

Е.Ю. СВЕТКИНА, канд. хим. наук
(Украина, Днепропетровск, национальный горный университет)

МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Важное значение при проведении процесса обогащения имеет сохранение или повышение металлургической ценности руды, которая определяется наличием полезных и вредных примесей, например, для железных руд полезными примесями являются марганец, хром, никель, титан, ванадий, кобальт, вредными – сера, фосфор, медь, мышьяк, цинк, свинец, олово.

К металлургическим свойствам руд, определяющим качество выпускаемого концентрата, относятся такие, как восстановимость и основность. Под восстановимостью понимают скорость отнятия кислорода от минерала газом-восстановителем в процессе плавки, под основностью – отношение оксидов кальция и магния к кремнезему и глинозему в руде. Одним из параметров, позволяющем оценить качество получаемых концентратов – это изменение электропроводности, которая зависит от примесей, с одной стороны, а с другой – от адсорбции кислорода на поверхности обогащенной руды.

Измерение электропроводности материалов полупроводникового типа (прежде всего – оксидов переходных металлов) получило широкое распространение в 50-60-е годы. Эти исследования были непосредственно связаны с новым подходом к объяснению механизма катализа. Новый подход связан с использованием теоретических основ физики твердого тела в совокупности с представлениями о химической связи, что было сформулировано в теории хемосорбционного граничного слоя, с одной стороны, и в электронной теории хемосорбции и катализа на полупроводниках – с другой.

Минералы, применяемые в процессе обогащения в большинстве случаев, имеют полупроводниковый характер, в связи с этим появляется возможность применения электронного подхода к проблемам обогащения полезных ископаемых, контроля и управления качеством минералов, который предполагает прямую взаимосвязь между хемосорбционными и электронными свойствами измельченного минерала. Отсюда и возникла необходимость экспериментального определения электрических характеристик активированных руд с заданной целью: отыскивать корреляции между механической активностью и электронной структурой этих объектов.

Трудности, связанные с проверкой электронной теории, усугубляются сомнениями в достоверности используемого для этой цели экспериментального материала. В работах указывается, что в условиях, при которых получено большинство данных по электропроводности минералов, – т. е. методом постоянного тока на порошках – измеряются электрические характеристики не столько самого объекта, сколько контактов между зернами порошка, и что на основе

таких данных нельзя надежно разграничить заряженную и незаряженную формы адсорбции.

Очевидно, именно отсутствие достаточной ясности в вопросе о том, какую же информацию дает (в случае поликристаллических объектов) метод постоянного тока породило среди экспериментаторов то недоверие к электрическим данным, которое резко снизило в 70-е годы интерес к измерениям электропроводности минералов. Использование переменного тока для шунтирования межкристаллитных контактов вносит новые осложнения, связанные с зависимостью от частоты. Сейчас уже очевидно, что при исследовании поверхностных явлений встречаются как задачи, которые лучше описываются в терминах зонной теории (коллективные взаимодействия), так и проблемы, лучше трактуемые с точки зрения локального взаимодействия между молекулой на поверхности и поверхностным центром.

Цель настоящей работы – разработать высокочувствительный метод контроля качества концентратов по металлургическим свойствам руд, основанный на измерении электропроводности в приложении к исследованию поверхности поликристаллических минералов. Основой такого высокочувствительного метода могут служить исследования состояния поверхности и протекающих на ней процессов, а также получаемые при этом характеристики величины контактного потенциала, отражающие индивидуальные свойства объекта.

Электропроводность минералов подчиняется экспоненциальной зависимости от температуры:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / kT), \quad (1)$$

где σ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, обратная величина удельного электрического сопротивления $\rho = 1/\sigma$; σ_0 – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры; E_σ – энергия активации проводимости, эВ.

Для монокристаллов измеряемая величина σ и вычисляемое по уравнению (1) значение E_σ непосредственно характеризуют всю совокупность явлений токопереноса в объеме и на поверхности твердого тела и потому изменения этих параметров отражают изменения электронного состояния в объеме и на поверхности и могут служить для строгих сопоставлений с теоретическими моделями этих процессов. В случае же поликристаллических материалов измельченных минералов (порошков из них и спрессованных или спрессованных и затем спеченных таблеток) электропроводность будет зависеть от качества контактов между зернами порошка (кристаллитами).

Исследования электрических, диэлектрических и некоторых других свойств руд, в высокодисперсной (поликристаллической) форме, после процесса диспергации, показали, что поведение таких систем можно описать, пользуясь двухфазной (двухслойной) моделью: участки с полупроводниковой проводимостью (собственно материал объекта), перемежающиеся с относительно тонкими диэлектрическими прослойками (межгранулярные контакты).

Схема этой модели представлены на рис. 1.

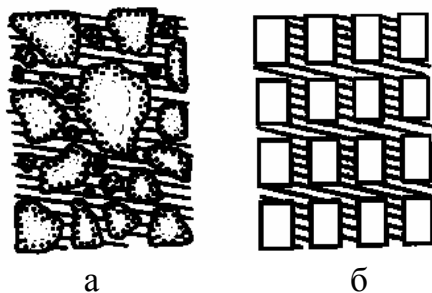


Рис. 1. Поликристаллический объект:
а – схематическое изображение конгломерата частиц
(точки – область пространственного заряда);
б – формальная модель

Такая двухфазная модель пригодна не только для случая спрессованных порошков (с простыми механическими контактами между зернами), но и для порошков, спеченных при высокой температуре (выше 600...800 °С), когда между зернами образуются тонкие перемычки (мостики, шейки, "структура швейцарского сыра"). Аппроксимационный анализ свойств системы на основе этой модели показывает, что измерения на постоянном токе и на низких частотах (порядка кГц) дают сведения преимущественно о свойствах контактов между зернами порошка, а измерения на высоких частотах, шунтируя контактные сопротивления, выявляют свойства самого изучаемого вещества.

Однако высокочастотные измерения используются не часто, в связи с затруднениями в интерпретации этих результатов, из-за большой неоднородности структуры реальных полидисперсных систем, не охватываемой простой двухслойной моделью, и вкладом (особенно на СВЧ) поляризационных потерь; кроме того, на высоких частотах снижаются чувствительность и точность измерений электропроводности. Следовательно, метод переменного тока не решает проблемы измерения электропроводности поликристаллических объектов, тем более для систем, когда нас интересуют не только поверхностные слои зерна, которые на высоких частотах как раз и "выключаются", но и объемные.

Согласно теории Петрица, электропроводность такого образца, состоящего из зерен, разделенных контактными барьерами (на которых падает практически все приложенное к образцу напряжение), зависит, конечно, от формы и высоты барьеров, но в то же время остается пропорциональной электропроводности самого зерна.

Согласно Петрицу удельная электропроводность поликристаллического объекта выражается уравнением

$$\sigma = \frac{qM\rho}{kT} e^{-q\varphi/kT}, \quad (2)$$

где M – коэффициент, определяемый формой и шириной барьера; ρ – плотность основных носителей в кристалле; φ – высота барьера (относительно края ва-

лентной зоны); q – заряд электрона; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

По Слэтеру, электропроводность дисперсной системы также пропорциональна множителю $\exp[-H/kT]$, причем для высоты барьера H дается выражение

$$H = E_0 + (N_0 q^2 / 4\epsilon\epsilon_0) * X^2, \quad (3)$$

где E_0 – энергия электрона на границе барьерного слоя; N_0 – концентрация примесей в объеме; X – толщина барьерного слоя; q – заряд электрона, ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая постоянная среды и вакуума соответственно.

Из формулы (3) следует, что высота барьера должна изменяться пропорционально концентрации примеси в объеме. Такая зависимость соблюдается, согласно расчетам Слэтера, пока эта концентрация не окажется меньше некоторого порогового значения, например, для *PbS* с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 0,37$ эВ такое значение N_0 составляет 10^{18} см⁻³, что соответствует максимальной толщине барьерного слоя $X = 382 \text{ \AA}$.

Таким образом, теоретический анализ показывает, что электропроводность поликристаллической системы хотя и определяется контактными барьерами, но через свойства этих барьеров зависит также от электронного состояния объема кристаллитов и при соблюдении определенных граничных условий изменяется пропорционально изменению этого состояния.

Следовательно, такие измерения для поликристаллических объектов дают сведения преимущественно о приповерхностном слое кристаллитов. Толщина этого слоя, или длина дебаевского экранирования (L), колеблется от 10^{-6} см для обогащенных или инверсионных слоев в полупроводниковых минералах с высокой электропроводностью до 10^{-4} см (а то и до 10^{-3} см) для обедненных слоев в высокоомных (широкозонных) рудах. Таким образом, измеряемая приповерхностная проводимость содержит, согласно уравнениям (1) – (3), информацию и об объеме этих кристаллитов. Более того, именно благодаря особенностям структуры в дисперсном состоянии, когда наблюдается чрезвычайно высокое отношение поверхности к объему и к многочисленным поверхностным контактам, измерения электропроводности на постоянном токе, является интегральным отражением электронного состояния контактов. Такие измерения оказываются очень чувствительными, по сравнению с измерениями на монокристаллах и на переменном токе, средством исследования процессов на поверхности.

Все восстановительные свойства концентратов зависят от адсорбции кислорода на поверхности минералов, так как именно скорость десорбции будет ответственна за снижение температуры восстановления с одной стороны, а с другой – за содержание примесных элементов на поверхности обогащенных минералов. В процессе обогащения руд на различных стадиях происходит образование новой активной поверхности, в результате чего интенсивно протекает процесс адсорбции как кислорода, так и мешающих примесей.

Випробування та контроль

Действительно, при измельчении минералов в различных измельчительных аппаратах происходит в большей или меньшей мере процесс адсорбции. В таблице представлены кинетические данные по адсорбции кислорода окисленных кварцитов при измельчении в различных измельчителях и средах (спирт).

Содержание связанного O ₂ в порошке окисленных кварцитов									
Измельчитель	Номер исследуемого образца		1	2	3	4	5	6	7
МВВ	Время измельчения, ч	исх.	0,5	1	2	3	4	5	5*
	O ₂ , %	0,67	1,60	2,00	2,30	2,30	2,50	2,10	2,00
ГМВ	Время измельчения, ч	исх.	5	10	15	20	30	40	
	O ₂ , %	0,67	0,97	1,27	1,30	1,30	1,35	1,30	

* – измельчение в спирте.

Для контроля качества минерального нами был предложен метод термовакуумных кривых электропроводности (ТВЭ-кривых). Этот метод в настоящее время является одним из наиболее информативных и универсальных способов осуществления "мониторинга стадий обогащения руд по электропроводности". В этом методе слежение за состоянием поверхности минералов производится в зависимости от изменяемой температуры прогрева – как предварительного, так и в ходе измерений. Измерения проводят, как правило, в вакууме, поскольку при этом наилучшим образом проявляется зависимость электропроводности от десорбции, а при достаточно высоких температурах – и от начинающегося восстановления. Однако в принципе метод может быть распространен и на условия прогрева в любой атмосфере – восстановительной, окислительной, нейтральной. По существу описываемый метод представляет собой комбинацию топохимической методики "мониторинга" в зависимости от температуры и методики диаграмм "электропроводность – состав" и может быть, следовательно, использован для построения трехмерной "поверхности" изменений электрических свойств сложной системы в координатах "состав – температура".

Главная цель метода ТВЭ-кривых – анализ поверхностного фазового состава и прослеживание его изменений в зависимости от разных факторов, воздействующих на процесс обогащения минералов (температура и атмосфера обработки, протекание поверхностных топохимических реакций и т.д.). Измерения электропроводности осуществляются для обычных поликристаллических объектов на постоянном токе и таким образом дают сведения о составе приповерхностного слоя частиц толщиной 10^{-6} – 10^{-4} см.

Следует подчеркнуть, что в целом ряде работ других авторов были использованы условия, близкие к описываемой методике [3]. Однако ни в одной из таких работ не сформулирован вывод о том, что подобное использование электрических измерений можно положить в основу оригинального метода фазового анализа в процессе обогащения руд. Причина этого, видимо, в том традиционном мнении, что электрические параметры поликристаллического объекта не

пригодны в качестве индивидуальной характеристики вещества из-за их слишком высокой чувствительности к биографии данного образца и к состоянию его поверхности. Кроме того, измерения не в вакуумных условиях чаще всего дают при разных температурах графики, качественно не отличающиеся друг от друга. Основная особенность описываемого метода заключается в том, что фиксируется не просто величина электропроводности (или ее температурный коэффициент в условиях псевдостационарного состояния объекта), а ход необратимых изменений σ (или энергии активации проводимости E_{σ}) при прогреве объекта в вакууме. При этом отмеченный уже источник нестабильности электрических данных (высокая чувствительность электропроводности к изменению состояния твердого тела) оборачивается преимуществом, так как оказывается, что значительные сдвиги электропроводности, обычно наблюдаемые при ступенчатом подъеме температуры прогрева (и отражающие специфический для данного вещества процесс изменения его состояния) перекрывают случайный (биографический) разброс электрических величин при каждой из этих температур. Поэтому получаемые графики – термовакуумные кривые электропроводности, или ТВЭ-кривые – имеют определенную форму для данного химического вещества независимо от биографии конкретного образца, и следовательно, могут использоваться как стандарты в фазовом анализе.

Рассмотрим конкретнее, чем обусловлена характеристичность получаемых ТВЭ-кривых. Специфический вид этих графиков создается зависимостью электропроводности от ряда факторов (электронных, адсорбционных, топохимических), относительный вклад которых определяется химической природой объекта и различен в разных температурных областях. Основные из этих факторов следующие.

А. Типичное для полупроводников обратимое возрастание электропроводности с температурой по закону Аррениуса, характеризующееся большим диапазоном величин E_{σ} для разных веществ – от ~ 0 до нескольких эВ (уравнение (1)).

Б. Десорбция газов и паров (кислорода, воды), которая наиболее интенсивна при прогреве в вакууме до 200...300 °С; вызываемые этим необратимые изменения электропроводности не только различны по интервалу величины, но и (для минералов типа *n*- и *p*-проводников) противоположны по знаку.

В. Восстановление в вакууме (удаление решеточного кислорода) с образованием сильно дефектных или квазиметаллических структур, что наиболее заметно в области 300...400 °С и для разных веществ сильно зависит от энергии решетки.

Г. Прочие топохимические и другие процессы в решетке (измельчение, разложение остаточных гидроокисей и карбонатов, структурирование, кристаллизация и т.д.) – если температура предварительной термообработки недостаточно высока.

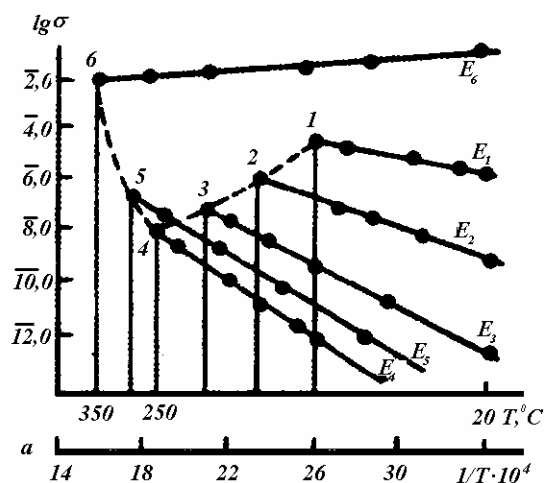


Рис. 2. Аррениусовские зависимости электропроводности образца окисленных кварцитов

Методика построения ТВЭ-кривых заключается в том, что таблетку вещества прогревают в вакууме при температурах от 100 до 400 °С (эти температуры обозначены на рис. 2 как $T_{\text{вак}}$). При этом через каждые 50° образец выдерживают до постоянного значения проводимости и определяют температурную зависимость удельной электропроводности σ в интервале от этой $T_{\text{вак}}$ до 20 °С (т.е. после прогрева при 100 °С – в интервале от 100 до 20 °С, затем после прогрева при 150 °С – от 150 до 20 °С и т. д.). Значения электропроводности при каждой такой предельной температуре $T_{\text{вак}}$ обозначены цифрами по порядку от 1 до 6. В результате получается серия аррениусовых прямых, каждая со своим наклоном, дающим величину энергии активации проводимости от E_1 до E_2 . Можно видеть, что в избранном примере значения проводимости в зависимости от предельной $T_{\text{вак}}$ проходят через минимум, а значения энергии активации – величина наклона – через максимум (в данном случае при 250 °С).

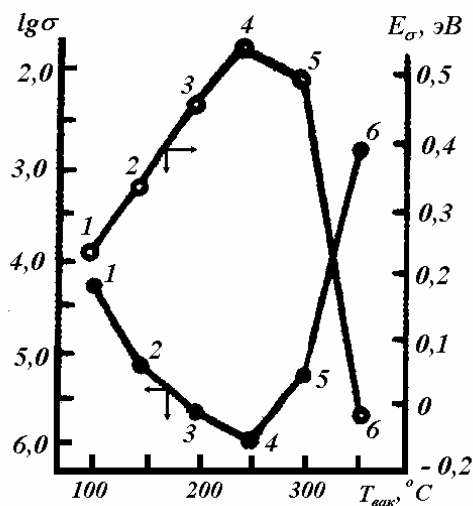


Рис. 3. ТВЭ-кривые, построенные для $\lg \sigma$ и E_{σ} по данным рис. 2

Випробування та контроль

По результатам испытаний построены кривые представленные на рис. 3. Метод ТВЭ-кривых открывает широкие возможности для разных вариантов "мониторинга" за ходом процесса обогащения. Приведем несколько иллюстраций этого. Выявление остаточной (необогаченно) фазы, не замечаемой уже рентгенографически, было осуществлено на примере гидроокисной фазы, остающейся в руде при недостаточно высокой температуре термоллиза. Обнаружение нового поверхностного соединения в процессе измельчения окисленных кварцитов оказалось возможным на самой начальной стадии образования этого соединения, когда рентгенографический метод был бессилён.

Добавим, что делающиеся на основании ТВЭ-кривых выводы согласуются с данными других используемых методов – рентгенофазового анализа контактной разности потенциалов, магнитной восприимчивости и ЭПР. Надо полагать, что в перспективе, при накоплении надежных стандартных графиков, представленных на рис. 3, для большого числа веществ, метод ТВЭ-кривых мог бы широко использоваться в сочетании с рентгенофазовым и другими анализами как стандартный или как экспресс-метод контроля процесса обогащения.

© Светкина Е.Ю., 2010

*Надійшла до редколегії 12.04.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. В.П. Франчуком*