УДК 622.73

Н.Е. Анашкина, И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТА

В целях повышения эффективности технологии обогащения алмазов рассмотрено воздействие наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ) на механические и технологические свойства кристаллов алмаза и породообразующих минералов кимберлитов (кальцита, оливина, серпентина). Методами инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), микроскопии и микротвердометрии (метод Виккерса) изучено изменение структурно-химических свойств, и микротвердости минералов в результате импульсной обработки. Гидрофобность и флотируемость кристаллов природных алмазов исследовали методами беспенной флотации в трубке Халлимонда и методом Глембоцкого. Методами ИК и РФЭ-спектроскопии установлено, что обработка МЭМИ вызывает изменение состава функционального покрова поверхности природных и синтетических алмазов. Кратковременное воздействие ($t_{обр}$~10–30 с) приводило к отслоению и частичному разрушению минеральных пленок вторичных фаз на поверхности на поверхности природных технических алмазов, что увеличивало гидрофобность и флотируемость кристаллов. При увеличении длительности обработки ($t_{обр}$ ~30–150 с) происходло гидроксилирование поверхности (установлено методом РФЭС для синтетических алмазов), вследствие окисления поверхностного слоя алмазов, что вызывало гидрофилизацию кристаллов с исходно чистой поверхностью.

Ключевые слова: породообразующие минералы кимберлитов, алмазы, высоковольтные наносекундные импульсы, гидрофобность, микротвердость, поверхность, флотируемость.

DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-118-129

Повышение эффективности обогащения алмазосодержащих руд может быть достигнуто благодаря применению новых энергосберегающих методов, направленных на увеличение качества концентратов за счет разупрочнения кимберлита, селективное распознавание и выведение кристаллов алмазов при дроблении и измельчении, выявление новых разделительных признаков и увеличение контрастности физико-химических, электрофизических и технологических свойств алмазов и минералов породы [1].

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 2. С. 118–129.
© Н.Е. Анашкина, И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева. 2018.

В последние годы в России и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по использованию нетрадиционных (немеханических) физических и физико-химических методов воздействия на минералы и минеральные суспензии для повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов и, как следствие, эффективности разделения минеральных компонентов при обогащении руд сложного вещественного состава [2—4]. Применение этих методов в процессах переработки алмазосодержащих кимберлитов будет способствовать повышению качества концентратов за счет увеличения контрастности гидрофобных, липофобных, люминесцентных свойств алмазов и минералов породы [3].

В работах [2, 4—7] впервые сформулированы условия реализации и рассмотрены возможные механизмы процесса дезинтеграции и изменения контрастности свойств тонкодисперсных минеральных сред при нетепловом воздействии коротких (наносекундной длительности ~1—10 нс) электромагнитных импульсов (МЭМИ) с высокой напряженностью электрического поля (E~10^7 В/м). Так как энергия одного импульса (~0,1 Дж) и всей серии импульсов сравнительно мала, воздействия МЭМИ не приводят к существенному повышению температуры образца.

В данной работе представлены результаты комплексных исследований механизма направленного изменения фазового состава, гидрофобности и флотационных свойств синтетических и природных технических алмазов а также микротвердости породообразующих минералов кимберлитов и природных алмазов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения для оценки эффективности использования МЭМИ при обогащении алмазосодержащих руд.

Материалы и методики исследований

Исследования проводили на пробах синтетических алмазов марки АС-120 с размером частиц –50+40 мкм и кристаллах природных технических алмазов класса крупности –2+1 мм из триасовых россыпей участка Булкур Нижне-Ленского района (северо-восточная часть Сибирской платформы, коллекция Ю.М. Сибирцева, ФГУНПП «Аэрогеология») [8]. Для исследования влияния МЭМИ на породообразующие минералы кимберлитов (серпентин, оливин и кальцит) использовались образцы из месторождений Якутии.

Обработку проб синтетических алмазов (навески 1 г) высоковольтными наносекундными видеоимпульсами проводили на воздухе при стандартных условиях и отсутствии омического контакта частиц с источником высокого напряжения. При электроимпульсной обработке кристаллов технических алмазов и аншлифов минералов-диэлектриков допускался контакт кристалла с заземленным электродом генератора импульсов.

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 $t_{обр}$ — 10—150 с, т.е. число МЭМИ $N_{имп}$~ ~(1—15) · 10^3.

Для анализа фазового состава и структурных примесей кристаллов природных технических алмазов использовали методы РФЭС (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlKα) и ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр Nicolet-380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss; диапазон волновых чисел 400—4000 см$^{-1}$). Морфологические и структурно-химические

свойства поверхности алмазов изучали методами аналитической электронной (РЭМ — РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP — EDX Oxford INCA Energy 350, низковакуумный микроскоп JEOL JSM-6610LV) и оптической (ОМ, оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus SZ61) микроскопии.

Оценку смачиваемости поверхности алмазов проводили на контактном приборе конструкции В.А. Глембоцкого КП — ЦК5 [9, 10]. На основании данных о смачиваемости минеральной поверхности кристаллы классифицировали как гидрофобные или гидрофильные [11, 12]. Гидрофобными считались кристаллы, которые прилипали к пузырьку воздуха в течение менее 50 мс, гидрофильными — кристаллы, которые не прилипали в течение более 5 с. Алмазы, которые закреплялись на пузырьке в интервале времени от 50 мс до 5 с, составили группу кристаллов смешанного типа.

Флотируемость природных алмазов различных классификационных типов [12] до и после электромагнитной импульсной обработки изучали методом беспенной флотации в дистиллированной воде без реагентов в трубке Халлимонда, воздух в трубку подавали с помощью миникомпрессора через фильтр Шотта в течение 5 мин.

Микротвердость породообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов МЭМИ определяли по методу Виккерса (*HV*, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенном фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2. Значение микротвердости по методу Виккерса вычисляли по формуле: $HV = (0{,}189P/d^2) \cdot 10^6$, где *P* — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику (Н), *d* — среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка (мкм).

Влияние МЭМИ на микротвердость породообразующих минералов кимберлита и алмазов

На рис. 1 показаны зависимости (в виде гистограмм) относительного изменения микротвердости минералов вследствие воздействия МЭМИ от времени импульсной обработки $t_{обр}$: $(HV_{0i} - HV_i)/HV_{0i}$, где HV_{0i} — микротвердость образцов в исходном состоянии, HV_i — микро-

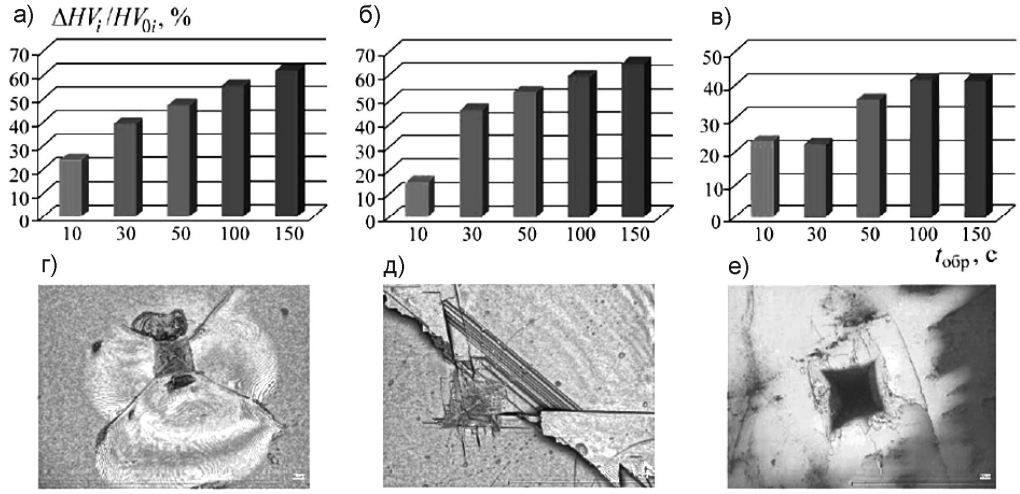

Рис. 1. Относительное изменение микротвердости ($\Delta HV_i/HV_{0i}$, %) оливина (а), кальцита (б), серпентина (в) в зависимости от времени ($t_{обр}$) обработки МЭМИ; морфология отпечатков индентора (алмазной пирамидки Виккерса) на поверхности минералов (г–е); ЛКСМ, ширина окна сканирования ~100 мкм

Таблица 1

Содержание B2 дефектов в кристаллах природного алмаза в зависимости от времени обработки МЭМИ

№ обр	Содержание B2, отн. ед					
	0 с	**10 с**	**30 с**	**50 с**	**100 с**	**150 с**
Б-3	7,04	8,31	9,9	9,5	10,7	10,9
Б-7	9,77	10,25	10,5	11,3	11,7	12,77
Б-8	9,89	13,9	14,3	19,65	19,7	19,94
Б-10	7,5	7,12	7,95	7,6	8,33	8,84
Б-12	6,28	6,46	6,43	7,5	7,66	7,28
Б-16	9,27	9,56	9,87	10,31	10,5	11,23
Б-17	6,41	11,72	10,83	10,5	10,65	10,55

твердость *i*-го образца после обработки МЭМИ. В целом максимальное относительное снижение микротвердости минералов достигало 42—66% в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. Для минералов с низкой твердостью (кальцит, серпентин) резкое снижение микротвердости достигалось уже при $t_{обр}$ = 10—30 с. Скорость изменения микротвердости, среди прочих факторов, по всей видимости, определяется твердостью минералов (природой (энергией) химических связей, валентностью) и максимальна при малых дозах электромагнитного импульсного излучения для минералов со сравнительно низким уровнем твердости.

По данным лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (ЛСКМ) в области вдавливания алмазной пирамидки в поверхность минерала образовывались микротрещины, предположительно, дислокационного происхождения (рис. 1 *г, д*), что, по всей видимости, свидетельствует о влиянии МЭМИ не только на прочностные свойства (микротвердость) минерала, но и на его трещиностойкость (вязкость разрушения K_c).

Нетепловое воздействие МЭМИ не вызывает образования микроповреждений кристаллов алмазов (диагностируемых методами микроскопии), так как величина электрического поля пробоя алмаза порядка 10^9 В · м$^{-1}$ [13], т.е. на два порядка превышает величину напряженности электрической компоненты поля *E* в межэлектродном промежутке генератора импульсов.

По данным ИКФС в результате импульсного воздействия отмечались незначительные изменения структуры кристаллов алмаза, проявляющиеся в увеличении концентрации дефектов микросдвиговой природы, представленных междоузельными углеродными атомами — плейтлетс или B2 [14, 15]. Подобные структурные изменения зафиксированы по систематическому увеличению коэффициента поглощения линии ИК-спектра около 1365 см$^{-1}$, обусловленной B2-дефектами, с ростом продолжительности обработки МЭМИ (рис. 2, табл. 1), При этом преимущественно новые B2-дефекты образовывались в образцах с повышенным относительным содержанием азотных B-дефектов, составляющим 35—65% от общего содержания примеси азота в кристаллах. В работе [16, 17] B-дефекты представлены тетраэдрически сгруппированными вокруг вакансии атомами азота, замещающими углерод алмазной решетки.

Анализ микротвердости кристаллов алмаза [18] показал, что подвергшихся

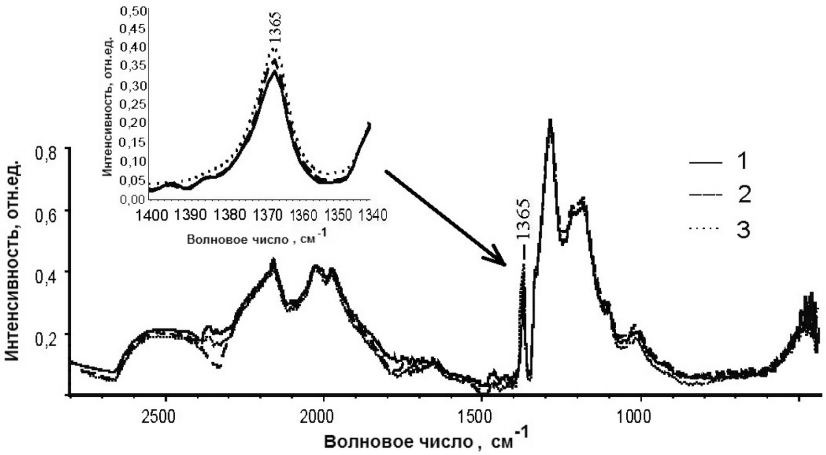

Рис. 2. Спектр алмаза № Б-7 до и после обработки МЭМИ: 1 — без обработки; 2 — 50 с; 3 — 150 с

деформации в природных условиях, что центры группы В увеличивают дисперсионную прочность природных алмазов по сравнению с исходным состоянием в 1,75 раза.

Влияние импульсных энергетических воздействий на фазовый состав поверхности, гидрофобность и флотационные свойства алмазов

Анализ данных РФЭС [19] показал, что структурно-химические преобразования поверхностного слоя кристаллов синтетических алмазов в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов кислорода. В спектре O 1s-уровня наблюдали увеличение доли (ат. %) пика с $E_{св}$ = 530,9 эВ на 3,2—4,3%, относящегося к кислороду гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами металлов (привнесенных при синтезе алмаза), или к кислороду в составе C = O поверхностных карбонильных группировок (табл. 2).

Аналитическая электронная микроскопия. По данным РЭМ — РСМА в процессе электроимпульсной обработки ($t_{обр}$ ≥ ≥ 30 с) кристалла природного алмаза происходило отделение фрагментов размером от 40 до 100 мкм вторичных минеральных фаз от поверхности алмаза, предположительно, сульфата кальция и оксидов (гидроксидов) железа (рис. 3) что свидетельствует об эффективности

Таблица 2

Влияние МЭМИ на фазовый состав поверхности синтетических алмазов по данным РФЭС, ат. %

Число МЭМИ, 10^3	C 1s				O 1s			
	— C (— sp^2)	C — C (— sp^3)	C = O, C = O, O — C — O	— Me	O — Me, $O_{adsorbed}$	HO — Me, C = O	O — C	C — O — C, $H_2O_{adsorbed}$
0	12,5	73,2	12,7	1,5	5,5	32,1	52,8	9,6
3	12,0	73,6	13,4	1,1	5,3	32,2	51,0	11,3
5	12,6	73,5	13,0	1,1	5,3	35,3	51,4	8,1
15	12,7	72,7	13,2	1,3	5,1	36,4	51,9	6,7

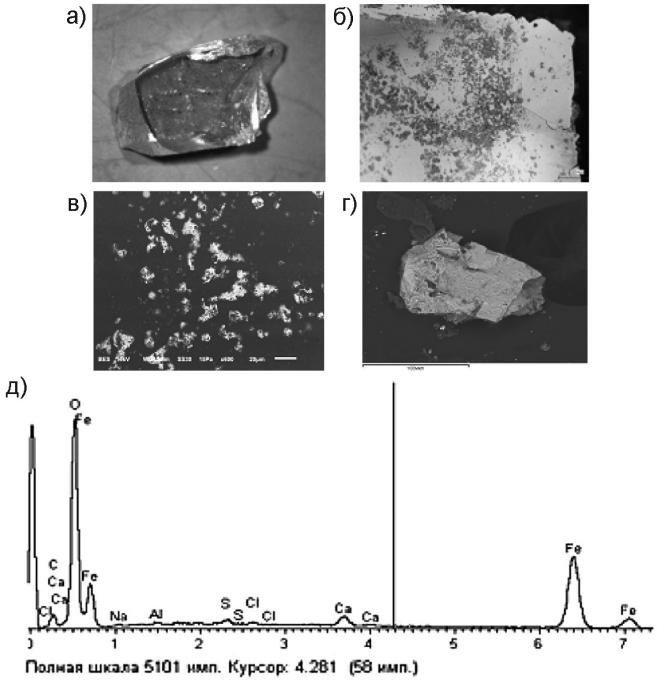

Рис. 3. Общий вид кристалла алмаза (а, б — оптическая микроскопия), увеличенный участок его поверхности (в) и фрагмент гидрофильных минеральных фаз (г), отделившийся от поверхности алмаза в результате обработки МЭМИ, $t_{обр}$~30 с (РЭМ-РСМА); рентгеновский спектр от фрагмента поверхностной минеральной пленки (д)

нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных импульсов, в результате которого происходило очищение поверхности от минеральных примесей.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры алмазов включали несколько систем спектральных линий. Полосы поглощения в области 1900—2600 см$^{-1}$ обусловлены собственными колебаниями кристаллической решетки алмаза [20]. Согласно работе [21], система линий 2860, 2930 и 2960 см$^{-1}$ связана с колебаниями CH_3– и CH_2–групп алифатических структур (предельные углеводороды или их фрагменты). Поскольку эти линии присутствуют даже в спектре бесцветного прозрачного осколка кристалла без видимых поверхностных загрязнений, можно предположить наличие углеводородных фаз, содержащихся внутри кристалла. Широкая диффузная полоса с максимумом ~3400 см$^{-1}$ и сопряженная с ней линия ~1650 см$^{-1}$ связаны с поглощением ОН-групп, по всей видимости, входящих в состав адсорбированной воды [21]. Молекулы воды могут входить как в состав минеральных фаз, выполняющих каверны и трещины на поверхности кристаллов алмаза, так и, подобно углеводородам, находится внутри кристалла. Группа линий в области 3700—3600 см$^{-1}$, вероятно, связана с примесями глинистых минералов [22], заполняющих совместно с оксидами железа каверны, трещины и другие углубления на поверхности кристаллов.

В результате воздействия на образцы природных алмазов высоковольтных наносекундных импульсов с увеличением продолжительности электроимпульсной обработки заметно изменялись ИК-спектры кристаллов. Прежде всего, это относится к кристаллам, имеющим на поверхности минеральные пленки окси-

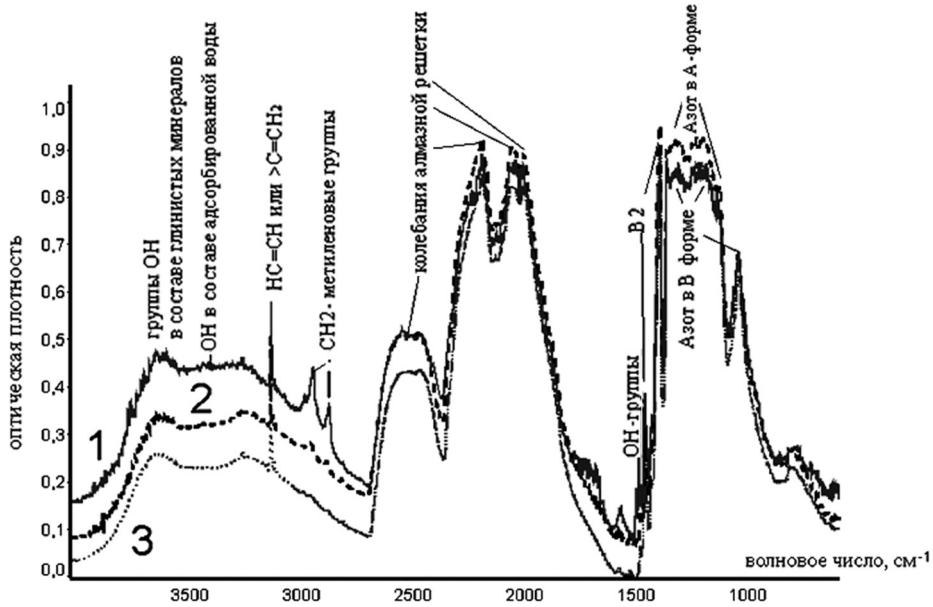

Рис. 4. ИК-спектры кристалла алмаза: 1 — до обработки; после обработки МЭМИ в течение: 2 — 30 с, 3 — 50 с

дов железа, примазки глинистых минералов и другие примеси, обусловленные длительным нахождением алмаза в экзогенных обстановках. Практически все изученные образцы, в которых обнаружены фазовые примеси, содержащие охарактеризованные выше углеводородные и ОН-группы, лишились этих примесей в результате воздействия электромагнитных импульсов. Так, при $t_{обр} \geq$ $\geq$ 30 с в ИК-спектре кристалла Б-17 резко уменьшились интенсивности спектральных линий 2918 и 2849 см$^{-1}$, а также полосы ~3400 см$^{-1}$, обусловленные примесями углеводородов и H_2O соответственно (рис. 4).

Влияние МЭМИ на гидрофобность поверхности алмазов. В результате экспериментов по оценке влияния МЭМИ на гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности природных алмазов среди образцов в исходном состоянии выделены три условных типа алмазных кристаллов: с гидрофобной, гидрофильной

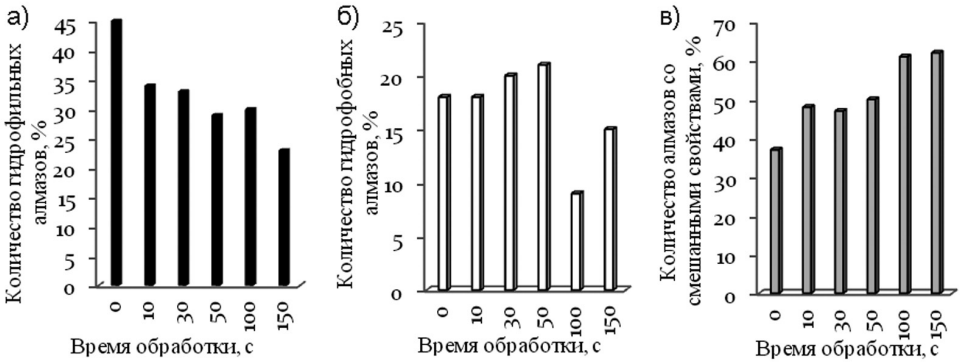

Рис. 5. Зависимость распределения в выборке гидрофильных (а), гидрофобных (б) и со смешанными свойствами (в) алмазов от продолжительности обработки МЭМИ

поверхностью и алмазы со смешанными свойствами. В ходе обработки число гидрофильных алмазов снижалось на 22% (с 45% до 23%), достигая минимума при длительности обработки $t_{обр}$~150 с (рис. 5, *а*), а число кристаллов со смешанными свойствами увеличивалось (рис. 5, *в*). При этом максимальное содержание гидрофобных алмазов отмечалось при обработке в течение $t_{обр}$~50 с, а при увеличении времени воздействий число гидрофобных индивидов снижалось (рис. 5, *б*).

Влияние электромагнитной импульсной обработки на флотационные свойства кристаллов природных технических алмазов. Оценку флотационных свойств природных алмазов различных классификационных типов проводили методом беспенной флотации в трубке Халлимонда. Флотацию алмазов проводили до и после электромагнитной импульсной обработки кристаллов.

В результате проведенных экспериментов установлена нелинейная зависимость флотируемости алмазов от времени электроимпульсного воздействия $\Phi(t_{обр})$ с максимумом при $t_{обр}$~150 с (рис. 6). В целом содержание флотируемых кристаллов повышалось на 14% (с 47% до 61%). Обращает на себя внимание тот факт, что в области малых «доз» электромагнитного излучения ($t_{обр} \leq$ $\leq$ 30 с) происходило значительное увеличение флотационной активности алмазов (рис. 6). Анализ результатов эксперимента табл. 3 показал, что максимальное содержание гидрофобных флотируемых алмазов достигалось в результате предварительной импульсной обработки кристаллов в течение $t_{обр}$~30 с. Содержание гидрофильных нефлотируемых алмазов существенно уменьшалось после обработки МЭМИ в течение $t_{обр}$~10—30 с, что свидетельствует о целесообразности применения режимов кратковременных импульсных энергетических воздействий

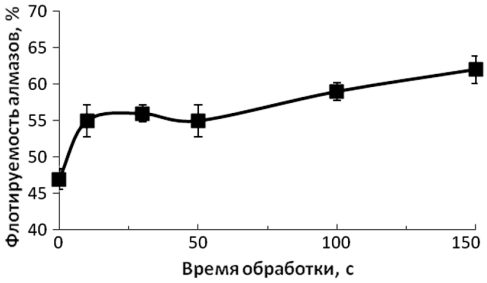

Рис. 6. Влияние воздействия МЭМИ ($t_{обр}$) на флотационные свойства кристаллов алмазов

для направленного изменения структурно-химического состояния поверхности, физико-химических и флотационных свойств кристаллов алмазов.

В результате проведенных экспериментальных исследований по воздействию высоковольтных наносекундных импульсов на породообразующие мине-

Таблица 3

Флотируемость алмазов в каждом условном типе до и после обработки МЭМИ

МЭМИ ($t_{обр}$) — 0 с			
ГФБ, %	СМ.СВ., %		ГФЛ, %
18	37		45
ФЛ, %	47	НФЛ, %	53
10 с			
18	48		34
ФЛ, %	55	НФЛ, %	45
30 с			
20	47		33
ФЛ, %	56	НФЛ, %	44
50 с			
18	48		34
ФЛ, %	55	НФЛ, %	45
100 с			
9	61		30
ФЛ, %	59	НФЛ, %	41
150 с			
15	62		23
ФЛ, %	62	НФЛ, %	38

ГФБ — гидрофобные, ГФЛ — гидрофильные, СМ.СВ. — смешанные свойства, ФЛ — флотируемые, НФЛ — нефлотируемые.

ралы кимберлита, природные технические и синтетические алмазы получены следующие новые результаты:

1. Установлен эффект разнонаправленного изменения механических свойств (микротвердости) породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и кристаллов алмазов в условиях нетеплового воздействия наносекундных МЭМИ, состоящий в разупрочнении поверхностного слоя минералов породы и уменьшении их микротвердости в целом на 40—60% вследствие образования структурных дефектов и одновременном росте концентрации B2-дефектов (platelets) в кристаллической структуре алмазов с увеличением продолжительности электромагнитного импульсного воздействия ($t_{обр}$), что, предположительно, вызывает повышение прочностных свойств алмазных кристаллов. Полученный результат свидетельствует о возможности применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения породообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов без повреждения алмазных кристаллов и обеспечения их сохранности процессах последующего измельчения руд.

2. Выявлено, что повышение гидрофобности образцов алмаза в результате обработки МЭМИ связано с отслоением и частичным разрушением минеральных пленок на поверхности кристаллов, что свидетельствует о целесообразности применения высоковольтных наносекундных импульсов для эффективной деструкции и удаления гидрофильных минеральных микро- и нанофаз с поверхности кристаллов алмазов и увеличения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов кимберлитов. Длительное энергетическое воздействие приволо к окислению поверхности чистых кристаллов (подтверждено методом РФЭС для синтетических алмазов), что вызывало снижение гидрофобности алмазов и появление у них смешанных (гиброфобно-гидрофильных) свойств.

3. Экспериментально установлен эффект повышения флотационной активности природных алмазов на 14% (с 47% до 61%) в результате обработки алмазных кристаллов наносекундными МЭМИ ($t_{обр}$~10—50 с), что указывает на принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий для интенсификации процесса флотации алмазов при переработке алмазосодержащих кимберлитов.

Авторы выражают благодарность академику РАН В.А. Чантурия, к.т.н. Г.П. Двойченковой и к.г-м.н. Е.В. Копорулиной за ценные советы и помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чантурия В.А.*, *Горячев Б.Е.* Обогащение алмазосодержащих кимберлитов / Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. — М.: Изд. Дом «Руда и Металлы», 2008. — С. 151—163.

2. *Swart A.J.* Evaluating the effects of radio-frequency treatment on rock samples: Implications for rock comminution / Geochemistry — Earth's System Processes, Edited by Dr. Dionisios Panagiotaras. — INTECH Open Access Publisher, 2012. — PP. 457—484.

3. *Чантурия В.А.*, *Бондарь С.С.*, *Годун К.В.*, *Горячев Б.Е.* Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира // Горный журнал. — 2015. — № 3. — С. 67—75.

4. *Бунин И.Ж.* Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: дис. ... докт. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2009. — 324 с.

5. *Рязанцева М. В.* Механизм воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на структурно-химические и флотационные свойства пирита и арсенопирита: дис. ... канд. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2009. — 111 с.

6. *Хабарова И. А.* Повышение контрастности физико-химических и флотационных свойств пирротина и пентландита на основе использования электромагнитного импульсного воздействия: дис. ... канд. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2011. — 112 с.

7. *Чантурия В. А.*, *Бунин И. Ж.*, *Рязанцева М. В.*, *Хабарова И. А.* Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2013. — № 3. — С. 157—168.

8. *Анашкина Н. Е.*, *Хачатрян Г. К.* Применение метода ИК-фурье-спектроскопии для оценки технологических свойств и качества алмазного сырья // Руды и металлы. — 2015. — № 3. — С. 70—77.

9. *Глембоцкий В. А.*, *Классен В. И.* Флотационные методы обогащения. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1981. — 304 с.

10. *Кудряшов В. В.*, *Воронина Л. Д.*, *Шуринова М. К.*, *Воронина Ю. В.*, *Большаков В. А.* Смачивание пыли и контроль запыленности воздуха в шахтах. — М.: Наука, 1979. — 196 с.

11. *Миненко В. Г.*, *Богачев В. И.* О взаимосвязи гидрофобности и электрокинетического потенциала поверхности синтетических алмазов // Обогащение руд. — 1999. — № 1—2.— С. 36—39.

12. *Миненко В. Г.* Интенсификация липкостной сепарации алмазосодержащих руд на основе электрохимического кондиционирования водных систем: Дисс....канд. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2004. — 123 с.

13. *Хмельницкий Р. А.* Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // Успехи физических наук. — 2015. — Т. 185. — № 2. — С. 143—159.

14. *Gardner S. D.*, *Singamsetty C. S.*, *Booth G. L.*, et al. Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle-Resolved XPS and ISS // Carbon. — 1995. — Vol. 33. — № 5. — Pp. 587—595.

15. Evans T., Kiflawi I., Luyten W. et al. Conversion of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds// Proc. R. Soc. Lond. A. 1995. Vol. 449. Pp. 295—313.

16. *Bursill L. A.*, *Glaisher R. W.* Aggregation and dissolution of small and extended defects in type Ia diamond // Am.Mineral. — 1985. — v. 70. — Pp. 608—618.

17. *Woods G. S.* Platelets find the infrared absorbtion of type Ia diamonds // Proc. Roy. Soc. London. — 1986. — A 407. — Pp. 219—238

18. *Налетов А. М.*, *Клюев Ю. А.*, *Григорьев О. Н.* и др. Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмаза // Доклады АН СССР. — 1979. — т. 246. — № 7. — С. 83—86.

19. *Бунин И. Ж.*, *Чантурия В. А.*, *Рязанцева М. В.*, *Анашкина Н. Е.*, *Копорулина Е. В.* Изменение функционально-химического состава поверхности и микротвердости минералов кимберлитов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения // Известия РАН. Серия. Физическая. — 2016. — т. 80. — № 6. — С. 712—717.

20. *Бокий Г. Б.*, *Безруков Г. Н.*, *Клюев Ю. А.* и др. Природные и синтетические алмазы. — М.: Наука, 1986. — 220 с.

21. *Казицына Л. А.*, *Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — 264 с.

22. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд. МГУ, 1967. — 190 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Анашкина Наталия Евгеньевна[1] — ведущий инженер,
e-mail: for_nataliya@list.ru,
Бунин Игорь Жанович[1] — доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник,
Рязанцева Мария Владимировна[1] — кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
[1] Институт проблем комплексного освоения недр РАН.

ISSN 0236-1493. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2018. No. 2, pp. 118–129.

N.E. Anashkina, I.Zh. Bunin, M.V. Ryazantseva

EFFECT OF PULSED ENERGY TREATMENT ON PHYSICOCHEMICAL, STRUCTURAL AND PROCESS PROPERTIES OF DIAMONDS AND ROCK-FORMING MINERAL OF KIMBERLITE

For the purpose of improving efficiency of diamond beneficiation, it is analyzed how nanosecond powerful electromagnetic pulse (PEMP) events influence mechanical and process properties of crystals of diamonds and kimberlite rock-forming minerals (calcite, olivine, serpentine). Using the methods of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), microscopy and microhardness test (Vickers hardness test), the change in the chemistry, structure and microhardness of minerals after the pulsed treatment was studied. The hydrophobic behavior and floatability of natural diamond crystals was tested in non-frothing flotation in Hallimond tube and by Glembotsky method. PEMP treatment resulted in the decrease in the microhardness of kimberlite rock-forming minerals by 40–60% due to the microstructural rupture in the form of microcracks, surface breakdowns and defects. The same pulsed energy treatment of natural diamonds induced numerous micro-shear defects in the crystal lattice (platelets), which appearingly enhanced strength characteristics of diamond crystals. The infrared spectroscopy and XPS showed that PEMP treatment modified composition of functional cover on the surface of natural and synthetic diamonds. The short-term treatment (~10–30 s) resulted in separation and partial destruction of mineral films of secondary phases on the surface of natural carbons, which activated the hydrophobic behavior and flotation ability of crystals. The longer treatment (~30–150 s) caused hydroxylation of the surface (revealed by XPS tests of synthetic diamonds) in consequence of oxidation of the surface layer of diamonds, which caused hydrophilization of crystals with the initially pure surface.

Key words: kimberlite rock-forming minerals, diamonds, powerful nanosecond pulses, hydrophobic behavior, microhardness, surface, floatability.

DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-118-129

AUTHORS

Anashkina N.E.[1], Leading Engineer, e-mail: for_nataliya@list.ru,
Bunin I.Zh.[1], Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher,
Ryazantseva M.V.[1], Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
[1] Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia.

REFERENCES

1. Chanturiya V. A., Goryachev B. E. *Progressivnye tekhnologii kompleksnoy pererabotki mineral'nogo syr'ya* (Advanced comprehensive processing technologies for mineral raw material), Moscow, Izd. Dom «Ruda i Metally», 2008, pp. 151—163.

2. Swart A. J. Evaluating the effects of radio-frequency treatment on rock samples: Implications for rock comminution. *Geochemistry Earth's System Processes*, Edited by Dr. Dionisios Panagiotaras. INTECH Open Access Publisher, 2012. PP. 457—484.

3. Chanturiya V. A., Bondar' S. S., Godun K. V., Goryachev B. E. *Gornyy zhurnal*. 2015, no 3, pp. 67—75.

4. Bunin I. Zh. *Teoreticheskie osnovy vozdeystviya nanosekundnykh elektromagnitnykh impul'sov na protsessy dezintegratsii i vskrytiya tonkodispersnykh mineral'nykh kompleksov i izvlecheniya blagorodnykh metallov iz rud* (Theory of nanosecond electromagnetic pulsed effect on disintegration and dissociation of finely dispersed mineral aggregates and noble metal recovery), Doctor's thesis, Moscow, IPKON RAN, 2009, 324 p.

5. Ryazantseva M. V. *Mekhanizm vozdeystviya nanosekundnykh elektromagnitnykh impul'sov na strukturno-khimicheskie i flotatsionnye svoystva pirita i arsenopirita* (Mechanism of of nanosecond electromagnetic pulsed effect on structural, chemical and flotation properties of pyrite and arsenopyrite), Candidate's thesis, Moscow, IPKON RAN, 2009, 111 p.

6. Khabarova I. A. *Povyshenie kontrastnosti fiziko-khimicheskikh i flotatsionnykh svoystv pirrotina i pentlandita na osnove ispol'zovaniya elektromagnitnogo impul'snogo vozdeystviya* (Improving contrast physicochemical and flotation properties of pyrrhotine and pentlandite by electromagnetic pulsed treatment), Candidate's thesis, Moscow, IPKON RAN, 2011, 112 p.

7. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Ryazantseva M. V., Khabarova I. A. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2013, no 3, pp. 157—168.

8. Anashkina N. E., Khachatryan G. K. *Rudy i metally*. 2015, no 3, pp. 70—77.

9. Glembotskiy V. A., Klassen V. I. *Flotatsionnye metody obogashcheniya*. Uchebnik dlya vuzov. 2-e izd. (Flotation techniques. Textbook for high schools, 2nd edition), Moscow, Nedra, 1981, 304 p.

10. Kudryashov V. V., Voronina L. D., Shurinova M. K., Voronina Yu. V., Bol'shakov V. A. *Smachivanie pyli i kontrol' zapylennosti vozdukha v shakhtakh* (Dust wetting and mine air dust control), Moscow, Nauka, 1979, 196 p.

11. Minenko V. G., Bogachev V. I. *Obogashchenie rud*. 1999, no 1—2, pp. 36—39.

12. Minenko V. G. *Intensifikatsiya lipkostnoy separatsii almazosoderzhashchikh rud na osnove elektrokhimicheskogo konditsionirovaniya vodnykh sistem* (Intensification of sticky separation of diamond-bearing ore based on electrochemical water conditioning), Candidate's thesis, Moscow, IPKON RAN, 2004, 123 p.

13. Khmel'nitskiy R. A. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2015, vol. 185, no 2, pp. 143—159.

14. Gardner S. D., Singamsetty C. S., Booth G. L., et al. Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle-Resolved XPS and ISS. *Carbon*. 1995. Vol. 33, no 5. Pp. 587—595.

15. Evans T., Kiflawi I., Luyten W. et al. Conversion of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 1995. Vol. 449. Pp. 295—313.

16. Bursill L. A., Glaisher R. W. Aggregation and dissolution of small and extended defects in type Ia diamond. *Am. Mineral.* 1985. v. 70. Pp. 608—618.

17. Woods G. S. Platelets find the infrared absorbtion of type Ia diamonds. *Proc. Roy. Soc. London*. 1986. A 407. Pp. 219—238.

18. Naletov A. M., Klyuev Yu. A., Grigor'ev O. N. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1979, vol. 246, no 7, pp. 83—86.

19. Bunin I. Zh., Chanturiya V. A., Ryazantseva M. V., Anashkina N. E., Koporulina E. V. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*. 2016, vol. 80, no 6, pp. 712—717.

20. Bokiy G. B., Bezrukov G. N., Klyuev Yu. A. *Prirodnye i sinteticheskie almazy* (Natural and synthetic diamonds), Moscow, Nauka, 1986, 220 p.

21. Kazitsyna L. A., Kupletskaya N. B. *Primenenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* (UV-, IR- and NMR-spectromerty in organic chemistry), Moscow, Vysshaya shkola, 1971, 264 p.

22. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* (Infrared spectra of silicates), Moscow, Izd. MGU, 1967, 190 p.

FIGURES

Fig. 1. The relative change in microhardness ($\Delta HV_i/HV_{oi}$, %) of olivine (a), calcite (b), serpentine (c) versus time (t_{obr}) of processing; indenter morphology (Vickers diamond pyramid) on the surface of minerals (g—e); LCSM, width of scanning window ~100 um.

Fig. 2. Spectrum of № B-7 diamond before and after treatment: 1 — without treatment; 2—50 s, 3—150 s.

Fig. 3. General view of diamond crystal (a, b optical microscopy), an enlarged district of its surface, (v) and a fragment of the hydrophilic mineral phases (g), separated from the diamond surface as a result of impulse treatment, t_{obr}~30 s (SEM-EPMA); X-ray spectrum of the surface mineral film fragment (d).

Fig. 4. IR spectrum of diamond crystal: 1 — before treatment; after impulse treatment during; 2—30 sec, 3—50 s.

Fig. 5. Dependence of diamonds with hydrophilic (a), hydrophobic (b) and with mixed properties (v) distribution with duration processing time.

Fig. 6. Effect of impulse impact (t_{obr}) on floatability of diamond crystals.

TABLES

Table 1. Content of B2 defects in natural diamond crystals, depending on the duration of impulse treatment.

Table 2. Effect of hight voltage impacts on phase composition of synthetic diamonds surface according to XPS, at. %.

Table 3. Floatability of diamonds in each conditional type before and after impulse processing (GBF hydrophobic, HEP hydrophilic SM.SV. mixed properties, FL floatable, NFL unfloatable).