

**В.А. ЧАНТУРИЯ** академик РАН,

**В.Г. МИНЕНКО, А.И. КАПЛИН** кандидаты техн. наук  
(Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт проблем комплексного освоения недр РАН),

**Г.П. ДВОЙЧЕНКОВА** канд. техн. наук

(Россия, Якутск, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова),

**Г.Х. ОСТРОВСКАЯ, О.Е. КОВАЛЬЧУК, Е.Г. КОВАЛЕНКО**

(Россия, Мирный, Научно-исследовательский и проектный институт "Якутнипроалмаз" АК "АПРОСА"),

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОТ ДЕПРЕССИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ**

В настоящее время на обогатительные алмазоизвлекающие фабрики в переработку поступает достаточно большое количество вторично измененного кимберлитового сырья, соответствующего по составу выветренным кимберлитам, в которых серпентин частично или полностью преобразован в глинистые минералы. Обнаруженные глинистые минералы имеют размер кристаллитов порядка 0,001-0,01 мкм, то есть лежат в пределах границ наноминералов. Глинистые минералы представлены: тальком 26-34%, тальк-сапонитом, хлорит-сапонитом или Na-сапонитом – до 60%, слюдой – до 12%, серпентином – до 4%, хлоритом – около 1%, галитом – около 1%. В красных разностях кимберлита содержится гематит – до 9%.

На поверхности алмазов из данного кимберлитового сырья методом оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (перекрестный анализ различными методами) зафиксированы вторичные минеральные примеси (минеральные примазки) в виде тонкого слоя (менее 10 мкм) тонкодисперсных глинистых минералов (минеральная "присыпка" на поверхности кристалла). Встречаются также микрозерна кальцита (редкие единичные зерна или дисперсные массы совместно силикатными примазками), кварца (единичные зерна), диопсида (единичные зерна в трещинах). Фиксируемое тальк-смешанослойное смектитовое образование находится часто совместно с галитом NaCl, карбонатами CaCO<sub>3</sub> и сульфатами CaSO<sub>4</sub>, группами O-H (полосы 3656 см<sup>-1</sup> колебания ядер ν<sub>1</sub> вдоль направления связей), группами CH<sub>2</sub> (ν<sub>as</sub> 2854, ν<sub>s</sub> 2923 см<sup>-1</sup>) и H-OH (1740 см<sup>-1</sup>, широкая полоса над трехфононной областью в инфракрасной спектроскопии). Атомы кислорода также зафиксированы при площадном сканировании поверхности методом микрорентгеноспектрального анализа. Кристаллы галита NaCl встречаются в виде самостоятельных кристаллов (или прорастаний кристаллов в силикатных примазках) размером 1-10 мкм. Кальцит CaCO<sub>3</sub> и гипс CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O встречается в виде отдельных зерен. Совокупность вышеуказанных элементов, блокирующих поверхность алмазных кристаллов, приводит к резкому снижению технологических показателей процесса пенной сепарации, в котором извлечение алмазов в **Збагачення корисних копалин, 2012. – Вип. 48(89)**

## **Спеціальні та комбіновані методи**

концентрат при обогащенні данного типу сиров'язи не перевищує 10-15%.

В інституті ИПКОН РАН виконан ряд досліджень по вивченню гідрофобно-гідрофільного стану поверхні природних алмазних кристаллів [1-3].

Методом РФС і ОЖЕ – спектроскопії встановлені основні відмінності елементного і фазового складу наноструктур (на глибині від 3 до 180 нм) на природних алмазах з різним гідрофільно-ліпофільним станом поверхні.

Відкрит механізм техногенної гідрофілізації природно-гідрофобних алмазів в результаті адсорбції на їх поверхні полімінеральних компонентів з мінералізованих водних систем з утворенням гідросилікатної плівки на глибину до 160 нм, що знижує в 2 рази їх гідрофобність.

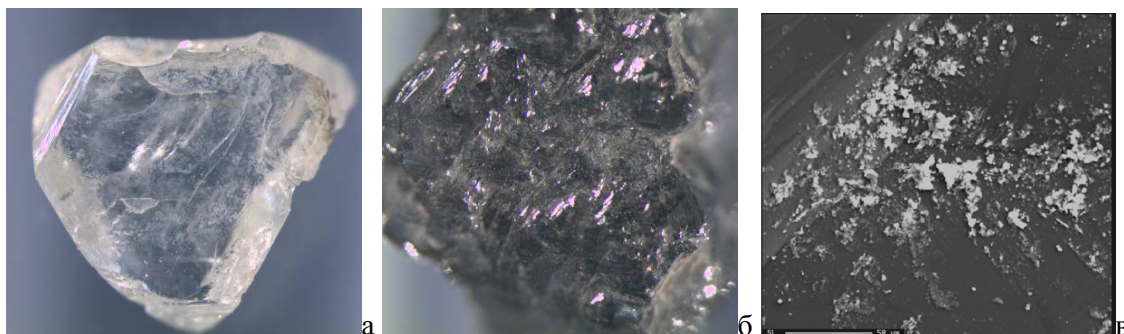
Показано, що при збільшенні тривалості контакту з 2 до 24 годин алмазів з мінералізованою водною системою на поверхні ( $\approx 3$  нм) кристаллів формується гідрофільна магнезійна -силікатна плівка з підвищеним в 2-4 рази вмістом в ній елементів Si, Mg, Fe і С при послідовній трансформації їх співвідношення і перетворення серпентина в тальк-хлорит, що призводить до зниження гідрофобності поверхні алмазів в 2,5 і 4 рази. Поверхня гідрофобних алмазів представляє собою гетерофазне утворення з вільними островками алмазної структури і дискретною сіткою магнезійних силікатів групи серпентина з змінною долей гідроксидів заліза.

Гідрофільні алмази покриті магнезійними силікатами талькової групи і оксигідратної формою заліза.

Виявлено, що продукти електрохімічної обробки води дезструктурують полімінеральні наноструктури на алмазах, сприяючи очищенню і гідрофобізації їх поверхні.

На даному етапі досліджень виконані експерименти по вивченню взаємозв'язку стану поверхні природних алмазних кристаллів з їх технологічними властивостями.

Експериментальними дослідженнями поверхні колекції алмазів [4], обраними з питань пенної сепарації, встановлено наявність на їх поверхні вторинних мінеральних домішок (мінеральних примізок), блокують природні активні (гідрофобні) властивості алмазних кристаллів (рис. 1).



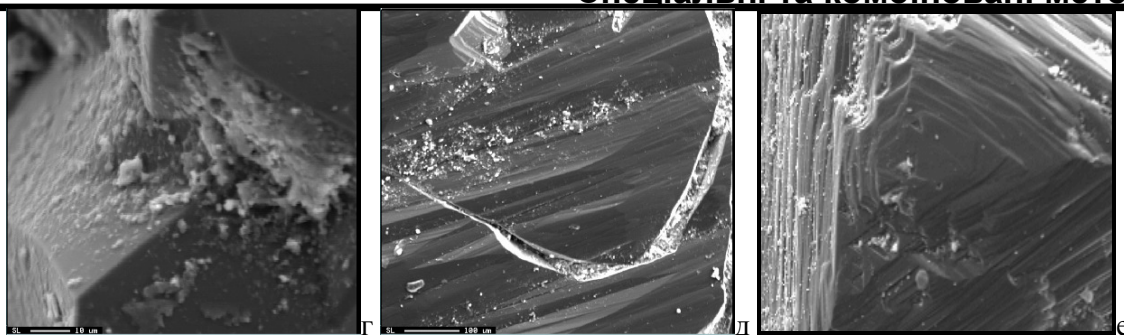


Рис. 1. Внешний вид изучаемых алмазов и минеральных примесей (примазок) на них:  
 а-б – внешний вид минеральных примесей, наблюдаемых в оптический микроскоп  
 (размер наблюдаемых на фото примесей 10 мкм и менее); в-д – в режиме электронного  
 микроскопа на микрорентгеноспектральном анализаторе JXA-8800R

В результате проведенного исследования алмазов было установлено, что в спектрах ИК-поглощения присутствуют полосы ответственные за собственное решеточное поглощение (колебания вдоль связи C-C), структурные дефекты, вызванные наличием примеси азота в различных его формах (дефекты А, В1, В2), а также колебание вдоль связей Si-O и групп OH. По характеру расположения линий Si-O и OH в ИК-спектрах было идентифицировано наличие на алмазах силикатов аналогичных тальку (рис. 1).

Проведенные исследования образца методом рентгеноспектрального анализа, выполненные на микроанализаторе Superprobe JXA-8800-R, показали (табл. 1, рис. 2) увеличенное содержание кислорода и алюминия. Таким образом, особенностью данных силикатных минералов является наличие смектитовых слоев с дополнительными группами OH и кремнекислородных тетраэдров с  $Al^{3+}$  обладающих нескомпенсированным поверхностным зарядом.

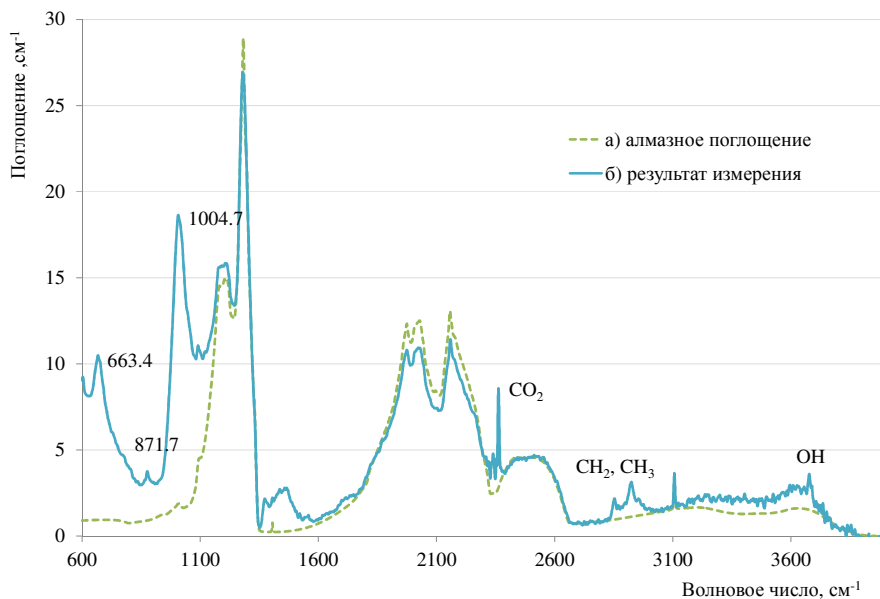


Рис. 2. ИК-спектр поглощения алмаза №523 вместе  
 с минеральными примазками (б), чистого алмаза (а)


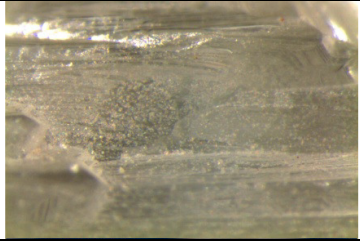
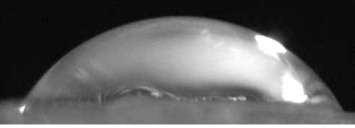

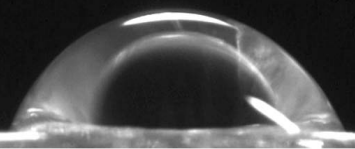

Химический состав примазок на исследуемых алмазах.

Метки	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
d1	64,0	0,0	11,2	3,3	18,1	0,0	0,2	1,1	0,6	0,1	1,4
d1-1	69,4	0,0	11,7	1,1	15,0	0,0	0,1	0,1	1,0	0,0	1,5
d1-2	68,5	0,0	2,1	5,9	18,3	0,1	0,1	4,6	0,1	0,0	0,4
d1-3	63,4	0,0	12,9	2,8	18,0	0,1	0,0	0,4	0,8	0,1	1,4
d1-4	59,9	0,0	12,9	3,2	20,5	0,0	0,1	1,3	0,5	0,1	1,6
d2-3	68,1	0,3	9,6	3,4	14,1	0,1	0,5	1,0	0,5	0,2	2,2
d3-4	59,5	1,8	11,1	3,1	18,1	0,0	1,2	1,4	0,8	0,1	2,9
d3-5	67,3	2,8	11,4	1,8	13,3	0,1	1,5	0,3	0,4	0,3	0,8
d4-4	47,0	0,5	19,3	3,2	23,9	0,0	1,9	0,3	1,3	0,0	2,5

Гидрофобно-гидрофильные свойства поверхности исследуемых кристаллов экспериментально оценивались величиной угла смачивания, который определялся методом сидящей капли, наносимой микрошприцем на поверхность алмаза [5, 6]. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Величину краевого угла смачивания рассчитывали как среднюю из не менее 3 значений, отличающихся не более чем на 5%. Проведенные замеры угла смачиваемости показали, что на поверхности исследуемых кристаллов их величина составляет 15-62° (в среднем около 50°). Причем зафиксировано, что чем более тонкодисперсными силикатами покрыт кристалл, тем меньше угол смачивания. Зафиксировано также, что колотые поверхности более плотно и равномерно покрыты минеральной присыпкой по сравнению с ростовыми поверхностями алмаза (табл. 2, рис. 3).

Таблиця 2

Смачиваемость исследуемых алмазов

Характеристика поверхности	Углы смачивания	Фото поверхности
Полное смачивание, поверхность равномерно покрыта тонкодисперсной минеральной присыпкой	15-30° 	
Гидрофильная поверхность, имеются чистые области, основное скопление тонкодисперсных минералов во впадинах	30-60° 	
Относительно чистая поверхность, тонкодисперсные минеральные присыпки в ростовых углублениях	>60° 	

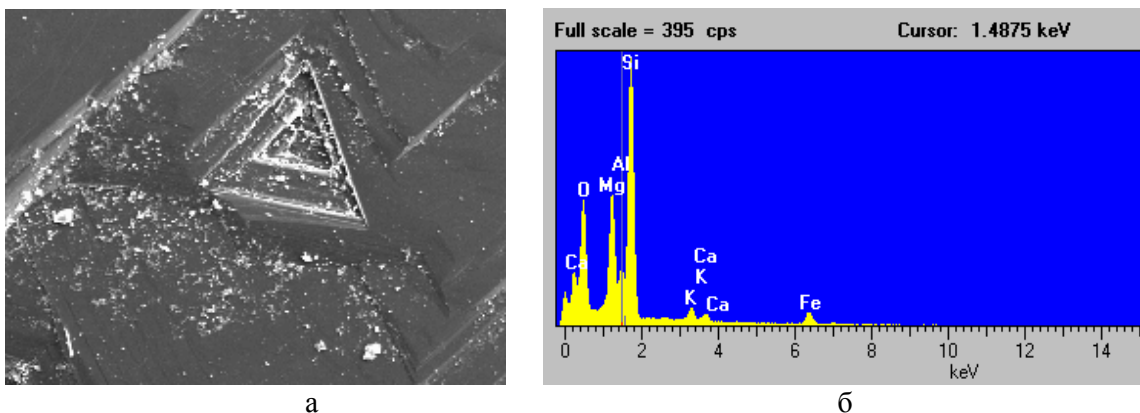


Рис. 3. Тальк – смешаннослойное смектитовое образование на поверхности алмаза (а) и результаты микрорентгеноспектрального анализа (б)

Результаты 13 базовых опытов по пенной сепарации алмазных навесок без использования продуктов электролиза оборотной воды представлены на рисунке 4. Из представленных данных видно, что при флотации алмазных навесок в идентичных условиях извлечение ценных кристаллов в концентрат изменялось от 16,7 (min) до 70% (max) и в среднем составило 40,26%. При этом величина среднего квадратичного отклонения  $\sigma$  извлечения алмазов составила 15,051%.

Кроме того, по полученным результатам при выборе надежности оценки  $\gamma = 0,95$  выполнен расчет точности оценки экспериментов с последующим определением доверительного интервала.

Точность оценки  $\sigma$ , определенная по формуле 1, составила 8,19%.

$$\delta = \frac{t \cdot \sigma}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

где  $t$  равно 1,96 (надежность  $\gamma = 0,95$  указывает, что если произведено достаточно большое количество выборок, то 95% из них определяет такие доверительные интервалы, в которых параметр действительно заключен в доверительный интервал; лишь в 5% случаев он может выйти за границы доверительного интервала)

Тогда доверительный интервал составит  $\bar{X} \pm 8,19\% = 32,07 \div 48,45\%$ , а коэффициент изменчивости, характеризующий отношение среднеквадратичного отклонения к средней величине в долях единиц ( $K_i = \frac{\sigma}{\bar{X}}$ ), будет равен 0,37.

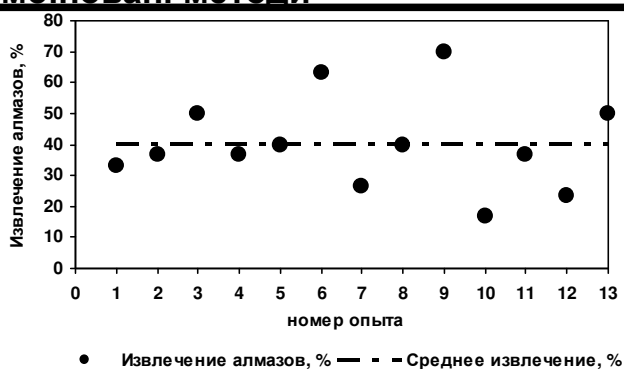


Рис. 4. Результаты базовых опытов по пенной сепарации алмазов (I вариант)

Результаты опытов *по второму варианту исследований* процесса пенной сепарации алмазных навесок, когда в отличие от базового варианта в камеру пенного сепаратора подается продукт электрохимической обработки оборотной воды, полученный в бездиафрагменном аппарате, представлены на рис. 5.

Во всех случаях обработки воды значения величины ее рН практически не изменялось в сравнении с рН исходной оборотной воды (8,4) и составляло 7,8-9,3 ед. в отличие от окислительно-восстановительного потенциала, который в процессе обработки возрастал с +180÷230 мВ до +630÷780 мВ. Удельный расход электроэнергии на обработку оборотной воды в процессе проведения экспериментов составлял в среднем 0,13 кВт\*ч/м<sup>3</sup>.

Из представленных на рис. 5 данных видно, что при флотации алмазных навесок в идентичных условиях извлечение ценных кристаллов в концентрат изменялось от 40 (min) до 66,7% (max) и в среднем составило 57,34%.

При этом величина среднего квадратичного отклонения извлечения алмазов составила 10,38%. Кроме того, по полученным результатам при выборе надежности оценки  $\gamma = 0,95$ , как и в базовых опытах, выполнен расчет точности оценки экспериментов с последующим определением доверительного интервала.

Точность оценки  $\sigma$  составила 10,17%; доверительный интервал  $\bar{X} \pm 10,17\% = 47,17 \div 67,51\%$ ; коэффициент изменчивости, характеризующий отношение среднеквадратичного отклонения к средней величине в долях единиц ( $K_i = \frac{\sigma}{\bar{X}}$ ) = 0,18.

Таким образом, извлечение алмазов в процессе пенной сепарации по второму варианту в среднем выше на 17% в сравнении с базовым вариантом (рис. 6).

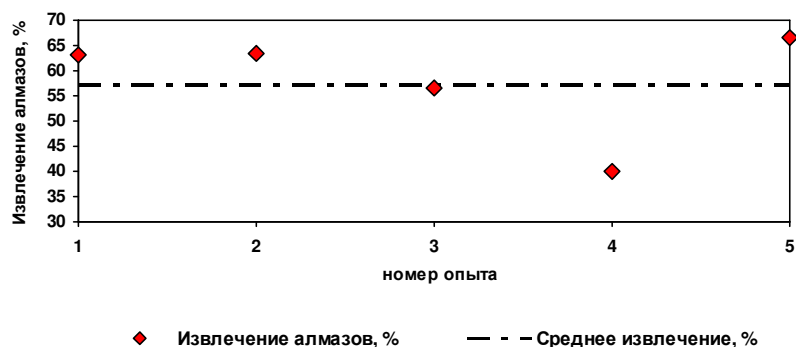


Рис. 5. Результаты извлечения алмазов в опытах по пенной сепарации с использованием электрохимически обработанной воды (2 вариант)

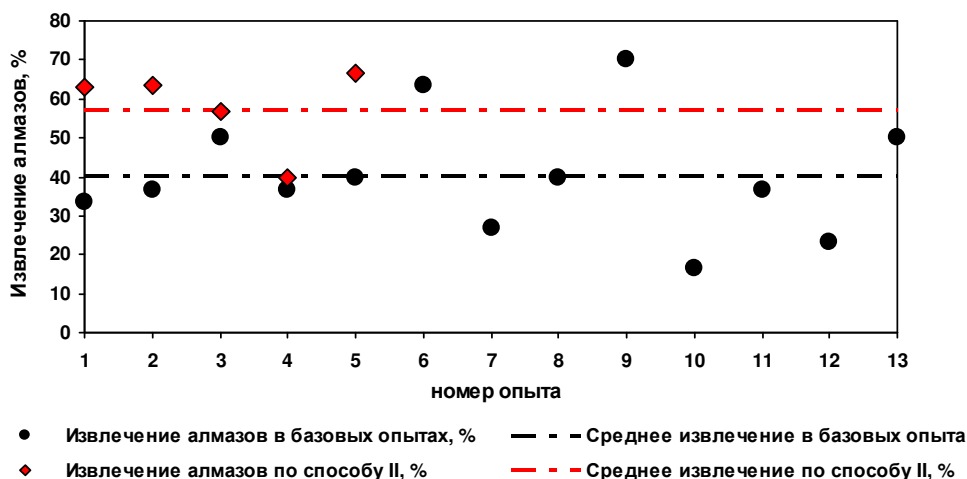


Рис. 6. Сравнительные данные по извлечению алмазов в опытах по пенной сепарации алмазных навесок с использованием оборотной воды (вариант 1) и продукта ее электрохимической обработки (вариант 2)

Доверительные интервалы указаны с вероятностью 95%.

Таким образом, результатами экспериментальных исследований, проведенных институтом "Якутнипроалмаз" и ИПКОН РАН, установлено:

- процессы обогащения исследуемого типа алмазосодержащего сырья, основанные на физико-химическом состоянии поверхности алмазов, в установленных регламентом режимах не эффективны и требуют предварительной подготовки материала к обогащению;

- восстановление гидрофобных свойств алмазов, заблокированных минеральными вторичными примесями, возможно за счет интенсивной оттирки их поверхности с использованием в качестве реагента электрохимически обработанной воды перед флотационным обогащением (липкостная и пенная сепарации);

- восстановление гидрофобности алмазов, заблокированной минеральными вторичными примесями, возможно за счет использования электрохимически обработанной воды в объеме машины пенной сепарации;

- в результате проведения исследований электрохимического кондиционирования и модификации свойств водных систем применительно к процессу пенной сепарации алмазосодержащих руд установлена высокая эффективность подачи в

## **Спеціальні та комбіновані методи**

камеру пенного сепаратора електрохімічеськи обробанной оборотной воды фабрики, забезпечиваючая в среднем прирост извлечения алмазов в концентрат 17%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках комплексного проекта № 2010-218-01-001 по созданию высокотехнологичного производства, выполненного с участием российского высшего учебного заведения.*

### **Список литературы**

1. Chanturiya V.A., Trofimova E.A., Dvoichenkova G.P., Bogachev V.I., Zaskovich M.V. Electrochemical pretreatment of recycled water in flotation of non-sulphide and diamond-containing ores: Proceeding of the XIX International Mineral Processing Congress. – Colorado, USA, 1995. – Vol. 4 – P. 101-104.

2. Chanturiya V.A., Trofimova E.A., Dvoichenkova G.P., Vedin A.T., Zuev A.V., Bichkova G.M. Electrochemical water treatment technology in diamond-kimberlite processing: XXIII International Mineral Processing Congress, 2006, 3-8 September. – Istanbul, Turkey, 2006. – V 2. – P. 1541-1545.

3. Теория и практика использования электрохимического метода водоподготовки для интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, Г.П. Двойченкова и др. // Горный журнал. – 2005. – №4. – С. 51-55

4. Максимовский Е.А. и др. Исследование структуры тонких нанокристаллических пленок // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 61-65.

5. Фролова Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

6. Холмберг К. и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

© Чантурия В.А., Миненко В.Г., Каплин А.И., Двойченкова Г.П.,  
Островская Г.Х., Ковальчук О.Е., Коваленко Е.Г., 2012

*Надійшла до редколегії 20.01.2012 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*