РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2017

№ 2

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

КОМБИНИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АЛМАЗОВ ИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД

В. А. Чантурия¹, Г. П. Двойченкова^{1, 4}, И. Ж. Бунин¹, В. Г. Миненко¹, Е. Г. Коваленко², Ю. А. Подкаменный^{1, 3}

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: dvoigp@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия ²АК "АЛРОСА" (ПАО), ул. Ленина, 6, 678174, г. Мирный, Россия ³Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК "АЛРОСА" (ПАО), Чернышевское шоссе, 16, 678174, г. Мирный, Россия ⁴Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова (МПТИ (ф) СВФУ), ул. Тихонова, 5/1, 678174, г. Мирный, Россия

Представлены новые экспериментальные данные о химическом и фазовом составе, структуре и физико-химических свойствах поверхности минералов метасоматически измененных кимберлитовых пород. Установлены условия формирования и основные генетические типы минералов, примазок в виде тонких слоев глинистых минералов, кальцита и доломита, связанных цементирующим веществом карбонатного состава, а также эффект их негативного влияния на извлечение алмазов в процессе пенной сепарации. Вскрыты механизмы и предложены эффективные методы комбинированных энергетических воздействий на природную гетерогенную систему "алмаз – поверхности кристаллов алмазов, предотвращения их повторного образования и снижения потерь алмазов в процессах переработки алмазосодержащих кимберлитов.

Алмазы, кимберлит, шламы, минеральные образования, микроскопия, спектроскопия, гидрофобность, флотационная активность

В Российской Федерации реализация программы строительства и реконструкции подземных рудников является неотъемлемой частью стратегии развития российского алмазно-бриллиантового комплекса, обеспечивающей сохранение лидирующих позиций в мире по объемам добычи алмазного сырья. По мере эксплуатации действующих месторождений добычные работы переходят на более глубокие горизонты, недоступные ранее для геологического изучения.

Существующие закономерности в изменении химического и петрографического состава пород создают своеобразную вертикальную зональность коренных месторождений алмазов [1, 2]. Выделяется множество фаз внедрения в кимберлитовую породу, которые накладываются друг на друга, преобразуя породы предыдущих фаз. Каждая из таких фаз кимберлитовой трубки сложена породами с определенными вещественными и текстурно-структурными особенностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.4П.

При разработке более глубоких горизонтов алмазных месторождений обнаружены блоки интенсивно метасоматически измененных кимберлитовых пород сложного вещественного состава. Такие породы местами настолько преобразованы постмагматическими процессами, что отдельные образцы при сжатии легко рассыпаются в руках, а крепость других увеличивается в зонах сплошного окварцевания до такой степени, что породу трудно разрушить ударными воздействиями.

Вовлечение в промышленную переработку таких кимберлитовых пород, характеризующихся за счет активных вторичных изменений интенсивной серпентинизацией и карбонатизацией, а также развитием ряда гидротермальных минералов [3, 4], отрицательно влияет на технологические показатели процессов обогащения, в частности из-за образования на поверхности алмазов минеральных пленок [5–8]. Кроме того, общим для всех образцов метасоматически измененных кимберлитовых пород является наличие в их составе глинистых минералов со смектитовыми пакетами: Na-смектит, смешанослойные тальк-смектит и хлорит-смектит. Частицы данных минералов способны к катионному обмену и взаимодействию с поверхностью алмаза, что приводит к снижению извлечения кристаллов в основных процессах извлечения алмазов.

В работах [9–11] показано, что высокая изменчивость кимберлитов (до 90%), связанная с содержанием вторичных минералов, приводит к снижению извлечения алмазов в процессе пенной сепарации до 20%, тогда как из кимберлитов с низкой степенью метаморфизма и содержанием вторичных минералов менее 50% извлечение алмазов составляет около 90%. Алмазы, извлекаемые методом пенной сепарации (крупность питания – 2 + 0.5 мм), составляют значительную часть содержания по массе от общего количества ценных кристаллов в рудах, перерабатываемых на предприятиях АК "АЛРОСА" (ПАО). Вследствие изложенного основные исследования проведены на алмазах крупностью – 2 + 0.5 мм.

Известно, что процесс пенной сепарации также чувствителен к изменению физико-химических свойств используемых технологических вод, зависящих от вещественного состава перерабатываемого минерального сырья. Перед поступлением в процесс пенной сепарации кристаллы алмазов длительное время находятся в минерализованной рудной пульпе, которая содержит различные компоненты растворенных минеральных веществ, в том числе глинистые взвеси. В результате взаимодействия с этими компонентами происходит дополнительное загрязнение кристаллов гидрофильными пленками, что приводит к снижению извлечения до 66 % [5, 6].

Перспективным решением проблемы повышения извлечения алмазов из метасоматически измененных кимберлитовых пород является применение энергетических и физико-химических методов воздействия на твердую и жидкую фазы пульпы для удаления гидрофильных образований с поверхности кристаллов и предотвращения их повторного образования.

В настоящей работе впервые представлены результаты комплексных исследований механизма влияния термической и электрохимической обработки пульпы на структурно-химические и технологические свойства алмазов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на представительной коллекции природных алмазов крупностью -2+1 мм и измельченных пробах кимберлита крупностью -0.5 мм трубки "Интернациональная".

Пробы кимберлита представлены в виде мелкообломочной кимберлитовой брекчии с основной массой серого цвета, на фоне которой выделялись вкрапленники темно-зеленого, почти черного цвета — псевдоморфозы вторичных минералов по оливину, выполненные серпентином, кальцитом, тальком, гетитом и магнетитом (0.1–1.0%). Основными минералами кимберлита являлись серпентин (30–68%) и кальцит (26–61%); рентгеноаморфная фаза — 1.5–5.0%.

Тонкие кристаллы кальцита молочно-белого цвета отмечались на изломах минералов. Карбонат и тальк наблюдались в виде прожилков в серпентине, подчеркивающих форму вкраплений; присутствовали немногочисленные мягкие бесцветные тальк-кальцитовые пластинки, образующие тонкие корочки в породе. В пробах также обнаружено присутствие минералов флогопита (флогопит и хлорит — 1–3.5%) и отдельных частиц пиропов и пироксенов.

Минеральный состав проб тонкодисперсных шламов, отобранных из технологических вод процесса пенной сепарации в условиях переработки метасоматически измененных кимберлитов, соответствовал составу шламов с исходных кимберлитов, представленных серпентином, хлоритом, тальком, смектитом с преобладанием до 50% тонкодисперсной (рентгеноаморфной) фазы (табл. 1).

| Номер пробы | Содержание минералов | | | | | | | | | |
|----------------|----------------------|-------|-------|-----------|--------|---------|---------|-------------------------|------|---------|
| | | каты | | Карбонаты | | Прочие | Сумма | Рентгеноаморфная фаза % | | |
| | Серпентин | Слюда | Тальк | Смектит | Хлорит | Кальцит | Доломит | | | quou, 🕫 |
| 1 | 3.0 | Сл. | Пр. | Возм. | | 3.7 | 2.5 | 48.8 | 58.0 | 42.0 |
| 2 | 5.0 | Сл. | | Возм. | Пр. | 4.6 | 4.6 | 78.2 | 92.4 | 7.6 |
| 3 | 9.1 | >1 | > 1 | Возм. | | 1.9 | 5.8 | 34.8 | 53.6 | 46.4 |
| 4 | 12.1 | 0.7 | Пр. | Возм. | Сл. | 10.7 | 10.8 | 46.9 | 81.2 | 18.8 |

ТАБЛИЦА 1. Минеральный состав исследуемых шламов, %

Примечание. Сл. — следы; Пр. — присутствует; Возм. — возможно присутствует

Фазовый и минеральный состав минералов изучали методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'tra-155, НИГП AK "АЛРОСА"). Морфологию и химический состав поверхности минеральных компонентов исследовали методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, микроскоп Jeol-5610 с энергодисперсионным анализатором INCA Oxford 450; электронно-зондовый микроанализатор "Superprobe" JXA-8800R, Jeol; микроскоп "Tescan" серии Mira 3 LMU с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-MAN⁺) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС, метод сравнения эталонных спектров пропускания слоистых минералов с полосами примесей на алмазах; ИК-микроскоп Нурегion 2000 в комплекте с ИК-фурье-спектрометром серии Vertex, "Bruker", Германия).

Краевые углы смачивания поверхности алмазов определяли методом сидячей капли (дистиллированная вода), которую с помощью микрошприца помещали на горизонтальный участок поверхности алмазного кристалла, затем фотографировали и по профилю капли определяли краевой угол. В экспериментах использовали специализированный прибор OCA 15EC (DataPhysics), оснащенный оптической измерительной видеосистемой и программным модулем SCA 20 (contact angle). Ошибка измерения краевого угла составляла не более 3–5%.

Флотационные свойства кристаллов алмазов крупностью -1+0.5 мм изучали методом беспенной флотации в трубке Халлимонда без использования реагентов. Перед флотацией осуществляли агитацию алмазных кристаллов в исследуемых водных системах в течение 2 мин, затем в той же среде проводили опыты по флотации алмазов в течение 10 мин при постоянном расходе воздуха, температуре и давлении. Ошибка эксперимента не превышала 5 %.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Относительно слабоизмененные кимберлиты, выделенные из исследуемых минеральных проб, характеризовались ненарушенной структурой основных породообразующих минералов. РЭМ-изображения поверхности образцов слабоизмененных кимберлитов с включениями оливина, флогопита, ильменита и кальцита представлены на рис. 1*а*, *б*. В отличие от слабоизме-

ненных кимберлитов сильноизмененные образцы кимберлитовой породы характеризовались метаморфозой гетита и кальцита по оливину, основная связующая масса породы состояла из серпентина и хлорита с множеством мелкодисперсных гидрослюдовых и карбонатных фаз, смешанослойных образований и глинистых минералов иллитовой группы (рис. 1*в*, *г*).



Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности слабо- (*a*, *б*) и сильно- (*b*, *c*) измененных образцов кимберлита с включениями: *a* — оливина, флогопита, ильменита и кальцита; *б* — оливина и кальцита; *в* — фрагмент с метаморфозой гетита и кальцита по оливину; *c* — участок с микровключениями флогопита и гетита

Минералогический анализ связующей массы образцов кимберлита, проведенный с целью количественного определения содержания карбонатов [12], диагностирования глинистых минералов [13] и оценки их соотношения в исследуемых объектах, показал, что от 87 до 97% связующей массы кимберлита составляют глинистые минералы: тальк (26–34)%, тальк-смектит, хлоритсмектит или Na-смектит (до 50%), слюда (до 12%), серпентин (до 4%) и хлорит (до 1%). Карбонатная составляющая связующей массы представлена кальцитом (до 8%) и доломитом (до 4%).

Глинистые минералы диагностированы по изменению дифрактограмм, полученных при последовательной съемке образцов в естественном состоянии, после насыщения их глицерином и прокаливания проб при T = 550 °C. В изученных образцах кимберлита глинистые минералы имели размер кристаллов порядка 1–10 нм, т. е. представляли собой наноразмерные частицы, характеризующиеся высокоразвитой поверхностью и комплексом уникальных физикохимических свойств, отличающихся от свойств обычных геоматериалов [14, 15].

В связи с трудностью определения рентгеноаморфных фаз стандартными методами рентгенофазового анализа глинистую фракцию шламов, отобранных из технологических вод процесса пенной сепарации, изучали методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Характер изменения пиков на дифрактограммах позволил диагностировать в исследуемых образцах хлорит, смешанослойные образования, смектиты, минералы группы слюд и гидрослюд, а также тонкодисперсный кварц с примесью талька. В результате анализа полос поглощения в ИК-спектре изученных проб идентифицированы слоистые силикаты (серпентин, тальк и смектит), а также гипс. Кроме слоистых силикатов, в образцах присутствуют карбонатные породы — кальцит и доломит (от 4.6 до 12.4 %). Таким образом, на основе анализа результатов комплексных структурно-минералогических исследований установлена идентичность минерального состава измененных кимберлитов и образованных в процессах их переработки тонкодисперсных шламов. Характерной особенностью изученных минеральных проб является высокое содержание рентгеноаморфных фаз, образующих гидрофильные пленки на поверхности кристаллов алмазов, что обусловливает увеличение потерь алмазов с хвостами пенной сепарации. Наибольшее количество породообразующих минералов с таким составом содержится в рудной пульпе питания пенной сепарации, в которой они представлены слоистыми силикатами (серпентином, тальком и смектитами), а также карбонатами (кальцитом и доломитом).

Влияние структурно-химических свойств минеральных образований на флотационную активность алмазов. Экспериментальные данные о связи между составом, структурой и свойствами микро- и наноразмерных образований на поверхности алмазов и их влиянии на физико-химические и технологические свойства алмазных кристаллов необходимы для обоснования и разработки методов интенсификации процесса пенной сепарации [6, 7]. В данной работе также установлена связь между структурно-химическими свойствами поверхностных образований на алмазах, гидрофобностью и флотируемостью кристаллов.

На рис. 2 показаны РЭМ-изображения алмазных кристаллов, извлеченных в процессе переработки слабо- и интенсивно измененных кимберлитовых руд. На поверхности гидрофобного кристалла минеральные образования не выявлены. Поверхность гидрофильного кристалла равномерно покрыта микрочастицами гетита, флогопита и глинистых компонентов. Рентгеновские спектры (PCMA) обнаруженных на поверхности алмаза минералов приведены на рис. 3. Минеральные примеси имели пленочно-островной характер (рис. 4) и в основном состояли из рельефных конгломератов тонкодисперсных частиц породообразующих минералов кимберлитов и аморфно-поликристаллических соединений Mg, Ca, Si, Fe, диагностируемых в виде карбонатов, силикатов и гидроксидов.



Рис. 2. Изображение гидрофобной (*a*) и гидрофильной (δ) поверхности алмаза; микрокапля воды на гидрофобной ($\theta > 60^{\circ}$) (*в*) и гидрофильной ($\theta = 25 - 30^{\circ}$) (*г*) поверхности алмаза

Сравнение данных о составе рельефных образований на поверхности природно-гидрофильных алмазов, извлеченных из измененных кимберлитов, показало отличие результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС — анализ кристаллической фазы) и химического анализа (кристаллическая и аморфная фаза) (табл. 2). Различие в соотношении массовой доли кальция и магния к массовой доле кремния и алюминия свидетельствует о том, что кальциевые и магниевые минералы преимущественно сосредоточены в аморфной межкристальной массе (цементе), а кремнезем и алюминий сконцентрированы в виде различных алюмосиликатных минералов с кристаллическим строением, что характеризует наличие микробрекчиевой структуры для кимберлитов [4, 16].



Рис. 3. Рентгеновские спектры от областей микровключений гетита (*a*); флогопита (*б*); глинистых минералов (*в*) и кальцита (*г*) на поверхности алмаза



Рис. 4. Минеральные примеси на поверхности алмаза: a — оптическая микроскопия; δ — РЭМ

| Метод | | Массовая | Отношение | | | |
|------------|------|----------|-----------|-----|-----|-----------------------|
| анализа | Ca | Mg | Fe | Si | Al | (Ca + Mg) / (Si + Al) |
| РФЭС | 7.9 | 4.6 | 1.3 | 9.6 | 4.4 | 0.89 |
| Химический | 11.4 | 5.6 | 1.2 | 8.6 | 3.4 | 1.32 |

ТАБЛИЦА 2. Результаты анализа рельефных поверхностных образований на алмазах

В результате проведенных исследований показано, что рельефные поверхностные минеральные образования метасоматически измененных кимберлитов на алмазе представлены алюмосиликатными минералами, кальцитом, доломитом и связующей массой карбонатного (Са– Mg) состава.

На рис. 5 приведены РЭМ-изображения извлеченного из концентрата пенной сепарации гидрофобного алмаза и отобранного из хвостов пенной сепарации гидрофильного кристалла. По данным аналитической РЭМ–РСМА, поверхность гидрофобного алмаза однородная, ровная и практически не имеет рельефных конгломератов и образований из других минералов, в то время как поверхность гидрофильного кристалла неоднородна, характеризуется высокорельефными минеральными образованиями островного типа, наличием сколов, микротрещин и полостей, содержащих полиминеральные образования из Mg, Si, Ca, Fe и другие включения.



Рис. 5. Алмазы различного гидрофильно-гидрофобного состояния: *а* — гидрофобный кристалл; *б* — гидрофильный кристалл; *l* — низкорельефное минеральное образование точечного типа (присыпка); *2* — высокорельефное минеральное образование островного типа

Методами ИКФ-спектроскопии и РСМА на поверхности гидрофильных алмазов диагностированы минеральные фазы карбонатов в виде отдельных минеральных точек и рельефных поверхностных образований, рассеянных совместно с силикатами, а также минеральные примазки в виде тонкого слоя тонкодисперсных (менее 10 мкм) глинистых минералов.

Анализ данных о составе и морфологии минеральных образований на поверхности алмазов свидетельствует о существенном влиянии размера и толщины поверхностных образований, их элементного состава на гидрофобность (смачиваемость) кристаллов алмазов (табл. 3). Так, гидрофобные алмазы характеризовались наличием минеральной пленки толщиной до 80 мкм, покрывающей 10–25% поверхности кристаллов, а гидрофильные алмазы — пленки толщиной до 180 мкм, покрывающей более 70% поверхности минералов. Минеральные образования имели линейные размеры от 0.01 до 1.0 мм, основные примеси на поверхности всех изученных алмазов представлены карбонатами (40–60 отн. %), гидроксидами кальция, магния и железа (10–20 отн. %), а также кремнеземом и алюмосиликатами (15–25 отн. %).

| Элемент, % | | | | | | Площадь | Толщина | Угол |
|--|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-------------|--------------------|
| Fe | Si | Mg | Ca | С | 0 | пленки, % | пленки, мкм | смачивания $	heta$ |
| Гидрофобные алмазы (отобраны из "концентрата") | | | | | | | | |
| 0.6 - 0.8 | 1.2-1.6 | 1.2-1.4 | 1.5-1.8 | 73.2-84.6 | 12.2-17.9 | 10 - 25 | ≤ 80 | 60-85 |
| Гидрофильные алмазы (отобраны из "хвостов") | | | | | | | | |
| 2.7-5.8 | 1.1-6.4 | 4.9-8.1 | 3.7-4.5 | 44.5-72.5 | 12.9-36.2 | 70-75 | \leq 350 | < 30 |

ТАБЛИЦА 3. Состав поверхности и физико-химические свойства алмазов с различной гидрофобностью

На основании полученных в [17] результатов разработана классификация поверхностных минеральных образований на алмазах в зависимости от состава, свойств и способа закрепления на поверхности кристаллов. Выделено четыре основных типа минеральных образований на поверхности природных алмазов: конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофильной поверхности алмаза; конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофобной поверхности алмаза; устойчивый сросток алмаза и породообразующих минералов на гидрофобной поверхности алмаза; конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофобной поверхности алмаза; устойчивый сросток алмаза и породообразующих минералов, техногенное пленочное образование на поверхности алмаза.

Механизм термомеханической деструкции поверхностных минеральных фаз. В процессах переработки измененных кимберлитов различных горизонтов по глубине залегания кристаллы алмазов, не извлекаемые методом пенной сепарации, имеют неоднородную поверхность с идентичными по составу минеральными образованиями, содержащими магниевые силикаты, карбонаты кальция, магния и железа. Количество, размеры, условия и прочность закрепления диагностированных примесей, вероятно, обусловлены степенью изменения перерабатываемых пород. При этом карбонаты являются как основной примесью на поверхности ценных кристаллов, так и цементирующим веществом.

В результате изучения влияния технологических вод на флотируемость алмазов путем выдерживания навески кристаллов в минерализованной воде с последующей оценкой их флотируемости в аппарате беспенной флотации установлено, что контакт алмазов с технологической водой обогатительной фабрики № 3 Мирнинского ГОКа приводит к их гидрофилизации и снижению извлечения алмазов [9] за счет увеличения в поверхностном слое Mg, Ca и Fe почти в 1.5 раза. Причем образующиеся пленки главным образом характеризовались карбонатным составом. В связи с изложенным для очистки поверхности алмазных кристаллов от минеральных пленок и предотвращения их потерь в процессах переработки метасоматически измененных кимберлитов необходимо применение эффективных методов деструкции именно карбонатов.

Для решения проблемы повышения извлечения алмазов из труднообогатимых кимберлитовых пород в [18] предложен способ термического воздействия на пульпу, обеспечивающий удаление гидрофильных образований с поверхности кристаллов алмазов.

Термическое воздействие на природную гетерогенную минеральную систему "алмаз-минеральное образование" для разрушения поверхностных микро- и наноразмерных фаз достигается как за счет различий коэффициентов теплового расширения минеральных пленок и алмазов, так и в результате химического воздействия жидкой фазы пульпы при повышенной температуре на минеральные образования на поверхности кристалла алмаза.

Одним из основных отличий в физических свойствах минеральных поверхностных образований и алмазов являются коэффициенты теплового расширения тонких минеральных пленок и массивных подложек в виде алмазных кристаллов. Алмаз имеет крайне низкий коэффициент линейного теплового расширения $(1.15-1.3)\cdot10^{-6}$ K⁻¹, существенно отличающийся от коэффициентов теплового расширения большинства породообразующих минералов (известняков, мрамора, доломита, кварцитов, песчаников) — α_L от 7 до $12\cdot10^{-6}$ K⁻¹ [19]. Такое различие в термомеханических свойствах низкоразмерных пленок и массивной подложки (кристалла алмаза) обусловливает возможность разрушения, отслоения и удаления вторичных минеральных фаз с поверхности алмазов в результате теплового воздействия в заданном интервале температур. Так, согласно оценкам [18], при нагреве до 65 °C и выше различие в коэффициентах теплового расширения алмаза и поверхностной минеральной пленки, например пленки кальцита толщиной 5.72 Å и протяженностью порядка 0.4–0.6 мкм, предопределяет возможность очистки алмаза от рельефных и пленочных поверхностных образований карбонатов. Важным критерием эффективности (параметром) процесса термомеханической деструкции является время термообработки, необходимое для очистки поверхности алмазов, которое составляет от 30 до 120 с.

С целью экспериментальной проверки эффективности механизма термомеханического удаления минеральных образований с поверхности алмазов осуществлены лабораторные исследования с использованием коллекции природных алмазов трубки "Интернациональная". По данным РЭМ, после обработки алмазов горячим паром при температуре среды до 80 °C в течение 1 мин с поверхности кристаллов удалялось до 90 % рельефных и пленочных образований. Повышение температуры обработки не приводило к заметному увеличению эффективности очистки поверхности алмазов. В результате проведенных экспериментов даны рекомендации по выбору рациональных параметров термической обработки алмазов с целью глубокой (до 90 %) очистки поверхности кристаллов от минеральных примесей: обработка в среде горячего пара при температуре от 65 до 80 °C в течение 1–3 мин.

Повторное образование карбонатных и гидроксидокарбонатных пленок кальция и магния на поверхности алмазов может быть предотвращено в результате модифицирования ионного состава жидкой фазы оборотной воды и пульпы в обогатительных операциях. На основе термодинамического анализа [10, 18] установлено, что интенсивное разложение карбонатных и гидроксидокарбонатных осадков происходит при смещении pH в кислую область (до 6). Такие условия могут быть достигнуты с использованием кислого продукта электролиза воды — анолита, обеспечивающего растворение с поверхности алмазов минеральных пленок [7, 8].

Данные результаты подтверждены лабораторными исследованиями процесса пенной сепарации с применением термохимической обработки пульпы и подачи электрохимически обработанной воды (pH ~ 6) в технологический процесс (рис. 6).



Рис. 6. Схема комбинированного процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья

Перед проведением исследований исходный материал отбирали из питания пенной сепарации до его обработки реагентами; затем пробы высушивали естественным образом без подогрева. Из полученного материала на рентгенолюминесцентном аппарате "Кристалл" извлекали алмазы крупностью -2+1 мм. Подготовленные безалмазные пробы породы крупностью -0.5 мм усредняли и использовали для проведения лабораторных исследований. Отличия в размерах алмазов и породы делало простым и точным анализ распределения алмазов по продуктам операции и составление баланса разделительной операции.

Для воспроизведения условий техногенной минерализации в условиях контакта алмазов с рудным материалом и технологической водой приготовленные навески выдерживали в оборотной воде в течение 120 мин при барботировании воздухом и перемешивании. Перед проведением эксперимента подготавливали навеску из 30 кристаллов алмазов и 300 г руды. В подготовленную навеску добавляли 100 мл воды и обрабатывали паром (105 °C). Тепловая обработка пробы включала этап нагрева от 14 °C до температуры 75–95 °C и этап пропарки при данной температуре. В режиме проведения предварительной тепловой обработки (пропарки) проба выдерживалась в течение 0.5-2 мин. Затем навеску перемещали в механическую оттирочную машину (флотомашина) и оттирали от шламов в течение 10 мин.

По окончании операции оттирки в навеску добавляли 100 мл воды, пробу перемешивали и выполняли процесс обесшламливания. После отделения слива со шламовой фракцией в песковую часть пробы вводили реагенты (мазут и регулятор) и агитировали навеску в течение 2 мин. Подготовленную таким образом навеску равномерно подавали в пенный сепаратор. Пенный и камерный продукты высушивались, и из них на сите извлекались алмазы. Для получения достоверных результатов каждый опыт повторялся не менее 3 раз.

При исследовании совместного применения тепловой и электрохимической обработки в процесс оттирки и обесшламливания подавалась электрохимически обработанная оборотная вода с pH от 5 до 6.

Результаты лабораторных опытов подтвердили данные по термодеструкции и удалению минеральных пленок с поверхности алмазов, причем наилучший результат от тепловой обработки питания пенной сепарации алмазов достигался при температуре 85-90 °C и времени обработки от 1 до 2 мин (табл. 4). Применение комбинированного процесса — электрохимического кондиционирования оборотной воды совместно с термообработкой минеральной суспензии позволило получить дополнительный прирост извлечения алмазов 7–7.5%; максимальное извлечение алмазов (при T = 85-90 °C) в концентрат пенной сепарации составило от 90.9 до 91.4%.

| Температура | Извлечение алмазов в концентрат при продолжительности обработки, с | | | | | | |
|----------------------|--|------|------|------|--|--|--|
| обработки пробы, С | 30 | 60 | 90 | 120 | | | |
| 14 (без подачи пара) | 66.8 | 64.3 | 65.6 | 66.6 | | | |
| 75 | 66.0 | 68.4 | 69.5 | 66.6 | | | |
| 80 | 72.3 | 74.5 | 74.8 | 75.1 | | | |
| 85 | 77.5 | 83.3 | 84.1 | 84.1 | | | |
| 90 | 77.7 | 83.0 | 84.2 | 83.9 | | | |
| 95 | 87.5 | 82.2 | 82.8 | 82.5 | | | |

ТАБЛИЦА 4. Извлечение алмазов в концентрат пенной сепарации при использовании тепловой обработки, %

выводы

При выполнении исследований по применению комбинированных процессов извлечения алмазов из метасоматически измененных кимберлитовых пород впервые установлена связь между составом породообразующих минералов кимберлитов, структурно-химическими свойствами поверхностных образований на алмазах и флотационными свойствами алмазных кристаллов. Наличие поверхностных микро- и нанофаз на алмазах, а также высокая минерализация вод оказывают негативное влияние на гидрофобность алмазов и их извлечение в процессе пенной сепарации.

В результате проведенных спектроскопических и микроскопических исследований вскрыты механизмы эффективного процесса деструкции и удаления минеральных фаз с поверхности алмазов при термическом и электрохимическом воздействии на минеральные суспензии и технические воды:

 термомеханическое разрушение минеральных образований вследствие существенного различия коэффициентов линейного теплового расширения тонких поверхностных пленок и массивных подложек (кристаллов алмазов);

— термохимическая и электрохимическая деструкция и предотвращение образования вторичных минеральных фаз при прямом химическом воздействии жидкой фазы пульпы на поверхность алмазных кристаллов.

Применение высокотемпературных и электрохимических воздействий на минеральные суспензии позволит разработать высокоэффективные и экологически безопасные методы деструкции, растворения и удаления гидрофильных пленок и минеральных образований с поверхности алмазных кристаллов, обеспечивающих снижение потерь алмазов при обогащении метасоматически измененных кимберлитовых руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зинчук Н. Н. Минералого-геохимические особенности кимберлитов и их прикладное значение, Mineralogical Review. 2012. № 62. Is. 1. Р. 102–118.
- **2. Маршинцев В. К.** Вертикальная неоднородность кимберлитовых тел Якутии. Новосибирск: Наука, 1986. 240 с.
- 3. Верхотуров М. В., Амелин С. А., Коннова Н. И. Обогащение алмазов // Междунар. журн. эксперимент. образования. 2012. № 2. С. 61.
- **4.** Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984. 170 с.
- 5. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Ковальчук О. Е., Коваленко Е. Г. Изменение технологических свойств алмазов в условиях переработки вторично измененных кимберлитов // Руды и металлы. — 2013. — № 3. — С. 48–55.
- Chanturiya V. A., Dvoychenkova G. P., Kovalchuk O. Ye. Mechanism of fine dispersed mineral formation on the surface of diamonds and their removal by water system electrolysis products, IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016.
- 7. Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Диков Ю. П., Богачев В. И., Двойченкова Г. П., Миненко В. Г. Механизм пассивации и активации поверхности алмазов при переработке алмазосодержащих руд // Обогащение руд. — 1999. — № 3. — С. 36–39.
- 8. Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Двойченкова Г. П., Богачев В. И., Миненко В. Г., Диков Ю. П. Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горн. журн. 2005. № 4. С. 51–55.
- 9. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Трофимова Э. А., Чаадаев А. С., Зырянов И. В., Островская Г. Х. Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса 5 мм // Горн. журн. 2011. № 1. С. 71 74.
- Двойченкова Г. П. Интенсификация процессов глубокой переработки труднообогатимых алмазосодержащих руд на основе электрохимических воздействий // Горн. журн. — 2016. — № 9. — С. 53-58.
- 11. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Ковальчук О. Е., Тимофеев А. С., Подкаменный Ю. А. Анализ распределения вторичных минералов и их ассоциаций в метасоматически измененных кимберлитовых рудах и продуктах их переработки // Руды и металлы. — 2016. — № 2. — С. 73–83.
- **12.** Бровкин А. А., Сидоренко Г. А. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта: метод. указания. М.: ВИМС, 1984. 21 с.
- 13. Градусов Б. П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Наука, 1976. 127 с.
- 14. Чантурия В. А., Трубецкой К. Н., Викторов С. Д., Бунин И. Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М: ИПКОН РАН, 2006. 216 с.
- **15.** Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 7. С. 731–758.
- 16. Владимиров В. М., Костровицкий С. М., Соловьёва Л. В. и др. Классификация кимберлитов и внутреннее строение кимберлитовых трубок. М.: Наука, 1981. 136 с.
- **17.** Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Ковальчук О. Е. Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазных кристаллов // ФТПРПИ. 2016. № 3. С. 116–122.
- **18. Коваленко Е. Г.** Разработка комбинированного термо-электрохимического метода обработки флотационных систем в процессе пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов: автореф. дис. канд. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2016. — 23 с.
- **19.** Петрунин Г. И., Попов В. Г. Теплофизические свойства вещества Земли. Ч. 1: учеб. пособие. М.: МГУ, 2011. 68 с.