

На правах рукописи



ДВОЙЧЕНКОВА ГАЛИНА ПЕТРОВНА

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД СЛОЖНОГО ВЕЩЕСТВЕННОГО
СОСТАВА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) и Научно-исследовательском геологическом предприятии Акционерной Компании «АЛРОСА» (НИГП АК «АЛРОСА»)

Научный консультант:

Чантурия Валентин Алексеевич, академик РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Теория разделения минеральных компонентов» отдела «Проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья» Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН).

Официальные оппоненты:

Горячев Борис Евгеньевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» НИТУ «МИСиС».

Кондратьев Сергей Александрович, доктор технических наук, зав. отделом комбинированных способов добычи и переработки горнорудного сырья ИГД СО РАН.

Матвеев Андрей Иннокентьевич, доктор технических наук, зав. лабораторией обогащения полезных ископаемых ИГДС СО РАН.

Ведущая организация – Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ЦНИГРИ).

Защита состоится «20» ноября 2018 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4; тел./факс 8 (495) 360-89-60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте www.ипконран.рф.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

Матвеева Т.Н.

Актуальность работы: Российская Федерация в лице Акционерной Компании «АЛРОСА» является одним из основных поставщиков алмазов на мировой алмазный рынок. Разрабатываемые месторождения алмазов, расположенные в районах Западной Якутии, характеризуются интенсивной измененностью кимберлитовых руд и высоким (более 45%) содержанием алмазных кристаллов крупностью менее 5мм, что составляет около 15% стоимости товарной продукции.

Основные невозвратные потери кристаллов этого класса крупности, превышающие 20%, зафиксированы в процессах извлечения алмазов методами липкостной и пенной сепараций, что обусловлено снижением природных гидрофобных свойств алмазных кристаллов вследствие образования на их поверхности гидрофильных минеральных пленок.

Для повышения эффективности обогатительных процессов успешно применяется технология электрохимического кондиционирования пульпы, воды и флотационных реагентов. Приоритет в области исследований и разработки технологии электрохимического модифицирования состояния поверхности минералов и их флотуемости принадлежит научной школе Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, возглавляемой академиком В.А. Чантурия.

Однако применение данного метода при обогащении измененных алмазосодержащих кимберлитов не всегда обеспечивает получение максимальных результатов, что во многом связано с недостаточной исследованностью данного сырья и преобладанием эмпирического подхода к выбору условий и параметров процесса электрохимического кондиционирования водных систем.

Развитие теории и совершенствование процессов глубокой переработки кимберлитовых руд сложного вещественного состава на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов является важной научной проблемой, решение которой обеспечит повышение показателей обогащения алмазосодержащих кимберлитов.

Для эффективного применения электрохимической технологии водоподготовки с целью интенсификации процессов липкостной и пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд необходимо проведение комплексных фундаментальных и прикладных исследований, включающих установление генезиса и состава минеральных образований на поверхности алмазов, обоснованный выбор метода и параметров воздействия на гетерогенную систему алмаз - минеральная пленка - водная среда, исследование закономерностей процессов образования – растворения осадков и гидрофобизации поверхности алмазов продуктами электролиза минерализованных хлоридсодержащих оборотных вод, выбор условий электрохимического кондиционирования используемых водных систем до показателей, обеспечивающих повышение флотуемости и извлечения алмазных кристаллов в концентраты соответствующих сепарационных процессов.

Разработанная научная база знаний в области исследования и применения электрохимических технологий для интенсификации обогатительных процессов, созданная работами В.А. Чантурия, Г.Н. Назаровой, В.Д. Лунина, В.М. Авдохина, Б.Е. Горячева, Э.А. Трофимовой, Г.Р. Бочкарева, В.И. Ростовцева, А.А. Лавриненко, М.Н. Злобина и другими учеными, является методической основой для решения задач повышения эффективности

технологии переработки минерального сырья. Комплексные системные исследования по использованию электрохимического метода водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов были начаты автором в 90-е годы под руководством В.А. Чантурия и Э.А. Трофимовой.

Важным условием эффективного решения поставленной задачи является применение современных методик исследований свойств кимберлитов, шламовых продуктов их переработки и алмазов, приоритет в разработке которых принадлежит НИГП АК «АЛРОСА, где была выполнена значительная часть экспериментальных исследований.

Основные теоретические и экспериментальные результаты получены при выполнении проектов программ фундаментальных исследований Президиума РАН (ПП-4) и Отделения наук о Земле РАН (ОНЗ-5) 2015-2017 гг. Стендовые, полупромышленные и промышленные испытания разработанных технических решений проведены на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» при выполнении ряда совместных проектов и грантов, в том числе инновационного проекта «Создание комплексной инновационной экологически безопасной технологии добычи и переработки алмазосодержащих руд в условиях Крайнего Севера».

Цель работы состоит в научном обосновании механизма образования и деструкции гидрофильных соединений с поверхности алмазов и рациональных параметров бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных вод до параметров, обеспечивающих повышение извлечения алмазных кристаллов за счет модифицирования их свойств в процессах липкостной и пенной сепарации.

Идея работы: применение бездиафрагменной электрохимической обработки высокоминерализованной оборотной воды для направленного изменения ионно-молекулярного состава и газонасыщения пульпы, обеспечивающих удаление и предотвращение повторного образования на поверхности алмазов гидрофилизующих минеральных пленок, а также активацию процессов липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов.

Задачи исследований:

- изучение и классификация гидрофилизующих образований на поверхности алмазов различных месторождений по минеральному составу и генезису, выбор и обоснование способа модифицирования поверхностных свойств измененных алмазов в процессах липкостной и пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд;
- вскрытие механизмов формирования и растворения гидрофилизующих минеральных образований на алмазах, выбор критериев оценки технологических свойств оборотных вод, определяющих условия гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов;
- исследование закономерностей электрохимического бездиафрагменного кондиционирования высокоминерализованных хлоридсодержащих технологических вод сепарационных процессов переработки алмазосодержащих кимберлитов;
- выбор и обоснование параметров электрохимического кондиционирования оборотной воды процессов сепарации алмазосодержащего сырья до показателей, обеспечивающих эффективное удаление или предотвращение формирования минеральных образований на поверхности алмазов;

- разработка аппаратного комплекса и промышленная апробация технологии бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных оборотных вод, обеспечивающей восстановление гидрофобности и флотационных свойств измененных алмазов в процессах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащего сырья.

Методы исследований: ИК, РФЭС и ОЖЕ-спектроскопия, рентгенометрический анализ кимберлитов, образованных из них шламов и минеральных образований на поверхности алмазов. Электронно-микроскопические исследования состава и рельефа поверхности кристаллов алмазов, химический анализ жидкой фазы пульпы, оборотных вод и продуктов их бездиафрагменного электролиза. Термодинамические расчеты равновесий в исследуемых водных системах. Измерение смачиваемости и флотуемости алмазов. Лабораторные, стендовые и промышленные технологические исследования процессов липкостной и пенной сепарации с применением продуктов электрохимического кондиционирования оборотной воды. Математическая обработка результатов экспериментов.

Объекты исследований:

- процессы извлечения алмазов из руд методами липкостной и пенной сепарации;
- процессы гипергенного и техногенного образования и закрепления минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов;
- процессы электрохимического направленного регулирования ионно-молекулярного состава водных систем в схеме переработки алмазосодержащих руд;
- процессы деструкции и растворения минеральных примесей с поверхности алмазных кристаллов.

Предметы исследований:

- состав кимберлитов, образованных из них шламов и поверхностных минеральных образований на алмазах в операциях рудоподготовки и обогащения;
- ионно-молекулярный состав оборотных и электрохимически обработанных вод и жидкой фазы пульпы в операциях рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов;
- поверхность алмазов, гидрофобность и флотуемость кристаллов в рассматриваемых условиях;
- параметры процессов и конструкции аппаратов для электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных вод.

Положения, выносимые на защиту:

1. Минеральный состав и структурные характеристики кимберлитов, шламовых классов и поверхностных образований на алмазах трубок «Интернациональная», «Мир» и «Нюрбинская». Обнаруженные на поверхности алмазов гидрофилизующие минеральные образования близки по составу к гипергенно измененным кимберлитам и представлены:

- полиминеральными макрообразованиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава;
- шламовыми покрытиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава;
- шламовыми примазками тальк-сметитового состава с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной до десятков микрометров;

- микрообразованиями с линейным размером и толщиной не более сотен нанометров и пленками с линейным размером до нескольких миллиметров и толщиной менее десяти нанометров.

2. Механизм образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов в условиях гипергенеза и в условиях технологических процессов включает кристаллизацию минералов из пересыщенных водных растворов на поверхности алмаза, служащей матрицей, на которой формируется фаза кристаллизующейся соли, и адгезионное закрепление минеральных образований на измененной поверхности алмазов. Условием протекания процесса кристаллизации является кристаллографическое соответствие параметров кристаллической решетки подложки (алмаза) и кристаллизующегося вещества. Активатором процесса закрепления на поверхности алмаза минеральных образований являются соединения железа, служащие промежуточной фазой в процессе кристаллизации.

3. Новая классификация поверхностных образований на алмазах, учитывающая различное происхождение и свойства этих образований, включает в себя:

- адгезионно закрепившиеся на гидрофильной поверхности алмаза конгломераты (примазки) и единичные зерна шламовых классов гидрофильных минералов;
- адгезионно закрепившиеся на гидрофобной поверхности алмаза конгломераты (примазки) и единичные зерна шламовых классов гидрофобных минералов;
- остатки породы, сохранившейся на кристаллах алмаза и имеющих с ними общий генезис;
- техногенные продукты кристаллизации минералов (карбонатов и гидроксидокарбонатов) из пересыщенных водных систем технологических процессов переработки кимберлитовых руд.

4. Причины техногенной гидрофилизации поверхности алмазов заключаются в том, что оборотная вода и жидкая фаза пульпы представляют собой пересыщенные растворы, вследствие чего в течение всего технологического процесса на алмазах происходит кристаллизация карбоната кальция, гидроксидокарбоната магния и карбоната железа. В присутствии ионов железа интенсивность кристаллизации карбонатных минералов существенно возрастает. Условием предотвращения или снижения интенсивности техногенной гидрофилизации является уменьшение концентраций ионов кальция, магния, железа, угольной кислоты и щелочности среды.

5. Механизм направленного регулирования поверхностных свойств алмазов продуктами бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных хлоридных оборотных вод заключается в увеличении растворяющей способности водной среды по отношению к карбонатным минералам (подтверждается увеличением значения критерия Ризнера более 6,9) за счет снижения концентрации карбонатных и кальциевых ионов и смещения pH в область значений менее 7,5.

6. Аппарат и параметры бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных водных систем: электролизер с отделенным от атмосферы рабочим пространством, оснащенный титановыми электродами с окисно-иридиево-рутениевым покрытием, реализующий разработанные режимы бездиафрагменного электролиза оборотных

вод. При поддержании плотности тока от 100 до 200 А/м² достигается получение продуктов с высоким насыщением электролизными газами и высокой активностью растворения по отношению к гидрофилизующим минеральным образованиям на поверхности алмаза.

7. Схемы липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих продуктов, предусматривают подачу электрохимически обработанной оборотной воды, как в операции предварительного кондиционирования исходного питания, так и непосредственно в обогатительные аппараты. Результаты технологических испытаний, подтверждающие эффективность разработанных схем и технологических режимов, обеспечивающих повышение извлечения алмазов в концентрат липкостной сепарации на 4 - 4,2 % и в концентрат пенной сепарации на 5,2 – 8,8%, при сокращении расходов реагентов. Подтвержденный суммарный экономический эффект от реализации электрохимического метода кондиционирования минерализованных оборотных вод при обогащении труднообогатимых кимберлитовых руд на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа составил 116,1 млн. руб.

Научная новизна работы:

1. На основе комплекса современных методов изучения минерального, вещественного и фазового состава кимберлитов трубок «Интернациональная», «Мир», «Нюрбинская» и поверхностных свойств алмазов установлено образование гидрофилизующих соединений на поверхности алмазных кристаллов, которые представлены, в основном, полиминеральными микро- и макрообразованиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава, шламовыми покрытиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава и шламовыми примазками тальк-сметитового состава. Поверхность алмазных кристаллов с техногенным типом гидрофизации неоднородна, мозаично покрыта карбонатами и магниевыми силикатами с повышенной массовой долей железа. На техногенно-гидрофильной поверхности алмазов площадь распространения и глубина проникновения примесных микро- и макрообразований значительно возрастают.

2. Вскрыт механизм образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов как в условиях гипергенеза, так и в условиях технологических процессов рудоподготовки и обогащения, включающий в себя процесс кристаллизации минеральных примесей из пересыщенных водных растворов на поверхности алмаза, служащей матрицей, на которой формируется фаза кристаллизующейся соли, и адгезионное закрепление химических соединений-продуктов растворения порообразующих минералов на измененной поверхности алмазов. Установлено, что условием кристаллизации минеральных примесей является кристаллографическое соответствие параметров кристаллической решетки подложки (алмаза) и кристаллизующегося вещества. Первичное закрепление минеральных образований на поверхности алмазов происходит с участием соединений железа (гётита), обладающих близкими к алмазу параметрами решетки и служащих промежуточной фазой, на которой происходит последующая кристаллизация минеральных соединений.

3. Разработана новая классификация поверхностных образований на алмазах, имеющих различное происхождение и свойства. Выделены четыре типа поверхностных образований:

- адгезионно закрепившиеся на гидрофильной поверхности алмаза конгломераты (примазки) и единичные зерна шламовых классов гидрофильных минералов;

- адгезионно закрепившиеся на гидрофобной поверхности алмаза конгломераты (примазки) и единичные зерна шламовых классов гидрофобных минералов;
- остатки породы, сохранившейся на кристаллах алмаза и имеющих с ними общий генезис;
- техногенные продукты кристаллизации минералов (карбонатов и гидроксидокарбонатов) из пересыщенных водных систем технологических процессов переработки кимберлитовых руд.

4. Установлены корреляционные связи между гидрофобными свойствами алмазов трубки «Мир» и «Интернациональная» и концентрацией химических элементов, формирующих минеральные образования на их поверхности. Показано, что в наибольшей мере величина краевого угла смачивания обусловлена общей долей Si, Ca, Mg и Fe и массовой долей углерода. Показано, что максимальная гидрофобность поверхности алмазов наблюдается при массовой доли углерода более 70 - 75% и минимальном содержании кислорода и примесей.

5. На основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных обоснован механизм техногенной гидрофилизации поверхности алмазов в процессах переработки кимберлитовых руд. Показано, что в оборотной воде и жидкой фазе пульпы, представляющих собой пересыщенные растворы, в течение всего технологического процесса на алмазах происходит кристаллизация карбоната кальция, гидроксокарбоната магния, карбоната железа. В присутствии ионов железа интенсивность кристаллизации карбонатных минеральных образований существенно возрастает. Предотвращение или снижение интенсивности техногенной гидрофилизации достигается за счет уменьшения в водной фазе концентраций ионов кальция, магния, железа, угольной кислоты и щелочности среды.

6. Научно и экспериментально обоснован способ повышения контрастности технологических свойств природных алмазов и породообразующих минералов кимберлита, основанный на использовании продукта бездиафрагменного электролиза оборотной воды с целью активации пассивированных кристаллов ценного компонента вследствие деструкции гидрофилизирующих минеральных фаз, что способствует интенсификации процессов первичной переработки алмазосодержащих кимберлитов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются удовлетворительной сходимостью результатов измерений, воспроизводимостью зависимостей выходных параметров при варьировании условий экспериментов и использованием методов математической обработки результатов исследований, достижением максимальной эффективности процессов липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья в экспериментально обоснованных интервалах варьирования параметров ионно-молекулярного и газового состава жидкой фазы рудной пульпы, а также положительными результатами технологических испытаний.

Научное значение работы заключается в теоретическом и экспериментальном обосновании механизма образования на поверхности алмазов минеральных гидрофильных микро- и макропримесей и их деструкции на основе электрохимического регулирования ионно-молекулярного состава оборотных вод в процессах пенной и липкостной сепарации алмазосодержащего сырья.

Практическое значение работы заключается в выборе параметров технологических режимов и разработке аппаратного комплекса для электрохимического кондиционирования оборотных вод в процессах пенной и липкостной сепарации алмазосодержащего сырья, обеспечивающих повышение извлечения алмазов в концентрат липкостной сепарации на 4 - 4,2 % и в концентрат пенной сепарации на 5,2 – 8,8% при сокращении расходов реагентов.

Реализация результатов работы: Разработанные схемы и аппаратный комплекс для кондиционирования оборотных вод в циклах обогащения алмазосодержащих руд с применением пенной и липкостной сепарации прошли промышленные испытания и внедрены на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа с общим экономическим эффектом 116,1 млн. руб.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, проведении теоретического анализа и выборе принципиальных путей решения поставленной проблемы, разработке научно обоснованной классификации типов минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, расчетах в системе алмаз – жидкая среда, формулировке методологических принципов и обосновании комплексов и методик лабораторных исследований, расширении теоретических представлений о механизме бездиафрагменного электролиза сильноминерализованных хлоридсодержащих оборотных вод и выборе рациональных параметров процессов, непосредственном участии в научных экспериментах, обработке, интерпретации и апробации результатов исследований, разработке эффективной бездиафрагменной электрохимической технологии водоподготовки для условий липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья, организации и проведении экспериментальных исследований, опытно-промышленных и промышленных испытаний, анализе и обобщении полученных результатов с обоснованием выводов, подготовке публикаций.

Апробация работы: Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных конгрессах по обогащению полезных ископаемых (2000, 2005, 2011, 2016), Международных совещаниях «Плаксинские чтения» (2000-2017), Международных конгрессах обогатителей стран СНГ (Москва, МИСиС, 2003 - 2017); Научных симпозиумах «Неделя горняка» (1998 - 2017), Международных конференциях «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2011-2017); Научно-технических Советах АК «АЛРОСА» (2010 – 2014); научных семинарах ИПКОН РАН (1998–2017).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 74 работах, из них 27 статей – в журналах из перечня ВАК Минобрнауки России.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы из 244 наименований, содержит 178 рисунков и 71 таблицу.

Автор выражает искреннюю благодарность Чаадаеву А.С., Зырянову И.В., Трофимовой Э.А., Миненко В.Г., коллективу лаборатории теории разделения минеральных компонентов ИПКОН РАН, сотрудникам лабораторий институтов НИГП, «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» за помощь в организации аналитических и экспериментальных исследований, а также персоналу обогатительных фабрик №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа за оказанную помощь в проведении промышленных испытаний.

Основное содержание работы

Для решения проблемы развития теории и совершенствования процессов глубокой переработки кимберлитовых руд сложного вещественного состава на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов в настоящей работе были проведены исследования состава, генезиса и классификация минеральных образований на поверхности алмазов; изучен механизм и установлены закономерности формирования и разрушения гидрофилизирующих поверхностных образований в условиях применения электрохимически обработанных водных систем; выявлены закономерности изменения физико-химической характеристики и ионного состава минерализованных хлоридсодержащих оборотных вод в процессе их бездиафрагменного электролиза; исследованы процессы пенной и липкостной сепарации кимберлитовых руд с применением продуктов бездиафрагменного электролиза оборотных вод, разработаны экспериментальные образцы электрохимических кондиционеров воды бездиафрагменного типа и проведены их промышленные испытания с оценкой технологической и экономической эффективности результатов промышленной апробации в схемах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащего сырья.

В первой главе диссертации приведены результаты литературного обзора по анализу состояния сырьевой базы, технологии обогащения и методов интенсификации процессов переработки кимберлитовых руд. Во второй главе описаны методики и приборное обеспечение экспериментальных и технологических исследований. В третьей и четвертой главах представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов формирования, удаления и предупреждения повторного образования гидрофилизирующих минеральных примесей на поверхности алмазов в условиях переработки труднообогатимых кимберлитовых руд. В пятой и шестой главах представлены результаты лабораторных, стендовых и промышленных испытаний продуктов бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованных хлоридсодержащих оборотных вод в процессах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов. В седьмой главе приведены результаты исследования эффективности применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных хлоридсодержащих водных систем для повышения технико-экономических показателей переработки хвостовых продуктов обогащения кимберлитовых руд и алмазосодержащих россыпных месторождений.

1. Исследование генезиса, состава и свойств гидрофилизирующих минеральных образований на поверхности природных алмазов

Методологической основой определения генезиса поверхностных образований на алмазах является сравнение их состава с составом кимберлитов и шламовых классов твердой фазы в технологических процессах.

Кимберлит исследуемых проб представляет собой мелкообломочную автолитовую кимберлитовую брекчию с основной массой серого цвета, на фоне которой выделяются вкрапленники псевдоморфоз вторичных минералов по оливину, выполненные серпентином, кальцитом, тальком и магнетитом. Обнаружено присутствие флогопита, смешаннослойные образований в виде серпентина, сапонита и кальцита, а также серпентина и кальцита.

Карбонатная составляющая связующей массы диагностирована как кальцит - доломитовая фракция. Силикатная составляющая представлена серпентином, сапонитом и тальком. Рентгенографическими исследованиями образцов кимберлита выявлено высокое (до 90%) содержание глинистых минералов, представленных тальком, сепиолитом, слюдой, серпентином, смешаннослойными образованиями тальк - сапонит и хлорит - сапонит.

В изученных шламовых образцах диагностированы: серпентин, хлорит, тальк, смектит с преобладанием до 50% тонкодисперсной (рентгеноаморфной) фазы. Анализ дифрактограмм и ИК-спектров шламовых фракций показал соответствие их минерального состава исходным кимберлитовым образцам: обнаружены хлорит, смешаннослойные образования, смектиты, минералы группы слюд и гидрослюды, а также тонкодисперсный кварц и тальк. По совокупности полос поглощения в ИК-спектрах изученных шламовых проб идентифицированы слоистые силикаты, такие как серпентин, тальк и смектит. В шламовых классах, как интенсивно, так и частично измененных кимберлитов, наблюдается существенное увеличение ассоциаций тальк - серпентин и смектит - серпентин.

На данном этапе исследований изучены природно гидрофобные и природно гидрофильные алмазные кристаллы (извлеченные из исходных проб кимберлитов), гидрофобные кристаллы (извлеченные из концентрата пенной сепарации) и техногенно – гидрофильные кристаллы (извлеченные из хвостов пенной сепарации). На рисунке 1 представлен внешний вид минеральных образований на отдельных алмазных кристаллах.

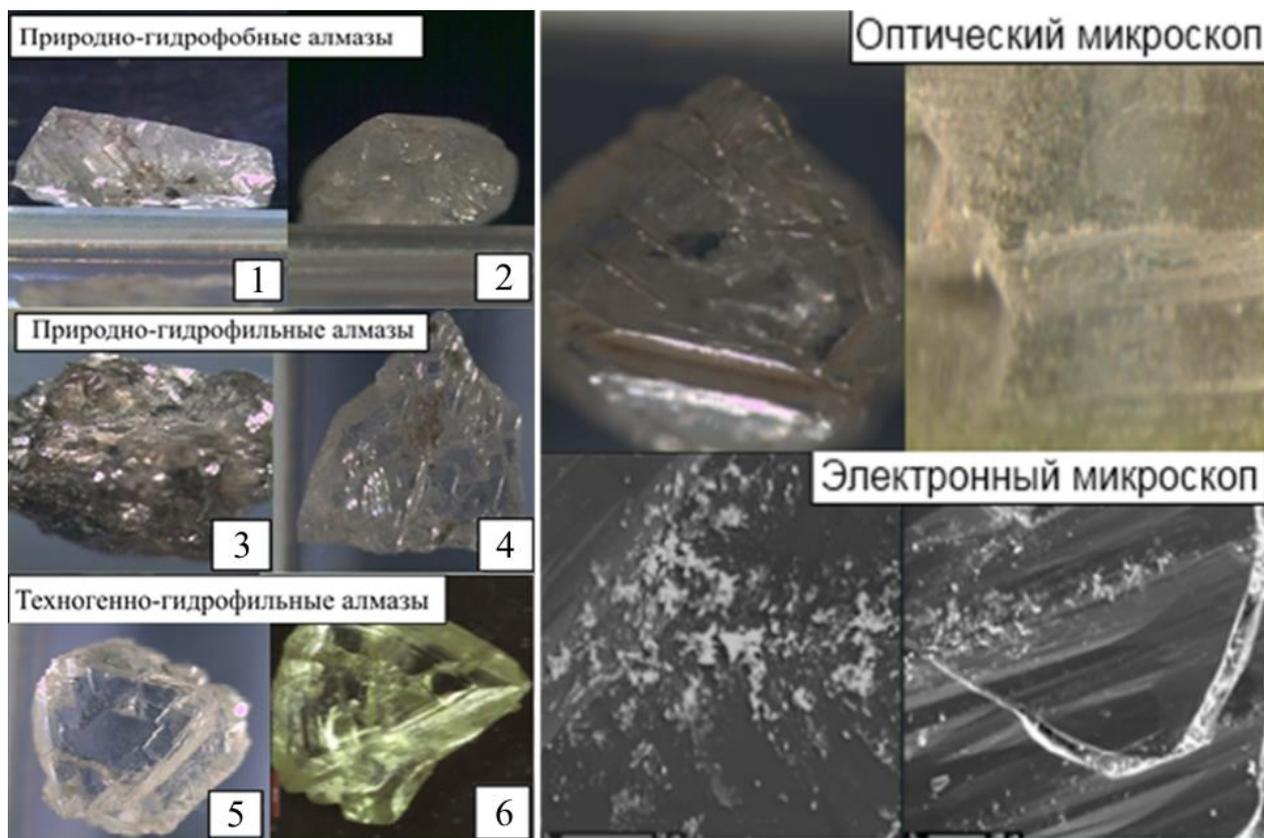


Рисунок 1 – Внешний вид минеральных образований на поверхности исследуемых алмазных кристаллов

Результаты исследований показали, что фиксируемые на поверхности алмаза методом оптической микроскопии, ИК-спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа структурно-фазовые минеральные образования весьма разнообразны. Они имеют вид рельефных конгломератов, тонкодисперсных (менее 10 мкм) зерен глинистых минералов (минеральная «присыпка»), микрочастиц кальцита и других минералов (редкие единичные зерна) или «брекчевидных» конгломератов породных минералов (кварца, диопсида) скрепленных цементом из карбонатно – силикатных минералов.

На рисунке 2 приведены примеры электронных изображений и рентгеновских спектров полиминеральных макрообразований на поверхности алмазов. Внешний вид минеральных образований позволяет отличить рельефные (рисунок 2а) и шламовые конгломераты (рисунок 2 б, в, г). Шламовые образования состоят из множества микроглобул кальций-магний-силикатно-карбонатного (2б), тальк-сметитового (2в) или серпентин-карбонатного состава (2г). Заметные содержания железа и серы при отсутствии галита или хлорида кальция характерны элементному составу шламовых классов гипергенно измененных кимберлитов.

Анализ результатов РФЭС и ОЖЕ-спектроскопии показывает, что в минеральных образованиях на гидрофильной поверхности алмаза присутствует относительно большее количество железа и кальция.

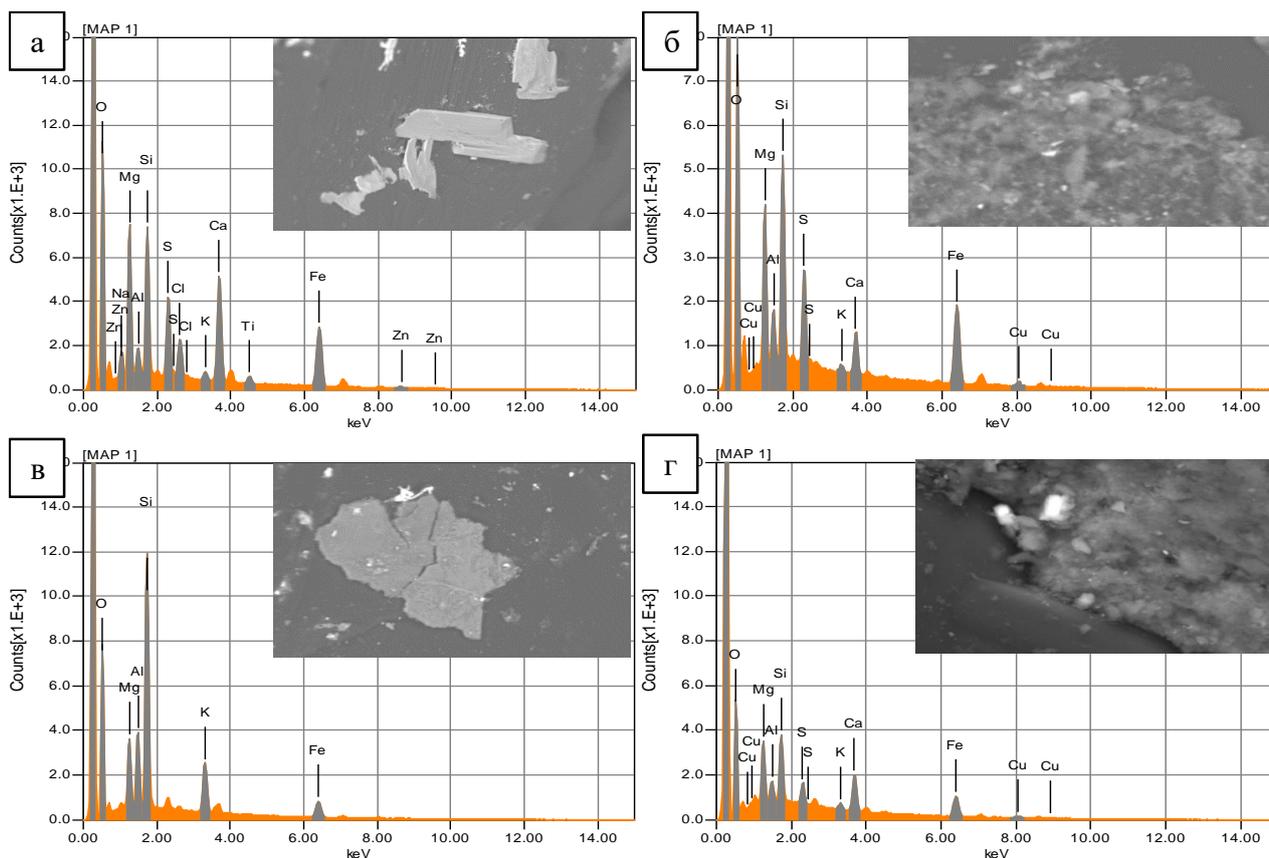


Рисунок 2 – Электронные изображения и рентгеновские спектры минеральных образований на гидрофильном алмазе: а - рельефное минеральное образование; б - шламовая примазка кальций-магний-силикатно-карбонатного состава; в - шламовая примазка тальк-сметитового состава; г - шламовая примазка серпентин-карбонатного состава

Минеральные образования можно разделить на макрорельефные (с линейным размером и толщиной до десятков микрон); микрорельефные (с линейным размером и толщиной не более десятков и сотен нм) и тонкие пленки (с линейным размером до нескольких мм и толщиной менее десяти нм).

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, показано, что доля минеральных образований на гидрофобных алмазах не превышает 25% площади поверхности, а на гидрофильных алмазах доля минеральных образований достигает 70%, при этом их толщина на гидрофильных алмазах в 2 - 3 раза больше, чем на гидрофобных.

На примере алмазов труднообогатимых кимберлитов трубок «Интернациональная» и «Мир» выявлены значимые корреляционные связи между гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности кристаллов и долей компонентов примесей на их поверхности.

Регрессионный анализ данных поверхностной концентрации углерода, кислорода, кальция, магния и краевого угла смачивания на фиксированном участке алмазного кристалла показал, что в изученном диапазоне наблюдается линейная связь между исследуемыми параметрами с высоким коэффициентом парной корреляции (0,67 – 0,85). Рост гидрофобности поверхности алмаза прямо пропорционален увеличению массовой доли углерода (рисунок 3а, 3в). Увеличение общей массовой доли примесей (Si, Ca, Mg, Fe) сопровождается снижением краевого угла смачивания в пределах интервала измерений (рисунок 3б и 3г).

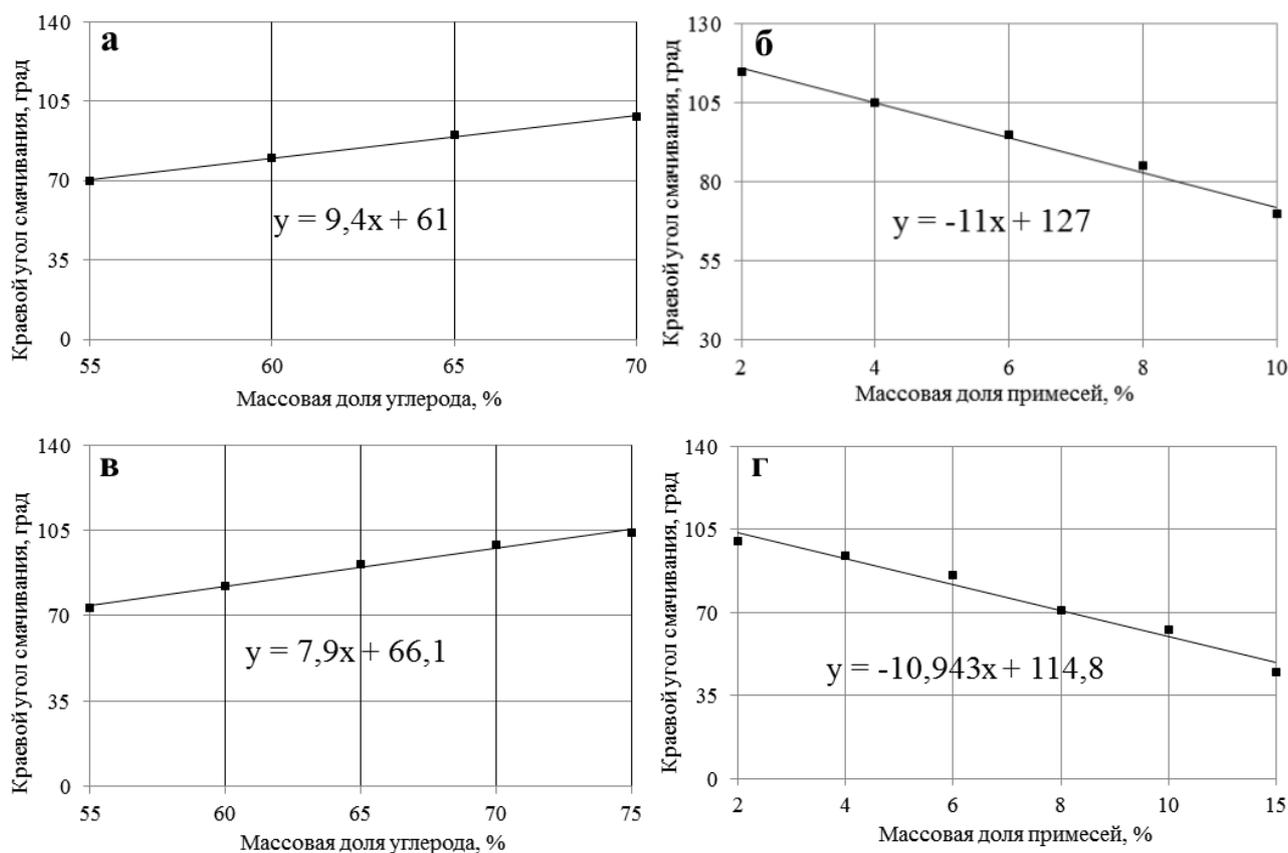


Рисунок 3 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности алмазов трубки «Интернациональная» (а, б) и «Мир» (в, г) от массовой доли диагностированных на ней углерода (а, в) и примесей (б, г)

Анализ полученных данных показывает, что максимальная гидрофобность поверхности алмазов наблюдается при массовой доли углерода более 75% и минимальном содержании кислорода и примесей.

2. Обоснование механизма образования минеральных примесей на поверхности алмазов

С учетом характера распределения поверхностных минеральных образований на алмазах в качестве наиболее вероятного механизма их образования был принят процесс кристаллизации из водной фазы в условиях пресыщения (превышения фактической концентрации кристаллизующегося вещества над равновесной концентрацией его в растворе). Поверхность алмаза рассматривалась как матрица, формирующая фазу кристаллизующейся соли. В качестве критерия активности поверхности (подложки) использовалось значение величины кристаллографического несоответствия:

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

где: a_{sf} - параметр кристаллической решетки подложки, a_{cr} - параметр кристаллической решетки кристаллизующегося вещества.

Образование и рост зародышей кристалла происходит тогда, когда параметры указанных кристаллических решеток (кристаллографическое несоответствие δ) отличаются не более чем на 20% ($\delta = 0,2$ и менее).

На основании анализа кристаллографических характеристик минералов измененных кимберлитовых руд показано, что оксиды и гидроксиды, степень соответствия решетки которых по отношению к алмазу составляет 0,11 - 0,15, способны кристаллизоваться на поверхности алмазов и развивать дальнейший процесс образования минеральных примесей. Данный вывод подтверждается исследованиями минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, не извлекающихся методами липкостной и пенной сепарации. В качестве примера ниже представлены результаты исследований, проведенных методом микрорентгеноспектрального анализа на алмазах трубки «Мир», которые показали, что для труднообогатимых кимберлитов трубки «Мир» из склонных к кристаллизации на поверхности алмазного кристалла минералов в наибольшей мере представлен гётит $FeO(OH)$, параметр несоответствия решетки которого по отношению к алмазу составляет 0,15 (таблица 1).

Однако, как видно из таблицы 1, состав минеральных образований на алмазах характеризуется наличием ряда минералов, не способных напрямую закрепиться на алмазной поверхности, но закрепляющихся на других минералах в последовательности, определяемой величиной параметров их взаимного кристаллографического несоответствия.

На рисунке 4 приведены результаты электронографических исследований минеральных примесей на поверхности алмазов, извлеченных из кимберлитов трубок «Мир» подтверждающие совместное закрепление гипергенных и солеобразных минералов (гематита, флогопита, галита и гипса) на пленке минералов железа (гетита).

Таблица 1 – Соответствие кристаллохимических характеристик минералов на поверхности алмазов кимберлита трубки «Мир»

Минерал, формула	Параметры решетки, Å			Кристаллографическое несоответствие к алмазу			Кристаллографическое несоответствие к гётиту			Кристаллографическое несоответствие к гематиту		
	a	b	c	δ(a)	δ(b)	δ(c)	δ(a)	δ(b)	δ(c)	δ(a)	δ(b)	δ(c)
Алмаз, С	3,57	3,57	3,57	0	0	0	0,28	1,78	0,15	0,41	-	2,85
Гётит, FeO×OH	4,59	9,94	3,02	0,28	1,78	0,15	0	0	0	0,10	-	3,55
Гематит, Fe ₂ O ₃	5,03	-	13,75	0,41	-	2,85	0,10	-	3,55	0	0	0
Флогопит, K ₂ (Mg, Fe) ₆ [Si ₆ Al ₂ O ₂₀](OH,F) ₄	5,3	9,2	10,3	0,48	1,58	1,88	0,15	0,07	2,41	0,05	-	0,10
Галит, NaCl	5,64	-	-	0,58	-	-	0,23	-	-	0,12	-	-
Гипс, CaSO ₄ ×2H ₂ O	5,68	15,2	6,29	0,58	3,25	0,76	0,24	0,53	1,08	0,13	-	0,54

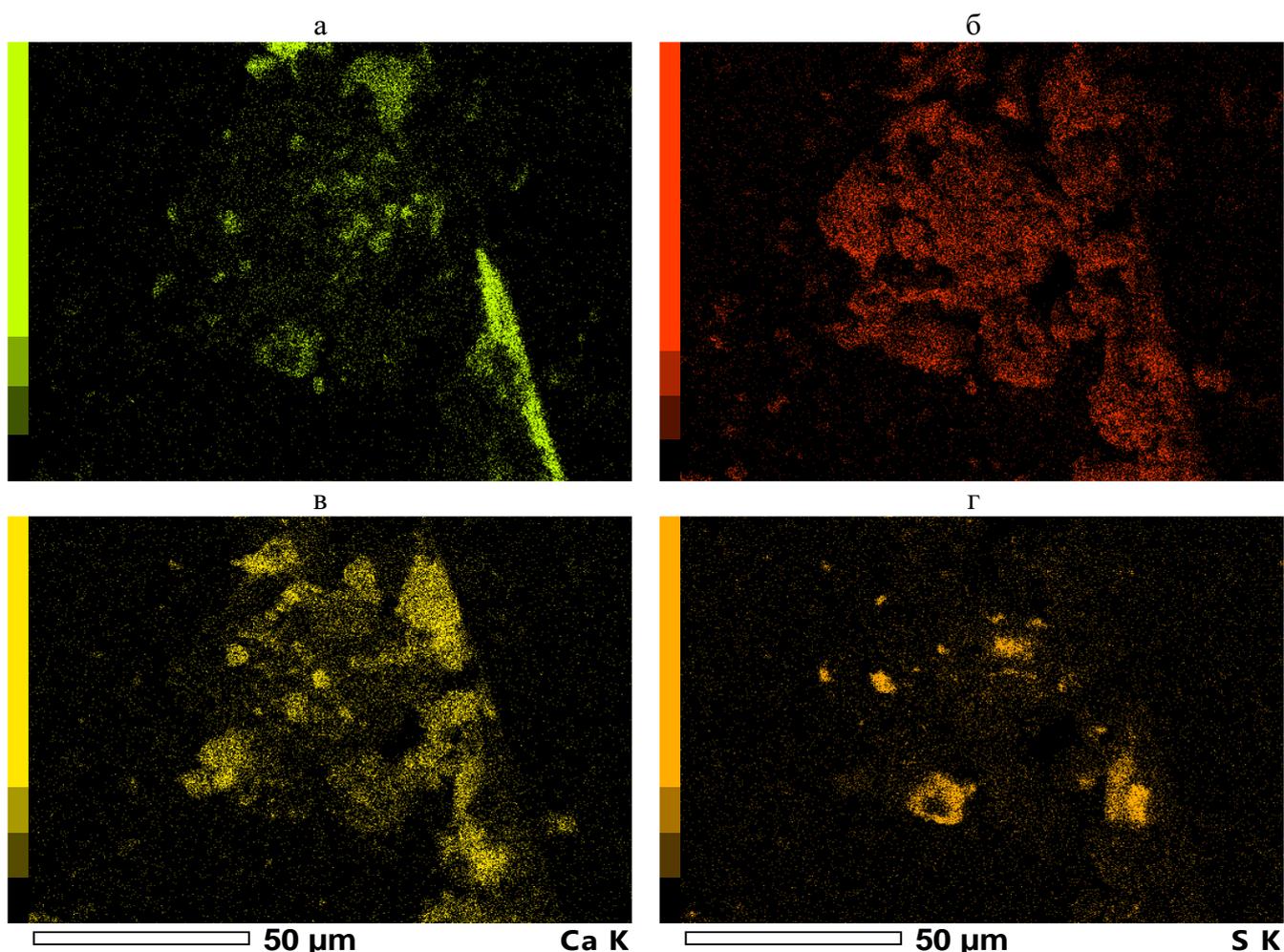


Рисунок 4 – Рентгеновские карты интенсивности распределения химических элементов на алмазе: железо (а), кислород (б); кальций (в); сера (г)

По характеру распределения железа и кислорода диагностирован гётит или гематит, а по интенсивности распределения кальция, серы и кислорода диагностируется гипс. На отдельных участках поверхности по интенсивности распределения калия, магния, кремния и алюминия диагностирован флогопит, а по интенсивности распределения натрия и хлора диагностируется галит.

Полученные с использованием специальной программы анализатора INCA карты распределения химических элементов позволили установить, что гипергенные минералы на поверхности алмаза, кристаллизуются в следующей последовательности: гётит - гематит – флогопит – галит – гипс.

Таким образом, на основе выполненного анализа установлено, что механизм образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов включает кристаллизацию минералов из пересыщенных водных растворов на поверхности алмаза; при этом основным условием протекания процесса является кристаллографическое соответствие параметров кристаллической решетки подложки (алмаза) и кристаллизующегося вещества. Активатором процесса закрепления на поверхности алмаза минеральных образований являются соединения железа, служащие промежуточной фазой в процессе кристаллизации.

3. Классификация гидрофилизирующих поверхностных минеральных образований на природных алмазах

Анализ полученных результатов позволяет классифицировать совокупность поверхностных минеральных образований на алмазах на четыре основные группы (рисунок 5, таблица 2).

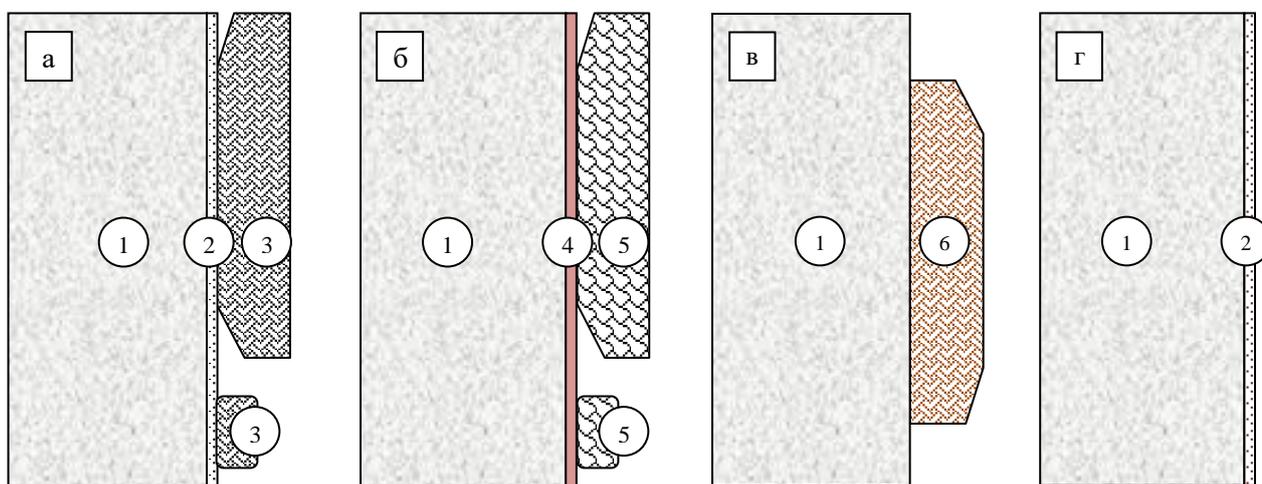


Рисунок 5. – Структура минеральных образований на алмазах: а – конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофильной поверхности алмаза; б – конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофобной поверхности алмаза; в – устойчивый сросток алмаза и породообразующих минералов; г – техногенно - гидрофилизирующая поверхность алмаза; 1 – кристалл алмаза; 2 – тонкая пленка гидрокарбонатов магния, железа и кальция; 3 – рельефный конгломерат (примазка) «гидрофильных» шламовых зерен; 4 – тонкая пленка гидрофобизирующих веществ; 5 – рельефный конгломерат (примазка) «гидрофобных» шламовых зерен; 6 – рельефный конгломерат сцементированных зерен породных минералов

Таблица 2. – Состав и свойства минеральных образований различного происхождения

Тип минерального образования на поверхности алмазов	Толщина, мкм	Лин. размер, мм	Минеральный состав, %			
			карбонаты	гидроксид железа	слоистые алюмосиликаты	глины
1. Конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофилизированной поверхности алмаза	<u>20-280*</u> 145	<u>0,01-1,5</u> 0,44	<u>4-16</u> 8,8	<u>0,5-1,9</u> 0,91	<u>21-42</u> 29,6	<u>46-75</u> 54,4
2. Конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофобизированной поверхности алмаза	<u>20-280</u> 145	<u>0,01-1,5</u> 0,44	<u>3-14</u> 7,3	<u>0,1-1,5</u> 0,73	<u>42-82</u> 59,6	<u>16-28</u> 21,5
3. Устойчивый сросток алмаза и породообразующих минералов	<u>20-350</u> 198	<u>0,03-3,0</u> 0,88	<u>23-74</u> 47,1	<u>1,5-6,5</u> 3,72	<u>12-22</u> 17,1	<u>6-18</u> 10,8
4. Техногенное пленочное образование на поверхности алмаза	<u>5-30</u> 15,8	<u>0,03-5,0</u> 1,74	<u>53-91</u> 77,7	<u>1,5-4,5</u> 2,66	<u>3-12</u> 6,7	<u>3-12</u> 6,8

*минимум – максимум
среднее.

Первым типом поверхностного образования являются адгезионно закрепившиеся на гидрофильной поверхности алмаза конгломераты (примазки) породообразующих минералов (рисунок 5а). Состав представлен адгезионно-активными глинистыми минералами, способными образовывать с кристаллами алмаза контакт большой площади. Закрепление таких «примазок» возможно только при исходной гидрофилизации поверхности алмаза. Генезис минеральных образований связан с контактом алмазов и размягченных вмещающих пород в процессах добычи, измельчения и классификации кимберлитовых руд. Они могут быть разрушены в последующих процессах пульпоподготовки и обесшламливания при применении реагентов – диспергаторов или продуктов электрохимической обработки водных систем.

Вторым типом поверхностного образования, близким к первому типу, являются адгезионно закрепившиеся на гидрофобной поверхности алмаза конгломераты (примазки) состоящих из породообразующих минералов, обладающих повышенной природной гидрофобностью (слоистые силикаты и др.). Эти минеральные образования закрепляются на естественно-гидрофобной или гидрофобизированной поверхности алмаза (рисунок 5б). Гидрофобизированные «примазки» механически удаляются с поверхности алмаза в подготовительных и обогатительных процессах, будучи замещенными газовыми пузырьками или жиром. Наличие таких образований затрудняет процессы пенной и липкостной сепарации из-за снижения контакта воздушной или жировой фазы с минеральной поверхностью.

Минеральные образования на алмазах **третьего типа** представляют собой рельефные элементы остатков измененной кимберлитовой породы, образовавшие с кристаллом алмаза механически прочный сросток и имеющие с ним общий генезис (рисунок 5в). Эти образования преимущественно представляют собой цемент мелкозернистых брекчий, состоящей из

диагностируемой РФЭ спектроскопией аморфно-поликристаллической карбонатно-силикатной цементной массы с высокой массовой долей алюмосиликатных и магний-силикатных тонкодисперсных минералов.

По отличию соотношения массовой доли кальция и магния к массовой доле кремния и алюминия, фиксируемой рентгеноспектральным методом (кристаллическая структура) и химическим анализом (кристаллическая и аморфная структура), определено, что кальциевые и магниевые минералы преимущественно сосредоточены в аморфной межкристалльной массе (цементе) а кремнезем и алюминий сконцентрированы в форме кристаллизованных алюмосиликатных минералов. Обнаруживаемые включения хлоридных минералов указывают на формирование поверхностных образований непосредственно в рудном теле.

Минеральные образования *третьего типа* наиболее устойчивы и сохраняются на алмазах в подготовительных и обогатительных процессах. Устойчивость минеральных образований третьего типа обусловлена воздействием гипергенных факторов непосредственно на поверхность алмазов. Состав поверхностных образований на поверхности алмазов схож с составом вмещающих пород, что определяет физико-химические и физико-механические свойства сростков и выбор метода их разрушения.

Четвертый тип поверхностных образований на алмазах представляет собой тонкую пленку техногенных продуктов кристаллизации минералов карбонатных, гидроксидокарбонатных, сульфатных и других солей из пересыщенных водных сред, характерных для пульп основных подготовительных и обогатительных процессов (рисунок 5г). Результаты спектрального анализа идентифицируют образовавшиеся пленки как карбонаты и гидроксидокарбонаты кальция и магния. В присутствии солей железа в осадке идентифицируются гидроксиды двух- и трех валентного железа. Несмотря на малую толщину, пленочные образования резко увеличивают смачиваемость поверхности алмазного кристалла и снижают способность техногенно измененных алмазов к пенной и липкостной сепарации.

Исходя из состава и строения поверхностных загрязнений можно выбрать наиболее рациональный путь их удаления или предотвращения образования. Для первого и второго типа минеральных образований целесообразно применять методы удаления, основанные на механическом диспергировании шламовых классов под воздействием поверхностно-активных реагентов и механических приспособлений. Для удаления минеральных образований третьего типа требуется применение химических растворителей или заменяющих их продуктов электрохимической обработки минерализованных водных сред. Целесообразно применение сочетания химического воздействия с методами, способствующими механическому удалению структурированных образований от поверхности алмаза, например, тепловой обработки. Для загрязнений четвертого типа наиболее эффективным методом очистки является применение продуктов электрохимической обработки минерализованных водных систем, в частности оборотной воды процессов липкостной и пенной сепарации.

Таким образом, на основании полученных данных впервые представлена классификация минеральных соединений на поверхности природных алмазов труднообогатимых интенсивно изменённых метасоматическими процессами руд, и выделено четыре типа образований.

4. Моделирование и исследование условий образования и растворения минеральных пленок на поверхности алмазных кристаллов в процессах сепарации кимберлитов

Для определения условий образования, растворения и удаления гидрофильных минеральных пленок на поверхности алмазных кристаллов была использована методика термодинамических расчетов и проведены экспериментальные исследования процессов фазообразования. Моделирование и анализ процессов образования гидрофилизирующих пленок на поверхности алмазов были осуществлены на основе термодинамического анализа межфазных химических реакций, выполненного в виде диаграмм термодинамически стабильных соединений в координатах $\lg[H_2CO_3^*] - pH$ (рисунок 6).

Методика термодинамического моделирования образования и растворения минералов соответствовала общепринятой для расчета диаграмм термодинамической стабильности химических соединений. Определение границ устойчивости минералов включало расчет стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции перехода (ΔG^0), расчет константы реакции, определение связи между параметрами диаграммы из уравнения константы реакции.

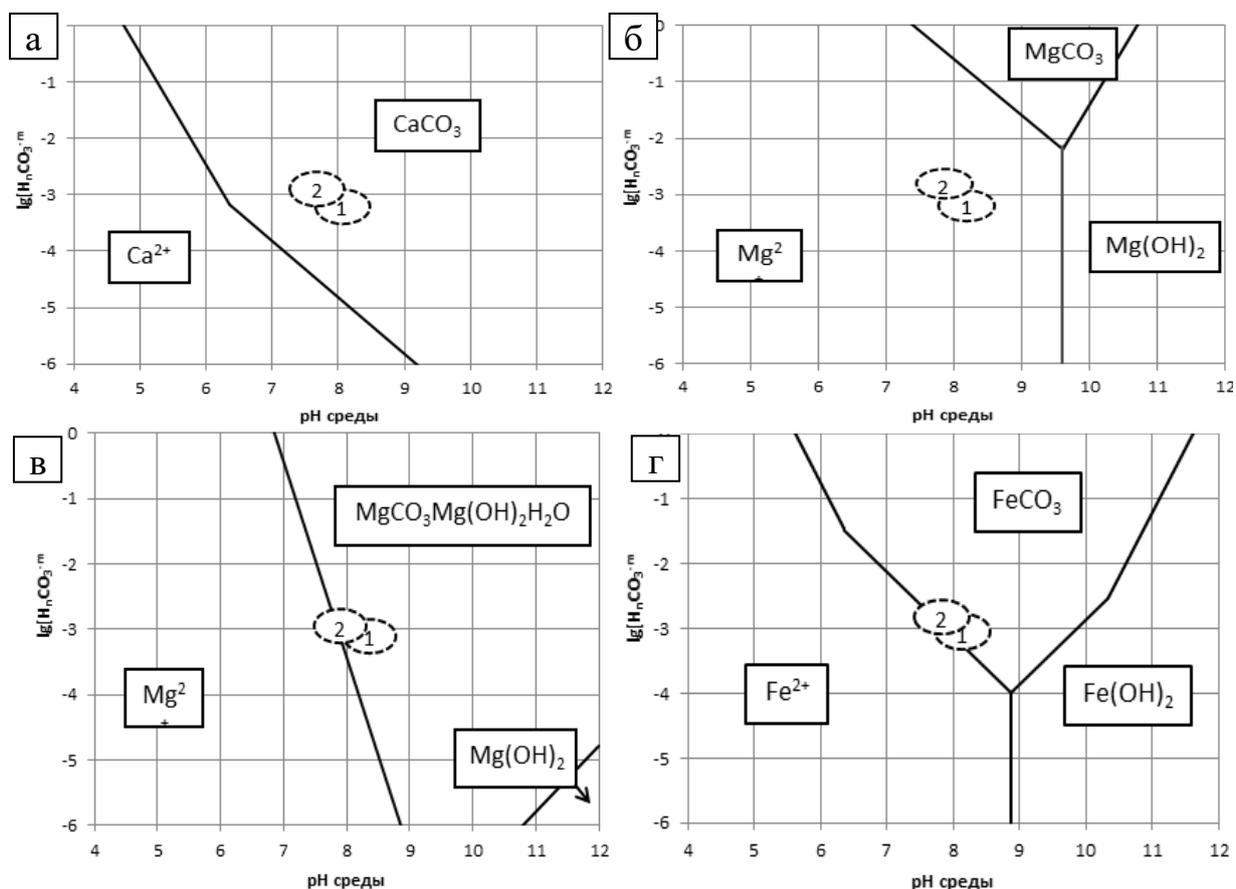


Рисунок 6 – Диаграмма термодинамической стабильности соединений кальция, магния и железа в жидкой фазе основных технологических переделов: 1 – в операции самоизмельчения; 2 – в операциях липкостной и пенной сепарации

Результаты расчетов показали, что в реальных условиях, характеризующихся пересыщением рассматриваемых жидких фаз по содержанию ионов кальция и карбоната, в

операциях измельчения, липкостной и пенной сепарации возможно образование кальцита CaCO_3 , карбонатов магния типа тригидрогидрокарбоната магния $\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, карбоната или гидроксида железа FeCO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, что подтверждается расположением областей 1 и 2 в области устойчивости фазы CaCO_3 (рисунок 6а), в области устойчивости $\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 6в) и FeCO_3 (рисунок 6г).

Анализ диаграмм показывает, что определяющим фактором интенсификации растворения карбонатных и гидроксидокарбонатных осадков, образованных на поверхности алмазных кристаллов, является снижение концентрации бикарбонатных ионов и смещение рН используемой жидкой фазы пульпы и оборотной воды в кислую область.

Проверка результатов расчетов, а также оценка влияния ионов железа на процесс кристаллизации минеральных образований, проводилась сравнением рН образования – растворения и спектральным исследованием состава осадков, образующихся при заданном соотношении между ионно-молекулярными компонентами жидкой фазы. Анализ результатов исследований, представленных в таблице 3, показал, что рН осадкообразования в минерализованных водных системах интенсифицируется в присутствии ионов железа и смещается в кислую область.

Таблица 3 – Расчетные и экспериментально измеренные значения рН образования – растворения осадков в исследуемых минерализованных водных системах.

№	Состав водной системы	Расчетное рН осадкообразования			Измеренное рН осадкообразования	
		CaCO_3	FeCO_3	$\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	Образования осадка	Растворения осадка
1	Модельная вода без добавок солей железа	6,4	8,2	7,8	8,0	7,0
2	Модельная вода с добавкой солей железа	6,4	8,2	7,8	6,4	7,0

Анализ ИК спектров образующихся осадков показывает, что при рН = 8,0 - 8,2 в отсутствие железа происходит совместное осаждение карбонатов кальция и магния (Рисунок 7а). Появление в жидкой фазе ионов железа существенно изменяет параметры осадкообразования. В присутствии соли двухвалентного железа при значениях рН = 7,4 уже образуется смешанный осадок, содержащий карбонаты и гидроксидокарбонаты кальция, магния и железа (рисунок 7б).

При проведении экспериментов по осаждению из растворов подщелачиванием водной среды, представленной оборотной водой цикла пенной сепарации обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа с высокой концентрацией хлорид – ионов, полученные результаты близки к данным, полученным на модельных растворах. Осадкообразование начинается при значениях рН = 8,2. Элементный состав образующихся осадков, представленный в таблице 4, указывает на преимущественное образование соединений кальция.

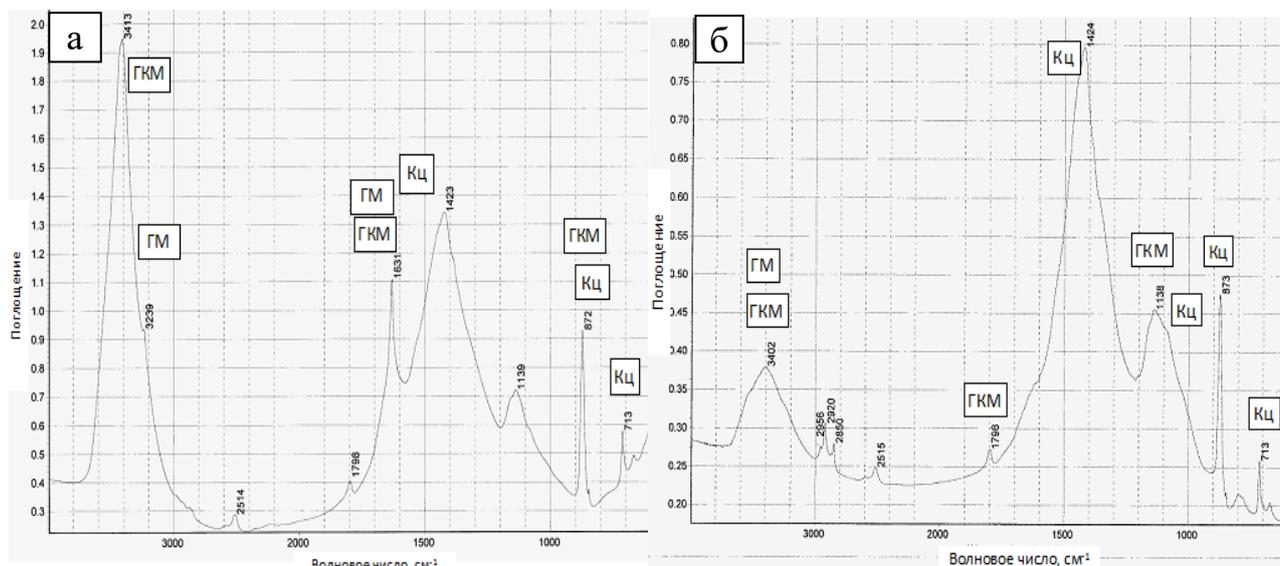


Рисунок 7 – ИК спектры осадков, полученных из минерализованных водных систем при подщелачивании среды: а – без добавки соли железа; б – с добавкой соли железа. ГКМ – гидрокарбонат магния; ГМ – гидроксид магния; Кц – кальцит;

Таблица 4 – Элементный состав образовавшихся осадков

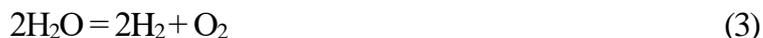
рН осаждения	Массовая доля элементов, %					
	Ca	Mg	Fe	CO ₃	SO ₄	Cl
а) модельный раствор, без железа						
8,5	22,0	10,0	-	41,2	0,7	-
б) модельный раствор, с железом						
7,5	22,0	8,8	5,1	43,2	1,1	-
в) оборотная вода ОФ №3						
8,2	22,2-23,3	8,2-9,3	2,5-3,4	39,1-41,0	0,5	0,5

Анализ состава кристаллизующихся в минерализованных водах техногенных осадков показал их близость по элементному составу к оборотной воде, из которой образовались исследуемые осадки. Это позволяет определить причины техногенной гидрофилизации поверхности алмазов как процесс кристаллизации в водной среде, пересыщенной ионами кальция, магния и угольной кислоты, снижение концентрации которых предотвращает или снижает интенсивность процессов техногенной гидрофилизации.

5. Исследование процессов бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованных хлоридсодержащих водных систем

Метод электрохимического кондиционирования позволяет без дополнительного введения химических реагентов целенаправленно изменять физико-химические параметры и ионный состав оборотных вод. Действие бездиафрагменной электрохимической обработки вызывает изменение газового и ионного состава обрабатываемой водной среды в результате протекающих электрохимических реакций.

В процессе электролиза водной системы на аноде происходит преимущественное окисление ионов хлора в молекулярную форму. На катоде происходит восстановление ионов водорода с образованием газообразного водорода. Одновременно протекает реакция разложения воды с получением водорода. Суммирующие реакции имеют вид:



При электролизе воды, насыщенной гидросульфидными ионами, происходят реакции окисления с образованием серы и сульфокислот. Жидкая фаза насыщается кислородом и хлором. Газообразный водород переходит в воздушную среду. Это обусловлено аномально высокой растворимостью хлора (7,1 г/л или $1,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в сравнении с водородом (1,6 мг/л или $1,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

В начальном отрезке времени электролиза наблюдается пропорциональная зависимость между плотностью тока на электродах и концентрациями хлора и кислорода в конечных продуктах (рисунок 8 а, б). В этом интервале отмечается прямо-пропорциональное увеличение скорости образования газообразных продуктов с увеличением плотности тока. В конечном интервале времени увеличение продолжительности электролиза или плотности тока на электродах не приводит к заметному увеличению концентраций хлора и кислорода в обработанной воде.

Электролиз хлоридсодержащего раствора ведет к уменьшению концентрации ионов хлора и гидросульфидных ионов. При высоких плотностях тока скорость процесса с течением времени замедляется. (Рисунок 8а, кривая 3).

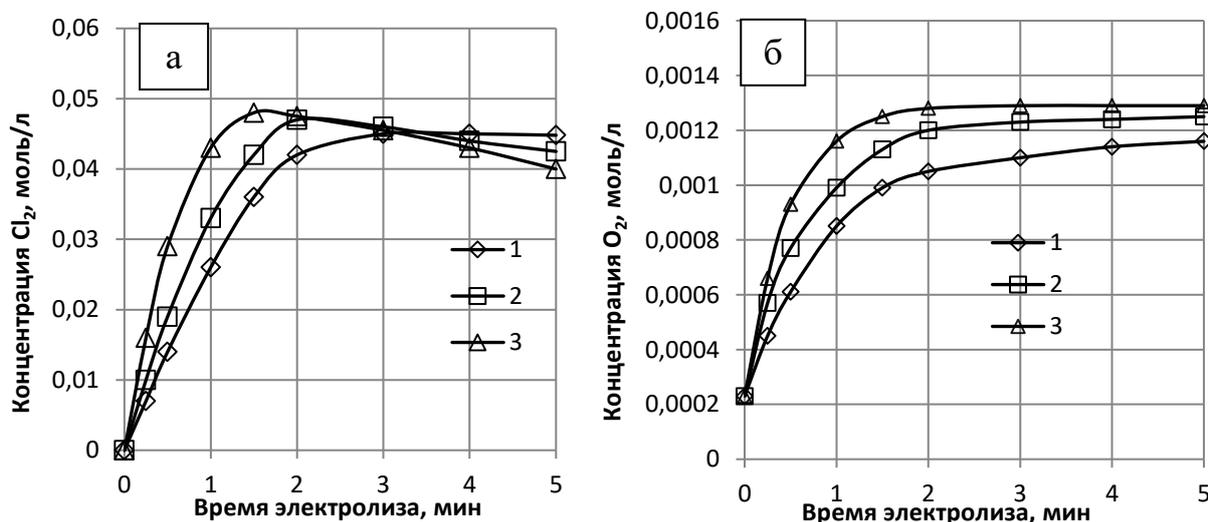


Рисунок 8 – Экспериментальные зависимости насыщения хлоридсодержащего раствора ($[\text{Cl}^-] = 2 \text{ г/л}$) газообразным хлором (а) и кислородом (б) при ведении процесса электролиза при плотности тока: 1 – 100 А/м^2 ; 2 – 200 А/м^2 ; 3 – 300 А/м^2

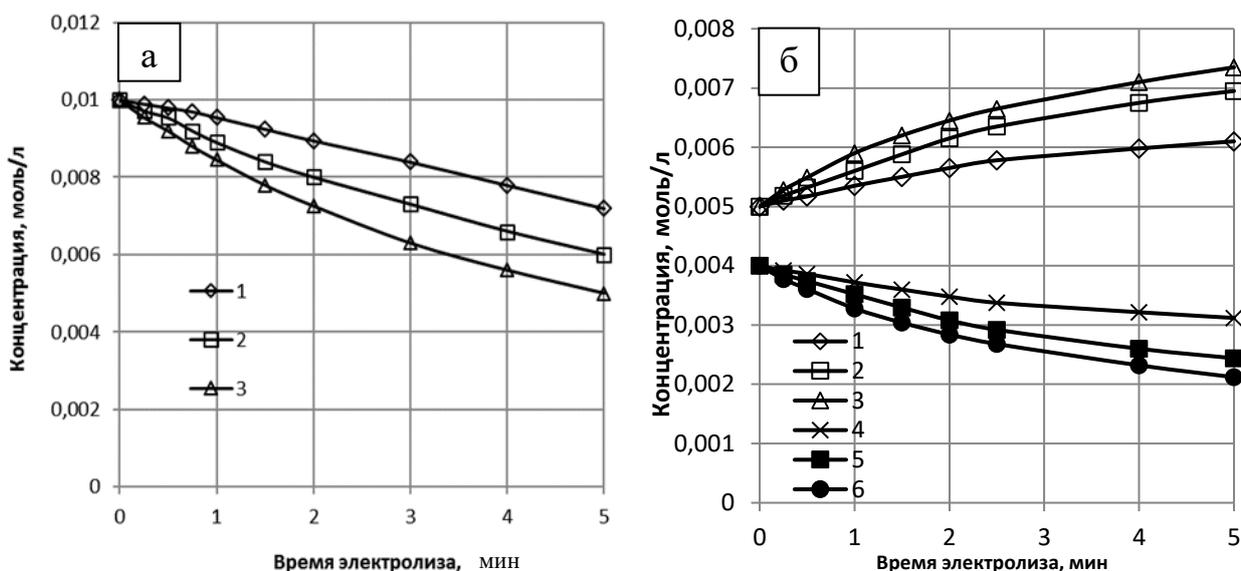


Рисунок 9 – Зависимости изменения концентраций ионов хлора (а) и ионов SO_4^{2-} (1, 2, 3), и ионов HS^- (4, 5, 6) (б) при бездиафрагменном электролизе хлоридсодержащего раствора. Плотность тока: 1, 4 - 100 A/m^2 ; 2, 5 – 200 A/m^2 ; 3, 6 – 300 A/m^2

Поскольку электролиз хлоридсодержащих растворов ведет к первоначальному смещению pH в щелочную область, процесс бездиафрагменного электролиза на первом этапе сопровождается осаждением карбонатов и гидроксидокарбонатов металлов. Наиболее вероятной в рассматриваемых условиях является реакция осаждения ионов кальция в виде кальцита или арагонита.



Снижение концентраций ионов кальция и бикарбонатных ионов на рассматриваемом этапе процесса электролиза хлоридсодержащего раствора составляет от 5 до 80% от исходного. После насыщения продукта бездиафрагменной обработки водной системы газообразным хлором усиливается взаимодействие воды с хлором (реакция диспропорционирования хлора), протекающее по реакции:



Реакция взаимодействия воды с хлором, как и реакции окисления гидросульфидных ионов, сопровождается генерированием водородных ионов и смещением реакции среды в область нейтральных и слабокислых значений pH, что наблюдается в продукте бездиафрагменного электролиза хлоридсодержащей водной системы после его отстаивания (выхода из аппарата) (рисунок 10).

Достижимое при бездиафрагменной электрохимической обработке, минерализованной хлоридсодержащей водной системы снижение значений pH и уменьшение концентраций карбонатных и кальциевых ионов, ведет к изменению свойств водной фазы по отношению к гидрофилизирующим поверхностным образованиям на алмазах.

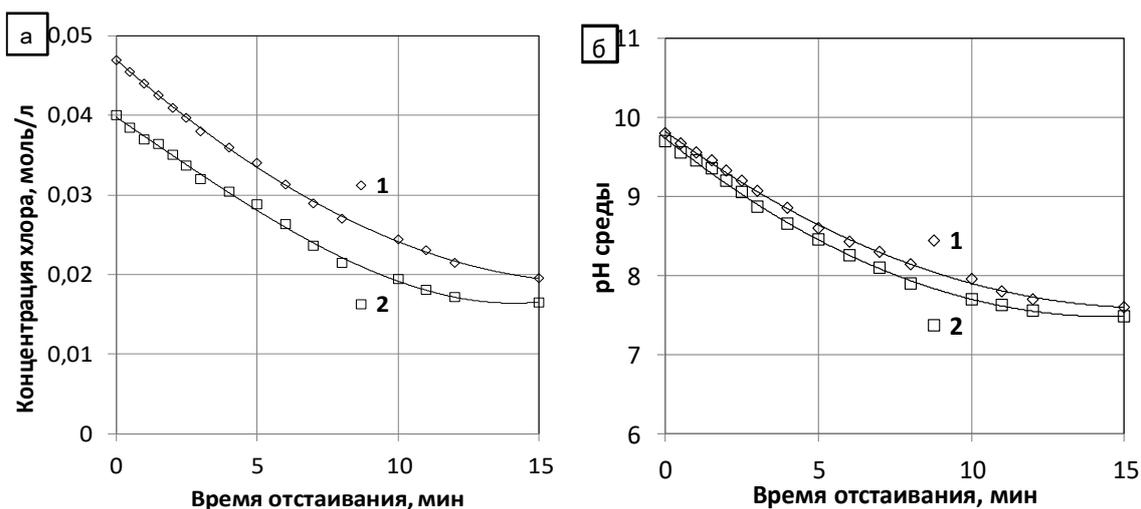


Рисунок 10 – Изменение концентрации хлора (а) и рН среды (б) при отстаивании (выхода из аппарата) продукта бездиафрагменной обработки: 1 – раствора хлорида натрия; 2 - модельной минерализованной воды

В качестве критерия способности минерализованной оборотной воды к растворению гидрофилизирующих пленок на поверхности кристаллов использовали рН – ориентированный критерий для карбонатных минералов - индекс стабильности (индекс Ризнера) JS_t :

$$JS_t = 2 \cdot pH_s - pH \quad (6)$$

Критерий сравнивает рН среды с равновесной рН (табличное значение) образования карбоната кальция (pH_s).

При $JS_t > 8,7$ водная среда очень агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется или легко растворяется. При $8,7 > JS_t > 6,9$ среда среднеагрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется и медленно растворяется. При $6,9 > JS_t > 6,4$ система стабильная; при $6,4 > JS_t > 3,7$ водная среда выделяет осадок $CaCO_3$; при $JS_t < 3,7$ интенсивно образуется осадок $CaCO_3$.

Результаты оценки влияния бездиафрагменной электрохимической обработки на изменение свойств минерализованной хлоридсодержащей водной системы показали следующее: процесс электролиза исходной водной системы в закрытом электролизере (без сообщения с атмосферой) обеспечивает уменьшение концентрации ионов кальция и общей углекислоты, что обуславливает снижение склонности к отложению осадков $CaCO_3$ и других карбонатных минералов. Согласно значениям индекса стабильности JS_t (таблица 5) обработанная минерализованная вода обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа переходит из разряда склонной к отложению осадков $CaCO_3$ в разряд «стабильной» (не склонной к образованию осадков) и «среднеагрессивной» (способной растворять осадки). Аналогичные результаты получены и для минерализованной оборотной воды обогатительной фабрики №12 Удачинского ГОКа, которая в результате электрохимического кондиционирования также переходит в разряд «среднеагрессивной» ($JS_t = 7,43$, таблица 5).

Таблица 5 – Изменение ионного состава и индексов карбонатного равновесия при бездиафрагменной обработке минерализованных вод в аппарате закрытого типа

При расходе эл. энергии, кВт*ч/м ³	рН	Концентрация ионов, мг/л			Значения критериев	
		Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ^{2-*}	рН _s	JS _t
Для Мирнинского ГОКа						
Без обработки	7,6	2389	61,2	0,11	7,12	6,52
0,3	7,5	2302	62,4	0,091	7,15	6,82
0,5	7,2	2120	46,5	0,034	7,10	6,90
1,0	7,1	1833	44,2	0,026	7,05	7,00
1,5	6,9	1545	41,5	0,015	7,11	7,33
2,0	6,7	1455	31,5	0,0073	7,04	7,80
Для Удачинского ГОКа						
Без обработки	8	2900	32	0,33	7,41	6,13
0,3	7,9	2880	28	0,25	7,47	6,28
0,5	7,7	2650	26	0,16	7,31	6,47
1,0	7,5	2500	21	0,074	7,31	6,87
1,5	7,3	2355	14	0,031	7,50	6,94
2,0	6,9	2189	10	0,011	7,46	7,43

При ведении электролиза минерализованной воды в открытом режиме (при контакте с атмосферой) происходит переход растворенных газов из раствора в атмосферу, что делает невозможным активное взаимодействие воды с хлором с образованием гипохлорита и смещением рН в кислую область.

Зависимости индекса стабильности от расхода электроэнергии для различных объектов приведены на рисунке 11.

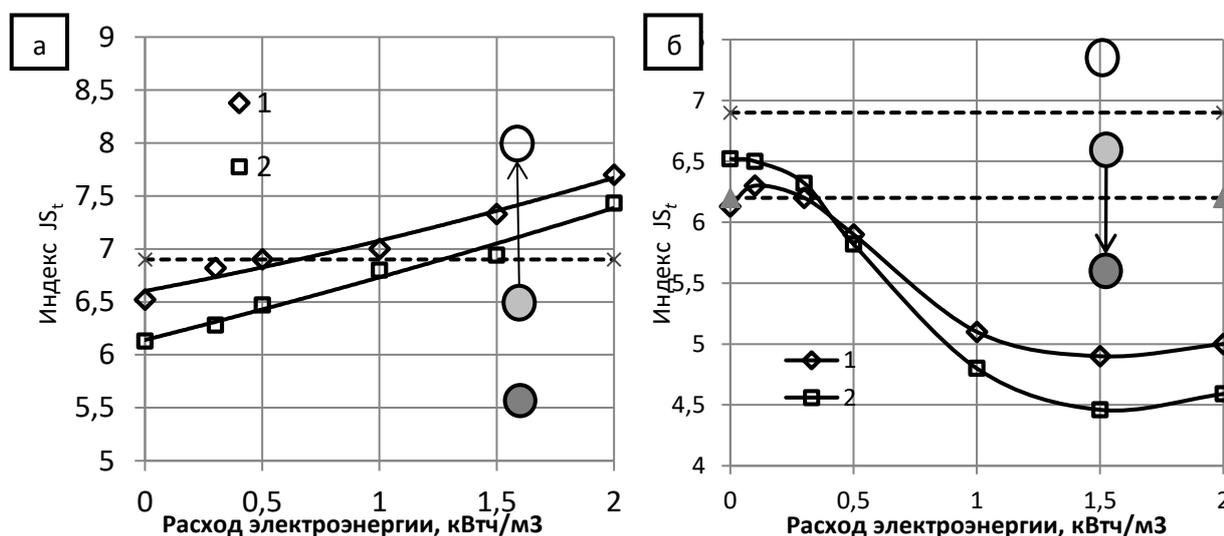


Рисунок 11 – Изменение индекса Ризнера JS_t при бездиафрагменной электрохимической обработке оборотной воды: а) в изолированном электролизере; б) в открытом электролизере: 1 – оборотной воды ОФ №12 Удачинского ГОКа; 2 – оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа; пунктирные линии – переход от воды склонной к образованию осадка (●) к нейтральной воде (○) и в воде склонной к растворению осадка (коррозионно-активной) (○)

Характер зависимостей весьма близок, что позволяет говорить о наличии закономерности увеличения агрессивности по отношению к карбонатным минералам минерализованных хлоридсодержащих водных систем, прошедших бездиафрагменную электрохимическую обработку в изолированном режиме и увеличении склонности их к отложению осадков при обработке в «открытом» режиме.

Восстановление гидрофобных свойств алмазов продуктами бездиафрагменной электрохимической обработки воды, полученными в закрытой системе, достигается за счет высокой степени удаления с поверхности минеральных компонентов (таблица 6), что подтверждается данными, приведенными на рисунке 12, из которого видно, что прирост краевого угла смачивания природно-гидрофильных алмазов составляет около 23%, техногенно-гидрофилизированных – около 27%, природно-гидрофобных алмазов, содержащих минеральные примеси в меньшем количестве - на 8-10%.

Таблица 6 – Изменение состава поверхности алмазов после взаимодействия с продуктом бездиафрагменной электрохимической обработки хлоридсодержащей водной системы

Элемент	Массовые доли элементов, %			
	до обработки	при расходе электроэнергии, кВт*ч/м3		
		0,5	1	2
C	78,0	87,5	91,2	94,0
O ₂	9,4	6,8	4,3	3,3
Ca	1,4	1,06	0,39	0,19
Cl	0,4	0,3	0,19	0,14
Fe	1,3	1,12	0,61	0,37
Si	2,5	1,7	1,2	0,8
Mg	0,65	0,4	0,33	0,17
Al	0,4	0,27	0,19	0,1

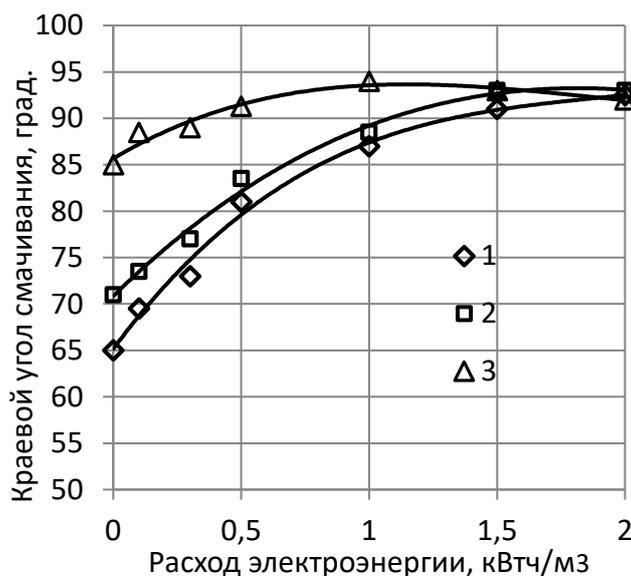


Рисунок 12 – Изменение гидрофобности алмазов после обработки оборотной водой, прошедшей бездиафрагменную обработку в закрытой системе: 1 – техногенно-гидрофилизированные алмазы; 2 – природно-гидрофильные алмазы; 3 – природно-гидрофобные алмазы

Таким образом, в результате проведенных исследований определен механизм направленного регулирования поверхностных свойств алмазов продуктами бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных хлоридных оборотных вод, заключающийся в увеличении растворяющей способности водной среды по отношению к карбонатным минералам, и обоснована целесообразность применения бездиафрагменного электрохимического метода обработки минерализованных хлоридсодержащих оборотных вод в процессах липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья с целью создания в рудной пульпе условий для растворения гидрофилизирующих минеральных пленок с поверхности алмазов и повышения их гидрофобности.

6. Разработка стендовых установок и экспериментальная апробация продуктов электрохимического бездиафрагменного кондиционирования хлоридсодержащих водных систем для модифицирования поверхностных свойств алмазных кристаллов

Для регулирования физико-химических параметров и ионного состава жидкой фазы кимберлитовой рудной пульпы с целью создания в ней условий для разрушения минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов и предупреждения их последующего образования разработан аппаратный комплекс, включающий различной комплектации и производительности опытный модульный макет и стендовую установку, предназначенные для электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем в лабораторных (рисунок 13а) и стендовых (рисунок 13б) испытаниях.

Согласно разработанной методике экспериментальные исследования выполнены в условиях, близких к промышленным режимам пенной и липкостной сепарации алмазосодержащего сырья.

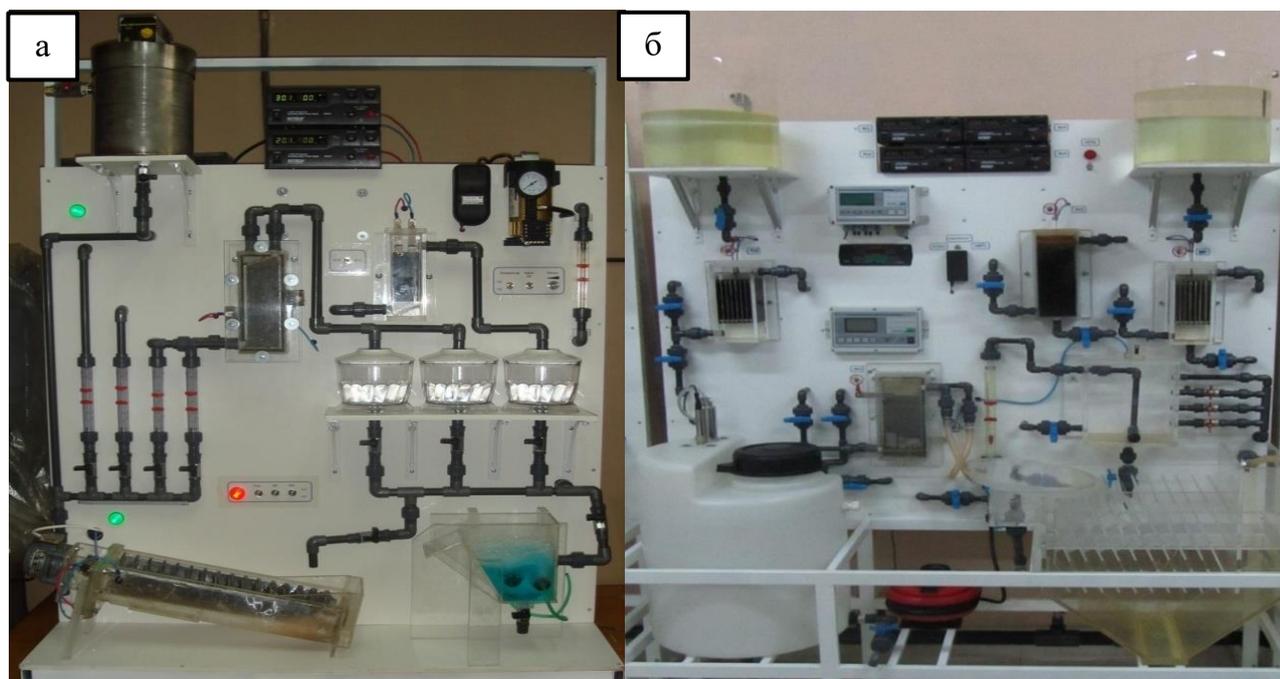


Рисунок 13 – Лабораторный макет (а) и стендовая установка (б) для проведения исследований процесса электрохимического кондиционирования водных систем

На первой стадии экспериментальных исследований выполнены стендовые испытания извлечения алмазных кристаллов пенной сепарацией в условиях использования продуктов бездиафрагменного кондиционирования хлоридсодержащих водных систем технологических процессов обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа с использованием опытной установки института «Якутнипроалмаз», схема цепи аппаратов которой приведена на рисунке 14.

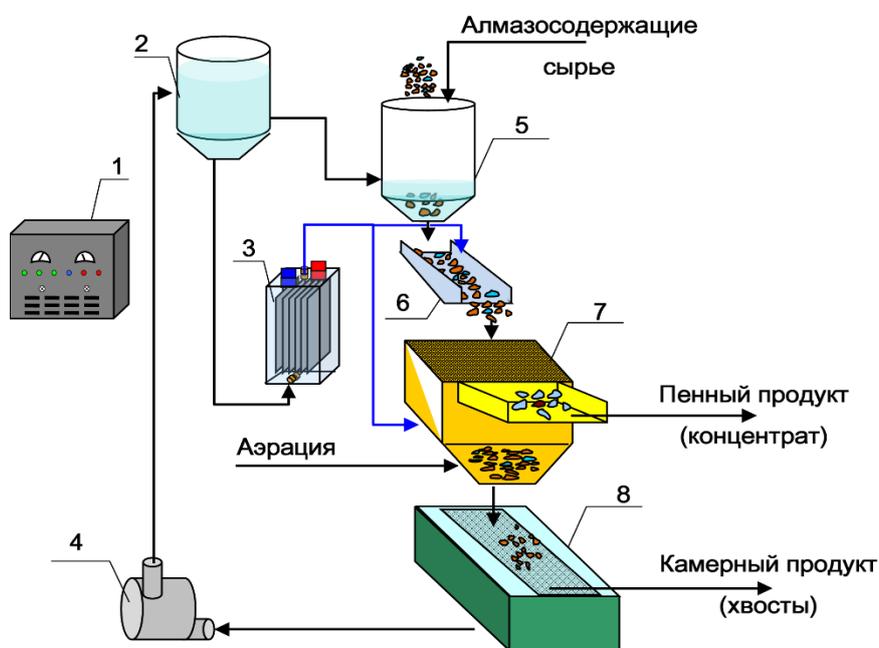


Рисунок 14 – Схема цепи аппаратов установки для стендовых испытаний процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья: 1 – источник питания; 2 – емкость с водой; 3 – электролизер; 4 – насос; 5 – кондиционер; 6 - лоток; 7 – пенный сепаратор; 8 – сито

Методика исследований предусматривала предварительное приготовление пробы руды, добавление в пробу фиксированной смеси алмазов, проведение эксперимента, извлечение алмазов из продуктов флотации, расчет показателей разделения, восстановление свойств алмазов, загрузку алмазов в новую пробу и проведение нового эксперимента. В ходе эксперимента отбирали на исследования алмазы, жидкую фазу рудной пульпы, исходные водные системы. Анализ алмазных кристаллов включал измерение гидрофобности поверхности алмаза и определение состава поверхностных соединений.

Результаты проведенных исследований показали, что использование продуктов бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованных вод в процессе пенной сепарации обеспечивает прирост извлечения алмазов на 26,7 – 36,7% (таблица 7). Устойчивый эффект гидрофобизации поверхности алмазов и восстановления их флотуемости достигается при расходе электричества 0,2 - 0,3 Ач/л при плотности тока 100 – 150 А/м².

Из результатов анализа жидкой фазы можно заключить, что бездиафрагменная обработка минерализованной оборотной воды вызывает смещение значений рН в кислую область, а окислительно-восстановительный потенциал характеризуется увеличением положительных значений.

Таблица 7. – Показатели стендовых испытаний пенной сепарации с использованием электрохимической бездиафрагменной обработки минерализованной воды

№	Параметры обработки				Параметры воды		Распределение алмазов, шт.			Извлечение, %
	I, А	U, В	τ , с	Q, Ач/л	pH	Eh, мВ	Исх.	Конц.	Хвосты	
трубка «Мир»										
1	-	-	-	-	8,4	260	30	10	20	33,3
2	2,5-3	4	20	0,05	8,44	733	30	12	18	40
3	2,5-3	4	40	0,1	8,16	778	30	9	21	30
4	2,5-3	4	80	0,2	7,83	779	30	15	15	50
5	2,5-3	4	120	0,3	7,8	780	30	18	12	60
трубка «Интернациональная»										
1	-	-	-	-	8,4	260	30	10	20	33,3
2	2,5-3	4	20	0,05	8,5	745	30	12	18	40
3	2,5-3	4	40	0,1	8,0	770	30	15	15	50
4	2,5-3	4	80	0,2	7,8	780	30	18	12	60
5	2,5-3	4	120	0,3	7,6	785	30	21	9	70

Контрольные стендовые испытания процесса пенной сепарации проводились на опытной установке института «Якутнипроалмаз» по схеме, приведенной на рисунке 15.

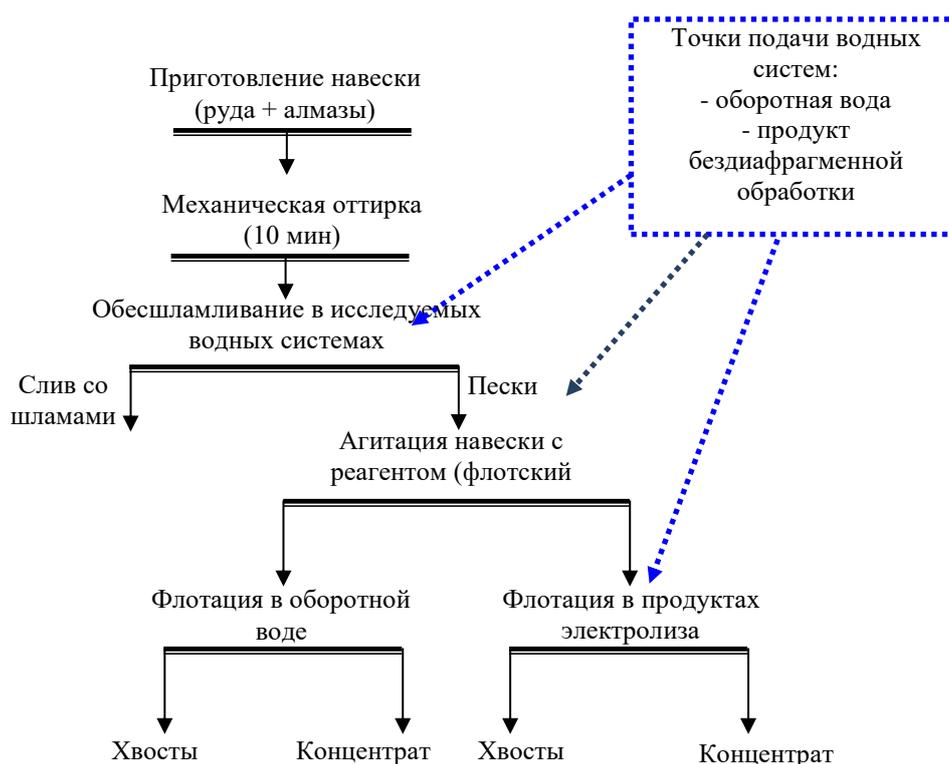


Рисунок 15 – Схема стендовых экспериментов по пенной сепарации алмазосодержащего сырья

В экспериментах апробированы три варианта подачи продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных оборотных вод в процесс пенной сепарации: а) в операцию оттирки и пенной сепарации; б) в камеру пенного сепаратора; в) в процесс

обесшламливания. В результате проведенных исследований установлено, что наилучшие показатели достигаются при подачи обработанной оборотной воды в камеру пенного сепаратора. Увеличение извлечения алмазов в концентрат пенной сепарации составило 17,05%.

Результаты анализа состава поверхности алмазов методом рентгеноспектрального микроанализа показали, что при использовании продукта бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды доля минеральных образований на поверхности алмазного кристалла снижается до 22%; а количество алмазного углерода, характеризующего очищенную поверхность, повышается до 80% и более. Краевой угол смачивания поверхности алмаза обратно пропорционален доле минеральных примесей на поверхности и повышается до 90 – 105 градусов.

Стендовые эксперименты процесса липкостной сепарации проведены в лаборатории института «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» в условиях, приближенных к реальным, что обеспечивалось использованием опытного сепаратора типа ЛС. Методика испытаний аналогична приведенной выше.

В результате проведенных исследований с использованием продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной воды установлено увеличение извлечения алмазов в концентрат липкостной сепарации на 22,4% (таблица 8).

Анализ данных показывает, что применение продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной оборотной воды снижает концентрацию ионов, кальция, магния и карбонатов на 30-50%, что обеспечивает снижение склонности оборотной воды к осадкообразованию, вплоть до перехода в разряд агрессивных по отношению к карбонатным минералам ($JS_t \geq 6,9$). Устойчивый эффект гидрофобизации поверхности алмазов при липкостной сепарации достигается при расходе электричества 0,3 - 0,4 Ач/л при плотности тока 50 – 100 А/м².

Таблица 8. – Показатели стендовых испытаний липкостной сепарации

Плотность тока, А/м ²	q, Ач/л	рН	Ионный состав жидкой фазы, мг/л						JS _t	Извлечение в к-т, %
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	ClO ⁻ и ClO ₂ ⁻	O ₂		
Без обработки		8,0	312	462	1980	50,0	-	4,2	6,30	50,0
25	0,1	7,7	320	370	54,9	349	11	4,8	6,51	54,9
50	0,2	7,5	298	327	55,1	257	45	10,3	6,74	55,1
100	0,4	6,8	277	280	65,0	232	80	12,5	7,03	65,0
150	0,6	6,5	250	236	72,1	175	87	12,8	7,33	72,1
200	0,8	6,5	235	210	72,4	175	90	16,0	7,5	72,4

Таким образом, стендовые испытания с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза воды минерализованной оборотной воды в процессах пенной и липкостной сепарации подтвердили снижение гидрофильных образований на поверхности алмазных кристаллов и существенное увеличение извлечения алмазов в концентраты на 29,6% и 22,4% соответственно.

7. Разработка аппаратного комплекса и экспериментальное обоснование эксплуатационных параметров электрохимических кондиционеров воды

На рисунке 16 представлены общий вид и схема используемого в экспериментальных полупромышленных испытаниях электрохимического кондиционера воды бездиафрагменного типа (ЭКВБ) производительностью 1,0 м³/ч. Подвод исходной воды в электродные камеры данных аппаратов осуществляется с нижнего торца корпуса, отвод конечного продукта электролиза – через верхний патрубок.

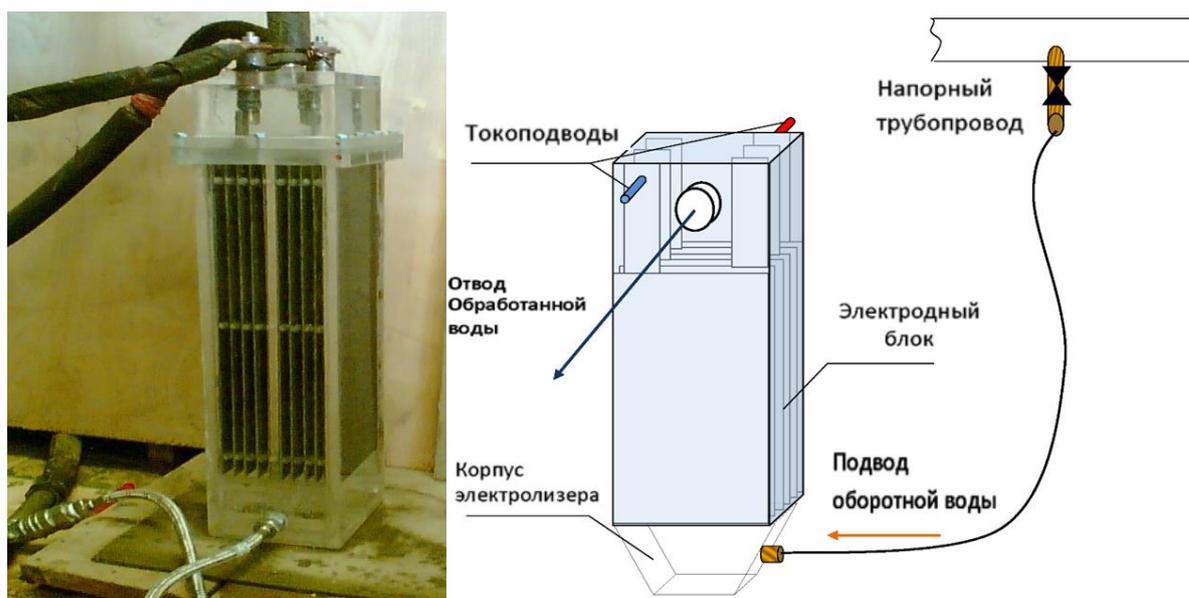


Рисунок 16 – Внешний вид и принципиальная схема опытного электрохимического кондиционера воды бездиафрагменного типа (ЭКВБ), производительностью 1,0 м³/ч

В процессе испытаний в качестве объектов исследований изучены малорастворимые электроды трех типов: - титан с покрытием оксида рутения (ОРТА); - титан с оксидным иридий-рутениевым покрытием (ОИРТА); - титан с платинированным покрытием (ПТА). Применение данного типа электродов повышает срок службы электродных блоков, использующих до настоящих исследований электроды, изготовленные из стали 3 и нержавеющей стали. С учетом большей износостойкости и меньшей стоимости для последующих исследований был выбран электродный блок с покрытием типа ОИРТА.

В процессе испытаний была исследована кинетика образования катодных осадков в проточном режиме аппарата. Установлено, что через 5 часов работы напряжение на электродах скачкообразно повышается с 3 до 6-7 В, что обусловлено образованием катодных осадков, препятствующих процессу электролиза водной системы.

С целью стабилизации и обеспечения непрерывности процесса электролиза минерализованных вод в промышленных условиях принят циклический режим работы электродного блока типа ОИРТА с автоматической сменой полярности анодов и катодов (переполусовки) через 5 часов. В промышленных схемах водоподготовки циклов липкостной и пенной сепарации алмазосодержащего сырья выполнены испытания экспериментальных

образцов электрохимических кондиционеров воды (рисунок 17) производительностью 1,5 м³/ч (а) и 50 м³/ч (б).

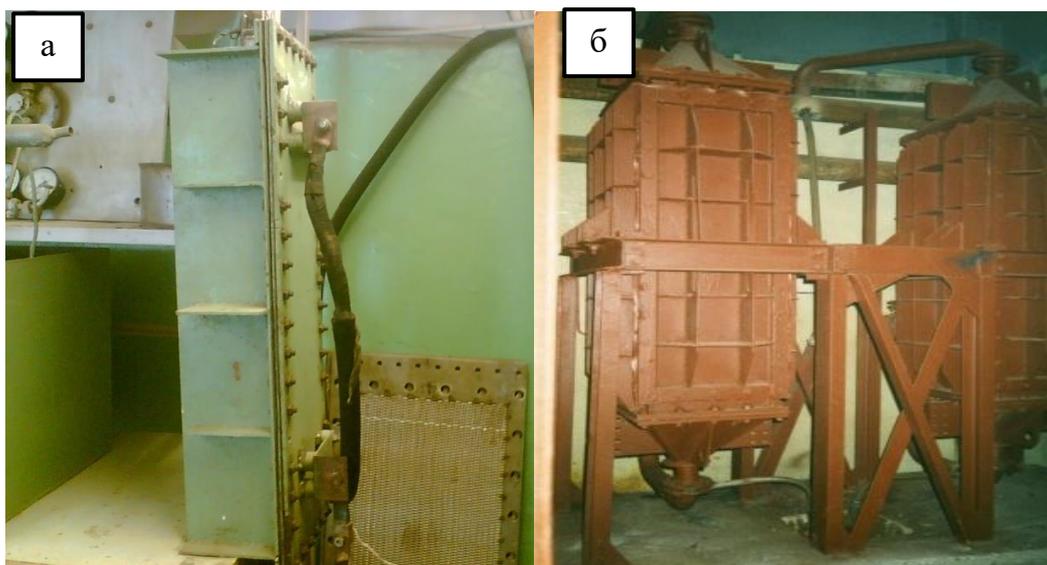


Рисунок 17. – Промышленные экспериментальные аппараты ЭКВБ-1,5 (а) и ЭКВБ-50 (б)

В результате испытаний с использованием аппарата ЭКВБ-1,5 установлено, что при удельных затратах электроэнергии от 0,2 до 0,4 кВт*ч/м³ (плотность тока на электродах 100 ÷ 150 А/м²) в оборотной воде происходит изменение величины рН с 8,4 до 6,0 ÷ 7,3, Eh с 220 до 750 ÷ 780 мВ с увеличением концентрации растворенного кислорода с 6,3 до 15 ÷ 18 мг/л и концентрации активного хлора с 0 до 45 мг/л. Аналогичные результаты получены при испытаниях аппарата ЭКВБ-50 (рисунок 18).

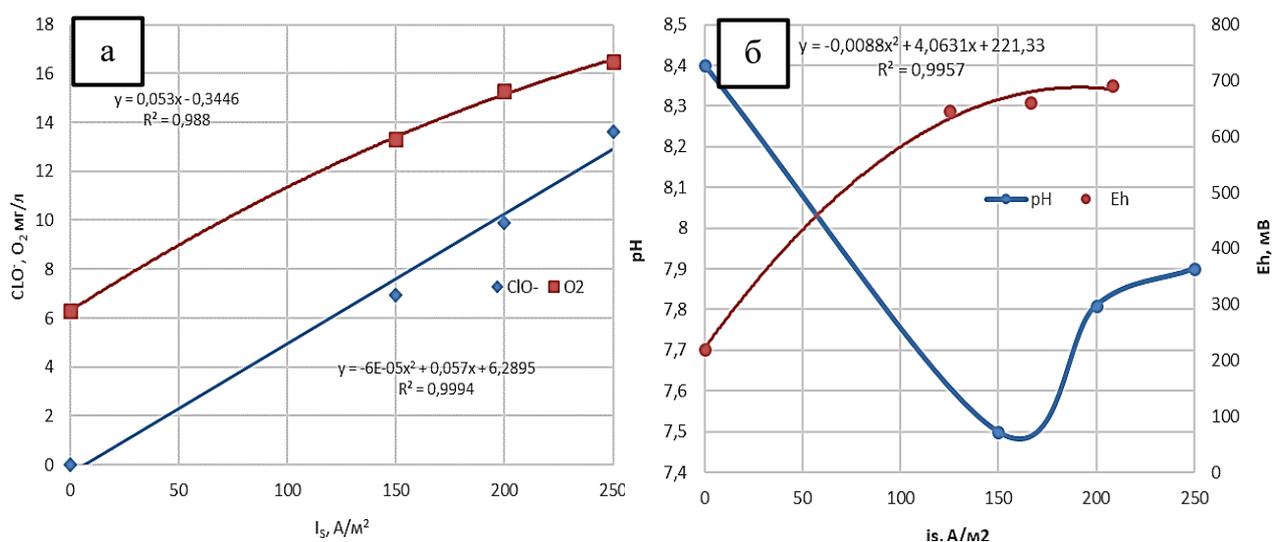


Рисунок 18 – Изменение концентраций растворенного кислорода, активного хлора (а) рН и Eh (б) в продуктах бездиафрагменного электролиза оборотной воды при изменении плотности тока на электродах аппарата ЭКВБ-50

В рассмотренных условиях электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем наблюдается максимальный рост растворяющей способности оборотной воды по отношению к карбонатным соединениям. Одновременно вследствие накопления кислорода и хлора в ней поддерживается близкое к максимальному значение окислительно-восстановительного потенциала $740 \div 760$ мВ (таблица 9).

Таблица 9 – Ионный состав и значения критерия Ризнера для оборотной воды и продуктов ее бездиафрагменного электролиза в аппаратах ЭКВБ

№ №	Расход электричества, Ач/л	Расход эл. энергии кВт*ч/м ³	рН	Eh, мВ	Т ⁰ С	Концентрация ионов, мг/л			Значения критерия JS _i
						Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ^{2-*}	
1	0	0	7,6	260	4	2389	61,2	0,11	5,72
2	0,15	0,5	6,7	720	6	2170	36,5	0,004	6,88
3	0,2	1,0	6,6	740	7,9	1789	23,1	0,002	8,24
4	0,3	1,5	6,8	760	9,0	1455	24,0	0,002	8,27

Результаты опробований входящего и выходящего продуктов показали, что при бездиафрагменной электрохимической обработке минерализованной воды достигается стабильное уменьшение концентрации в ней ионов кальция и общей углекислоты, снижение рН, что обеспечивает переход оборотной воды из разряда склонной к отложению осадков CaCO₃ в разряд «стабильной» (практически не склонной к образованию осадков, JS₁ ≥ 7) и «среднеагрессивной» (способной растворять осадки, (JS₁ ≥ 8)).

Установлено, что диапазон оптимальной интенсивности параметров кондиционирования (расходов электричества и электроэнергии), в котором происходит модификация физико-химических свойств оборотной воды до значений, необходимых для гидрофобизации поверхности алмазов, составляет, соответственно от 0,15 до 0,2 Ач/л и от 0,5 до 1,0 кВт*ч/м³ (таблица 9).

8. Промышленная апробация применения продуктов бездиафрагменного электролиза оборотных вод в процессах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащего сырья

С учетом специфики условий залегания, добычи и подачи алмазосодержащего сырья в переработку промышленные испытания выполнены длительными временными (годовыми) циклами в различные периоды работы обогатительных фабрик, что обусловлено необходимостью проверки применимости продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных оборотных вод в схемах липкостной и пенной сепарации при переработке кимберлитовых руд различного вещественного состава.

Промышленная апробация использования продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод выполнена в схемах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов на обогатительной фабрике №3 Мирнинского ГОКа и обогатительной фабрике №12 Удачинского ГОКа с использованием рассмотренных выше электрохимических кондиционеров ЭКВБ - 1,5 и промышленных барабанных липкостных сепараторов типа СЛБ-5 непосредственно в цехах доводки обогатительных фабрик. Согласно

принципиальной схеме липкостной сепарации, представленной на рисунке 19, обратная вода обрабатывается в бездиафрагменном электролизере и поступает для первичного кондиционирования с рудной массой в питающие бункеры рентгенолюминесцентных сепараторов, хвосты которых поступают в приемный бункер липкостных сепараторов, где также происходит контакт с обработанной водой, которая также подается и для орошения алмазосодержащего материала., подаваемого на липкостной сепаратор.

В период внедрения данного варианта схемы использования электрохимически обработанной воды в процессе липкостной сепарации на обогатительной фабрике №3 Мирнинского ГОКа получен подтвержденный прирост извлечения алмазов класса $-5+2$ мм на 4% (таблица 10). Промышленные испытания применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованной воды в процессе липкостной сепарации обогатительной фабрики №12 Удачинского ГОКа проведены по аналогичной схеме. Технологические показатели согласно методике испытаний, рассчитывались как отдельно по циклу липкостной сепарации, так и в целом по фабрике. Из представленных в таблице 10 данных видно и в данных испытаниях прирост извлечения в цикле липкостной сепарации составил в среднем 4,4%. Средний подтвержденный прирост извлечения алмазов по фабрике за период испытаний составил 0,7% (таблица 11).

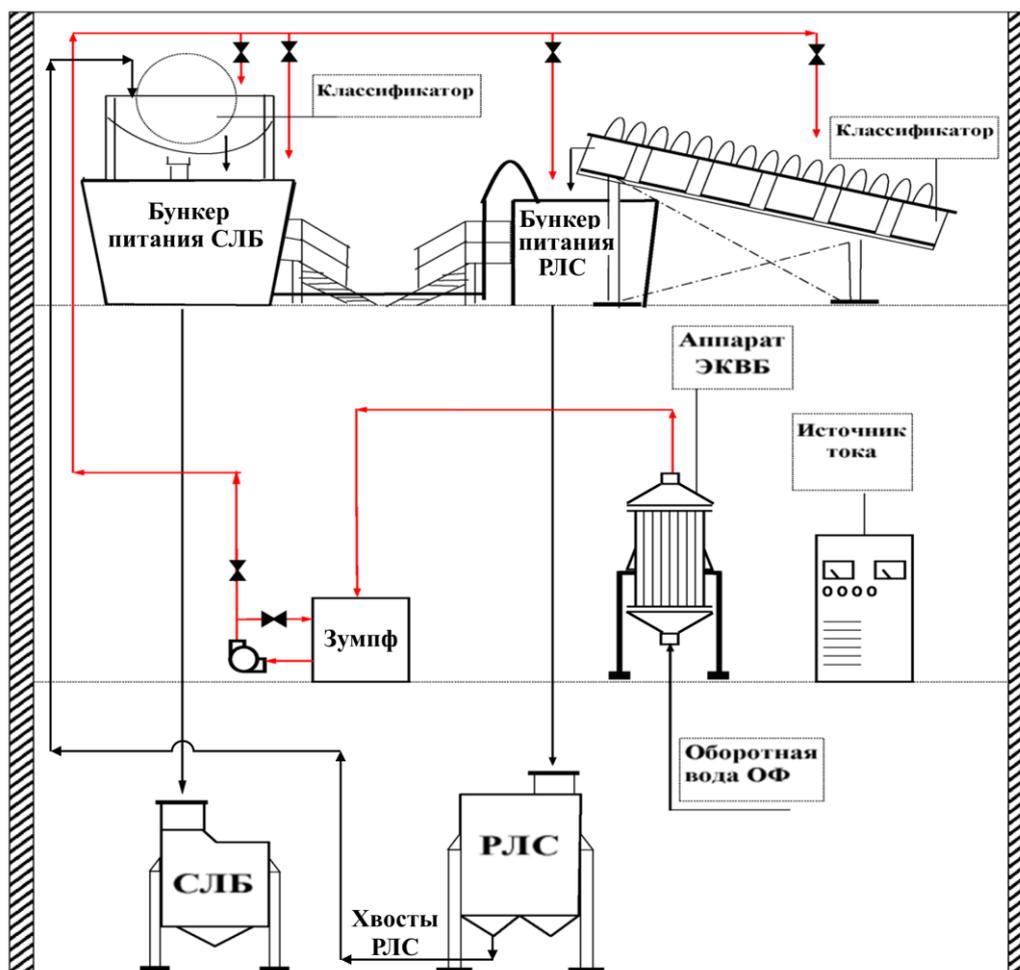


Рисунок 19 – Принципиальная схема липкостной сепарации алмазосодержащего сырья при испытаниях с электрохимическим кондиционированием обратной воды

Таблица 10 – Технологические показатели испытаний процесса липкостной сепарации

№№ серии	Извлечение, %		Прирост извлечения, %
	Без обработки оборотной воды	С обработкой оборотной воды	
на ОФ № 3 Мирнинского ГОКа			
1	86,5	89,1	2,6
2	85,4	91,0	4,6
3	86,6	90,1	3,5
4	86,2	88,5	2,3
5	85,8	88,0	4,2
6	84,1	90,2	6,1
Среднее	85,5	89,5	4,0
на ОФ № 12 Удачинского ГОКа			
1.	68,5	79,5	11,0
2.	91,0	91,4	0,4
3.	86,7	88,3	1,6
Среднее	82,0	86,4	4,4

Таблица 11. – Общие по фабрике №12 технологические показатели промышленных испытаний в схеме доводки

№№ серии	Общее извлечение алмазов по фабрике, %		Прирост извлечения алмазов, %
	Без обработки оборотной воды	С обработкой оборотной воды	
1	96,6	98,0	2,2
2	99,2	99,5	0,3
3	98,9	99,2	0,3
Среднее	98,2	98,9	0,7

Промышленная апробация технологического режима пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов с применением продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды была проведена в условиях обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа при переработке кимберлитовых пород трубок «Мир» и «Интернациональная» из рудных блоков интенсивно измененного вещественного состава длительными временными (годовыми) периодами. Основная схема испытаний в цикле пенной сепарации (рисунок 20) включала подачу продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды в подпенный слой камеры сепаратора, что обеспечивает насыщение оборотной воды в рабочей зоне сепаратора тонкодисперсными газами электролиза, крупностью от 5 до 50 мкм и дополнительное модифицирование свойств поверхности алмазов. Промышленная апробация продукта электрохимического бездиафрагменного кондиционирования оборотной воды проведена с использованием машин пенной сепарации типа ПФМ, разработанных в институте Якутнiproалмаз под руководством д.т.н. Злобина М.Н.

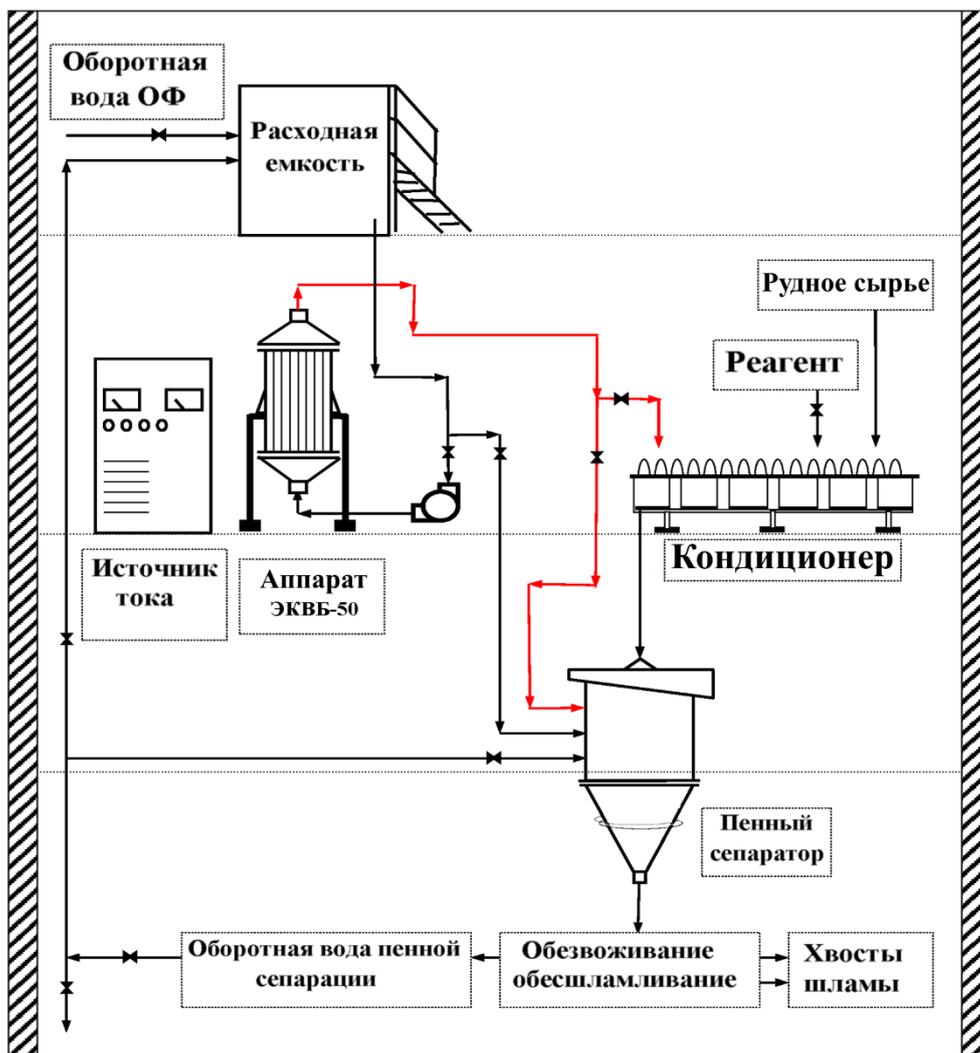


Рисунок 20 – Принципиальная схема пенной сепарации алмазосодержащего сырья при испытаниях с электрохимическим кондиционированием оборотной воды

Подтвержденными результатами промышленных испытаний установлено:

- использование электрохимически обработанной воды в цикле пенной сепарации обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа с обработкой руды трубки «Мир» обеспечивает повышение содержания алмазов класса -2 мм в общей кассе фабрики на 9,9% при увеличении их извлечения в концентрат на 5,2%. Расход реагента –собиранителя при этом снижается на 40-45%;

- использование электрохимически обработанной воды в цикле пенной сепарации обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа с обработкой руды трубки «Интернациональная» обеспечивает повышение содержания алмазов класса -2 мм в общей кассе фабрики на 8,8% при их извлечении в концентрат 98-99%.

Подтвержденный экономический эффект от реализации электрохимического метода кондиционирования высокоминерализованных оборотных вод в процессах сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа за период с 1999 по 2005 г. составил более 32,8 млн. руб. и за период с 2013 по 2016 г. - более 83,3 млн. руб.

9. Перспективы применения продуктов бездиафрагменного электролиза оборотных вод в технологии переработки хвостов обогащения кимберлитовых руд и алмазосодержащих россыпей

Результаты минералогических исследований показывают, что отвальные хвосты алмазоизвлекающих фабрик представлены в основном классом -2 мм, что обуславливает пенную сепарацию как основной метод извлечения алмазов из данного сырья. При этом песковая фракция отвальных хвостов (-2+0,05) мм классифицирована как кальцит-доломитовая, а мелкодисперсная глинистая (-0,05 мм) – как серпентин-карбонатная с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы. Диагностированные тонкодисперсные минералы указанной крупности в процессах обогащения за счет взаимодействия с жидкой фазой, и их растворения насыщают пульпу тонкодисперсными гидрофильными соединениями, которые в результате процесса адгезии на алмазах образуют на их поверхности полиминеральные пленки, снижающие природные гидрофобные свойства кристаллов. В еще большей мере процессы гидрофилизации поверхности алмазов характерны для россыпных месторождений, являющихся дополнительным источником алмазосодержащего сырья, актуальность переработки которого возрастает с уменьшением запасов кимберлитовых руд основных месторождений. На основе опыта работ обогатительных фабрик установлено, что алмазы крупностью -5мм составляют основную массу кристаллов россыпных месторождений, основными конечными (контрольными) сепарационными процессами для которых являются липкостная и пенная сепарации.

Комплексом аналитических исследований показано, что алмазы, содержащиеся в хвостовых отвалах переработки алмазосодержащих кимберлитов и основной массе россыпных месторождений, имеют неоднородную поверхность с минеральными образованиями, представленными магниевыми силикатами, карбонатами кальция, магния и железа, имеющих гипергенное, техногенное и посттехногенное происхождение. Как и на поверхности природных алмазов кимберлитовых руд количество, размер, условия и прочность закрепления диагностируемых минеральных образований на поверхности алмазов хвостовых отвалов и россыпных месторождений достаточно различны и обусловлены как степенью изменения перерабатываемых кимберлитовых руд, так и условиями их нахождения в россыпях и хвостовых отвалах обогатительной фабрики. Линейный размер диагностированных минеральных образований изменяется от 1 до 120 мкм, что является близким интервалом для размеров гидрофилизирующих минеральных образований на поверхности ранее исследованных природных алмазах (16 мкм до 120 мкм).

С учетом результатов предварительных исследований, которыми была показана возможность удаления продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной оборотной воды с поверхности алмазов хвостовых отвалов и россыпных месторождений гидрофильных кальциево – магниевых и железосодержащих минеральных примесей, предложена схема использования бездиафрагменного электрохимического метода кондиционирования оборотной воды для восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазов в схемах липкостной и пенной сепарации при обогащении россыпных алмазосодержащих месторождений и отвальных хвостов переработки кимберлитовых руд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной проблемы обоснования механизма образования гидрофильных минеральных микро- и макросоединений на алмазах и их деструкции на основе электрохимического регулирования ионно-молекулярного состава оборотных вод, что позволило интенсифицировать процессы глубокой переработки кимберлитовых руд сложного вещественного состава, обеспечивающие повышение извлечения алмазных кристаллов в операциях липкостной и пенной сепарации.

Автором получены следующие основные результаты:

1. На основе комплекса современных методов изучения минерального, вещественного и фазового состава кимберлитов трубок «Интернациональная», «Мир», «Нюрбинская» и поверхностных свойств алмазов установлено образование гидрофилизующих соединений на поверхности алмазных кристаллов, которые представлены, в основном, полиминеральными микро- и макрообразованиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава, шламовыми покрытиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава и шламовыми примазками тальк-сметитового состава. Поверхность алмазных кристаллов с техногенным типом гидрофизации неоднородна, мозаично покрыта карбонатами и магниевыми силикатами с повышенной массовой долей железа. На техногенно-гидрофильной поверхности алмазов площадь распространения и глубина проникновения примесных микро- и макрообразований значительно возрастают.

2. Вскрыт механизм образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов как в условиях гипергенеза, так и в условиях технологических процессов рудоподготовки и обогащения, который включает в себя процесс кристаллизации минеральных соединений из пересыщенных водных растворов на поверхности алмаза, служащей матрицей, на которой формируется фаза кристаллизующейся соли и адгезионное закрепление химических соединений – продуктов растворения порообразующих минералов на измененной поверхности алмазов. Установлено, что условием кристаллизации минеральных примесей является кристаллографическое соответствие параметров кристаллической решетки подложки (алмаза) и кристаллизующегося вещества. Первичное закрепление минеральных образований на поверхности алмазов происходит с участием соединений железа (гетита), обладающих близкими к алмазу параметрами решетки и служащих промежуточной фазой, на которой происходит последующая кристаллизация минеральных соединений.

3. Разработана новая классификация поверхностных образований на алмазах, имеющих различное происхождение и свойства. Выделены четыре типа поверхностных образований:

- адгезионно закрепившиеся на гидрофильной поверхности алмаза конгломераты (примазки) и единичные зерна шламовых классов гидрофильных минералов;
- адгезионно закрепившиеся на гидрофобной поверхности алмаза конгломераты (примазки) и единичные зерна шламовых классов гидрофобных минералов;
- остатки породы, сохранившейся на кристаллах алмаза и имеющих с ними общий генезис;

- техногенные продукты кристаллизации минералов (карбонатов и гидроксидокарбонатов) из пересыщенных водных систем технологических процессов переработки кимберлитовых руд.

4. Выявлены корреляционные связи между гидрофобными свойствами алмазов трубки «Мир» и «Интернациональная» и концентрацией химических элементов, формирующих минеральные образования на их поверхности. Показано, что в наибольшей мере величина краевого угла смачивания обусловлена общей долей Si, Ca, Mg и Fe и массовой долей углерода. Показано, что максимальная гидрофобность поверхности алмазов наблюдается при массовой доли углерода более 75% и минимальном содержании кислорода и примесей.

5. На основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных обоснован механизм техногенной гидрофилизации поверхности алмазов в процессах переработки кимберлитовых руд. Показано, что в оборотной воде и жидкой фазе пульпы, представляющих собой пересыщенные растворы, в течение всего технологического процесса на алмазах происходит кристаллизация карбоната кальция, гидроксокарбоната магния, карбоната железа. В присутствии ионов железа интенсивность кристаллизации карбонатных минералов существенно возрастает. Предотвращение или снижение интенсивности техногенной гидрофилизации достигается за счет уменьшения в водной фазе концентраций ионов кальция, магния, железа, угольной кислоты и щелочности среды.

6. Экспериментально установлены закономерности изменения свойств оборотной воды в процессе бездиафрагменной обработки. Показано, что при бездиафрагменном электролизе оборотной воды за счет снижения концентрации карбонатных и кальциевых ионов и смещения pH в область значений менее 7,5 увеличивается способность водной среды к растворению карбонатных минералов. Использован критерий Ризнера для оценки агрессивности водной среды по отношению к ионам кальция и магния, и эффективности растворения карбонатных осадков.

7. Разработаны конструкция промышленного аппарата и параметры бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных хлоридсодержащих водных систем. В промышленных условиях внедрен электролизер закрытого типа с отделенным от атмосферы рабочим пространством, оснащенный титановыми электродами с окисно-иридиево-рутениевым покрытием, реализующий разработанные режимы бездиафрагменной электрохимической обработки высокоминерализованных хлоридсодержащих оборотных вод, обеспечивающие получение продуктов с высокой активностью растворения по отношению к гидрофилизирующим минеральным образованиям на поверхности алмазов и с высоким насыщением электролизными газами при поддержании плотности тока от 100 до 200 А/м².

8. Разработаны схемы пенной и липкостной сепарации алмазосодержащего сырья, предусматривающие подачу электрохимически обработанной оборотной воды, как в операции предварительного кондиционирования исходного питания, так и непосредственно в обогатительные аппараты. Результаты технологических испытаний показали эффективность разработанной схемы и технологических режимов, обеспечивающих повышение извлечения алмазов в концентрат липкостной сепарации на 4 - 4,2 % и в концентрат пенной сепарации на 5,2 – 8,8%, при сокращении расходов реагентов. Подтвержденный суммарный экономический

эффект от реализации электрохимического метода кондиционирования минерализованных оборотных вод в процессах сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачныйского ГОКа составил 116,1 млн. руб.

9. Экспериментально обоснована целесообразность и даны рекомендации по применению технологии бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных вод в схемах обогащения алмазосодержащих россыпей и отвальных хвостов обогащения кимберлитовых руд.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 74 научных работах, из них: в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 27, в прочих изданиях – 47.

Публикации в изданиях из списка ВАК:

1. Чантурия В.А. Связь поверхностных и технологических свойств алмазов при обогащении кимберлитов / Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Богачев В.И., Двойченкова Г.П., Зуев А.В. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 1998. – № 11-12. – С. 52-56.

2. Чантурия В.А. Механизм пассивации и активации поверхности алмазов при переработке алмазосодержащих руд / Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Диков Ю.П., Богачев В.И., Двойченкова Г.П. // Обогащение руд. – М: «Руда и металлы», 1999. – № 6. – С.14-18.

3. Чантурия В.А. Разработка, внедрение и перспективы применения электрохимической технологии водоподготовки при обогащении алмазосодержащих кимберлитов на предприятиях АК «АЛРОСА» / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А. // Обогащение руд. – М: «Руда и металлы», 1999. – № 7. – С. 32-36.

4. Дюкарев В.П. Разработка и внедрение электрохимической технологии водоподготовки при обогащении алмазосодержащих кимберлитов / Дюкарев В.П., Калитин В.Т., Махрачев А.Ф., Зуев А.В., Чантурия В.А., Двойченкова Г.П. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2000. – № 7. – С.65-68.

5. Чантурия В.А. Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов / Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Двойченкова Г.П. и др. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2005. – № 4. – С.51-55.

6. Чантурия В.А. Минеральные и органические нанообразования на природных алмазах: условия формирования, методы их удаления / Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Богачев В.И., Двойченкова Г.П. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2010. – № 7 – С. 68-71.

7. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А. и др. Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса - 5 мм / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А. и др. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2011. – № 1 – С. 71-74.

8. Двойченкова Г.П. Интенсификация процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья на основе электрохимического метода газонасыщения водных систем / Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Ковальчук О.Е. и др. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2012. – № 12. – С. 88-92.

9. Чантурия В.А. Изменение технологических свойств алмазов в условиях переработки вторично измененных кимберлитов / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е., Коваленко Е.Г. // Руды и металлы. – М: ЦНИГРИ, 2013. – № 3. – С. 48-54.
10. Двойченкова Г.П. Результаты исследований проб отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья / Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е., Стегницкий Ю.Б. // Перспективы науки. – Тамбов: Фонд развития науки и культуры, 2013. – № 10. – С. 246-248.
11. Чантурия В.А. Особенности фазового минерального состава поверхности алмазных кристаллов, извлекаемых из хвостов обогащения алмазосодержащего сырья / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. // Инновации и инвестиции. – М: Журнал Инновации и инвестиции, 2013. – № 7. – С. 264-267.
12. Чантурия В.А. Особенности минералогического состава и распределения минеральных компонентов в отвальных хвостах обогащения алмазосодержащего сырья / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е., Тимофеев А.С. // Руды и металлы. – М: ЦНИГРИ, 2014. – № 4. – С. 67-73.
13. Двойченкова Г.П. Моделирование и исследование поверхностных свойств алмазов при использовании электрохимически модифицированных минерализованных вод / Двойченкова Г.П., Коваленко Е.Г., Комарова Н.И. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М: «Горная книга», 2014. – № 5. – С. 42-48.
14. Коваленко Е.Г. Научное обоснование применения тепловой и электрохимической обработки для повышения эффективности пенной сепарации алмазосодержащих руд / Коваленко Е.Г., Двойченкова Г.П., Поливанская В.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М: «Горная книга», 2014. – № 5. – С. 67-79.
15. Чантурия В.А. Структурно-химическая характеристика тонкодисперсных минеральных примесей на поверхности алмазов и эффективность их деструкции продуктами электролиза воды / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2014. – № 1. – С. 19-23.
16. Двойченкова Г.П. Формирование минеральных образований на поверхности природных алмазов и метод их деструкции на основе электрохимически модифицированных минерализованных вод // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2014. – № 4. – С.159-171.
17. Чантурия В.А. Технологические свойства тяжелой фракции кимберлитовых руд и алмазов в отвальных хвостах обогащения / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е., Тимофеев А.С. // Руды и металлы. – М: ЦНИГРИ, 2015. – № 2. – С. 67-74.
18. Чантурия В.А. Поверхностные свойства алмазов метасоматически измененных кимберлитов и их модификация в условиях переработки минерального сырья / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2015. – № 2. – С. 137-148.
19. Чантурия В.А. Модификация свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах переработки кимберлитовых руд Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М: «Горная книга», № 7 (специальный выпуск 30). – 2015. – С 110-120.

20. Чантурия В.А. Особенности состава поверхности гидрофильных алмазов и их роль в процессе пенной сепарации / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е., Тимофеев А.С. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2015. – № 6. – С 173-181.
21. Чантурия В.А. Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазных кристаллов / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2016. – № 3. – С. 116-122.
22. Двойченкова Г.П. Интенсификация процессов глубокой переработки труднообогатимых алмазосодержащих руд на основе электрохимических воздействий // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2016. – № 9. – С. 53-58.
23. Чантурия В.А. Анализ распределения вторичных минералов и их ассоциаций в метасоматически измененных кимберлитовых рудах и продуктах их переработки Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. и др. // Руды и металлы. – М: ЦНИГРИ, 2016. – № 2. – С. 73-83.
24. Двойченкова Г.П. Результаты исследований слоистых силикатов интенсивно измененных кимберлитов и тонкодисперсных фракций их преобразований Двойченкова Г.П., Стегницкий Ю.Б., Ковальчук О.Е. и др. // Отечественная геология. – М: ЦНИГРИ, 2016. – № 3. – С. 57-66.
25. Чантурия В.А. Модификация поверхности породообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов в условиях взаимодействия с техногенными и электрохимически обработанными водами Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Двойченкова Г.П. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2017. – № 1. – С. 127-134.
26. Чантурия В.А. Комбинированные процессы извлечения алмазов из метасоматически измененных кимберлитовых пород / Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Бунин И.Ж. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2017. – № 2. – С. 117-127.
27. Двойченкова Г.П. Экспериментальное исследование состава кимберлитовых руд и механизма формирования минеральных образований на поверхности природных алмазов Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е., Подкаменный Ю.А., Тимофеев А.С. // Горный журнал. – М: «Руда и металлы», 2017. – № 11. – С. 45-51.