



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81244

(13) C2

(51) МПК (2006)

C30B 30/00

B01J 8/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОБРОБКИ МІНЕРАЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ

1

2

(21) 20041008736

(22) 26.10.2004

(24) 25.12.2007

(72) СОБОЛЄВ ВАЛЕРІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA, БІЛАН  
НАТАЛІЯ ВАЛЕРІЄВНА, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ,  
UA

(56) RU 2022067 C1, 30.10.1994

RU 2095493 C1, 10.11.1997

RU 2145453 C1, 10.02.2000

RU 2010001 C1, 30.03.1994

(57) 1. Спосіб обробки мінеральної речовини, який  
включає нагрівання, вплив електричним полем,

пропускання електричного струму, який  
**відрізняється** тим, що додатково здійснюють  
вплив пульсуючим магнітним полем напруженістю  
від 40 до 8000 А/м водночас із впливом  
електричного поля та пропусканням електричного  
струму щільністю від  $10$  до  $10^4$  А/м<sup>2</sup>.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що  
мікроструктуру мінеральної речовини спочатку  
переводять у термодинамічно метастабільний  
стан, наприклад, шляхом механічної обробки.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що  
нагрівання проводять з утворенням градієнта  
температур.

Винахід відноситься до широкого кола питань,  
наприклад, таких, як моделювання геомеханічних  
процесів, мінералоутворення у земній корі. До  
таких галузей, як геологія, геофізика, гідрогеологія,  
збагачення корисних копалин та до фізичних  
процесів гірничого виробництва.

Відомий спосіб обробки мінеральної речовини  
включає вплив магнітного поля напруженістю  
 $4,8 \cdot 10^3 \dots 1,6 \cdot 10^5$  А/м [1. - Кармазин В.И.  
Современные методы магнитного обогащения руд  
черных металлов.-М.: Госгортехиздат, 1962.-  
С.282-490]. Цей спосіб застосовують у методах  
дослідження магнітного аналізу й збагачення руд.

Недолік способу полягає у тому, що він  
характеризується одним впливовим параметром і  
не може бути використаний, наприклад, у фізико-  
хімічних процесах, направлених на одержання  
нових фаз.

Відомий спосіб обробки мінеральної речовини  
включає пропускання електричного струму  
щільністю  $10^6$  А/см<sup>2</sup> і більше, що приводить до  
розігріву й плавленню гірської породи [2. -  
Протасов Ю.И. Разрушение горных пород. -М.:  
МГГУ, 1995. -С. 258-318].

Недолік способу полягає у його високій  
енергоємності. Крім цього спосіб включає й  
недоліки, які відносяться до способу [1].

Найбільш близьким до запропонованого  
винаходу є спосіб обробки мінеральної речовини,

що включає нагрівання й вплив електричного поля  
напруженістю  $10^4$ - $10^6$  В/см [3. - Протасов Ю.И.  
Разрушение горных пород. -М.: МГГУ, 1995. -  
С.319-356]. При проходженні електричного струму  
крізь породу виділяється тепло, в результаті чого  
зменшується електричний опір породи. Подальше  
збільшення струму, викликане зменшенням опору,  
приводить відповідно до більш інтенсивного  
виділення тепла і так далі. В результаті струм  
може зрости до більшої величини й викликати  
пробій. Такий пробій називають електро-тепловим.  
Відмінною рисою електротеплового пробію  
являється відносна тривалість процесу й  
залежність пробивної напруги від температури.  
Для кожної породи існує певна температура, при  
якій та вище якої завжди настає пробій.

Недоліки способу полягають у тому, що при  
великій напруженості електричного поля у  
локальних об'ємах здійснюється руйнування  
речовини. Така обробка негативно впливає на  
стан структури мінералів або породи. По суті така  
обробка цілеспрямована тільки на руйнування.  
Вона також не дозволяє перевести структуру у  
новий стан з утворенням наперед заданих нових  
фаз та надати структурі певних властивостей.  
Величини параметрів, що використовують у  
способі обробки мінеральної сировини потенційно  
не являються конструктивними й приводять до  
катастрофічних і некерованих наслідків. Таким

(13) C2

(11) 81244

(19) UA

чином, використання відомого способу (і подібних) принципово неможливо з точки зору реалізації керованих фізико-хімічних процесів.

Загальним недоліком способу є те, що при обробці речовини застосовується максимум два види дії із високими параметрами, які не розкривають потенційні можливості подібних обробок, суті фізико-хімічних процесів у земній корі при мінералоутворенні та формуванні родовищ корисних копалин; в рамках цих параметрів неможливо гнучко змінювати умови обробки мінеральної сировини.

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення способу обробки мінеральної сировини шляхом введення інших технологічних операцій та параметрів, що забезпечує можливість керування фізико-хімічними процесами в структурі мінеральної речовини з одержанням нових мінеральних фаз із заданими властивостями для різних галузей промисловості при зниженні енергетичних витрат.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі обробки мінеральної речовини, який включає нагрівання, вплив електричним полем, пропускання електричного струму і відрізняється тим, що здійснюють вплив пульсуючим магнітним полем напруженостю від 40 до 8000 А/м водночас із впливом електричного поля та пропусканням електричного струму щільністю від 10 до  $10^4$  А/м<sup>2</sup>, крім того тим, що мікроструктуру мінеральної речовини спочатку переводять у термодинамічне метастабільний стан, наприклад, шляхом механічної обробки, і що нагрівання проводять з утворенням градієнту температур.

На фіг.1 показана схема пристрою, за допомогою якої реалізують спосіб обробки мінеральної речовини.

На фіг.2 показана схема розміщення здрібненого зразку у пристрої, де на фіг.1 і 2: 1 - зразок мінеральної речовини, 2 - котушка зі струмом, 3, 4 - металеві електроди, 5, 6 - термopари, 7, 8 - вольтметри для замірювання температури зразків, 9 - джерело живлення котушки, 10 - джерело живлення постійного струму й напруги, 11 - вольтметр, 12 - амперметр, 13 - керамічний контейнер, 14 - металеве кільце, 15, 16 - кільця із фторопласта чи іншого не електропровідного матеріалу.

На фіг.3 показана залежність змінення електричного опору зразків сидериту від напруженості пульсуючого магнітного поля (Н, А/м) та щільності електричного струму (J, А/м<sup>2</sup>), де на фіг.3: 0 - Н = 40, J = 0; 1 - Н = 8000, J = 2000; 1а - охолодження з пропусканням струму; 2 - Н = 1250, J = 10; 3 - Н = 40, J = 10000.

На фіг.4 показана залежність змінення електричного опору суміші здрібнених зразків сидериту й кремнію від вмісту маси кремнію в суміші, де на фіг.4: 4 - вміст кремнію 0%; 5 - 15%; 6 - 45%; 7 - 70%.

На фіг.5 показана залежність змінення електричного опору суміші здрібнених зразків кальциту й кремнію від вмісту маси кремнію в

суміші, де на фіг.5: 8 - вміст кремнію 0%; 9 - 15%; 10 - 45%.

При використанні комплексних обробок з'являється можливість створення ефективних способів керування фізико-хімічними процесами для одержання різноманітних речовин і матеріалів найбільш економічними й інтенсивними шляхами.

Якщо підходи в оцінюванні протікання хімічних реакцій типу тверде тіло → газ, газ → тверде тіло, радикали → газ і т. ін. ґрунтуються на енергетичній позиції, то слід визначити, що за стратегією енергетичної догми управління реакціями - це є стимулювання одних і стримування інших. Отже, виникає питання відносно ролі, яку виконує магнітне поле, як параметр енергетичного стимулювання хімічних реакцій. Адже відомо, що енергія атомів, радикалів навіть у міцних магнітних полях набагато порядків менша за енергію їх, теплового руху і ще менша за енергію, що потрібна для хімічної реакції. Це, так би мовити, з одного боку, а з другого - установленний факт існування магнітного ефекту у хімічних реакціях, який знімає питання про заборону по спіну.

Реакції зі спіновою заборонаю являються спін-селективними, тобто, наприклад, спін-селективна рекомбінація радикалів відбирає для утворення нових продуктів радикальні пари тільки у синглетному стані (реакційне спроможному), триплетні пари не реагують. Тому що електрон має магнітний момент, він повинен реагувати на магнітне поле. Вплив магнітного поля змінює орієнтацію електронних спінів, спіновий стан реагентів і знімає спінову заборону.

Таким чином, магнітне поле переводить, наприклад, радикальну пару із триплетного спінового стану у синглетний і змінює ймовірність рекомбінації й вихід відповідних продуктів. Магнітний сценарій хімічної реакції відкриває нові принципи управління реакціями, які мають не енергетичну, а спінову природу. Якщо враховувати участь радикалів у трьох динамічних процесах-спіновому, молекулярному та хімічному, можна визначитися з масштабом впливу магнітного поля на хімічну реакцію і встановити залежність величини магнітного ефекту від величини поля. У цих складних процесах є велика позитивна якість - вони відкривають безліч шляхів управління процесом, способів його регулювання.

Діапазон щільності електричного струму прийнятий на підставі експериментальних даних, які свідчать про наступне: зменшення нижньої границі приводить до суттєвого зменшення загального виходу нових фаз, а збільшення верхньої границі приводить до плавлення новоутворених мінеральних фаз із високою електропровідністю. Зменшення нижньої границі величини напруженості магнітного поля приводить до різкого падіння виходу вуглецевих фаз, збільшення верхньої границі приводить до плавлення електропровідних мікрокристалічних фаз.

Приклади реалізації способу

Спосіб реалізують у пристрої, схема якого приведена на фіг.1 і фіг.2. Зразок мінеральної

речовини 1 готують таким чином, щоб були (як мінімум одна пара) паралельними протилежні поверхні й установлюють у порожнину котушки зі струмом 2, стискають металевими електродами 3, 4, у внутрішній порожнині яких розміщені термopары 5, 6. Температуру замірюють за допомогою вольтметрів 7, 8. Нагрів котушки 2 здійснюють за допомогою джерела живлення 9, а електричний струм крізь зразок 1 пропускають за допомогою джерела живлення 10, при цьому задані величини струму й напруги неперервно контролюються вольтметром 11 і амперметром 12. У тому випадку, коли мінеральна речовина здрібнена й представляє собою порошок, то зразок у котушці установлюють так, як показано на фіг.2. Порошок мінеральної речовини 1 розміщують у порожнині керамічного контейнера 13 із металевим кільцем 14, стискають металевими електродами 3 і 4. Для того щоб кисень повітря не попадав у зону реакції між електродами й керамічним контейнером установлюють кільця 15, 16, виготовлені із фторопласта чи іншого не електропровідного матеріалу.

Приклад 1. Зразок сидериту 1, виготовлений у формі куба з довжиною ребра 1 см нагрівають за рахунок тепла, яке виділяється при проходженні електричного струму крізь котушку 2. У зразках сидериту виникає слабе пульсуюче магнітне поле величиною близько 8000 А/м. В залежності від того, яка потрібна швидкість нагрівання й максимальна температура, величина пропускаемого струму лежить у діапазоні від 5 до 8 А. У прикладі ця величина складала 8 А. Водночас на зразок впливає зовнішнє електричне поле, яке утворюється за рахунок різниці прикладених потенціалів на кінцях зразку. У даному прикладі напруженість електричного поля складала 200 В/см, а максимально можливе значення щільності струму, який може проходити крізь зразок, було обмежено величиною  $2 \cdot 10^3$  А/м. По мірі підвищення температури нагрівання величина струму, що проходить крізь зразок, зростає, а при досягненні певної температури величина струму стрибком (на один-чотири порядки) збільшується до максимального значення. При цьому різко змінюється величина напруги: від максимальної (300 В) до декількох десятків або одиниць вольт. Така картина спостерігається завжди, коли незалежність електропровідності від напруженості поля перестає виконуватися (відомо, що по закону Ома  $I = \sigma E$ , тобто електропровідність  $\sigma$  є коефіцієнтом пропорційності між величиною струму  $I$  і величиною напруженості електричного поля  $E$ ). Моменту стрибка електропровідності відповідає спонтанне утворення нових мінеральних фаз - гематиту й магнетиту, тобто стрибок обумовлений зміною типу електричної провідності. Процес стрибкоподібного зменшення електричного опору у сполученні з різким його падінням охоплює майже шість порядків величин у діапазоні температур 650-675 К. Після фізико-хімічних перетворень охолодження зразку проводили водночас із пропусканням електричного струму

величиною 10 мА. Кінцеве значення електричного опору на декілька порядків менше ніж у вихідних зразків, що свідчить про зберігання новоутворених мінеральних фаз. Основні дані по прикладу наведені у табл. 1 та представлені на фіг.3 (крива 1). Слід підкреслити, що у відсутності проходження струму крізь зразок стрибок електропровідності ніколи не відбудеться (див. табл. 1).

Приклад 2. Умови експерименту не відрізняються від тих, що наведені у прикладі 1. Параметри обробки такі: щільність електричного струму  $10 \text{ А/м}^2$ , напруженість електричного поля 300 В/см, напруженість магнітного поля 1250 А/м. Падіння опору на три порядки зафіксоване при температурі 630 К. Охолодження зразку проводили разом із пічкою без пропускання струму. Дані за результатами обробки представлені у табл. 1 та представлені на фіг.3 (крива 2).

Приклад 3. Умови експерименту не відрізняються від тих, що приведені у прикладі 2. Параметри обробки такі: щільність електричного струму  $10^4 \text{ А/м}^2$ , напруженість електричного поля 300 В/см, напруженість магнітного поля 40 А/м. Різке зменшення електричного опору у сполученні зі стрибком охоплює діапазон температур 670-700 К. Охолодження зразку проводили разом із пічкою без пропускання струму. Дані за результатами обробки наведені у табл. 1 та представлені на фіг.3 (крива 3).

Дані по експерименту наведені у табл. 2 та на фіг.4, крива 6.

Таблиця 1

Приклад 7. Умови експерименту й параметри обробки такі ж як і у прикладі 4 за винятком того, що зразок готували із суміші сидериту з кремнієм у відношенні масових частин 90:10 (%) відповідно.

№ прикладу	Напруженість електричного поля, В/см	Напруженість пульсуючого магнітного поля, А/м	Температура початку стрибка електропровідності, К	Щільність постійного електричного струму, А/м <sup>2</sup>	Дані по експерименту наведені у табл. 2 та на фіг.4, крива 7.	гематит	магнетит	маггеміт	графіт
0 (вихідний)		40	монотонний спад		до 8				
1	200	8000	650	2000	35	до 5	до 3	до 3	до 3
2	300	1250	730	10	22	не ідентифікований	не ідентифікований	не ідентифікований	не ідентифікований
3	200	40	670	10000	10	не ідентифікований	не ідентифікований	не ідентифікований	не ідентифікований

Мінеральний склад оброблених зразків сидериту після обробки за даними рентгеноструктурного аналізу

Результати, одержані у прикладах 1-3, показують, що при комплексній обробці (пульсуюче слабе магнітне поле, слабе електричне поле, нагрівання) зразків сидериту спостерігається стрибок електропровідності, який відсутній у сидериті під час нагрівання та неперервному впливі магнітного поля напруженістю 1500 А/м (див. фіг.3, крива 0). Це свідчить про те, що умови обробки принципово змінюються, якщо додатково крізь зразок пропускають постійний електричний струм та/або впливають електричним полем. Щоб одержати аналогічний результат при простому нагріванні потрібно кінцеву температуру обробки збільшувати на 150-200 °С, а це вже додаткові й значні енерговитрати. Крім цього, наведені дані експериментів свідчать про помилково прийняті, у сучасній літературі параметри метаморфічних процесів, оскільки вони не ураховують діяння електричних і магнітних полів у земній корі. Після комплексних обробок за рахунок утворення гематиту й магнетиту та виділення диоксиду вуглецю концентрація заліза збільшується майже на 30%.

Приклад 4. Умови експерименту відрізняються від наведених у прикладі 1 тим, що зразок готували зі здрібненого сидериту до фракцій, які не перевищували 40мкм. Вага зразку 0,59г, питома поверхня 0,5м<sup>2</sup>. Максимальна температура нагрівання з одного боку на поверхні зразку 910К, а з другого протилежного - 820К. Градієнт температур склав 90 К/см. Проводили експеримент за схемами, представленими на фіг.1 і фіг.2. Параметри обробок такі ж як і у прикладі 1, але процес охолодження не фіксували. Дані по експерименту наведені у табл. 2 та на фіг.4, крива 4.

Приклад 5. Умови експерименту й параметри обробки такі ж як і у прикладі 4 за винятком того, що зразок готували із суміші сидериту з кремнієм у відношенні масових частин 85:15 (%) відповідно. Порошок кремнію додавали для того, щоб посилити конкуренцію між елементами в процесах утворення оксидів та звільнити вуглець. Дані по експерименту наведені у табл. 2 та на фіг.4, крива 5.

Приклад 6. Умови експерименту й параметри обробки такі ж як і у прикладі 4 за винятком того, що зразок готували із суміші сидериту з кремнієм у відношенні масових частин 55:45 (%) відповідно.

№ прикладу	Здрібнення зразку	Склад: сидерит/кремній, %	Напруженість електричного поля, В/см	Напруженість пульсуючого магнітного поля, А/м	Щільність постійного електричного струму, А/м <sup>2</sup>	Температура початку стрибка електропровідності, К	Градієнт температури, К/см
4	+	100/0	200	8000	2000	710	90
5	+	85/15	200	8000	2000	685	90
6	+	55/45	200	8000	2000	590	90
7	+	30/70	200	8000	2000	400	90

З табл. 2 видно, що у всіх випадках по прикладах 5-7 зафіксовані лінії графіту, гематиту, маггеміту, магнетиту та деякі слабкі лінії, які співпадають з основними лініями муассаніту кремнію та кварцу. Загальними рисами являється відсутність у зразках ліній сидериту, що свідчить про повну його дисоціацію з утворенням окисів заліза. Швидкість, з якою пройшла повна перекристалізація сидериту, пропорційна логарифму величини питомої поверхні зразку. В даному випадку швидкість у порівнянні з прикладами 1-3 зросла втричі. Таку високу хімічну активність можна пояснити утворенням активних центрів на поверхні частинок у процесі здрібнення зразків сидериту й кремнію. Слід відзначити, що подібні процеси протікають у породах земної кори, наслідком яких є формування й утворення родовищ корисних копалин.

Компоненти дисоціації сидериту утворюють декілька фаз (гематит, магнетит, маггеміт, графіт), що проводять електричний струм. Саме цей результат і визначає кінцеву високу електропровідність зразків. Однак в природних умовах знаходження графіту часто пов'язують із підвищеною концентрацією таких елементів як кальцій і магній, що обумовлено дисоціацією кальциту або магнезиту.

Приклад 8. В якості зразку використовували здрібнений 100% кальцит (ісландський шпат). Початок дисоціації відповідає температурі 1080К. При термічній обробці кальцит переходить у СаО, електропровідні фази не утворюються, вільний вуглець не зафіксовано. Температуру при нагріванні неперервно фіксували двома

термопарами, фіг.1. Обробка велася при напруженості пульсуючого магнітного поля 2000 А/м, максимальна щільності електричного струму  $3 \cdot 10^3 \text{ А/м}^2$ , максимальна напруженість електричного поля складала 300 В/см. Максимальна температура нагрівання складала 880 К (права термопара) і 950 К (ліва термопара). Напрямок струму здійснювався справа наліво. Градієнт температур складав 80 К/см. Перед обробкою зразки здрибнювалися, тобто були переведені у термодинамічне метастабільний стан, обумовлений високою хімічною активністю поверхонь частинок. Питома поверхня зразків складала за розрахунками  $\sim 0,9 \text{ м}^2$ . На фіг.5, крива 8, показана залежність змінення електричного опору від температури нагрівання при інших постійних параметрах. Спостерігається різке падіння електричного опору на ділянці від  $10^7$  до  $2 \cdot 10^6 \text{ Ом}$  670...690К. Мінімальний опір  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$  зафіксовано при максимальному значенні температури лівої термопари 880 К. Дані рентгенофа-зового аналізу наведені у табл. 3.

Приклад 9. Умови експерименту й параметри обробки такі ж як і у прикладі 8 за винятком того, що зразок готували із суміші кальциту з кремнієм у відношенні масових частин 85:15 (%) відповідно. Середня фракція здрибненого кремнію не перевищувала 20мкм. Результати експерименту надані у табл. 3 та показані на фіг.5, крива 9.

Приклад 10. Умови експерименту й параметри обробки такі ж як і у прикладі 8 за винятком того, що зразок готували із суміші кальциту з кремнієм у відношенні масових частин 55:45 (%) відповідно. Середня фракція здрибненого кремнію не перевищувала 20 мкм. Результати експерименту надані у табл. 3 та показані на фіг.5, крива 10.

В обробленій суміші, зернистість якої не перевищує 40 мкм, були знайдені одиничні прозорі безкольорові монокристали  $\alpha\text{-SiO}_2$  розміром більше 200 мкм. Серед новоутворених твердих фаз були знайдені у великій кількості прозорі кристали с темними включеннями, які можуть бути фрагментами полікристалів.

Мінеральний склад здрибнених зразків кальциту за ,

№ прикладу	Склад: кальцит/кремний, %	Градієнт температури, К/см	Щільність постійного електричного струму, $\text{А/м}^2$	Напруженість електричного поля, В/см	Напруженість пульсуючого магнітного поля, А/м	Температура початку стрибка, К	$\alpha\text{-SiO}_2$ (бт м	інші мінерали

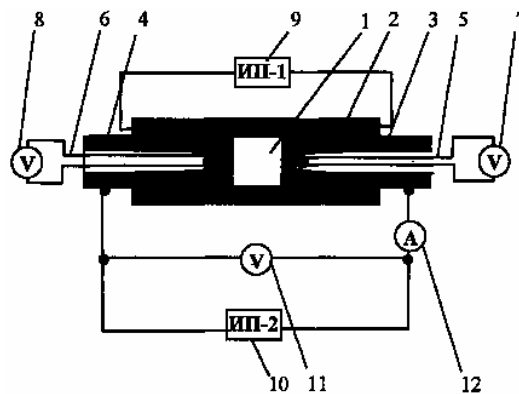
вих.	100					1080 початок дисоціації	
8	100/0	80	3000	300	2000	670 різке падіння	
9	85/15	80	3000	300	2000	675	+
10	55/45	80	3000	300	2000	330	+

Примітки: ? - надійно не ідентифіковані фази; +++ - 100%

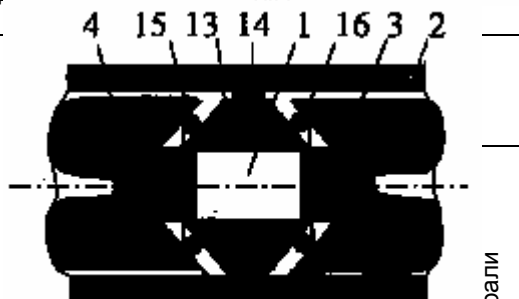
Відмінною рисою одержаних результатів є залежність температури початку стрибкоподібного збільшення електропровідності від масової долі кремнію - збільшення у суміші наявності кремнію приведе до помітного зменшення температури стрибка.

Найбільш ефективна комплексна дія слабких фізичних полів на мінеральну речовину показана на прикладах 1,5, 10. Але всі результати, які були одержані при проведенні експериментів, свідчать про те, що в інших умовах їх одержати неможливо.

Запропонований спосіб обробки дає можливість проводити керовані фізико-хімічні процеси, одержувати задані нові фази, а механізми й параметри обробок можуть бути науковою й практичною основою для уточнення сучасної теорії метаморфічних процесів, що протікають у земній корі.

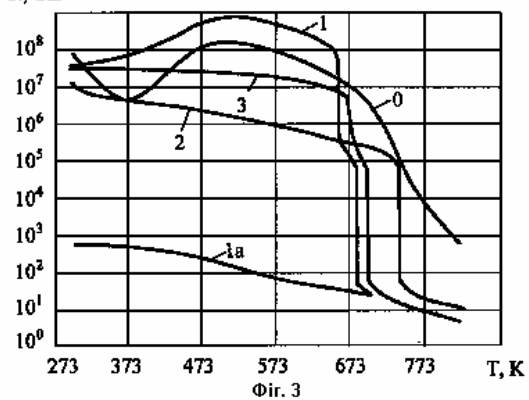


Фіг. 1



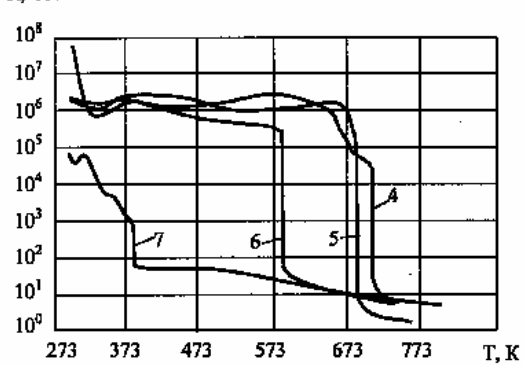
Фіг. 2

R, Ом



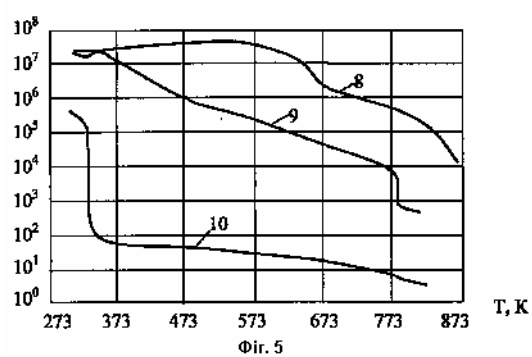
Фиг. 3

R, Ом



Фиг. 4

R, Ом



Фиг. 5