УДК 622.7

Г.П. Двойченкова, Е.Г. Коваленко, Н.И. Комарова

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

Представлены результаты моделирования и исследования процессов образования и растворения пленок нерастворимых соединений на природно измененных алмазах. Показано, что жидкая фаза пульпы в основных технологических процессах склонна к протеканию процессов осадкообразования и кристаллизации нерастворимых соединений непосредственно на поверхности алмазов.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований обосновано и подтверждена эффективность применения электрохимического кондиционирования оборотных вод в циклах липкостной и пенной сепараций для повышения извлечения алмазов, подверженных интенсивным поверхностным изменениям.

Ключевые слова: алмазосодержащие руды, мелкие классы алмазов, оборотные воды, карбонатизация, гидрофилизующие пленки, пенная сепарация.

Одной из причин снижения показателей обогащения алмазосодержащего сырья является изменение поверхностных свойств алмазов вследствие протекания экзогенных и гипергенных процессов, а также воздействия ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы пульпы непосредственно в процессах рудоподготовки и обогащения, обуславливающих образование минеральных пленок на поверхности кристаллов [1,2]. Перспективным путем решения задачи повышения показателей обогащения алмазосодержащих кимберлитов является применение сочетания физических и физико-химических методов воздействия на твердую и жидкую фазу пульпы, обеспечивающих снижение интенсивности зарастания поверхности алмазов минеральными образования или ее очистку [2].

Важной задачей исследований, обуславливающей выбор путей достижения поставленной цели, является анализ причин зарастания поверхности алмазов, определяющей из которых является процесс кристаллизации [3].

Движущей силой процесса кристаллизации является пересыщение, то есть превышение фактической концентрации кристаллизующегося вещества над его равновесной концентрацией в исследуемых условиях. Поскольку скорость кристаллизации в целом лимитируется скоростью зародышеобразования, в гетерогенных системах скорость зародышеобразования выше, чем в объеме жидкости, в 1000 и более раз [3]. Поверхность алмаза служит матрицей, формирующей фазу кристаллизующейся соли. В качестве критерия активности поверхности (подложки) используется значение величины кристаллографического несоответствия [4]:

$$\delta = |a_{sf} - a_{cr}| / a_{cr} \qquad (1)$$

где a_{sf} – величина параметра a крис-таллической решетки подложки, a_{cr} – величина параметра a кристаллической решетки кристаллизующегося вещества.

Образование и рост зародышей происходит тогда, когда параметры их 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 пересыщениераствора по осаждаемому веществу, при котором это происходит.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики алмаза и минеральных образований

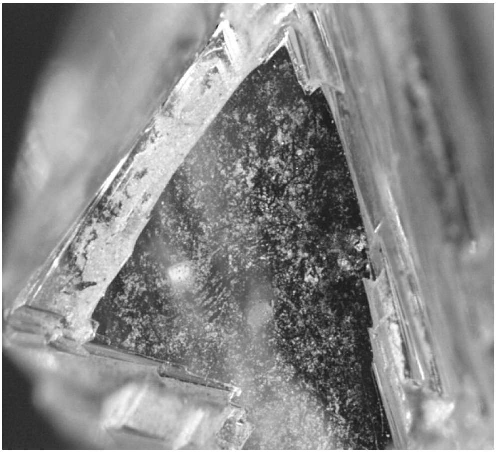
Вещество	Параметр решетки а, A^0	Кристаллографическое несоответствие к алмазу	Кристаллографическое несоответствие к гематиту
Алмаз, C	3,57	0	0,34
Кальцит, $CaCO_3$	5,72	0,37	0,06
Арагонит, $CaCO_3$	4,89	0,27	0,1
Сидерит, $FeCO_3$	5,62	0,36	0,04
Гематит, Fe_2O_3	5,42	0,34	0
$Fe(OH)_2$	3,24	0,10	0,4

Исходя из данных табл. 1 можно заключить, что на чистой поверхности алмаза маловероятно прямое образование и закрепление кристаллов карбонатов кальция (кальцита, арагонита), магния (магнезита) и многих других веществ (δ = 0,27–0,32). Первичное изменение природной поверхности алмаза может происходить вследствие гипергенных процессов и приводить к образованию пленокгидроокисловметаллов (железа, алюминия, магния и др.). Например, степень несоответствия решетки $Fe(OH)_2$ по отношению к алмазу составляет 0,1. Гидроксидные соединения служат промежуточным этапом (ступенькой) для образования и закрепления других образующихся осадков: оксидов и карбонатов. В последующем на поверхности алмазов протекает интенсивное образование карбонатов, степень несоответствия решетки которых, например кальцита и арагонита, 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 выполнен комплекс аналитических исследований, использующих методы оптической, ОЖЕ – и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Результаты исследований показали, что минеральные примеси имеют пленочно – островной характер и состоят из слоя тонкодисперсных глинистых

а) ***б)***



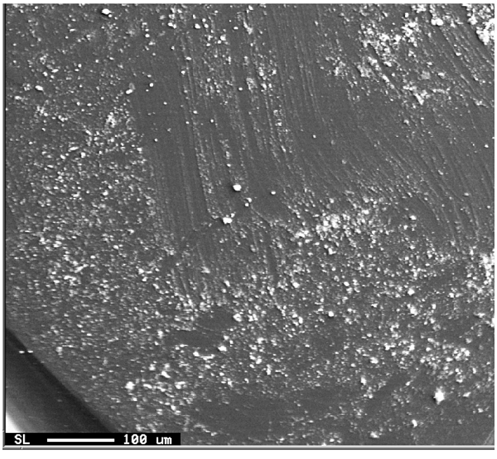


Рис. 1. Минеральные примеси на поверхности алмаза: *а* – в режиме оптического микроскопа, *б* – в режиме электронного микроскопа JXA-8800

Таблица 2

Характеристика минеральных образований на поверхности исследуемых алмазов.

Элементы, % атомн.					**C/O**	**Распространение пленки (*S*), %**	**Глубина пленки (*h*), нм**
Si	**Fe**	**Mg**	**C**	**O**			
Алмазы с гидрофобной поверхностью							
1,2–1,6	0,6–0,8	1,2–1,4	73,2–84,6	12,2–17,9	4,9–6,9	20–25	80
Алмазы с гидрофильной поверхностью							
1,1–6,4	2,7–5,8	0,9–8,1	44,5–82,5	12,9–36,2	1,3–2,6	70–75	180

минералов, связанных цементирующим веществом (рис. 1).

Свойства минеральных образований изучали методами ОЖЕ – и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФС) на поверхности природных алмазов, извлеченные из концентратов (гидрофобные) и хвостов (гидрофильные) основных операций обогащения (табл.2–3).

Из представленных в табл. 2 данных видно, что алмазы с гидрофобной поверхностью значительно меньше (в 5–7 раз) содержат соединений железа и характеризуются в 4 раза большей массовой долей углерода. Результаты анализа показывают, что на гидрофобных кристаллах площадь и толщина минеральных образований в 3 раза меньше, чем на гидрофильных.

Методом ОЖЕ – спектроскопии установлены основные различия элементного и фазового составов минеральных нанообразований на природных алмазах с различным гидрофильно-липофильным состоянием поверхности (рис. 2).

Анализ полученных данных показал, что различие в поверхностных свойствах алмазов с гидрофобной и гидрофильной поверхностью связано со структурой высокоэнергетической части спектра 1s электронов углерода. Вблизи основной связи (С=С), равной 285 эВ, соответствующей чистому алмазу, фиксируется два других сигнала, характеризующие сорбирование алмазом кислородно-углеродных группировок. В результате идентификации данных установлено, что гидрфобные алмазы покрыты слоем CO_2 газа и $H–CO_3$ радикалами, а гидрофильные – достаточно устойчивым слоем карбонатов.

Результатами аналитических исследований минеральных образований на поверхности гидрофильных алмазов установлено значительное количество (до

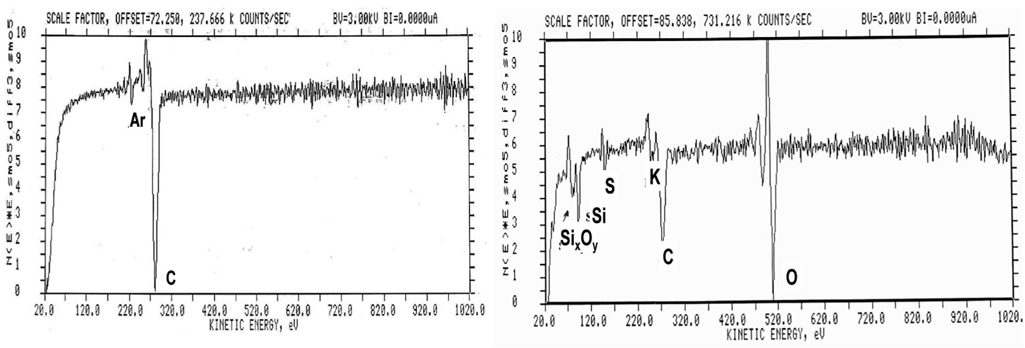


Рис. 2. Исследование алмазов методом ОЖЕ-спектроскопии: слева – гидрофобный алмаз; справа – гидрофильный алмаз

10%) полиминеральных (Mg, Ca, Si, Fe) образований в виде карбонатов, магниевых силикатов типа талька и гидроксидов Fe.

Фундаментальными понятиями, применяемыми при описании процесса кристаллизации труднорастворимых соединений, является растворимость и произведение растворимости. Изменение температуры, давления, концентраций и других термодинамических параметров оказывают влияние на растворимость данной соли, а значит и на процесс ее кристаллизации.

Прогноз возможности выпадения карбонатных минералов был выполнен на примере кальцита ($CaCO_3$), 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:

$$S_1 = ПР_{CaCO_3} / LCa_{CaCO_3} \tag{2}$$

где S_1 – коэффициент насыщенности $CaCO_3$; $ПР_{CaCO_3}$ – произведение растворимости карбоната кальция в исследуемой воде; LCa_{CaCO_3} – термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция, соответствующее произведению растворимости карбоната кальция и равновесному состоянию карбонатных соединений в системе.

Если $S_1 > 1$, то термодинамически 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 $ПР_{CaCO_3}$ определяется по коэффициентам активности γ солеобразующих ионов и их молярной концентрации m в растворе:

$$ПР_{CaCO_3} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \tag{3}$$

Значение коэффициента активности зависит от ионной силы раствора и для индивидуального иона в разбавленных растворах определялось по формуле Дебая-Гюккеля [4].

$$-\lg f = \frac{0,509Z^2\sqrt{I}}{1+0,328P\sqrt{I}} \tag{4}$$

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

Ионная сила раствора I определялась следующим образом:

$$I = 1/2\sum_i C_i Z_i^2, \tag{5}$$

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) JS_t [5]:

Таблица 3

Индексы карбонатного равновесия для исследуемых водных систем

Водная система	pH	T^0C	Концентрация ионов, мг/л			Значения критериев				
			Ca^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-*}	$L_{CaCO_3}\cdot10^{-9}$	$ПР_{CaCO_3}\cdot10^{-9}$	S_1	JS	JS_1
Хлоридная техническая вода	6,8	4	2789	66,3	0,0096	5,25	11,2	3,4	0,1	7,4
Слабоминерализованная природная вода	7,78	7	52	251	0,695	5,1	15,0	2,3	0,33	7,1
Оборотная вода обогатительной фабрики	7,8	8	352	131	0,426	5,05	62,5	6,8	0,47	6,8
Оборотная вода пенной сепарации	7,8	14	348	122	0,397	4,7	57,6	8,7	0,93	5,9
* – расчетное										

$$JS = pH - pH_s \qquad (6)$$

$$JS_1 = 2 \cdot pH_s - pH \qquad (7)$$

Эти критерии сравнивают pH среды с равновесной pH_s образования карбоната кальция (pH_s), рассчитываемой по уравнению:

$$pH_s = pK_2 - pПР_{CaCO_3} - lg[Ca^{2+}] - lgЩ_o + 2{,}5\sqrt{I}\ , \qquad (8)$$

где pK_2 – отрицательный логарифм константы 2-й ступени диссоциации угольной кислоты; $pПР_{CaCO_3}$ – отрицательный логарифм произведения растворимости; $[Ca^{2+}]$ – концентрация ионов Ca^{2+}, мг/л; $Щ_o$ – общая щелочность, мг-экв/л; I – ионная сила.

Общая щелочность воды ($Щ_o$, мг-экв/л) 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 составаисследуемых водных систем и предварительного расчета концентрации карбонатных ионов CO_3^{2-} (табл. 3).

Как видно из представленных данных (табл. 2), исследованные водные продукты характеризуются положительными значениями индекса насыщения JS, т.е. вода обладает тенденцией отлагать осадок карбоната кальция. Однако известно, [6], что вода реально способна выделять осадок карбоната кальция только при при $JS > 0{,}5 - 0{,}7$.

Индекс стабильности JS_1 дает возможность произвести полуколичественную оценку вероятности образования осадков в исследуемых условиях. Способность отлагать или растворять карбонат кальция оценивается по следующим значениям индекса стабильности: при $JS_t > 8{,}7$ вода очень агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется; при$8{,}7 > JS_t > 6{,}9$ вода среднеагрессивная; при $6{,}9 > JS_t > 6{,}4$ вода стабильная; при $6{,}4 > JS_t > 3{,}7$ вода выделяет осадок $CaCO_3$; при $3{,}7 > JS_t$, вода сильно перенасыщена по $CaCO_3$, интенсивно образуется осадок.

Анализ результатов расчетов, приведенный в табл. 2, показывает следующее. Наиболее вероятно осаждение карбоната кальция из водной среды в операции пенной сепарации. Здесь концентрации ионов кальция и карбоната в несколько раз превышают равновесные. Значения индексов Ланжелье и

Таблица 4

Индексы карбонатного равновесия для исследуемых водных систем

Водная система	pH	$T^{0}C$	Концентрация ионов, мг/л			Значения критериев				
			Ca^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-*}	$L_{CaCO_3}\cdot10^{-9}$	$ПР_{CaCO_3}\cdot10^{-9}$	S_1	JS	JS_1
Без обработки	6,8	4	2789	66,3	0,0096	5,25	11,2	3,4	0,10	5,4
При расходе эл. энергии 0,5 кВтч/м³	6,7	6	1655	16,5	0,004	5,15	15,0	1,14	-0,13	6,6
При расходе эл. энергии 1,0 кВтч/м³	6,6	9	989	13,1	0,002	5,1	62,5	0,62	-0,47	7,8

Ризнера оценивают жидкую фазу операции пенной сепарации как способную к солеотложению. Практически в той же степени сказанное относится к предшествующим операциям рудоподготовки и обогащения, проводимым в оборотной воде. В определенной меньшей мере способны к кристаллизации и отложению карбоната кальция хлоридная техническая вода и слабоминерализованная природная вода. Как видно из данных табл. 2, значения индексов Ланжелье и Ризнера этих водных систем относятся к области малоинтенсивного карбонатообразования и к нейтральной области.

Таким образом, водные среды в операциях подготовки и обогащения кимберлитов характеризуются склонностью к карбонатизации, что определяет причину зарастания поверхности алмазов и обосновывает актуальность направления регулирования ионно-молекулярного используемых водных систем.

Важным аспектом при проведении процессов липкостной пенной сепарации является правильная подготовка оборотной воды. Перспективным направлением повышения качества оборотных вод является применение электрохимических технологий регулирования их ионно-молекулярного состава [6].

В результате проведенных в ИПКОН РАН исследований были установлены особенности механизма электролиза высокоминерализованных технологических вод. Выполненными исследованиями установлено преобладание в общем электродном процессе реакций разложения хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, приводящих к аккумулированию в электролите хлора и подщелачиванию среды.

В дальнейшем с течением времени происходит нарастание по течению процесса скорости реакций окисления гидросульфитных и сульфоксидных соединений, а также скорости реакций окисления воды газообразным хлором, приводящих к подкислению среды.

В результате протекания указанных процессов при бездиафрагменной электрохимической обработке исследуемой высокоминерализованной технологической воды достигается уменьшение концентрации ионов кальция, магния и общей углекислоты, что обеспечивает снижение склонности к отложению осадков $CaCO_3$. Согласно значениям критерия JS_1 (табл. 3) обработанная вода переходит из разряда склонной к отложению осадков $CaCO_3$ в разряд «стабильной» и «среднеагрессивной» (практически не склонной к образованию осадков).

Таким образом, в результате проведенных исследований и термодинамического анализа обоснована и подтверждена целесообразность применения бездиафрагменного метода обработки минерализованных оборотных вод в технологических процессах липкостной и пенной для создания в рудной пульпе условий для растворения минеральных пленок с поверхности алмазов или предотвращения их образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куренков И.И.* О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд / Труды Института горного дела им. А.А. Скочинского. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – т. IV. – С. 241–251.
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 // Горный журнал. – 1998. – № 11–12. – С. 52–56.
3. *Стрикленд-Констэбл Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Пер. с англ. – Л.: Недра, 1971. – 310 с.
4. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. – М.: Высшая школа. – 527 с.
5. *Алексеев Л.С.* Контроль качества воды. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 342 с.
6. *Морозов В.В., Авдохин В.М.* Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1998. – № 1. – С. 27–32. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Двойченкова Галина Петровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ИПКОН РАН, e-mail: dvoigp@mail.ru;
Коваленко Евгений Геннадьевич – главный обогатитель Мирнинского ГОКа АК «АЛРОСА», аспирант ИПКОН РАН, e-mail: kovalenkoeg@alrosa.ru;
Комарова Наталья Ивановна – кандидат химических наук, доцент, e-mail: nat2909@yandex.ru, Мирнинский политехнический институт – филиал Северо-восточного федерального университета.

UDC 622.7

MODELING AND INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF DIAMONDS FROM THE USE OF MODIFIED ELECTROCHEMICALLY MINERALIZED WATERS

Dvojchenkova G.P., Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher, Leading Researcher of Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, RAS; e-mail: dvoigp@mail.ru;
Kovalenko E.G., Chief Dresser, Mirninsky Mining-and-Processing Integrated Works, ALROSA Co., Graduate Student of Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, RAS;
e-mail: kovalenkoeg@alrosa.ru,
Komarova N.I., Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Mirny Polytechnic Institute – a Branch of North-Eastern Federal University, e-mail: nat2909@yandex.ru.

The results of modeling and studying the formation and dissolution of insoluble compounds films on modified natural diamonds. It has been shown that the liquid phase of the pulp in the main processes tends to leak precipitation and crystallization processes insoluble compounds directly onto the surface of diamond. The results showed that the highly mineralized undivided electrochemical treatment process water can decrease the concentration of calcium ions and the total carbon dioxide, which reduces the tendency to sediment loading. As a result of theoretical and experimental research is justified and confirmed the effectiveness of electrochemical conditioning circulating water cycles adhesion and foam separation and to improve recovery of diamonds subject to heavy surface changes.

Key words: diamond ores, small classes of diamonds, circulating water, carbonation, hydrophilic films, foam separation.

REFERENCES

1. Kurenkov I.I. *O svojstvah poverhnosti almaza v svjazi s izvlecheniem iz rud, Trudy Instituta gornogo dela im. A.A. Skochinskogo* (Properties of diamond surface with a view to diamond extraction from ore. Transactions of the Skochinsky Institute of Mining), Moscow, Izd. AN SSSR, 1957, vol. IV, pp. 241–251.
2. Chanturija V.A., Trofimova Je.A., Dikov Ju.P., Dvojchenkova G.P., Bogachev V.I., Zuev A.A. *Gornyj zhurnal*, 1998, no 11–12, pp. 52–56.
3. Striklend-Konstjebl R.F. *Kinetika i mehanizm kristallizacii* (Crystallization kinetics and mechanism. Russian translation), Leningrad, Nedra, 1971, 310 p.
4. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaja himija* (Physical chemistry), Moscow, Vysshaja shkola, 527 p.
5. Alekseev L.S. *Kontrol' kachestva vody* (Water quality control), Moscow, INFRA-M, 2004, 342 p.
6. Morozov V.V., Avdohin V.M. *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'*, 1998, no 1, pp. 27–32.