DOI: 10.24411/0869-7175-2019-10049

УДК 622.73
© Н.Е.Анашкина, И.Ж.Бунин, Г.К.Хачатрян, 2019

Возможности метода электромагнитной импульсной обработки алмазоносных кимберлитовых руд при их обогащении

Н.Е.АНАШКИНА, И.Ж.БУНИН (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук (ФГБУН ИПКОН РАН); 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4),
Г.К.ХАЧАТРЯН (Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГБУ «ЦНИГРИ»); 117545, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 129, корп. 1)

В результате воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов на алмазосодержащие кимберлиты происходят эффективное разупрочнение породообразующих минералов, селективное раскрытие полиминеральных сростков при сохранении целостности и исходных свойств кристаллов алмаза. Разупрочнение пород достигается за счёт образования каналов электрического пробоя в породообразующих минералах кимберлита вблизи металлсодержащих минеральных включений, а также деструкции поверхностного слоя оливина, серпентина и образования микротрещин в кальците, что приводит к существенному уменьшению их микротвёрдости.
В то же время в кристаллической решётке алмаза формируются дополнительные планарные образования интерстициального характера – «плейтлетс», характерные для природных алмазов с повышенными прочностными свойствами, что может способствовать большей сохранности кристаллов алмаза при измельчении кимберлитов.
Ключевые слова: алмазы, высоковольтные наносекундные импульсы, спектроскопия, структурные дефекты, микротвердометрия.

Анашкина Наталия Евгеньевна
кандидат технических наук
for_nataliya@list.ru

Бунин Игорь Жанович
доктор технических наук

Хачатрян Галина Карленовна
доктор геолого-минералогических наук
khachatryan_g_k@mail.ru

Possibilities of the method of electromagnetic pulse processing of diamond-bearing kimberlite ores during their enrichment

N.E.ANASHKINA, I.Zh.BUNIN (Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences),
G.K.KHACHATRYAN (Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals)

As a result of powerful nanosecond electromagnetic impacts on diamond-bearing kimberlites an effective softening of rock-forming minerals, selective opening of polymineral aggregates while maintaining the integrity and basic natural properties of diamond crystals was established. The softening of the rocks is achieved due to the formation of electric breakdown channels in the rock-forming minerals of kimberlite near metal-containing inclusions, as well as the destruction of the surface layer of olivine, serpentine and the formation of microcracks in calcite, which leads to a decrease of their microhardness.
At the same time, additional planar interstitial formations – «platets», characteristic of natural diamonds with increased strength properties, are formed in the diamond crystal lattice, which contributes to the better preservation of diamond crystals during diamond-bearing kimberlite processing.
Key words: diamonds, high-voltage nanosecond pulses, spectroscopy, structural defects, microhardness.

При существующей в России технологии добычи и переработки алмазоносных кимберлитов повреждаемость кристаллов алмаза составляет от 25 до 75%, что приводит к потере полезной массы кристаллов, достигающей 29% от общего количества. Основным источником повреждений алмаза при переработке кимберлитовых руд является процесс их самоизмельчения, приводящий к нарушению целостности значительного числа кристаллов алмаза [4].

Повышение сохранности кристаллов алмазов при их извлечении из руд можно обеспечить как за счёт предварительного разупрочнения минералов кимберлита и сокращения пребывания рудной массы в мельницах мокрого самоизмельчения (ММС), так и вследствие направленного изменения (модификации) структурно-химических и технологических свойств самого алмаза. Практика исследований в области переработки алмазосодержащих кимберлитов свидетельствует об экономической нерациональности применения традиционных технологий для уменьшения потерь алмазов крупностью менее 5 мм [6]. В связи с этим проблема разработки новых процессов и методов, обеспечивающих эффективную комплексную переработку труднообогатимых кимберлитов, повышение извлечения и сохранность целостности и качества алмазов, является весьма актуальной.

В последние годы в России и за рубежом всё большее значение приобретают новые, высокоэффективные, энергосберегающие методы обработки труднообогатимого алмазосодержащего минерального сырья, такие как химическая, ультразвуковая, криогенная, механохимическая активация, электрохимический метод водоподготовки и другие методы, способствующие повышению эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд и сохранности кристаллов алмазов при измельчении кимберлитов в мельницах самоизмельчения.

Одним из путей повышения эффективности процессов дезинтеграции минерального сырья, разделения минералов с близкими физико-химическими и технологическими свойствами является использование в подготовительных операциях перед обогащением руд нетрадиционных (немеханических) методов энергетических воздействий. Среди таких методов важное значение имеет высокоэффективный, энергосберегающий способ *нетеплового* воздействия на руды и продукты обогащения мощными наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ).

Цель работы – исследование влияния наносекундных импульсов высокого напряжения на механические свойства породообразующих минералов кимберлитов и структурные особенности кристаллов алмаза и выявление принципиальной возможности использования МЭМИ для оптимизации процессов переработки алмазосодержащих руд.

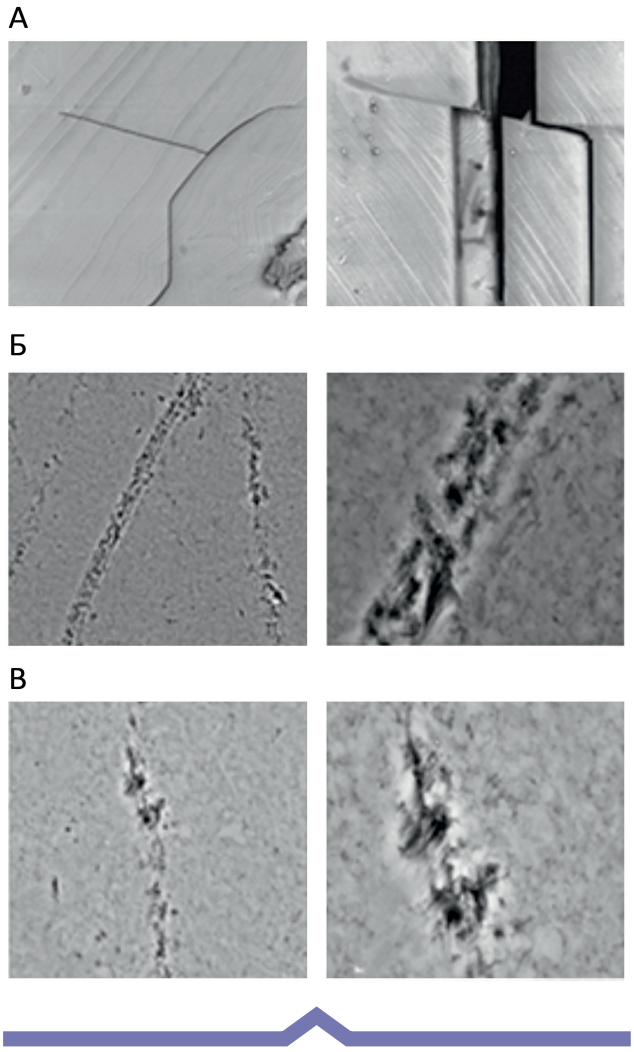


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности кальцита (А), серпентина (Б) и оливина (В) после воздействия МЭМИ в течение 50 с

Материалы и методы исследований. Объектами исследования послужили образцы алмаза и породообразующих минералов кимберлитов – серпентина, оливина и кальцита из месторождений Якутии.

Алмазы представлены кристаллами класса крупности –2+1 мм из триасовых россыпей Нижнеленского района (коллекция Ю.М.Сибирцева).

Обработка проб (кристаллов алмаза и аншлифов породообразующих минералов кимберлитов) высоковольтными наносекундными импульсами проводилась на воздухе при стандартных условиях. Параметры импульсной обработки: τ (фронта импульса) ~1–5 нс, τ (длительность импульса) ~50 нс, U (амплитуда импульса) ~25 кВ, E ~10^7 В·м$^{-1}$, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~0,1 Дж, диапазон изменения времени электроимпульсной обработки – 10–150 с, то есть число МЭМИ N_{imp} ~(1–15)×10^3.

Содержание структурных примесей и дефектов в алмазах определялось методом ИК-Фурье-спектроскопии (ИКФС) на спектрометре Nicolet-380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss; диапазон волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$.

Морфологические свойства поверхности минералов исследовались методами аналитической электронной (РЭМ–РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP – EDX Oxford INCA Energy 350, низковакуумный микроскоп JEOL JSM-6610LV), сканирующей зондовой (атомно-силовой микроскоп NTEGRA Prima) и оптической (ОМ, оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus SZ61) микроскопии.

Микротвёрдость породообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки аншлифов МЭМИ определялась по методу Виккерса (HV, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащённом фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2.

Результаты исследования. По данным аналитической электронной микроскопии (РЭМ–РСМА), в результате импульсных энергетических воздействий на поверхности породообразующих минералов произошли следующие стимулированные электрическим полем изменения: образование следов незавершённых пробоев, локализованных в местах скопления металлсодержащих фаз, для оливина и серпентина (рис. 1, Б, В, соответственно) и разнонаправленных трещин и микрокристаллических фрагментов (выколок) для кальцита (см. рис. 1, А).

Наряду с изменениями микрорельефа поверхности породообразующих минералов кимберлитов импульсные энергетические воздействия вызывали нарушение их структуры, что подтверждено спектроскопическими исследованиями [9]. Так, в спектрах оливинов и серпентинов, обработанных МЭМИ, наблюдается уширение полос поглощения в области 700–1100 $см^{-1}$, обусловленных колебаниями тетраэдров SiO_4.

Анализ данных ИК-спектров кальцита в исходном и изменённом МЭМИ состояниях показал, что, в отличие от оливина и серпентина, электроимпульсная обработка не оказывала существенного влияния на кристаллохимические свойства минерала, островная структура которого содержит пространственно ограниченные (во всех трёх измерениях) прочные структурные группировки, составляющие комплексные анионы CO_3^{-2} [5].

Возможными причинами установленных изменений спектральных характеристик оливина и серпентина являются нарушения микроструктуры, обусловленные образованием, перемещением и взаимодействием дефектов, а также процессами разупорядочения и аморфизации.

Электромагнитная импульсная обработка породообразующих минералов кимберлитов вызвала значительное снижение микротвёрдости образцов. На рис. 2, А–В показаны зависимости влияния времени обработки (t_{treat}) на относительное изменение микротвёрдости минералов: $(HV_{0i}-HV_i)/HV_{0i}$, %, где HV_{0i} – микротвёрдость образцов в исходном состоянии, HV_i – микротвёрдость *i*-го образца после обработки МЭМИ.

В целом максимальное относительное снижение микротвёрдости минералов достигало 42–66% в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. Для минералов с низкой твёрдостью (кальцит, серпентин) резкое снижение микротвёрдости достигалось уже при t_{treat}=10−30 с. Для минералов со сравнительно низким уровнем твёрдости скорость изменения микротвёрдости максимальна при малых дозах электромагнитного излучения и, по-видимому, определяется изначальной твёрдостью минералов, зависящей от природы и энергии химических связей.

По данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), в области вдавливания алмазной пирамидки на поверхности оливина и кальцита в результате обработки МЭМИ образовывались микротрещины, предположительно, дислокационного происхождения (см. рис. 2, Г, Д), что свидетельствует о влиянии импульсных энергетических воздействий не только на микротвёрдость минералов, но и на их трещиностойкость (вязкость разрушения K_C).

В то же время нетепловое воздействие МЭМИ не вызывало образования существенных повреждений кристаллов алмаза, диагностируемых методами микроскопии, что обусловлено величиной электрической прочности алмаза, составляющей порядка 10^9 $В \cdot м^{-1}$ и на два порядка превышающей величину напряжённости электрического поля в межэлектродном промежутке генератора импульсов ($E \sim 10^7$ $В \cdot м^{-1}$).

По данным ИКФС, в результате электромагнитного импульсного воздействия установлены незначительные изменения структуры кристаллов алмаза, проявляющиеся в увеличении концентрации дефектов микросдвиговой природы, представленных межузельными углеродными атомами – плейтлетс или B2 [8], характерными для алмазов с повышенными прочностными свойствами [2]. Данные структурные изменения зафиксированы по истематическому увеличению коэффициента поглощения линии ИК-спектра около 1365 $см^{-1}$, обусловленной B2-дефектами, с ростом продолжительности (дозы) электроимпульсной обработки N_{imp}=(1–15)×10^3 (рис. 3). Вместе с тем глубокой структурной перестройки кристаллов алмаза не происходило, а именно, концентрация и распределение азотных центров практически не изменялись. Новые B2-дефекты образовывались преимущественно в образцах с повышенным относительным содержанием азотных B-дефектов [7], составляющим 35–65% от общего содержания примеси азота в кристаллах.

Исследование морфологических особенностей поверхности кристалла алмаза на субмикронном и нанометровом уровнях с использованием атомно-силового микроскопа показало наличие ориентированных узких

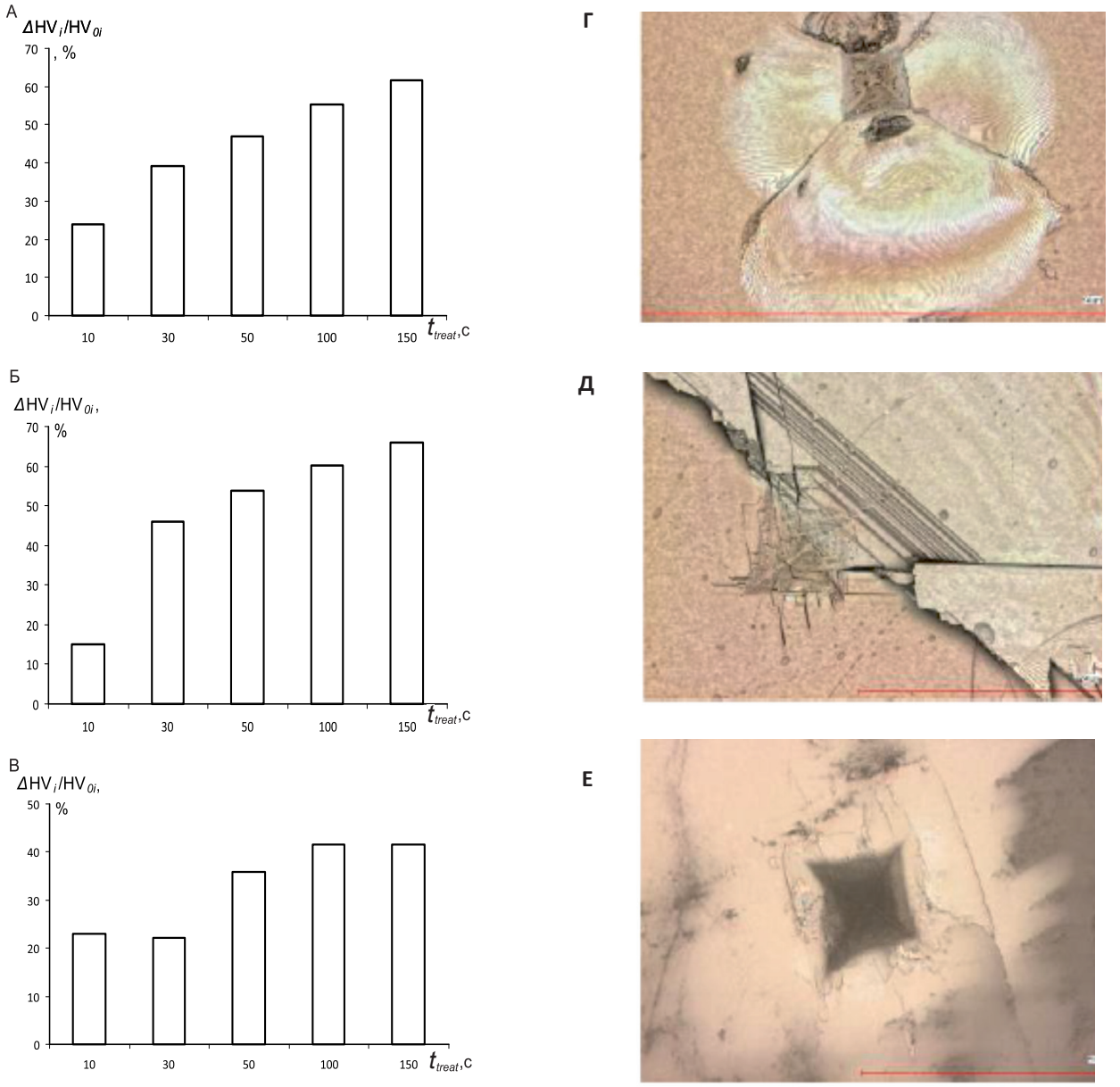


Рис. 2. Относительное изменение микротвёрдости ($\Delta HV_i/HV_i$, %) оливина (А), кальцита (Б), серпентина (В) в зависимости от времени обработки МЭМИ (t_{treat}); морфология отпечатков алмазной пирамидки Виккерса на поверхности минералов (Г–Е)

протяжённых полос, разделённых характерными вторичными трещинами. Эти полосы авторы статьи интерпретировали как проявление плейтлетс. В результате воздействия на алмазы МЭМИ (t_{treat}=30 с) наблюдались незначительное расширение и углубление этих дефектов (рис. 4, А–В), а также возникновение новообразований в виде частиц шарообразной формы размером от нескольких десятков до 100 нм (см. рис. 4, Г).

Таким образом, в результате проведённых исследований установлен эффект разнонаправленного изменения механических (прочностных) свойств породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и алмазов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения, состоящий в разупрочнении поверхности минералов породы, уменьшении их микротвёрдости в целом на 40–60% и, предположительно, повышении прочностных свойств алмазных кристаллов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения породообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов без повреждения кристаллов алмазов, обеспечения их сохранности в процессе измельчения руд.

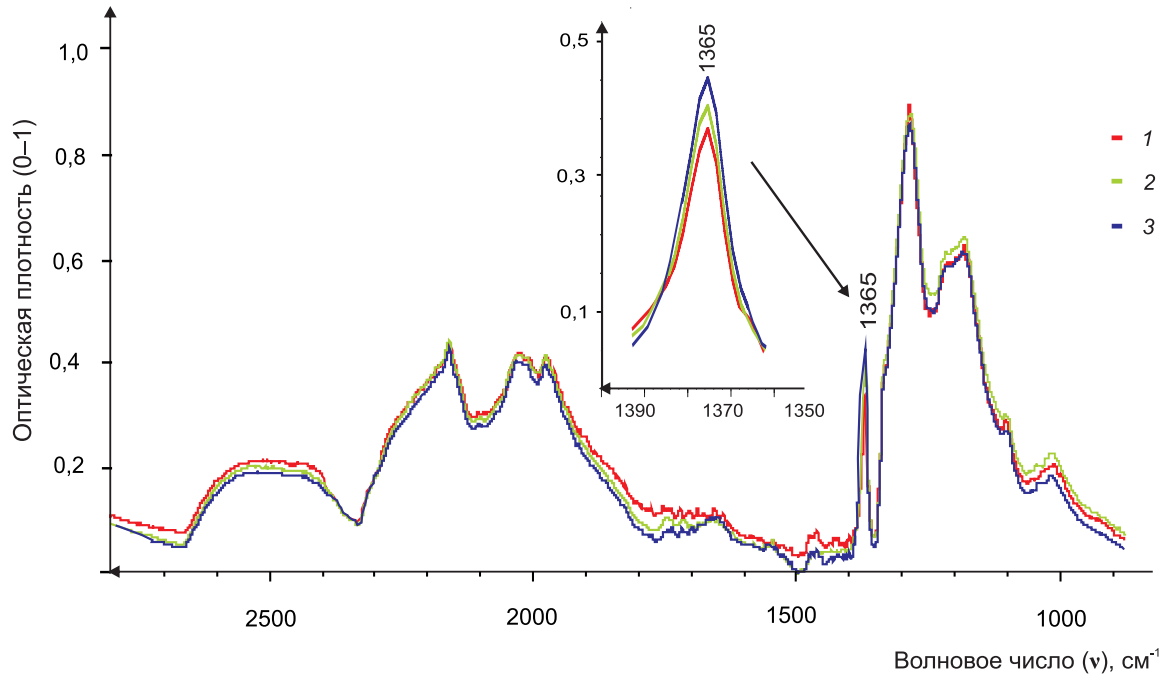


Рис. 3. ИК-спектр алмаза и его увеличенный фрагмент, полученные до (1) и после (2, 3) обработки МЭМИ: электроимпульсное воздействие в течение t_{treat}=50 с (2) и 150 с (3)

Возможность применения метода обработки МЭМИ для интенсификации процессов обогащения кимберлитовых руд. Для оценки возможности применения способа обработки МЭМИ кимберлитовых руд в непрерывном режиме в условиях технологического процесса обогащения алмазосодержащего минерального сырья были проанализированы такие факторы, как минимальный и максимальный размер обрабатываемых минеральных частиц и относительная влажность пульпы.

Как было установлено ранее [1], размер обрабатываемой МЭМИ минеральной частицы не должен быть меньше ~100 мкм, что определяется условиями формирования зоны повреждений (трещиноватости) вокруг канала электрического пробоя в частице для повышения эффективности процесса дезинтеграции (раскрытия) минеральных сростков при последующем измельчении. Максимальный размер минеральных частиц составляет 2–3 мм (максимально 5 мм), что обусловлено необходимостью формирования слоя руды заданной толщины для обеспечения равномерности воздействия МЭМИ на минералы в условиях непрерывной подачи руды в зону электроимпульсной обработки. В то же время повышенное содержание жидкости в обрабатываемом материале приводит к энергетическим потерям вследствие поглощения электромагнитного излучения миллиметрового диапазона молекулами воды. Поэтому для использования способа обработки МЭМИ руд с большим содержанием влаги (минеральных суспензий) должны быть проведены предварительные операции по обезвоживанию минерального сырья. Также важно отметить необходимость применения защитного экранирования зоны размещения генератора высоковольтных импульсов.

Несмотря на указанные ограничения, нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ позволяет направленным образом модифицировать физико-химические и технологические свойства породообразующих минералов кимберлита и алмазов при непрерывном режиме обработки руды и минимальных энергозатратах (1,7 кВт·ч на 1 т руды). Как было показано ранее [3], помимо повышения эффективности процессов разрушения и селективности дезинтеграции кимберлитов, МЭМИ позволяет направленно изменять физико-химические свойства и функциональный покров поверхности алмазов, что позволяет использовать данный метод для интенсификации процесса флотации.

По результатам анализа особенностей применяемых в России технологических схем обогащения кимберлитов, а также преимуществ и ограничений метода обработки МЭМИ можно прогнозировать эффективность применения данного вида импульсного энергетического воздействия для переработки (обработки) хвостов обогатительных операций, направленных на доизмельчение (циркуляция), относящихся к классу крупности руды менее 5 мм.

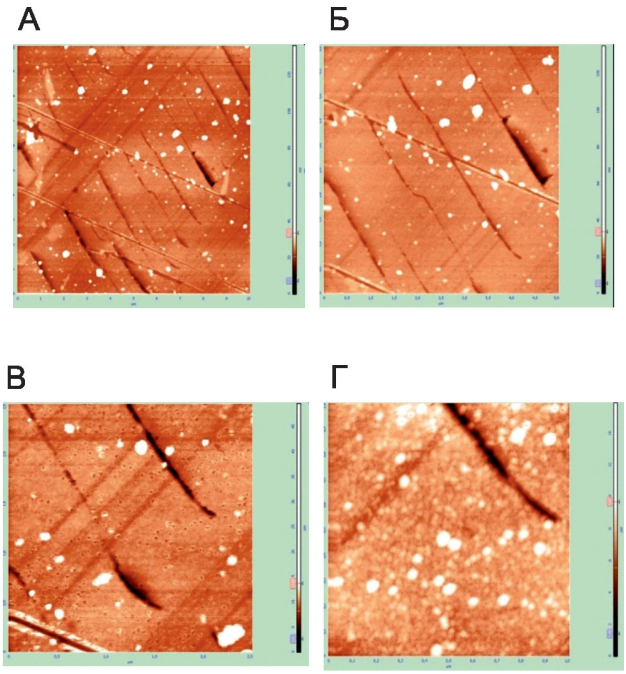


Рис. 4. АСМ – изображения рельефа поверхности кристалла алмаза после обработки МЭМИ в течение t_{treat}=30 с:

размер сканов: 10×10 мкм, Z ~70 нм (А); 5×5 мкм, Z ~30 нм (Б); 2,5×2,5 мкм, Z ~30 нм (В); 1,0×1,0 мкм, Z ~15 нм (Г)

Проведённые исследования свидетельствуют о целесообразности режимов кратковременных (малые дозы) импульсных энергетических воздействий для направленного изменения структурно-химического состояния поверхности, механических и флотационных свойств кристаллов алмазов и породообразующих минералов кимберлитов. В этом случае за счёт предварительной электромагнитной импульсной обработки руды следует ожидать реализации следующих положительных эффектов:

1) интенсификация процесса дезинтеграции кимберлитов перед операцией доизмельчения хвостов (циркуляции), повышение селективности раскрытия минеральных сростков и сохранности алмазов в мельницах самоизмельчения;

2) направленная модификация структурно-химических и технологических свойств гидрофильных, покрытых минеральными плёнками алмазов для повышения эффективности извлечения ценных кристаллов из хвостов обогащения (циркуляции), а также контрастное изменение физико-химических и механических свойств минералов породы (кальцита, оливина, серпентина).

Таким образом, экспериментально показано, что воздействие МЭМИ вызывает разупрочнение поверхностного слоя и уменьшение микротвёрдости породообразующих минералов в целом на 40–66%, а также образование дополнительных B2-дефектов в кристаллах алмаза, которые вследствие дисперсионного упрочнения кристалла, предположительно, будут способствовать повышению прочностных свойств алмазов.

Полученные результаты показали принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) для повышения эффективности разупрочнения породообразующих минералов кимберлитов, обеспечения сохранности кристаллов алмазов при измельчении кимберлитовой породы в мельницах самоизмельчения, направленного изменения физико-химических и технологических свойств природных минералов-диэлектриков и совершенствования технологического процесса извлечения алмазов из руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бунин И.Ж.* Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд // Дисс. … д-ра техн. наук. – М., 2009.
2. *Влияние* оптически активных центров на прочностные свойства алмаза / А.М.Налетов, Ю.А.Клюев, О.Н Григорьев и др. // Доклады АН СССР. 1979. Т. 246. № 7. С. 83–86.
3. *Изменение* состава функционального покрова природных и синтетических алмазов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов / В.А.Чантурия, Н.Е.Анашкина, И.Ж.Бунин, Г.К.Хачатрян // Руды и металлы. 2016. № 4. С. 98–110.
4. *Каплин А.И.* Интенсификация процесса мокрого самоизмельчения кимберлитов на основе использования электрохимического кондиционирования водных систем // Дисс. … канд. техн. наук. – М., 2010.
5. *Урусов В.С., Ерёмин Н.Н.* Кристаллохимия. Краткий курс. – М.: Изд-во МГУ, 2010.
6. *Чантурия В.А., Горячев Б.Е.* Обогащение алмазосодержащих кимберлитов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2008. С. 151–163.
7. *Bursill L.A., Glaisher R.W.* Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type I a diamond // American Mineralogist. 1985. Vol. 70. P. 608–618.
8. *Conversion* of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds / T.Evans, I.Kiflawi, W.Luyten et al. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1995. Vol. 449. P. 295–313.
9. *Experimental* validation of mechanism for pulsed energy effect on structure, chemical properties and microhardness of rock-forming minerals of kimberlites / I.Zh.Bunin, V.A.Chanturia, N.E.Anashkina, M.V.Ryazanceva // Journal of Mining Science. 2015. № 4. P. 799–810.