность таким образом уменьшить объем загрязненных рудничных вод в 3-4 раза, доведя его в среднем до 0,07-0,05 $м^3$/с (250-250 $м^3$/час). При этом содержание фтора в загрязненных рудничных водах превысит 50 мг/л и увеличится приблизительно в 3 раза содержание минеральных взвесей. Эти загрязненные воды в связи с их небольшим количеством можно направлять в имеющееся хвостохранилище для геотехнологической очистки, либо очищать каким-либо химико-технологическим способом.

Использование хвостов обогащения для фильтрационной очистки вод

В работе использованы нефелиносодержащие хвосты обогащения ЛГОКа.

Химический состав сырья (масс, %): SiO_2 - 45,6; Al_2O_3 – 20,4; Na_2O -13,9; K_2O – 4,2; Fe_2O_3 – 5,6; MgO - 0,32; CaO - 1,5; P_2O_5 - 0,7.

Минеральный состав сырья (масс, %): нефелин - 70,47; полевые шпаты - 14,75; эгирин — 14,71; биотит, эвдиалит, магнетит.

Продукты реакции в системе нефелин содержащие дисперсии – соляная кислота - вода определяются устойчивостью фазы к кислотной обработке, при этом изменения претерпевает прежде всего нефелиновая фаза, а две другие основные минеральные составляющие играют лишь роль наполнителей, в результате образуется вещество, которое можно назвать активированным природным сорбентом (АПС).

В разбавленных растворах HCl происходит растворение нефелина, которое описывается реакцией:

$$(Na_3K)O_2\times 2Al_2O_3\times 4SiO_2 + 16HCl + +H_2O \rightarrow 3NaCl + KCl + 4AlCl_3 + +SiO_2 + mH_2O$$

В этом случае степень вскрытия структуры нефелина будет определяться количеством использованной кислоты. Адсорбция фтор-ионов в АПС определяется наличием в продуктах реакции соединений алюминия. Снижение растворимости алюмосодержащих соединений вследствие образования в процессе синтеза малорастворимой фазы алюмокремниевых оксидов, сопровождается увеличением адсорбции фтор-ионов.

Механизм сорбции фтор-ионов определяется pH раствора, который регули-

рует диссоциации функциональных групп сорбента, заряд его поверхности и процессы комплексообразования в растворе. Сорбция протекает по двум механизмам: ионному обмену (в области pH от 3,5 до 10,5) с образованием малорастворимого AlF_3 и получению практически нерастворимых фтор-алюминиевых солей натрии $NaAlF_4$ и Na_3AlF_6 (в области pH от 6 до 10,5). Одновременная реализация двух механизмов сорбции наблюдается в области pH от 6 до 10,5, что сопровождается резким увеличением адсорбции:

$AlCl_3 + 3NaF \rightarrow AlF_3\downarrow + 3NaCl$,

pH< 3.5;

$AlCl_3 + 6NaF \rightarrow Na_3AlF_6\downarrow + 3NaCl$, pH = 6 ÷10.5;

$AlCl_3 + 4NaF \rightarrow NaAlF_4\downarrow + 3NaCl$,

pH = 6 ÷10.5.

Для объяснения полученных результатов можно воспользоваться уравнениями ионного обмена на оксигидратах алюминия:

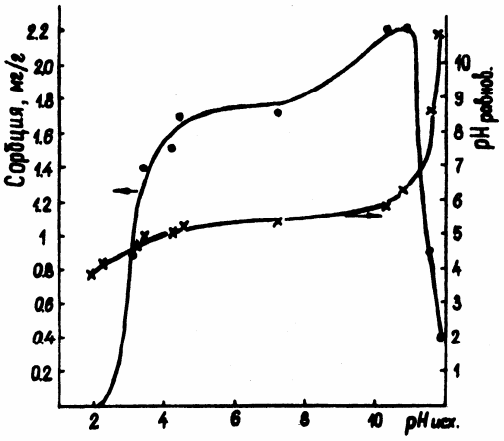
$AlOH^{2+} + F^- \rightarrow AlF^{2+} + OH^-$

$(Al\text{-}O\text{-}H_2)^{3+} + F^- \rightarrow AlF^{2+} + H_2O$

При pH <6 фтор образует положительно заряженные комплексы типа AlF^{2+}, AlF_2^+, а при переходе в щелочную область (pH >6) он находится либо в виде свободных фтор-ионов, либо отрицательно заряженных комплексов AlF_x^{3-x} (x = 4÷6). Участие таких комплексов в ионном обмене будет приводить к существенному росту сорбции, что и наблюдается. Кроме того, данные отрицательно заряженные комплексы могут взаимодействовать с ионами натрия, образуя малорастворимые соединения типа $NaAlF_4$, Na_3AlF_6. О протекании данного процесса свидетельствует переосаждение катионов натрия и алюминия в присутствии фтор-ионов при 6<pH<10 и рентгенофазовый анализ, который выявил присутствие соединений типа $NaAlF_4$ и Na_3AlF_6 в материалах после их контакта с раствором NaF.

Исследована зависимость сорбции ионов фтора нефелиновым адсорбентом и равновесного pH раствора от pH исходного. Эксперименты выполнены в статических условиях при т:ж=1:100, концентрации F^- - 30 мг/л, pH=4.5. Для корректировки значения pH использовали концентрированные водные раствора соляной кислоты и гидроксида натрия. На основании полученных данных построены кривые, приведенные на рисунке. Результаты исследований показывают, что наиболее активно сорбционный процесс в указанных выше условиях идет в интервале $pH_{исх.}$= 4.0÷11.0. При этом значение равновесного pH стабилизируется, изменения его весьма незначительны — 5.0÷6.5. Всплеск активности адсорбента наблюдается при $pH_{исх.}$= 10÷11: сорбционная емкость увеличивается на 15-20 %.

Лабораторные испытания по дефторизации реальных сточных рудничных вод при фильтрации через АПС показали, что динамическая ёмкость адсорбента до проскока ПДК составляет в среднем 2.2 мг/л. При такой сорбционной ёмкости на очистку всего объема шахтных вод рудника (6 млн $м^3$) при среднем содержании фтор-иона 16 мг/л, потребуется около 5 тыс. т/год АПС, что вполне выполнимо при общем сбросе нефелинсодержащих хвостов обогащения в пределах 80 тыс. т/год.



материалов и их экологическая чистота, под которой понимается минимальное засоление шахтных вод компонентами закладочной смеси. Таким образом, при разработке состава закладочной смеси, целесообразно включать в него такие составляющие, которые могли бы связывать экологически опасные компоненты в малорастворимые соединения, либо разрушать их. Поэтому представляет интерес разработка закладочной смеси на основе портландцемента (существующая технология), которая содержала бы и адсорбент для предотвращения перехода фтор-иона в воду отделения.

Одним из способов использования АПС (в том числе и отработанного) для снижения концентрации фтор-иона в шахтной воде является применение его в составе закладочной смеси. Степень отработки месторождений полезных ископаемых можно существенно повысить за счет закладки отработанного пространства самотвердеющими композициями (вяжущими). К закладочным смесям предъявляются следующие требования: низкая стоимость, недефицитность используемых для приготовления смеси

Лабораторные испытания по введению АПС в состав закладочной смеси показали, что содержание фтор-ионов в воде отделения уменьшается почти в 10 раз при некотором увеличении прочностных показателей смеси. Таким образом достигается двойной эффект, что указывает на перспективность данного способа использования АПС.

Коротко об авторах

Морозов Валерий Валентинович – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой химии,
Хелмицкий Н.Н. –
Московский государственный горный университет.