

УДК 622. 765

**ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ И МЕТОД ИХ ДЕСТРУКЦИИ
НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД**

Г. П. Двойченкова

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: dvoigp@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Представлены результаты моделирования и исследования условий образования, закрепления и растворения минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов. На основе термодинамического анализа и экспериментальных исследований обоснован процесс осаждения химических соединений как основной фактор формирования минеральных образований на поверхности природных алмазов при контакте с минерализованными водными системами в условиях залегания, добычи и переработки кимберлитов. Установлена эффективность применения электрохимически модифицированных водных систем для растворения минеральных образований с поверхности алмазов.

Алмаз, кимберлит, анализ, минералогия, минерализация, карбонатизация, гидрофильные образования, пленки, пенная сепарация

Снижение степени гидрофобности алмазов, обусловленное первичными и техногенными образованиями на их поверхности, является причиной недостаточной эффективности процессов обогащения, основанных на использовании физико-химических свойств поверхности кристаллов, и приводит к значительным потерям ценного компонента с хвостовыми продуктами технологических операций [1, 2].

Перспективный путь решения задачи по снижению интенсивности образования на поверхности алмазов минеральных примесей и, как следствие, повышению показателей обогащения кимберлитов достигается за счет применения сочетания физических и физико-химических методов воздействия на твердую и жидкую фазу пульпы [2].

Для выбора методов и технологий, восстанавливающих природные свойства алмазов, необходимо иметь информацию не только о составе примесей, но и о закономерностях процессов их образования и осаждения, а также условий их возможного растворения (деструкции) с поверхности кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной школы 748.2014.5 и Программы ОНЗ-5 под руководством акад. РАН В. А. Чантурия.

Исследования морфологии алмазов, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Jeol-5610 с анализатором INCA в институтах ИПКОН РАН, НИГП АК «АЛРОСА», позволили установить, что у гидрофобных кристаллов алмаза поверхность практически не имеет микро- и нанообразований из других соединений. Гидрофильные кристаллы менее совершенны, неоднородны по рельефу, имеют сколы, трещины и полости, в которых видны полиминеральные макро- и микрообразования из Mg, Si, Ca, Fe. Минеральные примеси имеют пленочно-островной характер и состоят из слоя тонкодисперсных глинистых минералов, связанных цементирующим веществом (рис. 1).

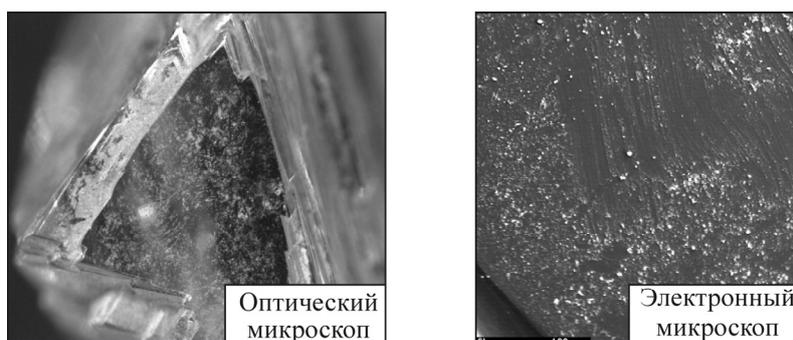


Рис. 1. Минеральные примеси на поверхности алмаза

Анализ снимков поверхности алмазных зерен показывает, что поверхностные образования концентрируются вблизи нарушений геометрически неоднородной поверхности (рис. 2).

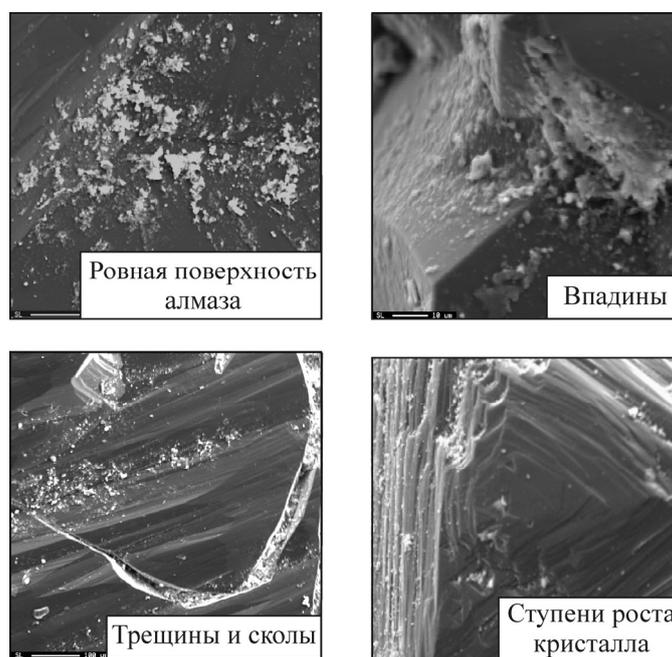


Рис. 2. Внешний вид минеральных примазок

Обнаруженные на поверхности алмаза минеральные образования можно разделить на три группы: макрообразования с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной до десятков микрон; микрообразования с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной не более десятков и сотен нанометров; пленки с линейным размером до нескольких миллиметров и толщиной до 150 нм.

Учитывая результаты выполненных исследований, наиболее важным моментом в вопросе оценки условий образования и закрепления минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов можно считать наличие соответствия (или несоответствия) химического и минерального состава поверхностных образований и пленок на алмазах состава кимберлитового тела и вмещающих пород. При близком соответствии этих минеральных форм можно заключить, что поверхностные образования, минералы кимберлитового тела и вмещающие породы имеют общее происхождение и являются прочными сростками с поверхностью алмаза. В случае несоответствия состава поверхностных образований, минералов кимберлитового тела и вмещающих пород можно сделать вывод о том, что присутствие минеральных примесей на поверхности алмаза вызвано другими причинами. Это могут быть адгезионные или химические процессы как в период формирования месторождения, так и при растворении кимберлитовых пород в условиях взаимодействия с жидкой фазой рудной пульпы при обогащении, обуславливающие состав и структуру рассматриваемых поверхностных образований.

В первом случае минеральные пленки, как правило, образуются вследствие гипергенных процессов в виде рельефов на поверхности алмаза. Наряду с рельефными пленочные образования также могут являться остатками породы, сохранившейся на кристаллах алмаза, или продуктами химических реакций, протекающих в подготовительных и обогатительных процессах. Во втором случае пленочные минеральные примеси на кристаллах алмазов образуются непосредственно на стадиях добычи, рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов в результате взаимодействия с высокоминерализованными технологическими водными системами и тонкодисперсными веществами.

Таким образом, в качестве наиболее важной составляющей в рассматриваемой системе образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов в геохимических процессах при формировании месторождения может быть принят процесс кристаллизации [3], т. е. превышение фактической концентрации кристаллизующегося вещества над его равновесной концентрацией в растворе. Известно, что скорость кристаллизации лимитируется скоростью зародышеобразования, причем в гетерогенных системах скорость зародышеобразования выше, чем в объеме жидкости, в 1000 раз и более [3]. В рассматриваемом случае поверхность алмаза служит матрицей, формирующей фазу кристаллизующейся соли. В качестве критерия активности поверхности (подложки) используется кристаллографическое несоответствие [3]:

$$\delta = \frac{|a_{sf} - a_{cr}|}{a_{cr}}, \quad (1)$$

где a_{sf} — параметр кристаллической решетки подложки; a_{cr} — параметр кристаллической решетки кристаллизующегося вещества.

Образование и рост зародышей кристалла происходит тогда, когда параметры указанных кристаллических решеток не отличаются более чем на 20 % ($\delta = 0.2$). Чем меньше кристаллографическое несоответствие, тем с большей интенсивностью поверхность инициирует образование зародышей кристаллизующегося вещества и тем меньше пресыщение раствора по осаждаемому веществу, при котором это происходит. В табл. 1 приведены данные о кристаллографических характеристиках алмаза и минералогических образованиях, наиболее часто определяемых минералогическим исследованием его поверхности, а также контактирующих с ним в условиях залегания кимберлитовых пород.

ТАБЛИЦА 1. Кристаллографические характеристики алмаза и минеральных образований

Вещество	Параметр решетки a , Å	Кристаллографическое несоответствие	
		к алмазу	к гематиту
Алмаз С	3.57	0	0.34
Кальцит CaCO_3	5.72	0.37	0.06
Арагонит CaCO_3	4.89	0.27	0.1
Сидерит FeCO_3	5.62	0.36	0.04
Гематит Fe_2O_3	5.42	0.34	0
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	3.24	0.10	0.4

Исходя из данных табл. 1, можно сделать вывод, что на чистой поверхности алмаза маловероятно прямое образование и закрепление исследуемых кристаллов карбонатов кальция (кальцита, арагонита), магния (магнезита) и других веществ ($\delta = 0.27 - 0.32$). Первичное изменение природной поверхности алмаза может происходить вследствие гипергенных процессов и приводить к образованию пленок гидроокислов металлов, например $\text{Fe}(\text{OH})_2$, степень несоответствия решетки которой по отношению к алмазу составляет 0.1. Гидроокислы железа в рассматриваемом случае служат промежуточным этапом (ступенькой) для образования и закрепления других образующихся осадков: оксидов и карбонатов за счет “активации” поверхности алмазов, что обеспечивает последующее интенсивное образование карбонатов (кальцита и арагонита), степень несоответствия решетки которых к окислам и карбонатам железа (0.06–0.1) находится в диапазоне, разрешающем процессы зарождения кристаллов.

С целью экспериментальной проверки гипотезы образования минеральных гидрофильных примесей на поверхности алмазных кристаллов проведен комплекс дополнительных аналитических исследований, использующих методы ОЖЕ- и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Свойства минеральных образований изучали на поверхности природных гидрофобных и гидрофильных алмазов, извлеченных из исходного рудного материала, концентратов и хвостов основных операций обогащения.

Исследования с применением метода ОЖЕ-спектроскопии выполнены на приборе MOD 660 PerkinElmer с зондовым анализатором, позволяющим не только обнаружить на поверхности гидрофильных кристаллов алмаза отдельные минеральные образования и полиминеральные пленки, но и оценить их дискретность, распространенность и химическую неоднородность в различных точках поверхности. Спектры поверхности исследуемых алмазов приведены на рис. 3. Анализ спектра поверхности гидрофобного алмаза (рис. 3а) показывает, что гидрофобные кристаллы имеют ровную гомогенную поверхность с незначительными дискретно расположенными минеральными образованиями в виде микрогранул. В исследуемой пленке преобладают соединения кремния, алюминия и магния, что свидетельствует о вероятном алюмосиликатном и магнезисиликатном характере составляющих минералов. После травления аргоном на глубину 3–5 нм из спектра поверхности гидрофобного алмаза микрогранулы полностью исчезают (рис. 3б), являясь, следовательно, сугубо поверхностными образованиями с размером до 5 нм.

Согласно анализу спектра поверхности гидрофильного алмаза (рис. 3в), природно-гидрофильная поверхность алмаза неоднородна, покрыта минеральной пленкой, занимающей около 70–75 % общей площади поверхности кристалла. Отмечается относительно большое количество железа, диагностированы углубления из минеральных примесей, обнаружены образования из карбонатов и магниевых силикатов тальковой группы. Площадь распространения и глубина проникновения минеральных образований на поверхности гидрофильных кристаллов в 2–3 раза больше, чем на гидрофобных кристаллах.

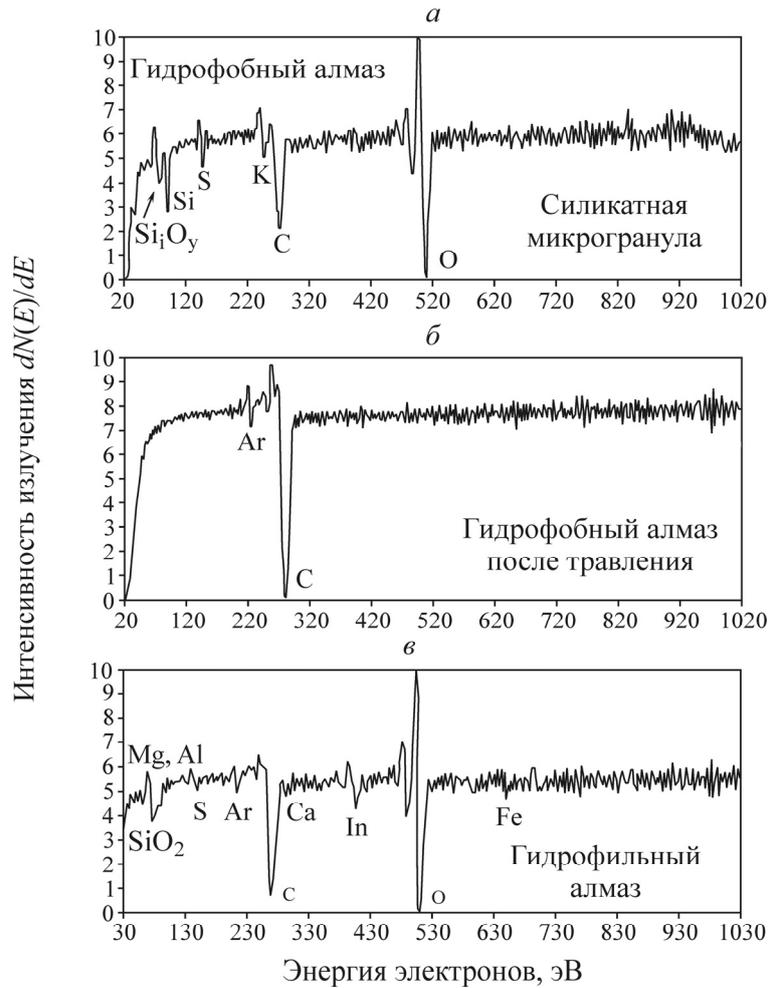


Рис. 3. ОЖЕ-спектры поверхности исследуемых алмазов

Для анализа минерального состава образований и пленок на поверхности кристаллов алмазов и их идентификации одновременно был применен метод инфракрасной спектроскопии. В спектрах поверхностных образований на исследуемых алмазах (рис. 4) зафиксированы полосы поглощения в области 455, 670, 880, 1012, 1450 и 3670 см^{-1} . В результате проведенного исследования 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 колебания вдоль связей Si–O и групп OH.

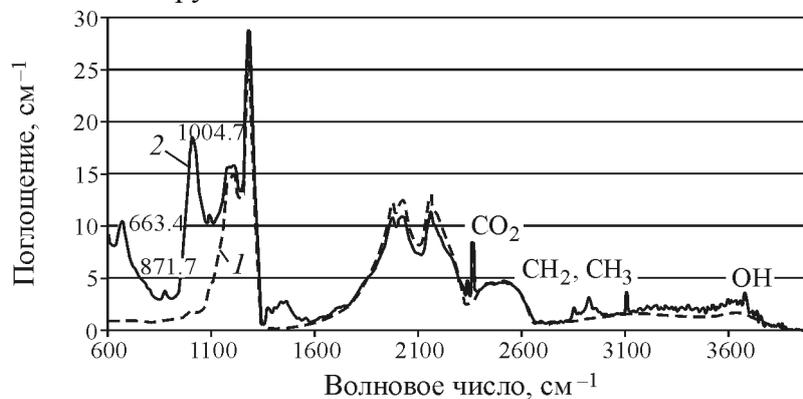


Рис. 4. ИК-спектр поглощения чистого алмаза (1) и вместе с минеральными примазками (2)

На основании программного анализа полученных спектров чистой и исходной поверхностей сделан вывод о преимущественно силикатной природе рельефных минеральных образований (глобул и примазок). По характеру расположения линий Si–O и OH в ИК-спектрах на поверхности алмазов (рис. 5) идентифицировано наличие силикатных минералов, аналогичных тальку.

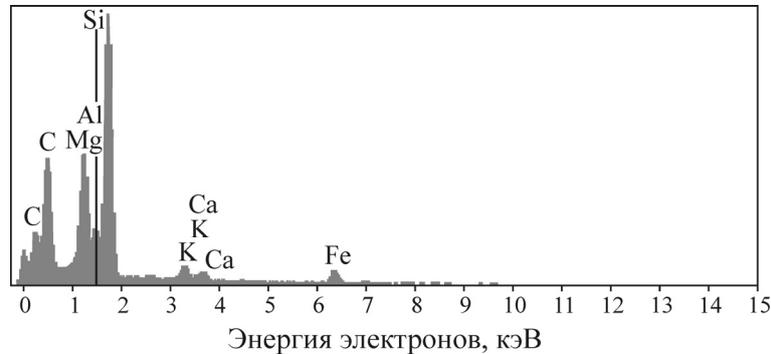


Рис. 5. Тальк-смектитовые образования на поверхности алмаза

Результаты комплекса выполненных экспериментальных исследований позволили определить процесс кристаллизации в качестве основного фактора формирования минеральных образований на поверхности природных алмазов.

С целью выявления условий образования, растворения и удаления гидрофильных минеральных пленок на поверхности алмазных кристаллов в изученных условиях использованы основные принципы термодинамических расчетов и такие фундаментальные понятия процесса кристаллизации, как осадкообразование, растворимость и произведение растворимости [4]. В качестве исследуемых водных систем приняты технологические воды процессов обогащения алмазосодержащего сырья. При этом учитывался тот факт, что изменение температуры, давления, концентраций и других термодинамических параметров оказывает достаточно сильное влияние на растворимость минеральных соединений и процесс их кристаллизации.

Для исследуемых условий прогноз возможности осуществления указанных процессов выполнен на примере кальцита (CaCO_3) — одного из основных минералов кимберлита, и заключался в рассмотрении процессов образования (кристаллизации) твердого осадка из водных растворов.

Растворимость карбоната кальция в значительной степени зависит от содержания в воде двуокиси углерода, которая при динамическом равновесии находится в определенных количественных соотношениях с бикарбонатным (HCO_3^-) и карбонатным (CO_3^{2-}) ионами.

Карбонатное равновесие в водах оценивается по степени их насыщенности CaCO_3 по коэффициенту

$$S_1 = \frac{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}}{L_{\text{CaCO}_3}}, \quad (2)$$

где S_1 — коэффициент насыщенности CaCO_3 ; $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ — произведение растворимости карбоната кальция в исследуемой воде; L_{CaCO_3} — термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция, соответствующее произведению растворимости карбоната кальция и равновесному состоянию карбонатных соединений в системе.

Если $S_1 > 1$, то по условиям термодинамики возможно выпадение осадка карбоната кальция. При $S_1 < 1$ раствор недостаточно насыщен растворимыми формами карбоната кальция и выпадение осадка происходить не должно.

Произведение растворимости кальцита $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ находится по коэффициентам активности γ солеобразующих ионов и их молярной концентрации m в растворе:

$$\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3)$$

Значение коэффициента активности зависит от ионной силы раствора и для индивидуального иона в разбавленных растворах рассчитывалось по формуле Дебая–Гюккеля [5]:

$$-\lg f = \frac{0.509Z^2\sqrt{I}}{1+0.328P\sqrt{I}}, \quad (4)$$

где Z — заряд иона; P — эффективный размер иона.

Ионная сила раствора I определялась следующим образом:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2, \quad (5)$$

где C_i — концентрация i -го иона в растворе.

В диапазоне pH от 6.4 до 10.3 основным представителем угольной кислоты является бикарбонат-ион. Вследствие этого реакция образования или растворения карбоната кальция весьма чувствительна к pH среды. Поэтому целесообразно использовать pH-ориентированные критерии вероятности и интенсивности солеотложения: индекс насыщения (индекс Ланжелье) JS и индекс стабильности (индекс Ризнера) JSt [6]:

$$\text{JS} = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (6)$$

$$\text{JSt} = 2\text{pH}_s - \text{pH}. \quad (7)$$

Эти критерии позволяют сравнить pH исследуемой среды с равновесными значениями pH_s образования карбоната кальция, рассчитываемыми по уравнению:

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pPP}_{\text{CaCO}_3} - \lg[\text{Ca}^{2+}] - \lg \text{Щ}_0 + 2.5\sqrt{I}, \quad (8)$$

где pK_2 — отрицательный логарифм константы 2-й ступени диссоциации угольной кислоты; $\text{pPP}_{\text{CaCO}_3}$ — отрицательный логарифм произведения растворимости; $[\text{Ca}^{2+}]$ — концентрация ионов Ca^{2+} , мг/л; Щ — общая щелочность, мг-экв/л; I — ионная сила.

Общая щелочность воды характеризует суммарную концентрацию растворенных гидроксидов и анионов слабых кислот HCO_3^- и CO_3^{2-} за вычетом концентрации ионов водорода.

Для расчета индексов использовались результаты анализа ионного состава исследуемых водных систем и данные предварительного расчета концентрации карбонатных ионов CO_3^{2-} (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Индексы карбонатного равновесия для исследуемых водных систем

Водная система	pH	T °C	Концентрация ионов, мг/л			Критерий				
			Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	L _{CaCO₃} · 10 ⁻⁹	PP _{CaCO₃} · 10 ⁻⁹	S ₁	JS	JSt
Минерализованная обратная вода	7.6	4	2389	61.2	0.11	5.25	89.26	17.0	0.54	5.72
Оборотная вода пенной сепарации	7.7	10	2148	64	0.15	5.15	105.66	20.5	0.84	5.02
Слабоминерализованная вода	7.8	7	152	251	0.73	4.8	41.53	8.65	0.46	6.47

Как видно из представленных данных (табл. 2), исследованные водные системы характеризуются положительными значениями индекса насыщения JS, т. е. обладают тенденцией отлагать осадок карбоната кальция. Однако известно [6], что вода способна выделять осадок карбоната кальция только при $JS > 0.5 - 0.7$.

Индекс стабильности JSt дает возможность произвести полуколичественную оценку вероятности образования осадков в исследуемых условиях. Способность среды отлагать или растворять карбонат кальция оценивается по следующим значениям индекса стабильности:

- при $JSt > 8.7$ вода очень агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется;
- при $8.7 > JSt > 6.9$ вода среднеагрессивная;
- при $6.9 > JSt > 6.4$ вода стабильная;
- при $6.4 > JSt > 3.7$ вода выделяет осадок $CaCO_3$;
- при $3.7 > JSt$ вода сильно перенасыщена $CaCO_3$, интенсивно образуется осадок.

Анализ результатов расчетов, приведенных в табл. 2, показывает, что наиболее вероятно осаждение карбоната кальция из водной среды в операции пенной сепарации. Здесь концентрация ионов кальция и концентрация карбоната в десятки раз превышают равновесные. Значения индексов Ланжелье и Ризнера оценивают оборотную воду операции пенной сепарации как способную к солеотложению. Практически в той же степени это относится к предшествующим операциям рудоподготовки и обогащения, проводимым в минерализованной оборотной воде. В меньшей мере склонна к кристаллизации и отложению карбоната кальция слабоминерализованная вода, у которой значения индексов Ланжелье и Ризнера относятся к области малоинтенсивного образования карбонатов и к нейтральной области.

Таким образом, минерализованные водные системы, используемые в операциях рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов, характеризуются склонностью к кристаллизации и отложению карбоната кальция на поверхности алмазов, что обосновывает актуальность и необходимость регулирования физико-химической характеристики и ионно-молекулярного состава используемых водных систем.

Важным аспектом технологии процессов обогащения, использующих гидрофобные свойства поверхности извлекаемых кристаллов (липкостная и пенная сепарации), является правильная подготовка оборотной воды. Перспективное направление повышения качества оборотных вод представляет применение электрохимической технологии регулирования их ионно-молекулярного состава [6–8].

В результате проведенных в ИПКОН РАН исследований установлены особенности механизма электролиза высокоминерализованных технологических вод, используемых в процессах обогащения алмазосодержащего сырья, заключающиеся в преобладании в общем электродном процессе реакций разложения хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [9, 10].

Реализация указанных реакций в исследуемых условиях приводит вначале к увеличению концентрации в продуктах электролиза хлора и подщелачиванию обрабатываемой водной среды. Однако с течением времени происходит нарастание скорости реакций окисления гидросульфитных и сульфоксидных соединений, а также скорости реакций окисления воды газообразным хлором, что способствует подкислению обрабатываемой водной среды.

Благодаря протеканию рассматриваемых процессов при бездиафрагменной электрохимической обработке исследуемых высокоминерализованных технологических вод достигается определенное уменьшение в них ионов кальция и содержания общей углекислоты, что снижает их склонность к отложению осадков $CaCO_3$. Согласно значениям критерия JSt (табл. 3), обработанная минерализованная вода переходит из разряда склонной к отложению осадков $CaCO_3$ в разряд “стабильной” (практически не склонной к образованию осадков) и “среднеагрессивной” (способной растворять осадки).

ТАБЛИЦА 3. Индексы карбонатного равновесия для оборотной воды

Водная система	pH	T °C	Концентрация ионов, мг/л			Критерий				
			Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	L _{CaCO₃} · 10 ⁻⁹	PP _{CaCO₃} · 10 ⁻⁹	S ₁	JS	JSt
Без обработки	7.6	4	2389	61.2	0.11	5.25	89.26	17.0	0.47	5.72
При расходе эл. энергии 0.5 кВт·ч/м ³	6.7	6	1655	16.5	0.004	5.15	15.0	2.0	0.16	6.88
При расходе эл. энергии 1.0 кВт·ч/м ³	6.6	9	989	13.1	0.002	4.8	62.5	0.86	-0.62	8.24

С целью выбора оптимальных параметров деструкции минеральных примесей с алмазных кристаллов выполнено исследование возможных реакций, протекающих на их поверхности.

Моделирование и анализ процессов фазообразования в исследуемых водных системах и на поверхности минералов осуществлены на основе термодинамического анализа межфазных химических реакций, выполненного в виде диаграмм термодинамически стабильных соединений в координатах $\lg[\text{CO}_3] - \text{pH}$.

Методика термодинамического моделирования образования и растворения окисленных и солеобразных минералов соответствовала общепринятой для расчета диаграмм термодинамической стабильности [4]. Определение границ устойчивости минералов включало составление реакции перехода, расчет стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции ΔG^0 , расчет константы реакции, определение связи между параметрами системы координат диаграммы из уравнения константы реакции. Значения ΔG^0 компонентов реакции взяты из соответствующей справочной литературы [6, 7]. Логарифм константы реакций рассчитывался по уравнению

$$\lg K_p = -\Delta G_p^0 / RT \cdot 2.303, \quad (9)$$

где R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К)); T — температура, К; 2.303 — коэффициент перехода к десятичному логарифму.

При проведении анализа в расчет принимались реакции, проходящие с участием ионов кальция, магния, железа, карбонатных и гидроксидных минералов, на основании которых определены термодинамические константы индивидуальных веществ и реакции, протекающие с участием указанных ионов.

Известно, что в природе встречаются две основные кристаллические модификации карбоната кальция: кальцит и арагонит [4]. Как правило, карбонат кальция из природных вод при наличии пресыщения кристаллизуется в форме кальцита.

При выборе реакций с участием ионов магния принимались во внимание известные данные о том, что в водном растворе магния карбонат гидролизует, поэтому в растворе образуются основные карбонаты состава $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [8].

При взаимодействии MgCO_3 с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов могут образовываться труднорастворимые двойные карбонаты, например $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (доломит) [4].

Ионы двухвалентного железа в нейтральной и слабощелочной среде связываются в карбонат железа FeCO_3 (сидерит). При повышении pH среды образуется гидроокись железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, медленно превращающаяся в результате кристаллизации в оксид железа FeO . При окислении железа до Fe^{3+} очень быстро образуется гидроксид железа, который медленно переходит в оксид железа Fe_2O_3 [4].

После расчета констант равновесия рассматриваемых реакций проводились преобразования выражений для константы в расчетное уравнение, связывающее концентрацию ионов угольной кислоты с концентрациями прочих ионных компонентов жидкой фазы пульпы.

В табл. 4 представлены конечные уравнения, связывающие рН и концентрацию одной из форм угольной кислоты (молекулярной, бикарбонатной и карбонатной) в жидкой фазе пульпы в граничных условиях образования – растворения осадков по модельным химическим реакциям.

ТАБЛИЦА 4. Преобразованные уравнения для реакций с участием карбонатных и гидроксидных породообразующих минералов $[Ca^{2+}] = 2150$ мг/л ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); $[Mg^{2+}] = 460$ мг/л ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $[Fe^{2+}] = 5.3$ мг/л (10^{-4} моль/л) HCO_3^- CO_3^{2-}

№ п/п	Переход	Расчетное уравнение
1	$CaCO_3 / Ca^{2+}, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = 3.18 - pH$
2	$MgCO_3 / Mg^{2+}, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = 7.42 - pH$
3	$CaMg(CO_3)_2 / Ca^{2+} + Mg^{2+}, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = 2.32 - pH$
4	$CaCO_3 / Ca^{2+}, H_2CO_3$	$lg [H_2CO_3] = 9.55 - 2pH$
5	$MgCO_3 / Mg^{2+}, H_2CO_3$	$lg [H_2CO_3] = 13.8 - 2pH$
6	$CaMg(CO_3)_2 / Ca^{2+} + Mg^{2+}, H_2CO_3$	$lg [H_2CO_3] = 8.7 - 2pH$
7	$CaCO_3 / Ca(OH)_2, CO_3^{2-}$	$lg [CO_3^{2-}] = -31.47 + 2pH$
8	$MgCO_3 / Mg(OH)_2, CO_3^{2-}$	$lg [CO_3^{2-}] = -21.4 + 2pH$
9	$Mg^{2+} / Mg(OH)_2$	$pH = 9.63$
10	$CaMg(CO_3)_2 / Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2, CO_3^{2-}$	$lg [CO_3^{2-}] = -29.71 + 2pH$
11	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O / Mg^{2+}, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = 20.56 - 3pH$
12	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O / MgCO_3, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = -7.27 + pH$
13	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O / Mg(OH)_2, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = -17.79 + pH$
14	$FeCO_3 / Fe^{2+}, H_2CO_3$	$lg [H_2CO_3] = 11.66 - 2pH$
15	$FeCO_3 / Fe^{2+}, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = 5.28 - pH$
16	$FeCO_3 / Fe(OH)_2, HCO_3^-$	$lg [HCO_3^-] = -12.87 + pH$
17	$FeCO_3 / Fe(OH)_2, CO_3^{2-}$	$lg [CO_3^{2-}] = -23.22 + 2pH$
18	$Fe^{2+} / Fe(OH)_2$	$pH = 8.88$

При расчетах в уравнения подставлялась концентрация ионов в соответствии с результатами анализа ионно-молекулярного состава исследуемой водной системы, в том числе электрохимически обработанной.

При построении диаграмм термодинамической стабильности учитывались переходы между различными формами угольной кислоты и принималось, что вся угольная кислота представлена преобладающей формой: при рН менее 6.36 — H_2CO_3 ; при рН от 6.36 до 10.34 — HCO_3^- ; при рН более 10.34 — CO_3^{2-} .

Диаграммы на рис. 6, 7 построены для стандартных условий ($T = 25^\circ C$).

Результаты расчетов показали следующее. Обратная вода и жидкая фаза пульпы в рассматриваемых условиях переработки алмазосодержащих кимберлитов пересыщена по ионам кальция и карбоната, что обуславливает возможность образования карбонатов кальция как в операциях самоизмельчения, так и в циклах липкостной и пенной сепараций, где используется минерализованная вода (рис. 6а). Об этом свидетельствует расположение областей 1 и 2 в заметном удалении от границы межфазного перехода. Данный факт означает, что процесс образования карбоната кальция может протекать в течение всего технологического процесса переработки алмазосодержащих кимберлитов, начиная с цикла самоизмельчения рудного материала и заканчивая переделами липкостной и пенной сепараций. Применение электрохимически кондиционированной воды ведет к снижению концентраций кальция и бикарбонат-иона, вследствие чего водная фаза становится менее пересыщенной по отношению к образованию карбоната кальция и уменьшается вероятность образования этих соединений на поверхности алмазов.

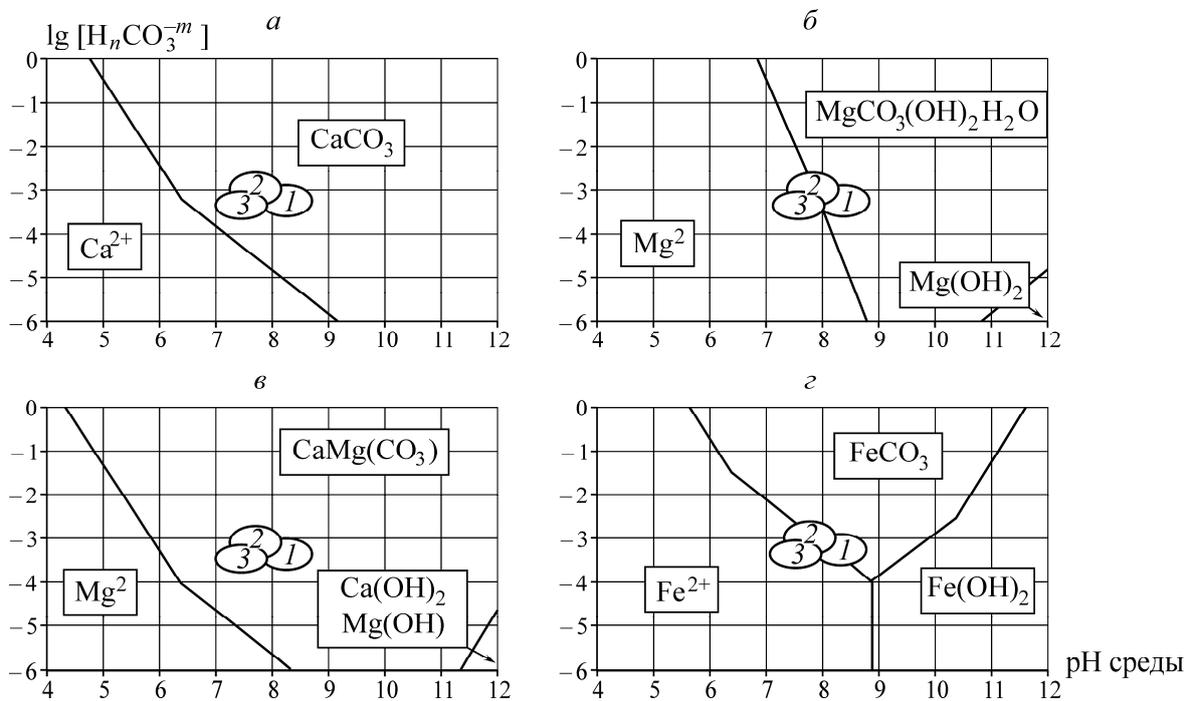


Рис. 6. Диаграмма термодинамической стабильности кальцита (а), тригидро-гидрокарбоната магния (б), доломита (в), сидерита (г) в жидкой фазе основных технологических переделов: 1 — в операции самоизмельчения; 2 — в операциях липкостной и пенной сепараций; 3 — там же при использовании обработанной обратной воды

Анализ диаграммы на рис. 6б показывает, что в исследуемых условиях в жидкой фазе возможно образование основных карбонатов магния, например тригидро-гидрокарбоната магния $MgCO_3Mg(OH)_2H_2O$, но оно может быть предотвращено при электрохимической обработке в анодном режиме с подкислением водного раствора.

Значительно более устойчивыми являются смешанные карбонаты кальция, магния, железа (например, доломит и сидерит). Как свидетельствуют диаграммы на рис. 6в, г, образование доломита, сидерита и гидроксида железа возможно в жидкой фазе при всех рассматриваемых условиях. Разложение доломита происходит только в результате кислотной обработки при pH менее 5.5–6.0.

Согласно представленным диаграммам, в исследуемых условиях определяющим фактором интенсификации разложения карбонатных и гидроксидкарбонатных осадков, образованных на поверхности алмазных кристаллов, является необходимость снижения концентрации бикарбонатных ионов и смещение рН используемой водной среды в кислую область.

Для подтверждения сделанного вывода выполнены экспериментальные исследования по использованию в качестве реагентов-активаторов продуктов электролиза водных систем, значения рН, щелочность и окислительно-восстановительный потенциал которых создавались параметрами электрохимической обработки в соответствии с приведенными на рис. 6 значениями на термограммах динамической стабильности. В экспериментах использованы природные алмазы с гидрофильной поверхностью. Средние результаты исследований отражены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5. Изменение состава поверхностной пленки на алмазах после обработки продуктами электролиза воды

Степень гидрофобности, %	Содержание, %					$\Sigma_{\text{мин. примесей}}/C_{\text{алм}}$	O/C _{алм}	Площадь пленки, %
	C	Si	Fe	Mg	O			
I – гидрофильные алмазы (извлеченные из хвостов пенной сепарации))								
23.3	63.5	3.3	4.25	4.5	35.1	0.19	0.56	73
II – гидрофобные алмазы (после обработки продуктами электролиза воды)								
99.8	80.1	1.4	0.7	2.3	15	0.054	0.18	19.9

Экспериментально установлено, что отмытая продуктами электролиза воды поверхность кристаллов характеризуется низким содержанием примесных элементов (< 5 %) и содержанием кислорода менее 15 %. При этом площадь серпентиновой пленки, бронирующая чистую углеродную поверхность, составляет не более 22 %, а количество алмазного углерода достигает 80 %. На исходных гидрофильных кристаллах, покрытых минеральными примесями, значения аналогичных параметров, характеризующих примесную пленку, выше в 2–3 раза, а содержание кислорода достигает 35 %.

Выполнен анализ спектров поглощения люминесцентного излучения поверхностью алмазных кристаллов, покрытых минеральными примесями (гидрофильных), и обработанных продуктами электролиза водных систем (гидрофобных). Установлено, что гидрофильная поверхность алмазов характеризуется более высокими значениями коэффициента поглощения, снижение значений которого после обработки кристаллов продуктами электролиза водных систем указывает на удаление с их поверхности минеральных примесей (рис. 7).

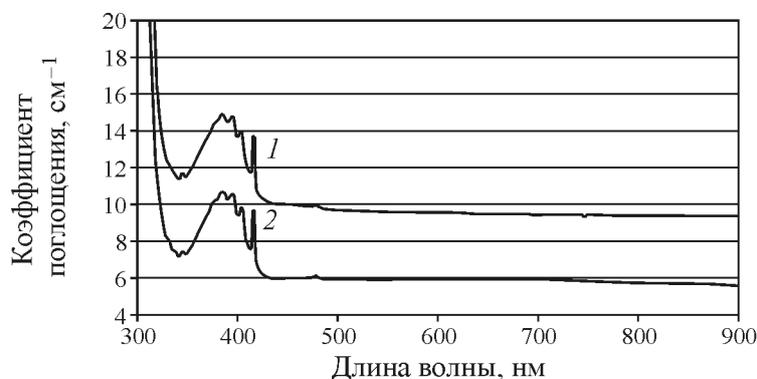


Рис. 7. Средние результаты экспериментальных исследований поверхности алмазов методом УФ-спектроскопии: 1 — n30–3.62 мм; 2 — n30 (после обработки)

ВЫВОДЫ

Результаты спектрографических исследований подтверждены лабораторными экспериментами, выполненными с использованием природных алмазов, извлеченных из хвостов пенной сепарации. Установлено, что применение продуктов электролиза водных систем позволило в условиях лабораторного эксперимента восстановить гидрофобные свойства алмазов и увеличить их выход в концентрат пенной сепарации с 19.5 до 66.7 %.

Промышленные испытания в схеме пенной сепарации ОФ № 3 подтвердили эффективность предложенного способа восстановления природной гидрофобности алмазных кристаллов за счет десорбции с их поверхности минеральных образований. Применение электрохимически обработанной воды в цикле пенной сепарации при извлечении алмазов в концентрат 98–99 % позволило повысить их содержание в среднем на 8.8 %.

В результате термодинамического анализа и экспериментальных исследований ионно-молекулярного состояния жидкой фазы пульпы обоснован процесс осаждения в качестве основного в цикле образования на природных алмазах минеральных примесей и подтверждена целесообразность применения электрохимически модифицированных водных систем для их растворения с поверхности алмазов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куренков И. И. О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд // Труды ИГД им. А. А. Скочинского. Т. IV. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.
2. Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Диков Ю. П., Двойченкова Г. П., Богачев В. И., Зуев А. А. Связь поверхностных и технологических свойств алмазов при обогащении кимберлитов // Горн. журн. — 1998. — № 11–12.
3. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / пер. с англ. — Л.: Недра, 1971.
4. Гаррелс Ч., Крайст Г. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1967.
5. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 2001.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. — Л.: Химия, 1974.
7. Наумов Г. Б., Руженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. — М.: Атомиздат, 1971.
8. Риббе П. Х. Карбонаты. Минералогия и химия / пер. с англ., под ред. Р. Дж. Ридера. — М.: Мир, 1987.
9. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Трофимова Э. А. Разработка и внедрение электрохимической технологии водоподготовки при обогащении алмазосодержащих кимберлитов // Горн. журн. — 2000. — № 7.
10. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Трофимова Э. А., Богачев В. И., Миненко В. Г. Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горн. журн. — 2005. — № 4.

Поступила в редакцию 12/X 2013