

**ФГБУН ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
АК «АЛРОСА»**

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»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:

академик РАН

Чантурия Валентин Алексеевич

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ, ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ И МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД	16
1.1. Особенности формирования технологических свойств алмазоносных кимберлитов Западной Якутии	17
1.1.1. Горно-геологические условия залегания кимберлитовых трубок Западной Якутии	18
1.1.2. Анализ геологических условий преобразования основных минералов в кимберлитах Западной Якутии	33
1.1.3. Особенности минерального состава труднообогатимых кимберлитов Западной Якутии .	36
1.2. Современные технологические схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов	40
1.3. Современные методы повышения эффективности процессов извлечения алмазов класса крупности -5 мм.....	50
1.4. Применение электрохимической технологии водоподготовки в процессах извлечения алмазов методами липкостной и пенной сепараций.....	55
1.4.1. Механизм модифицирования свойств технологических вод в процессе их электрохимической обработки.....	56
1.4.2. Опыт применения электрохимического кондиционирования водных систем для условий обогащения алмазосодержащего сырья -5 мм.....	60
1.5. Основные выводы, цель и задачи исследований.....	64
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКОЕ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДНЫХ СИСТЕМ, КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД И ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ	67
2.1. Методы и приборы для исследований жидкой фазы водных и водно-дисперсных систем ..	68
2.2. Рентгеноспектральные методы изучения состава и структуры исследуемых минеральных объектов	71
2.3. Термографические методы исследований минеральных объектов.....	73
2.4. Рентгенофлюоресцентные методы анализа	76
2.5. Комбинированные оптико-спектроскопические методы исследований	77
2.6. Методы ИК–спектроскопии	80
2.7. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия).....	83
2.8. Методы растровой электронной микроскопии	84
2.9. Методы измерения гидрофобности поверхности и флотационных свойств алмазов	86
Выводы к главе 2	91

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СВОЙСТВ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ	94
3.1. Исследование минерального состава проб труднообогатимых кимберлитовых руд и шламовых продуктов их переработки.....	95
3.1.1. Анализ распределения вторичных минералов и их ассоциаций по продуктам переработки труднообогатимых кимберлитовых руд различной степени измененности	95
3.1.2. Анализ минерального состава интенсивно измененных кимберлитов трубки «Интернациональная» и образованных в процессах переработки шламовых классов.....	100
3.2. Исследование состава, строения и свойств минеральных образований на поверхности алмазов из продуктов переработки труднообогатимых кимберлитов.....	110
3.3. Систематизация и классификация минеральных образований на поверхности природных алмазов	132
3.3.1. Обоснование механизма и установление закономерностей формирования минеральных образований на поверхности природных алмазов	132
3.3.2. Модифицирование свойств поверхности алмазных кристаллов в условиях обогащения труднообогатимых измененных кимберлитовых руд.....	147
3.3.3. Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазных кристаллов.....	150
Выводы по главе 3.....	154
ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ	157
4.1. Исследования условий формирования, закрепления, растворения и предупреждения образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов	157
4.1.1. Термодинамическое моделирование процессов образования и растворения минеральных пленок на поверхности природных алмазов для условий их извлечения физико-химическими методами сепарации кимберлитовых руд.....	158
4.1.2. Исследование процессов образования и растворения минеральных осадков в минерализованных водных системах для условий жидкой фазы рудных пульп процессов переработки алмазосодержащих кимберлитов	165
4.2. Исследование процесса электролиза модельных минерализованных хлоридсодержащих водных систем	175

4.2.1. Анализ возможных окислительно-восстановительных реакций с изменением значений рН и ОВП жидкой фазы в условиях бездиафрагменной электрохимической обработки исследуемых водных систем	176
4.2.2. Анализ возможных образований газовых компонентов в продуктах бездиафрагменного электролиза исследуемых водных систем	181
4.2.3. Изменение концентраций ионных компонентов в конечных продуктах бездиафрагменного электролиза модельных хлоридсодержащих водных систем	185
4.3. Исследование процессов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем технологических процессов сепарации кимберлитовых руд	194
4.4. Обоснование рациональных режимов, ионного состава и физико-химических свойств продуктов электролиза бездиафрагменной электрохимической обработки исследуемых минерализованных хлоридсодержащих водных систем	198
Выводы по главе 4.....	202
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ БЕЗДИАФРАГМЕННОЙ ОБРАБОТКИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ	205
5.1. Разработка аппаратного комплекса для электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем с целью последующего их использования в экспериментальных исследованиях по модифицированию поверхности природных алмазов .	206
5.1.1. Характеристика лабораторного макета.....	206
5.1.2. Характеристика стендовой установки.....	209
5.2. Экспериментальные исследования процессов гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов применением электрохимически обработанных водных систем	215
5.2.1. Изменение гидрофобных свойств алмазных кристаллов в зависимости от химического состава образований на их поверхности	216
5.2.2. Лабораторные исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов с использованием метода измерения краевого угла смачивания	224
5.2.3. Лабораторные исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов с использованием метода беспенной флотации	229
5.2.4. Стендовые исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов пенной сепарацией с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем.....	233
5.2.5. Стендовые исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов с использованием метода липкостной сепарации в условиях применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем	242

Выводы по главе 5	245
ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНОГО КОМПЛЕКСА И ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ МЕТОДА БЕЗДИАРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД	247
6.1. Обоснование эксплуатационных параметров электрохимических кондиционеров для бездиафрагменной обработки оборотной воды в технологических схемах физико-химических процессов сепарации кимберлитовых руд	248
6.1.1. Экспериментальное обоснование материала электродных блоков для условий обработки технологических минерализованных хлоридсодержащих водных систем	249
6.1.2. Экспериментальное обоснование режимов эксплуатации электродных блоков в условиях электролиза минерализованных водных систем процессов сепарации кимберлитовых руд	256
6.1.3. Основные эксплуатационные характеристики электрохимических кондиционеров для модифицирования свойств водных систем в условиях липкостной и пенной сепарации кимберлитовых руд	262
6.2. Промышленная апробация электрохимических кондиционеров ЭКВБ для модифицирования свойств минерализованных водных систем липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов	268
6.3. Промышленная апробация технологии бездиафрагменного кондиционирования минерализованных оборотных вод в процессах глубокой переработки труднообогатимых кимберлитовых руд	280
6.3.1. Оценка технологической эффективности применения продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды в цикле липкостной сепарации алмазосодержащих кимберлитов	281
6.3.2. Оценка технологической эффективности применения продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов	288
6.3.3. Оценка экономической эффективности реализации бездиафрагменного электрохимического метода кондиционирования минерализованных оборотных вод в процессах липкостной и пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд	298
Выводы по главе 6	303
ГЛАВА 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА БЕЗДИАРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ В СХЕМАХ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД И АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	305
7.1. Оценка возможности доизвлечения алмазов из отвальных хвостов обогатительной фабрики	306

7.1.1. Минералогические и гранулометрические исследования проб отвальных хвостов алмазоизвлекающей фабрики	306
7.1.2. Исследование гранулометрического и минералогического состава тяжелой фракции отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья.....	310
7.1.3. Исследование алмазных кристаллов, извлеченных из хвостовых продуктов переработки кимберлитовых руд.....	314
7.2. Исследование алмазных кристаллов, извлеченных из россыпных месторождений алмазосодержащего сырья	317
7.3. Экспериментальное обоснование эффективности применения электрохимически обработанных водных систем в технологии переработки хвостов обогащения кимберлитовых руд и алмазосодержащих россыпей	321
Выводы по главе 7.....	326
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	328
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	331
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	350
Приложение А. Сертификат соответствия на электролизеры ЭКВБ.....	351
Приложение Б. Акт внедрения способа электрохимической подготовки оборотных вод	353
Приложение В. Акт внедрения электрохимической технологии в процессах липкостной и люминесцентной сепараций.....	355
Приложение Г. Акт внедрения электрохимической технологии в процессе пенной сепарации.....	356
Приложение Д. Акт промышленных испытаний электролизера ЭКВБ-50.....	358
Приложение Е. Справка по фактической прибыли за добычу алмазов от внедрения электрохимической технологии.....	360
Приложение Ж. Справка об использовании технических решений, разработанных в докторской диссертации	361

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

На Россию приходится около 29% мировой добычи алмазов, из которых 98% извлекается на предприятиях АК «АЛРОСА».

Алмазодобывающая отрасль, несмотря на уникальность конечной продукции, сталкивается с типичными для горнодобывающей промышленности проблемами: ограниченностью запасов и ухудшением качества алмазосодержащего минерального сырья, что обуславливает необходимость разработки инновационных процессов глубокой переработки труднообогатимых кимберлитовых руд, на основе использования последних достижений фундаментальных наук.

Основные месторождения алмазов в России представлены кимберлитовыми трубками Западной Якутии, глубокая переработка которых обусловлена высоким (около 45 % от общего количества) содержанием в них кристаллов класса крупности -5 мм, что составляет более 15% стоимости товарной продукции [40, 190].

Одним из перспективных путей повышения рентабельности обогащения кимберлитовых руд является повышение извлечения алмазов класса -5 мм.

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 как в результате протекания вторичных (метасоматических) процессов в рудном теле, так и при непосредственном (техногенном) воздействии компонентов минерализованной оборотной воды в технологических процессах переработки кимберлитов [40, 133, 162, 185].

В связи с этим установление последовательности и причин формирования гидрофильных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, обоснование условий и методов их деструкции перед соответствующими сепарационными процессами является актуальной научной задачей, решение которой позволит повысить рентабельность процессов добычи и переработки кимберлитовых руд за счет прироста извлечения алмазов класса -5 мм.

Основной задачей диссертационной работы является решение проблемы научного обоснования метода интенсификации процессов глубокой переработки труднообогатимых кимберлитовых руд за счет модифицирования поверхностных свойств алмазов на основе использования бездиафрагменного электрохимического метода кондиционирования в минерализованных оборотных вод с получением ионного состава и физико-химических свойств

жидкой фазы, обеспечивающих максимальное извлечение алмазов и высокое качество концентратов.

При этом эффективность бездиафрагменного метода водоподготовки обусловлена возможностью изменения свойств минерализованной оборотной воды в широком диапазоне, а также простотой его технической реализации, обеспечивающей устойчивую работу электрохимических кондиционеров в промышленных условиях.

Однако применение данного метода не всегда обеспечивает получение максимальных результатов, что во многом связано с преобладанием эмпирического подхода к выбору условий и параметров процесса электрохимического кондиционирования.

Для обеспечения максимальной эффективности применения электрохимической технологии водоподготовки с целью интенсификации физико-химических процессов сепарации 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, гидрофобизации поверхности алмазов продуктами электролиза минерализованных водных систем.

Приоритет в этой области научных изысканий принадлежит научной школе Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук, возглавляемой академиком В.А. Чантурия. Разработанная научная база знаний в области применения электрохимических технологий в обогащительных процессах, созданная работами В.А.Чантурия, Г.Н. Назаровой, В.Д Лунина, В.М. Авдохина, Э.А. Трофимовой, Г.Р. Бочкарева, В.И. Ростовцева, А.А.Лавриненко и другими учеными, является методической основой для решения задач повышения эффективности технологии переработки минерального сырья, в том числе физико-химических процессов сепарации алмазосодержащих кимберлитов.

Исследования автором алмазосодержащих продуктов и природных алмазных кристаллов выполнены в лаборатории НИГП АК «АЛРОСА» под руководством Ковальчука О.Е.

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. под научным руководством академика РАН В.А. Чантурия и непосредственном участии автора диссертации.

Стендовые, полупромышленные и промышленные испытания разработанных технических решений проведены на обогащительных 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, обеспечивающих повышение извлечения алмазов 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. Электроно-микроскопические исследования состава и рельефа поверхности кристаллов алмазов, химический анализ жидкой фазы пульпы и оборотных вод.

Термодинамические расчеты равновесий в исследуемых водных системах. Измерение смачиваемости и флотуируемости алмазов. Лабораторные, стендовые и промышленные технологические исследования процессов липкостной и пенной сепарации с применением 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 вод и жидкой фазы пульпы в операциях рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов, кондиционирования оборотных вод;
- поверхность алмазов, гидрофобность и флотуируемость кристаллов в рассматриваемых условиях;
- параметры процессов и конструкции аппаратов для электрохимического кондиционирования 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;

- микроорганизмами 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 породообразующих минералов на измененной поверхности алмазов. 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. Новая классификация гидрофилизующих 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 гидроксидкарбонатов) 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, гидроксидкарбоната 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 рН 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» и «Нюрбинская» показано, что гидрофилизирующие образования на их поверхности 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 гидрофиллизации 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 минералов из пересыщенных водных растворов на поверхности алмаза, служащей матрицей, на которой

формируется фаза кристаллизующейся соли, и адгезионное закрепление породообразующих 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 минералов.

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 гидроксидкарбонатов) 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 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. 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 статистики, достижением максимальной эффективности процессов липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья в экспериментально обоснованных интервалах варьирования параметров ионно-молекулярного и газового состава, 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, 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., коллективу лаборатории теории разделения минеральных компонентов ИПКОН РАН, сотрудникам лабораторий институтов НИГП и «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» за помощь в организации аналитических и экспериментальных исследований, а также персоналу обогатительных фабрик №3 МГОКа и №12 УГОКа за оказанную помощь в проведении промышленных испытаний.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ, ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ И МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД

В настоящее время Россия входит в состав лидеров-стран, на долю которых приходится существенная доля мировой добычи алмазов. Данные, приведенные в таблице 1.1, наглядно представляют Россию, как основного поставщика природных алмазов на мировой алмазный рынок.

Таблица 1.1 – Распределение мировой добычи алмазов [80, 141]

Страна	Объём, карат	Стоимость, \$	Стоимость 1 карата, \$
Российская Федерация	38 303 500	3 733 262 920	97,47
Ботсвана	24 668 091	3 646 952 179	147,84
Канада	12 011 619	2 003 267 161	166,78
Ангола	8 791 340	1 317 456 072	149,86
ЮАР	7 430 956	1 224 311 494	164,76

Алмазы крупностью -5 мм и особенно -2 мм в последние годы имеют значительный спрос в промышленности, что вызывает многократный рост их стоимости на мировом алмазном рынке. В настоящее время объем продаж природных алмазов указанной крупности составляет 60-70 млн. карат.

По оценкам отдельных специалистов в дальнейшем предполагается увеличение спроса на рассматриваемые классы природных алмазов, что обусловлено более высокими характеристиками механических свойств и невысокой стоимостью кристаллов по сравнению с синтетическими аналогами, а также быстрым развитием высокотехнологичных отраслей промышленности, для которых они составляют около 80% совокупного потребления данного типа сырья [80, 141].

В последние годы потребление алмазных кристаллов в области высоких технологий растет высокими темпами (до 40% в год), преимущественно за счет применения в электронике [141, 152].

Месторождения алмазов в западной Якутия представлены кимберлитовыми трубками, глубокая переработка которых обусловлена высоким (около 45 % от общего количества) содержанием в них кристаллов класса крупности -5 мм. Стоимость алмазов данного класса крупности составляет около 15% от стоимости товарной продукции [40, 190].

Невозвратные потери кристаллов данного класса крупности превышают 20%. Эти потери обусловлены снижением природных гидрофобных свойств алмазных кристаллов

вследствие образования на их поверхности гидрофильных минеральных пленок как в результате протекания вторичных (метасоматических) процессов в рудном теле, так и при непосредственном (техногенном) воздействии компонентов минерализованной оборотной воды в технологических процессах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих продуктов [40, 133, 162, 185].

Таким образом, установление последовательности и причин формирования гидрофильных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, обоснование условий и методов их деструкции перед соответствующими сепарационными процессами является актуальной научной задачей.

1.1. Особенности формирования технологических свойств алмазоносных кимберлитов Западной Якутии

Как указывалось, основная масса алмазных кристаллов, добываемых в Российской Федерации, сосредоточена в кимберлитовых трубках Западной Якутии, средний минеральный состав которых характеризуется повышенным содержанием серпентина, кальцита, кварца и слюды в присутствии глинистых минералов и талька (Рисунок 1.1).

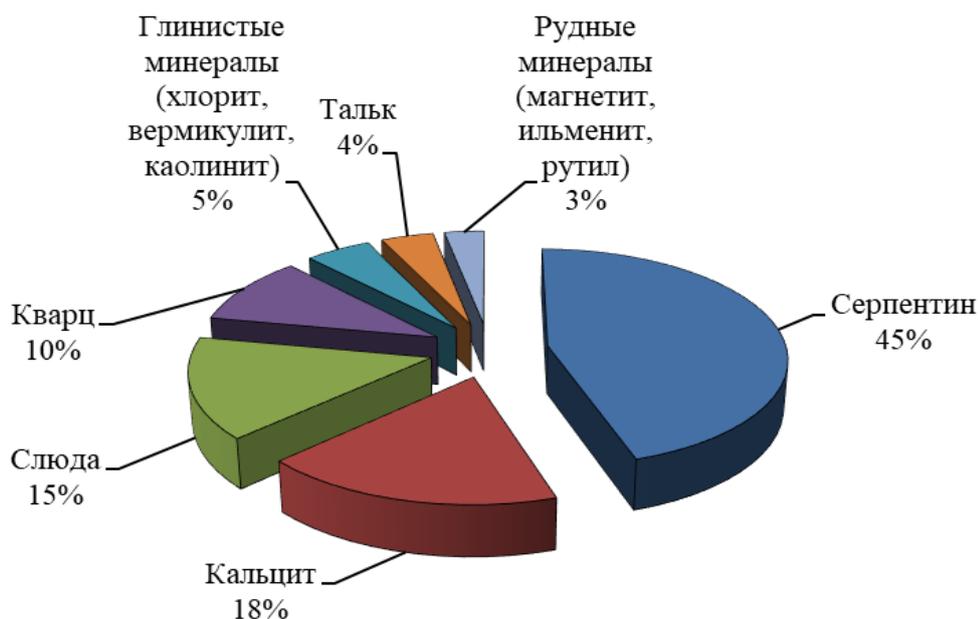


Рисунок 1.1. – Средний минеральный состав кимберлитов Западной Якутии [10]

Приведенный состав минералов является продуктом суммарных метасоматических процессов изменений кимберлитовых пород в условиях их образования и залегания.

1.1.1. Горно-геологические условия залегания кимберлитовых трубок Западной Якутии

Горно-геологические условия залегания кимберлитовых трубок оказывают существенное влияние на процессы преобразования основных минералов, степень измененности которых в свою очередь обуславливает эффективность последующих технологических процессов извлечения из них алмазных кристаллов [183]. Данный факт делает актуальным необходимость теоретического исследования как условий залегания кимберлитовых трубок, так и особенностей формирования технологических свойств слагающих их минералов.

Якутская алмазоносная провинция расположена в Западной Якутии, в бассейнах рек Вилюй, Муна, Оленек, Ирелях. Первые алмазы обнаружены в 1949 г. при поисковых работах на р. Вилюй. Первыми разрабатываемыми коренными месторождениями алмазов были трубки «Зарница» и «Мир», открытые в 1954 и в 1955 годах соответственно. В настоящее время в качестве основных месторождений разрабатываются трубки «Мир», «Интернациональная», «Айхал», «Юбилейная», «Нюрбинская», «Ботуобинская», «Удачная». [10, 141].

Кимберлитовые трубки, как правило, на поверхности имеют форму искажённых эллипсов размером до 600 м в диаметре. Разрез трубок имеет форму конуса, обращенного вершиной вниз. Главные породообразующие минералы кимберлитов - оливин и флогопит, характерные акцессорные минералы - пикроильменит, пироп и хромшпинелиды. Алмаз, хромдиопсид, циркон рассеяны в породе в виде редких, отдельных зёрен [10, 166, 183].

Карбонаты, представленные в основном кальцитом, выделяются в трещинах и пустотах кимберлита, часто в ассоциации с пиритом, реже с кварцем, а в некоторых трубках - с битумом. Флогопит повсюду подвержен процессу хлоритизации. Гидроксиды железа встречаются в виде локальных участков в верхних горизонтах всех трубок, окрашивая участки пород в буровато - красные и бурые цвета. Содержание разрушенных пород и охристо-глинистых минералов, образующих при измельчении кимберлитов большое количество первичных и вторичных шламов, варьируется в значительных пределах [64, 117]. Присутствует значительное количество минералов, подверженных вторичным изменениям (серпентинизации, хлоритизации, карбонатизации).

Трубка «Мир» (Рисунок 1.2), открытая в 1955 г. и расположенная в Мирнинском рудном поле, образует единую систему с трубкой «Спутник» и представляет собой в плане овальную, вытянутую в северо-западном направлении воронкообразную диатрему. Трубка сложена кимберлитовыми брекчиями, образовавшимися в процессах внедрения кимберлитовой магмы и достаточно резко отличающимися между собой по составу, физико-механическим свойствам и алмазоносности [10, 29, 64, 183]. Кимберлитовые брекчии трубки состоят из

породных слоев мощностью от 5 до 50 м, представленных вмещающими карбонатными породами и долеритами, неравномерно распределенными в теле трубки в виде мелких (до 1 см) и крупных (свыше 1 см) включений [29, 183]. Эти породы наиболее интенсивно карбонизированы и отличаются максимальным содержанием ксенолитов вмещающих карбонатных пород (35 - 60) % [183]. Плотность кимберлитовых брекчий месторождения колеблется от 1,78 г/см³ до 2,50 г/см³, достигая на глубоких горизонтах значений 2,65 г/см³.

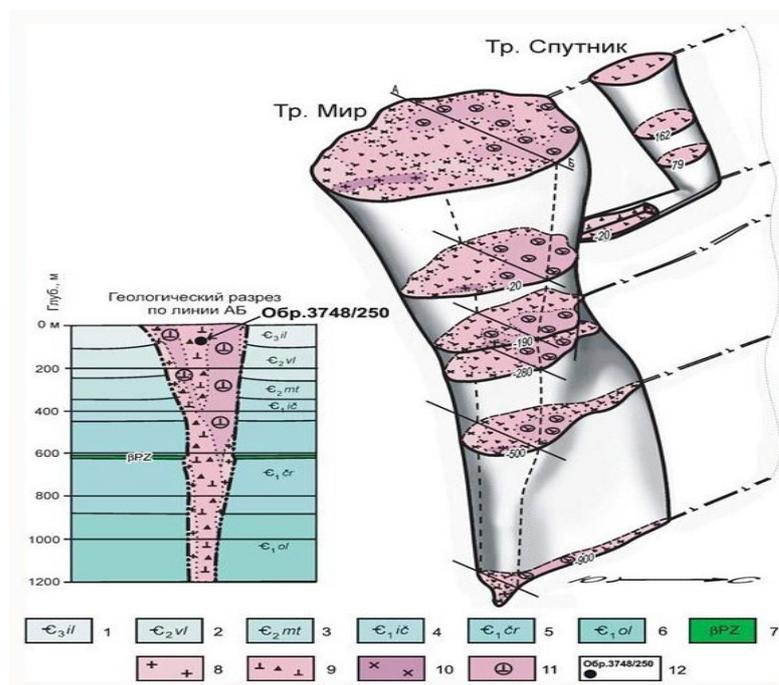


Рисунок 1.2 – Объёмная модель трубки «Мир» [97]:

1-6 – карбонатно-терригенные (известняки, доломиты) и галогенно-карбонатные (доломиты, каменная соль) породы; 7 – пластовое тело долерита; 8 - 11 – разновидности кимберлитовых пород: 8 – кимберлитовая брекчия (фаза I); 9 – кимберлитовая брекчия (фаза II); 10 – порфиновый кимберлит (фаза III); 11 – автолитовая брекчия (фаза IV)

Крепость кимберлитовых пород по шкале проф. М.М. Протодяконова составляет, в среднем, около 5 при изменении прочности от 15,4 МПа до 24,2 МПа и средних значениях общей пористости –10% при влажности – 7,82 % [139].

Средняя величина трещиноватости рудного тела колеблется от (2–3) до (5–10) трещин на 1 погонный м. Трещины минерализованы галитом и гипсом [29, 182, 183].

Согласно литературным данным кимберлитовая брекчия, заполняющая трубку «Мир», состоит из следующих основных групп минералов и пород [117, 182, 183]:

- обломков собственно кимберлита - ультраосновной породы, содержащей агрегаты оливина, флогопита, ильменита и апатита;

- обломков минералов, генетически связанных с образованием кимберлитовой магмы: пирропа, пироксена типа диоксида, шпинели, хромита, корунда и рутила;

- обломков посторонних минералов и цемента, представленного серпентином и карбонатом.

Брекчии первой фазы составляют до (10-15) % объема трубки и содержат повышенное содержание ксенолитов вмещающих пород. Кимберлитовые брекчии второй фазы занимают до (80-90) % объема глубоких горизонтов трубки и характеризуются хорошо развитыми порфировыми структурами кимберлитового цемента.

Основными элементами кимберлитов трубки «Мир» являются: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , CO_2 , H_2O (Таблица 1.2).

Таблица 1.2. – Элементный состав кимберлитов трубки «Мир» [139]

Компонент	Массовая доля, %			
	В фазе внедрения I	В фазе внедрения II	В фазе внедрения III	Средние значения по трубке
SiO_2	33,98	32,21	30,17	32,24
TiO_2	0,94	1,55	1,32	1,41
Al_2O_3	3,01	2,42	2,04	2,47
Cr_2O_3	0,10	0,15	0,15	0,14
Fe_2O_3	3,31	4,31	5,01	4,23
FeO	3,43	3,89	3,54	3,76
MnO	0,11	0,20	0,25	0,19
MgO	24,47	28,63	28,26	27,82
CaO	10,15	8,31	10,01	8,89
K_2O	1,58	0,92	0,88	1,03
Na_2O	0,98	0,41	0,39	0,51
P_2O_5	0,42	0,41	0,48	0,42
$\text{S}_{\text{общ}}$	2,26	1,16	0,43	1,34
H_2O^+	6,98	8,87	9,57	8,66
H_2O^-	2,57	1,34	1,73	1,64
CO_2	5,51	5,26	5,17	5,29
F	0,21	0,15	0,14	0,16

Гидрокарбонатно-кальциевые и кальциево-магниевые поверхностные сезонно-талые воды с общей минерализацией до (0,5-0,7) г/л залегают на глубине около 3 м.

Для кимберлитов верхней части трубки (до глубины 500 м) характерны повышенные содержания SiO_2 и Fe_2O_3 , более низкие концентрации P_2O_5 и K_2O . В породах более глубоких горизонтов (840-1300 м) зафиксировано повышенное содержание CaO , что связано с высокой степенью карбонатизации кимберлитов [64, 182, 183].

Существенный вклад в формирование вещественного состава рудного тела внесли вторичные процессы, обуславливающие изменение свойств кимберлитовых пород и слагающих

минералов [183]. В трубке «Мир» вторичные минералы в виде серпентинов, карбонатов, хлоритов составляют основной объём (90-98%) породы как верхних, так и глубоких частей рудного тела.

Отдельные блоки характеризуются повышенными количествами доломита, магнетита, пирита, кварца, битума, галенита, барита, галита. В кимберлитовых породах глубоких горизонтов часто встречается пироаурит [182, 183].

Гидрогеологические условия залегания трубки «Мир» являются типовыми для коренных алмазных месторождений Западной Якутии. Окружающая порода мерзлой толщи характеризуется наличием сезонно-талых и межмерзлотных вод. Главным осложняющим фактором разработки месторождения является наличие во вмещающих породах захороненных вод (Рисунок 1.3), которые сконцентрированы в метегеро-ичерском водоносном комплексе мощностью 200 м [59, 141, 183].

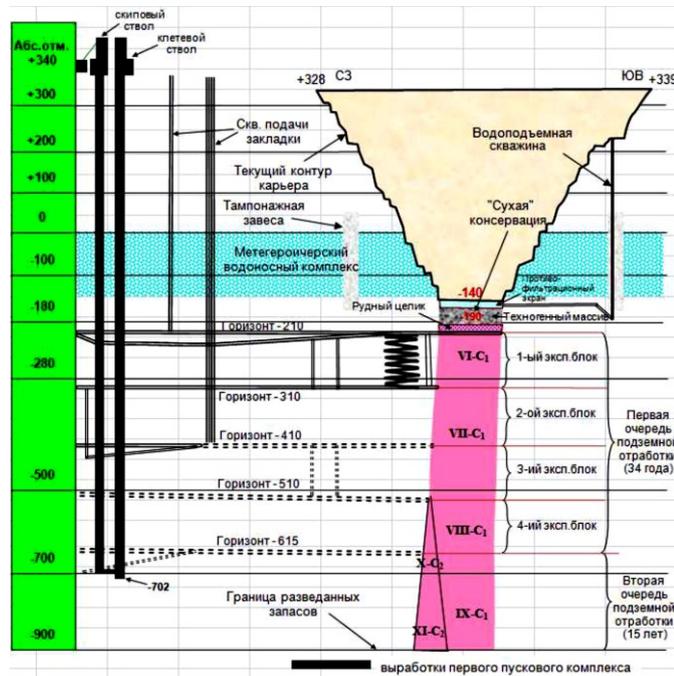


Рисунок 1.3 – Расположение подземного водоносного комплекса в условиях залегания трубки «Мир» [141]

В объёме месторождения эти водные системы вследствие насыщения продуктами разрушения вмещающих пород, содержащих в больших количествах пирит и гипс, становятся сульфатно-кальций-магниевыми с увеличением минерализации до 2 г/л [10, 141, 183].

Ограниченные количества межмерзлотных вод вмещающих пород характеризуются сульфатно-хлоридным составом при минерализации до 5 г/л (в верхней части разреза) и до 14 г/л (в нижней части разреза).

Мощный метегеро-ичерский напорный водоносный комплекс нижних горизонтов, расположен на водоупоре сульфатно-карбонатных отложений Ичерской свиты мощностью 20 м.

Водная система содержит концентрированные рассолы хлоридно-натриевого состава с высоким содержанием сероводородных соединений. Водоносный комплекс мощностью от 143 м до 189 м [141] представляет собой систему гидравлически взаимосвязанных горизонтов, сложенных известняками и доломитами. Подземные воды месторождения отличаются высоким уровнем минерализации, достигающей 130 г/л, характеризуются температурой минус (2–3) градуса при содержании сероводорода - до 137 мг/л, метана – до 58% и величиной pH от 7,2 до 8,9 [141, 182, 183].

Трубка «Интернациональная» (Рисунок 1.4), открытая в 1969 году, находится в бассейне р. Ирелях Мало-Ботуобинского алмазоносного района Мирнинского рудного поля. Форма трубки в плане овальная, вытянутая в северо-западном направлении. Контакты с вмещающими породами чёткие. От поверхности до глубины 120 м рудное тело имеет воронкообразное расширение, переходящее в цилиндрический канал вертикального падения.

В верхней части трубка «Интернациональная» сложена изменёнными кимберлитами, которые сохраняют первичный текстурно-структурный облик породы. В области горных работ рудное тело представлено субвертикальной трубкой овальной формы, заполненной алмазосодержащими кимберлитовыми породами. Они однообразны по составу и состоят на 93% из порфировых кимберлитов и автолитовых кимберлитовых брекчий с неравномерно распределёнными столбами неизменных кимберлитов массивной текстуры (7%) [141, 183].

Вмещающие породы и кимберлиты трубки «Интернациональная» не отличаются высокой прочностью и характеризуются наличием большого количества трещин, минерализованных галитом, гипсом и ангидритом, с модулем, составляющим (2-8) трещин/м. Крепость вмещающих пород по шкале Протодьяконова составляет 3-8 [183].

Породы трубки «Интернациональная» характеризуются пониженной общей ожелезненностью за счет более низкого содержания трехвалентного железа [29, 40]. Руда верхних горизонтов трубки отличается повышенным содержанием SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и CO_2 , а в нижних горизонтах рудного тела - ростом концентраций Na_2O и K_2O [117, 183]. Кимберлиты интенсивно серпентинизированы и карбонатизированы.

Основная масса кимберлитов первой фазы внедрения представлена агрегатами магнезиального хлорита, серпентина, флогопита, кальцита и доломита. В породах брекчиевой текстуры преобладают кальцит и доломит, которые отсутствуют в кимберлите массивной текстуры [166, 183].

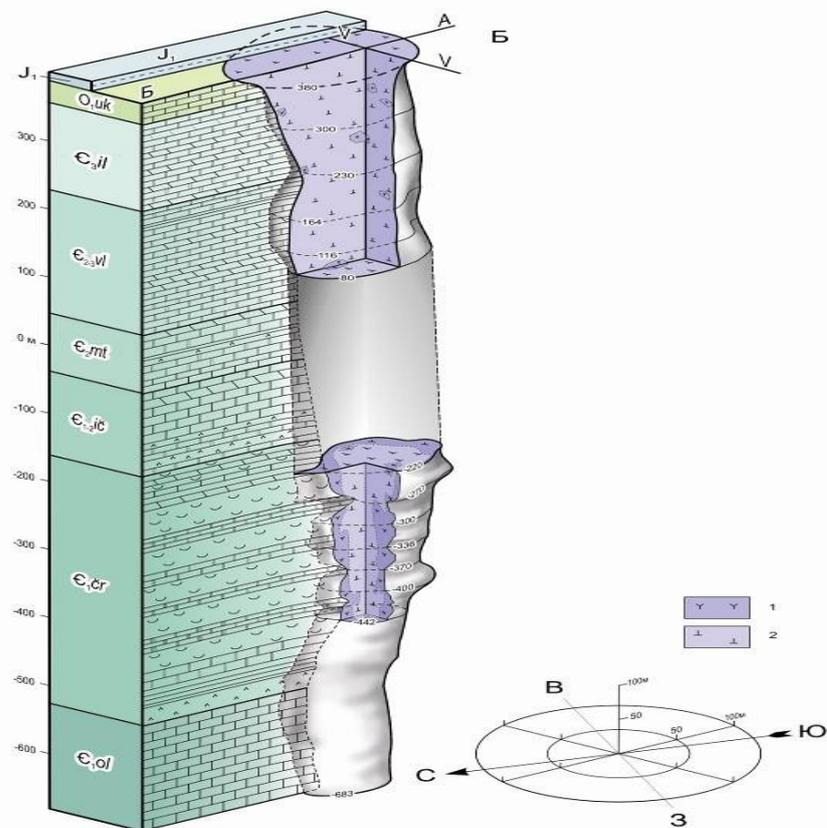


Рисунок 1.4 – Объёмная модель трубки «Интернациональная»:
1 – порфировые кимберлиты; 2 – кимберлитовые брекчии [97]

Кимберлиты второй фазы внедрения имеют основную окраску темно-серого цвета голубовато-зеленого оттенка, обусловленную составом и интенсивностью окраски включений [166, 183]. Содержание ксенолитов колеблется от единичных зерен до 36 % при низком среднем значении (8,4 %) [139]. Карбонатные породы сложены доломитовыми известняками и известковистыми доломитами [141, 183].

Кимберлиты третьей фазы внедрения – серые и темно – серые породы, отличающиеся несколько пониженным содержанием ксеногенного карбонатного материала вмещающих пород (5,4%), небольшими размерами вкрапленников, часто образующих крупные (до 15-25 мм) монокристаллические зерна изометрической формы и содержащих включения пироба и хрошпинелидов [166, 183].

Основная масса кимберлитовых пород характеризуется мелко- и среднезернистым строением карбонат – серпентинового и карбонатного состава. Карбонатные минералы представлены монокристаллическим и поликристаллическим кальцитом. Встречается доломит и сидерит, а также мелкая вкрапленность слюды [166, 183]. Кимберлиты верхних горизонтов трубки характеризуются высоким содержанием глинистой фракции, кварца, полевого шпата, плагиоклаза, турмалина, сфена, ставролита. Глубже 370 м количество перечисленных минералов резко снижается, а на глубине более 500 м они исчезают [64, 183].

Основным гидрогеологическим объектом, осложняющим горнотехнические условия отработки месторождения, является подмерзлотный метегеро-ичерский водоносный комплекс (Рисунок 1.5), имеющий региональное распространение [10, 141].

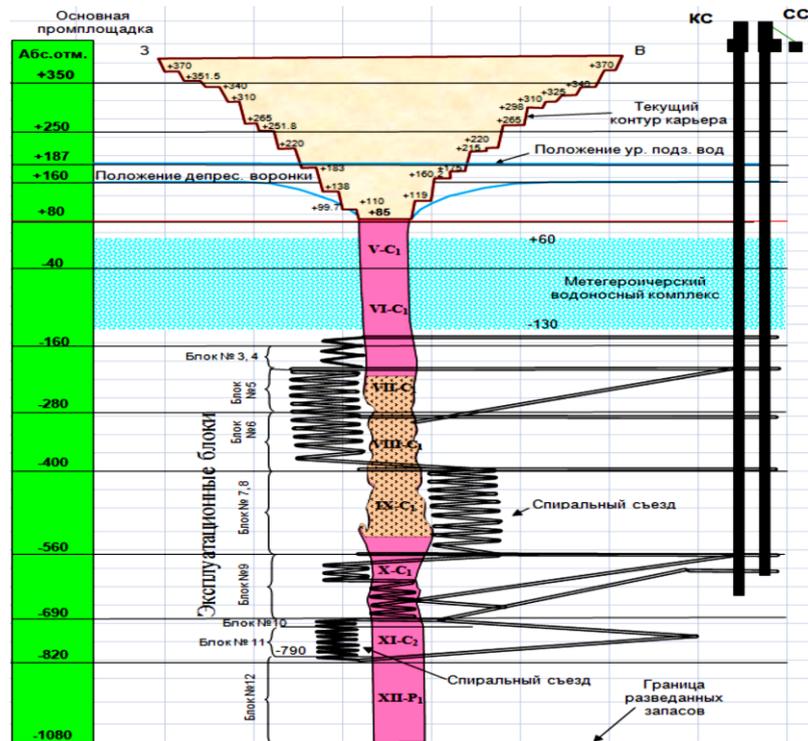


Рисунок 1.5 – Расположение подземного водоносного комплекса в условиях залегания трубки «Интернациональная» [141]

Во вмещающих породах рассматриваемого месторождения, аналогично строению трубки «Мир», присутствуют три водоносных горизонта, наибольшую проблему из которых при подземной отработке трубки представляет метегеро-ичерский комплекс, водная система которого характеризуется хлоридно-натриевым составом, минерализацией до 156 г/л и высокой концентрацией растворенных газов: метана, сероводорода, этана. Температура воды составляет около -2 °С. На месторождении до глубины 1200 м прослеживаются проявления нефти и битума [64,141].

Трубка «Удачная» (Рисунок 1.6) расположена в Далдыно-Алакитском алмазоносном районе, на поверхности имеет форму искаженной восьмерки, а с глубины 250 м разделяется на два рудных тела: Восточное и Западное, разделенных блоком вмещающих осадочных пород и представляющих две самостоятельные трубки [10, 141, 183].

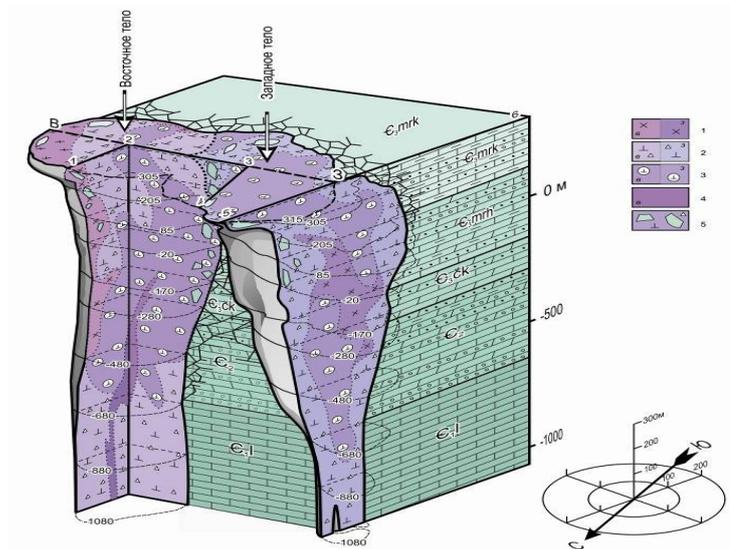


Рисунок 1.6 – Объемная модель трубки «Удачная» [97]:

1-4 – типы кимберлитов по фазам: 1 – фаза I, порфировый кимберлит; 2 – фаза II, кимберлитовая брекчия; 3 – фаза III, автолитовая брекчия; 4 – фаза IV, порфировый кимберлит; 5 – ксенолиты осадочной толщи в кимберлите

Западное тело значительно крупнее Восточного. В верхней части (примерно до глубины 250 м) оба тела контактируют друг с другом. Глубже тела разобщены [10, 189]. Вмещающими породами у поверхности являются карбонатные отложения нижнего ордовика, на глубине - верхнего и среднего кембрия. Кимберлитовые брекчии верхних горизонтов отличаются от брекчий глубоких горизонтов соотношением пикроильменита и граната, морфологией алмазов и составом. На глубоких горизонтах Западное тело сложено кимберлитовыми брекчиями серого и зеленовато-серого цвета [10, 183], интенсивно измененными вторичными процессами. Ксеногенный материал присутствует в виде обломков осадочных пород, цементом для которых служат карбонатно-серпентиновые образования. Восточное тело сложено кимберлитовыми брекчиями серого и зеленовато-черно-белого цветов. Главной составляющей являются псевдоморфозы по оливину. Основная масса породы состоит из смеси серпентина и карбоната [183].

В Западном рудном теле отмечены карстовые полости, заполненные брекчиями, рассолами и газами [10, 183]; присутствуют кимберлитовые породы, образованные самостоятельными фазами внедрения кимберлитового расплава и отличающихся по соотношению пикроильменита и пироба, особенностям морфологии алмазов, а также химическому составу породы, интенсивно измененной вторичными процессами и сильно серпентинизированной. Псевдоморфозы по оливину составляют 20 - 25 %. На глубине 94 - 409 м основная масса породы имеет серпентин-карбонатный состав с повышенным содержанием флогопита. На глубоких горизонтах (ниже 400 м) кимберлиты характеризуются сильной

карбонатизацией и резко возросшим содержанием пикроильменита. Плотность пород изменяется от 2,48 до 2,6 г/см³.

Восточное рудное тело в горизонтальном сечении имеет эллипсовидную форму, вытянутую в северо-восточном направлении. Вмещающие породы восточного тела трубки «Удачная» представлены в основном массивными доломитами и доломитизированными известняками. Главной составной частью кимберлитов являются псевдоморфозы серпентина по оливину, а на отдельных участках - свежий оливин.

Во вмещающих породах и ксенолитах трубки «Удачная» присутствуют проявления нефти и битумов, максимальное содержание которых наблюдается в интервале глубин 250 - 700 м [183].

Основными факторами, осложняющими отработку и эксплуатацию месторождения трубки «Удачная», являются взаимосвязанные верхние и среднекембрийские водоносные комплексы с суммарной эффективностью и мощностью пластов-коллекторов 80 м и 90 м (Рисунок 1.7).

Подземные воды представлены хлоридно-кальциевыми рассолами с высокой (300 - 400 г/л) минерализацией. В карстовых полостях и разломных зонах также присутствуют рассолы, содержащие метан, азот, водород, углекислый газ, гелий и аргон.

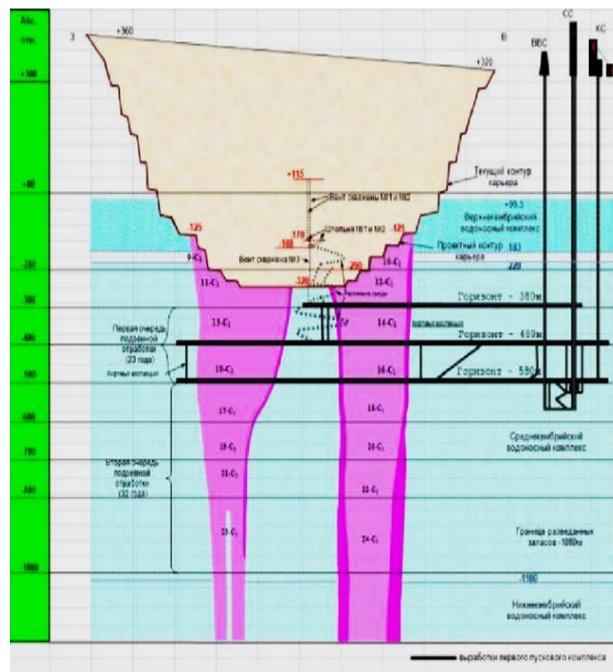


Рисунок 1.7 – Расположение подземного водоносного комплекса в условиях залегания трубки «Удачная» [141]

Приток этих вод на глубине 350 м достигает 1000 м³/ч. Водоносный комплекс делится на две зоны с различной минерализацией. В верхнем горизонте (176 - 500 м) концентрация солей

изменяется от 48 г/л до 190 г/л, в нижнем (500 - 1500м) - от 318 г/л до 490 г/л [10, 183]. Плотность рассола составляет $1,2 \text{ г/см}^3$, рН среды равно 6,5.

Трубка «Юбилейная» (Рисунок 1.8) находится в Далдыно-Алакитском алмазоносном районе, сопровождается системой жил и сложена кимберлитовыми брекчиями двух этапов внедрения [97].

В трубке «Юбилейная» наиболее сложным строением и неоднородным составом характеризуется ее центральная часть. Внутреннее строение трубки, обусловленное несколькими фазами внедрения кимберлитов, представлено тремя морфологически самостоятельными сложенными несколькими разновидностями рудными столбами: Центральным, Западным и Восточным, характеризующимися специфическими текстурно-структурными признаками и особенностями вещественного состава [183]. Для кимберлитовых брекчий первой фазы внедрения характерно присутствие большого количества псевдоморфоз по оливину, относительно редких зерен пирропа и пикроильменита, сцементированных карбонат - серпентиновым агрегатом.

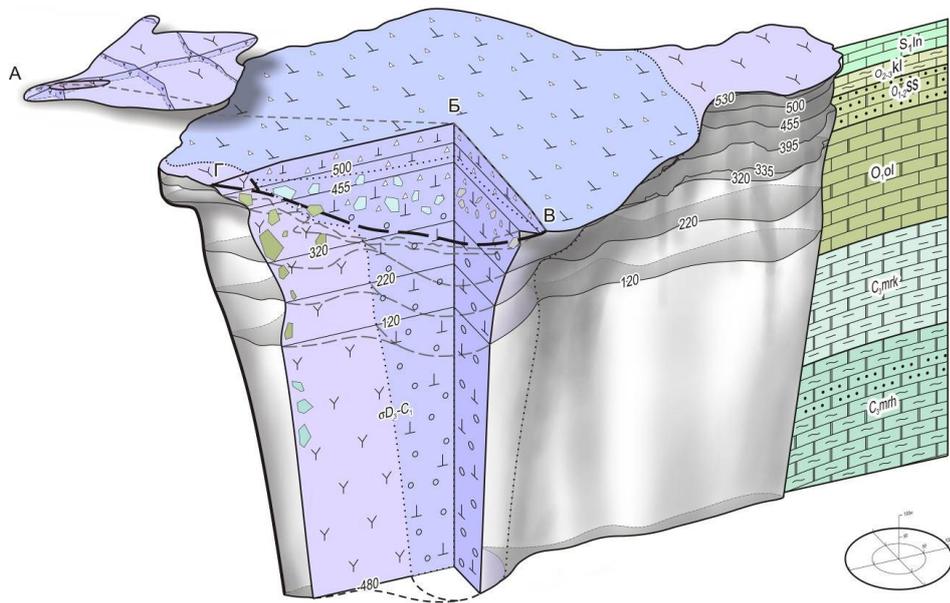


Рисунок.1.8. – Объёмная модель трубки «Юбилейная» [97, 141]:

1 – порфириновые кимберлиты; 2 – кимберлитовые брекчии

Кимберлитовые брекчии второй фазы внедрения (центральный столб) сложены большим количеством псевдоморфоз серпентина по оливину, обломками осадочных пород, кристаллических сланцев, сцементированных карбонат-серпентиновым агрегатом. Наблюдаются значительные изменения с глубиной содержаний CaO и MgO; в верхней части разреза CaO резко преобладает над MgO (соотношение 3:1), а с глубины 150 м

соотношение этих оксидов обратное [64]. В самой верхней части разреза (глубина 79 м) повышено содержание Al_2O_3 , что говорит о гипергенном преобразовании породы. Наиболее распространенными вторичными минералами кимберлитов рассматриваемой трубки являются серпентин, кальцит и пирроаурит. Высокое содержание кальцита установлено в верхних горизонтах чашеподобного тела. С глубиной возрастает количество серпентина и пирроаурита. В продольном разрезе трубки чередуются участки с высоким и низким содержанием кальцита [183].

Гидрогеологические условия трубки «Юбилейная» (Рисунок 1.9) характеризуются наличием мерзлотных вод, приуроченных к сезонно-талому слою пород и к развитым под озерами таликовым зонам вблизи месторождения в интервале глубин (454 - 504) м [10, 141].

Подмерзлотные подземные воды, приуроченные к карбонатным отложениям, распространены повсеместно и являются единственным источником, который оказывает существенное влияние на обводнение глубоких горизонтов трубки «Юбилейная».

Воды относятся к хлоридным натриевым и хлоридным магниевых-кальциевым рассолам, характеризующимися содержанием азотно-углекислых газов до $1 \text{ м}^3/\text{м}^3$; значениями рН от 6,5 до 7,1 и величиной повышающейся с глубиной минерализации от 140 до 350 г/л [141].

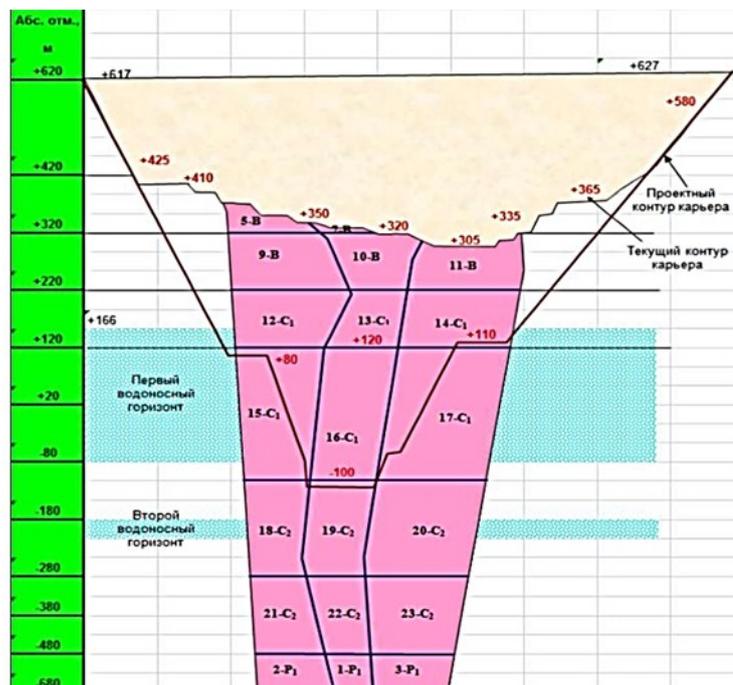


Рисунок 1.9 – Расположение подземного водоносного комплекса в условиях залегания трубки «Юбилейная» [141]

Трубка «Айхал» (Рисунок 1.10), расположена на площади Алакит-Мархинского поля в области развития нижнепалеозойских карбонатных и терригенно-карбонатных пород; по форме

и условиям залегания представляет собой наклонно-залегающее дайкообразное тело, образованное тремя рудными столбами, каждый из которых имеет свой подводящий канал [173, 183].

Контуры трубки характеризуются неправильной конфигурацией с частыми раздувами и пережимами. С глубиной рудное тело значительно сужается и при 150 м на горизонте +350 м юго-западной и центральной частях переходит в дайку. В пределах трубки «Айхал» выделяются два основных типа кимберлитовых пород: порфировые кимберлиты и кимберлитовые брекчии со сфер-такситовой текстурой. Главным процессом преобразования порфировых кимберлитов является серпентинизация. Кимберлитовые брекчии выполняют основную часть диаметра глубоких горизонтов трубки «Айхал».

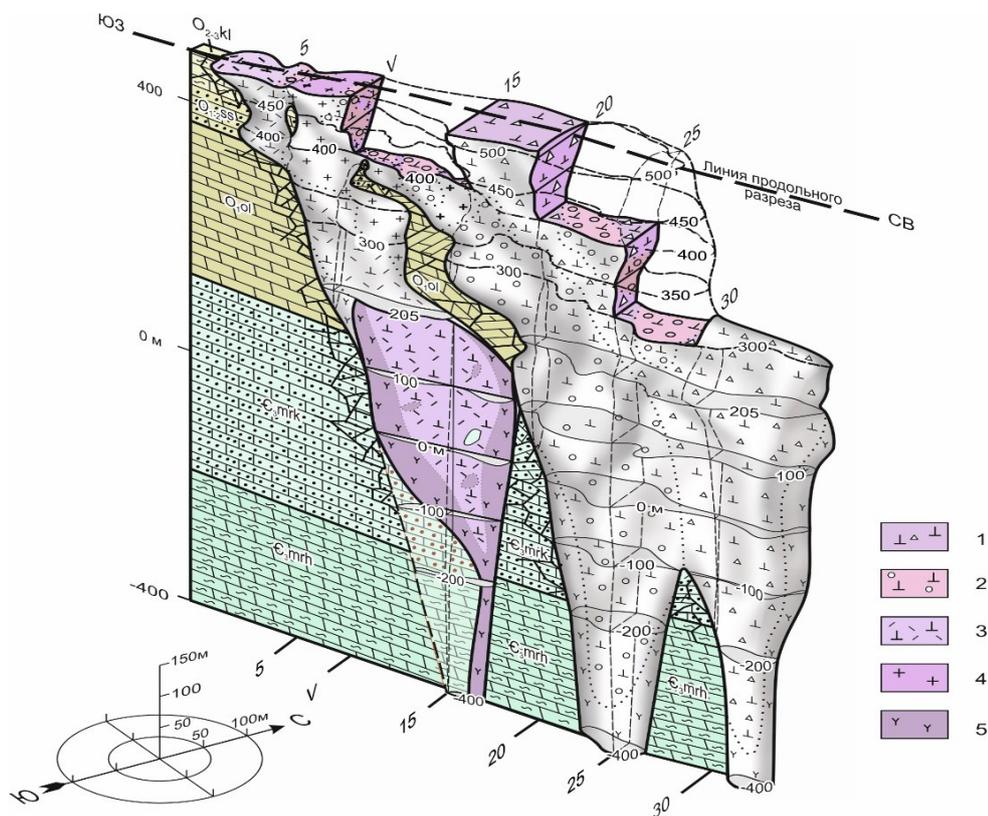


Рисунок 1.10 – Объёмная модель трубки «Айхал» [97]:

1-3 – кимберлитовые брекчии, 4-5 – порфировые кимберлиты

Массивы кимберлитовых пород трубки «Айхал» характеризуются контрастной дифференциацией по плотности. Интенсивная дисперсия плотности кимберлитов определяется часто встречающимися окварцованными участками и участками, насыщенными крупными выделениями гидротермального магнетита [64].

По данным минералогических анализов кимберлиты трубки «Айхал» характеризуются преобладанием хромшпинели и пироба в присутствии оливина.

Основным источником притока подземных вод в выработки трубки «Айхал» является подмерзлотный верхнекембрийский водоносный комплекс (Рисунок 1.11).

Подземные воды представлены хлоридно-кальциевыми и хлористо-кальций-магниевыми рассолами с минерализацией от 75 до 350 г/л. В рассолах содержатся растворимые газы азотно-углеродистого состава. В некоторых пластах наблюдаются маломощные прослои пород, насыщенные нефтью и битумом [10, 141].

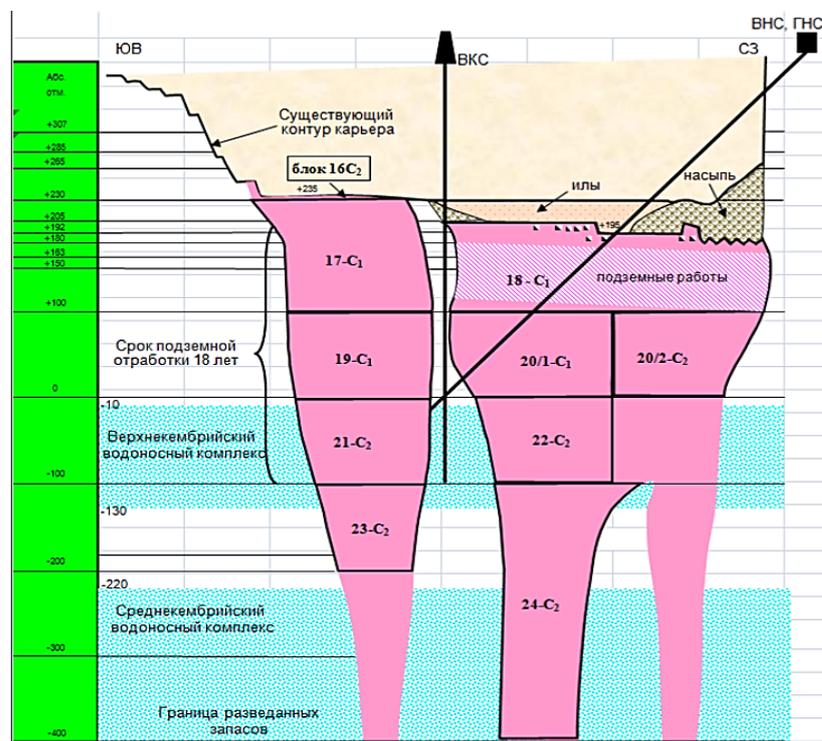


Рисунок 1.11 – Расположение подземного водоносного комплекса в условиях залегания трубки «Айхал» [10]

Трубка «Нюрбинская» (Рисунок 1.12) размещается на площади Средне-Мархинского района в пределах Накынского кимберлитового поля.

Кимберлитовые породы, слагающие трубку «Нюрбинская», характеризуются повышенной трещиноватостью рудного материала, низким содержанием минералов тяжелой фракции плотностью более $2,9 \text{ г/см}^3$, крупность которых редко превышает 5 мм, и которая характеризуется высоким содержанием пиропов и пиритизированных пород. Содержание магнетита находится в пределах 0,01 - 0,02%, ильменита - не более 0,08%.

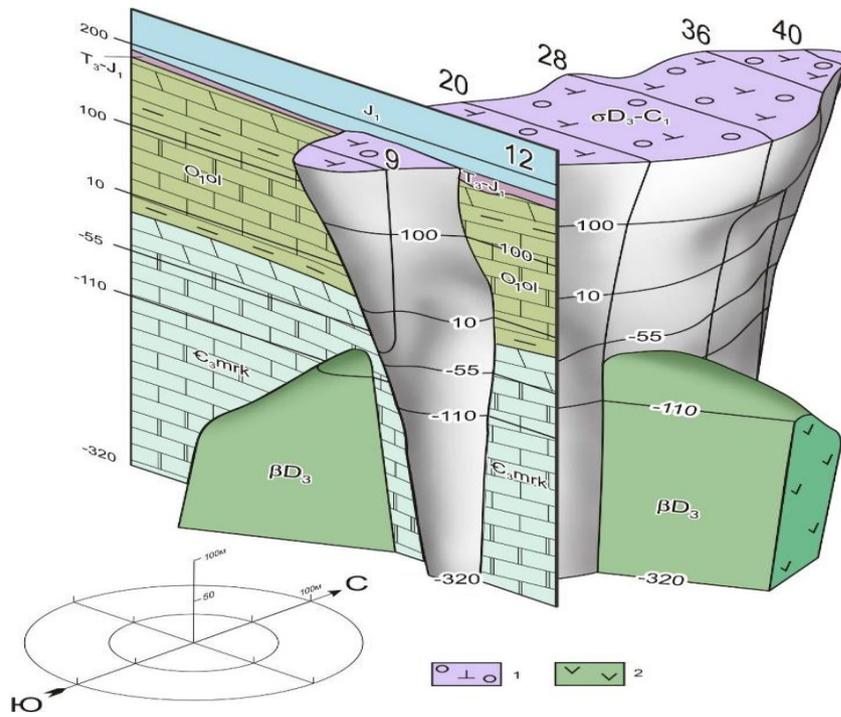


Рисунок 1.12 – Объёмная модель трубки «Нюрбинская» [141]:

1 – автолитовые кимберлитовые брекчии; 2 – долериты

Кимберлитовое рудное тело трубки «Нюрбинская» с поверхности перекрыто пластом мезозойских осадочных пород мощностью 56 - 71 м. На глубине 300 м трубка разделена на два самостоятельных рудных тела. В месторождении трубка «Нюрбинская» выделены три типа кимберлитов: автолитовые брекчии, брекчии основного объема трубки и порфиоровые кимберлиты, которые имеют незначительное распространение на глубоких горизонтах.

Кимберлиты трубки «Нюрбинская» подвержены интенсивной карбонатизации, хлоритизации и сапонитизации [141, 183]. Вблизи юго-западного и восточного бортов трубки вскрыты карстовые полости, заполненные обвально-оползневymi образованиями мощностью до 42 м и обогащенные продуктами выветривания кимберлитов. Для пород трубки «Нюрбинская» характерно низкое содержание минералов тяжелой фракции (2,14 кг/т) и минералов-спутников алмаза: пироба (0,13 кг/т), хромшпинелидов - 0,04 кг/т [183]. Содержание магнетита и сульфидов составляет 0,43 кг/т и 0,21 кг/т, соответственно.

Гидрогеологические условия месторождения не являются сложными: нижняя граница распространения многолетнемерзлых пород прослежена до глубины 400 - 420 м (Рисунок 1.13). Определяются надмерзлотные, межмерзлотные и подмерзлотные подземные воды. Состав подземных вод – хлоридно-кальциевый с минерализацией до 224 г/л [10, 141].

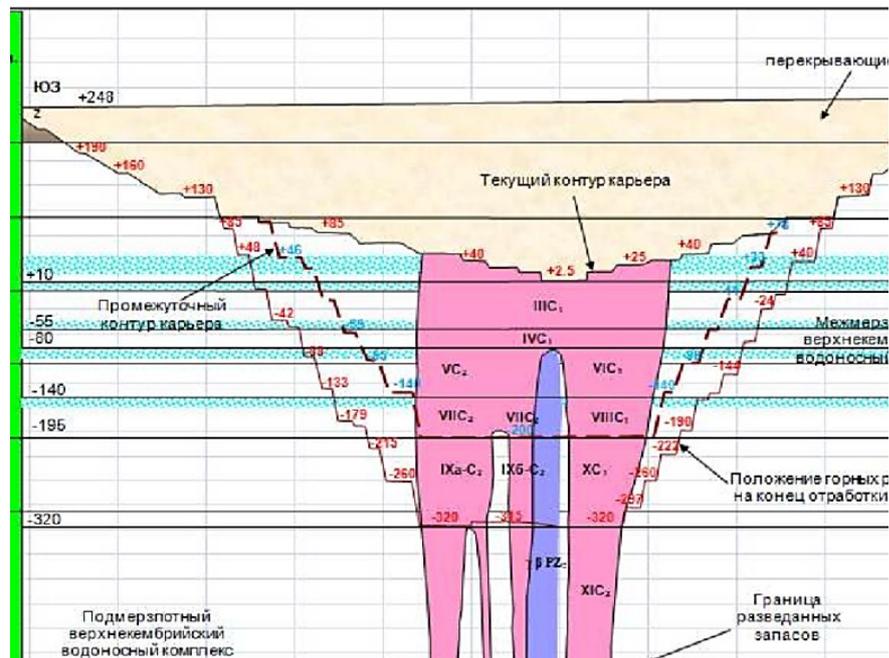


Рисунок 1.13 – Расположение подземного водоносного комплекса в условиях залегания трубки «Нюрбинская» [141]

Обобщая результаты исследований горно-геологических условий залегания основных кимберлитовых трубок Западной Якутии можно сделать выводы, что различные по геологическому строению и условиям залегания кимберлитовые трубки характеризуются специфическими минералого-петрохимическими особенностями, изменяющимися с глубиной под влиянием вмещающей среды, составленной различными осадочными и изверженными породами. Необходимо констатировать, что контакт вмещающих пород и сильноминерализованных подземных водных систем предполагает высокую степень возможных вторичных преобразований основных минералов кимберлитов, обуславливающих в рассматриваемых системах наличие основных вторичных минералов кимберлитов типа серпентина и кальцита, с вариацией их содержания от резкого преобладания серпентина до почти полностью карбонатизированных образований [68, 183].

Изменение вещественного состава кимберлитов с образованием тонкодисперсных глинистых минералов усложняет их переработку в условиях действующей технологии и делает труднообогатимыми для стандартных процессов извлечения алмазов [18, 52, 189, 224]. Поэтому актуальность проведения теоретических исследований в части проведения дальнейшего анализа закономерностей образования и распределения вторичных минералов и их ассоциаций в исследуемых кимберлитовых рудах существенно возрастает.

1.1.2. Анализ геологических условий преобразования основных минералов в кимберлитах Западной Якутии

Кимберлиты трубок Западной Якутии в условиях контакта с термальными растворами претерпели неоднократные изменения, результаты которых обусловлены геологическим строением кимберлитовых тел, составом вмещающих пород, гидродинамическими и климатическими условиями района залегания. При этом большое влияние на формирование вторичных образований оказали непосредственные гидрогеологические условия залегания кимберлитовых пород рассматриваемых месторождений [64, 183, 224-227].

Процессы образования вторичных минералов существенно влияют на формирование свойств горных пород, в т.ч. на их физические, механические и электрические свойства [59, 103, 183, 210, 226]. Кроме того, физические и прочностные свойства обломочных сцементированных пород, к которым относится большинство кимберлитов, определяются количеством и составом глинистых минералов [15, 65, 190].

Процессы преобразования минералов проходили в больших интервалах изменения температуры и рН среды, что отразилось в формах новых генераций вторичных минералов [10, 29, 59, 65].

Большинство вторичных минералов в кимберлитах возникло в пневматолито - гидротермальную стадию метаморфизма. Как правило, они образовывались при контакте с пересыщенными водными растворами непосредственно на месте (в кимберлитах). Постмагматические изменения рассматриваемых кимберлитов и, соответственно, вторичных фаз минералов, определяются значительным минералого-литологическим разнообразием вмещающих пород (мергели, известняки, доломитистые известняки, каменная соль, ангидриты, гипс), в которых сосредоточены мощные скопления высокоминерализованных вод (рассолы) [10, 184].

Основными вторичными минералами, образованными в условиях изменения якутских кимберлитов с глубиной разработки месторождений, являются серпентин и кальцит, содержание которых изменяется от максимальных значений по серпентину до полностью карбонатизированных образований [64, 65, 183, 201].

Определенную роль в процессах вторичных преобразований минералов кимберлита сыграл также сероводород, связав железо в сульфиды. Характер вторичных изменений и список главных постмагматических минералов меняется от трубки к трубке, поэтому, сопоставления образцов кимберлитовых пород невозможны без индивидуального анализа их вторичных преобразований.

В формировании ассоциаций вторичных фаз определяющую роль играет вмещающая среда, состав и механические свойства породообразующего материала, а также состав и степень минерализации вод, сконцентрированных во вмещающих породах.

Составной частью гидротермального изменения большинства рассматриваемых кимберлитовых пород являются процессы серпентинизации, хлоритизации и карбонатизации. Наибольшее распространение имеют серпентин и карбонаты (в основном кальцит). В последние годы обнаружены кимберлитовые трубки, породы которых сложены преимущественно сапонитом [10, 141].

Процесс серпентинизации кимберлитовых пород связан с интенсивностью процессов хлоритизации, оталькования, а также с образованием вермикулита и других магнезиальных минералов. Серпентинизация оливиновых пород происходит, как правило, в широком диапазоне температур гидротермальных процессов, часто при высоких давлениях [64, 97, 183]. При высоких значениях температур, максимальных для кристаллизации серпентина, оливин замещается антигоритом, при низких значениях – лизардитом с образованием в конце преобразования хризотила. Серпентины рассматриваемых кимберлитов представлены лизардитом и хризотилом, температура образования которых значительно меньше верхнего предела серпентинизации [65], вследствие чего при образовании лизардита возникали параллельно слоистые агрегаты, растущие за счет кристаллизации или перекристаллизации вещества из раствора, находящегося в пористом основании. В отличие от этого процесса, хризотил, образующийся при более низких, чем лизардит, температурах, содержит мало изоморфных примесей, что отражается на форме его индивидов [64].

Процесс хлоритизации кимберлитовых пород может проходить при более высокой температуре, чем серпентинизация. В кимберлитах хлориты чаще всего образуются при изменении флогопита и биотита (калиевый межслоевой промежуток в структуре замещается бруситоподобным слоем), а также на контакте серпентинов с ксенолитами лейкократовых пород. В этом случае протекает биметасоматический процесс. Процесс хлоритизации в рассматриваемых условиях обусловлен присутствием достаточного количества алюминия [64, 65, 97, 183].

В зоне слабого водообмена и в условиях восстановительной среды, характеризующейся избытком Mg^{2+} (за счет массы кимберлитовых пород, где в большом количестве присутствует серпентин), происходит преобразование флогопита в магнезиальный хлорит [97, 183].

Процесс сапонитизации кимберлитов широко развивается в присутствии окружающих пород, сложенных относительно рыхлыми полевошпатокварцевыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Измененные в таких условиях кимберлиты состоят до 90 % из

сапонита, содержат кальцит, а также слабо измененные флогопиты. Вмещающие породы на контактах с трубками практически не затрагиваются сапонитизацией [67, 72].

Наиболее распространенными минералами сапонитизированных брекчий являются триоктаэдрический смектит-сапонит, серпентин, тальк и кальцит, причем данная ассоциация сохраняется на значительных глубинах (700 - 1000) м. Большая часть сапонита образуется непосредственно по первичным минералам кимберлитов. Наиболее обоснованным механизмом образования сапонита в рассматриваемых породах следует считать воздействие на первичные минералы кимберлитов постмагматических растворов, характеризующихся повышенной кислотностью [64].

Процесс карбонатизации кимберлитовых пород является важнейшим процессом изменения кимберлитов. Литературные данные [64] подтверждают, что основная масса карбонатов в кимберлитах относится к вторичным образованиям. Жильный кальцит преобладает над всеми остальными карбонатами, как в эксплуатируемых горизонтах месторождений (трубках), так и на всю их разведанную глубину (до 1200 м) [97].

Образование вторичных минералов происходит в тесном взаимодействии с вмещающими породами, в том числе с их ксенолитами в кимберлитовой массе. Установлено, что источниками CO_2 для формирования генераций кальцитов были вмещающие породы и CO_2 , выделившийся при окислении органических веществ [183].

Взаимодействие между кимберлитами и этими породами в значительной мере осуществляется благодаря глубинным эманациям газа CO_2 , который насыщает трещинные водные растворы, делая их кислыми [183]. Силикаты магния, растворившиеся под воздействием угольной кислоты, часто замещаются кальцитом [64]. Такие замещения возможны потому, что пресыщение раствора по отношению к кальциту наступает уже в нейтральной среде, а для образования доломита и магнетита необходима щелочная среда, которая создаётся медленно по мере удаления CO_2 из раствора [64, 97, 182, 183].

Кремниевая кислота при медленном течении указанного выше процесса может частично выноситься. При быстром падении давления и повышении pH раствора она взаимодействует с бикарбонатом магния с образованием серпентина [183].

Значительное влияние на формирование продуктов вторичной минерализации оказывают входящие в состав вмещающих пород растворы соли, которые при благоприятных условиях отлагаются в кимберлитах. Из вмещающих пород поступают также в кимберлитовые трубки вода, угольная кислота, нефтяные битумы и метан.

Обогащение алмазоносных пород и извлечение из них алмазов, как известно, процесс сложный, базирующийся на современных достижениях физики, химии, минералогии и других отраслей знаний [1, 66, 82]. Физические свойства кимберлитов, заложенные в основу процессов

их последующей переработки, определяются содержанием вторичных вышерассмотренных минералов типа серпентина, карбонатов, хлоритов, концентрация которых составляет нередко 90 - 95 % всего объема породы.

Многими исследованиями установлено [76, 106, 130, 190, 196], что снижение эффективности извлечения алмазов класса -5 мм обусловлена глубиной разработки кимберлитовых руд, вследствие интенсивного изменения их минерального состава.

Присутствие таких вторичных минералов, как кальцит, могут нарушать селективность извлечения алмазов рентгенолюминесцентными методами, наличие в кимберлитах вторичных минералов и глинистых шламов способствует образованию на поверхности алмазов гидрофильных пленок (оксиды железа, магния, кальция и др.), которые снижают эффективность извлечения кристаллов методами липкостной и пенной сепараций.

Данные факты обуславливают необходимость выполнения анализа не только условий образования, но и состава вторичных минералов, а также их распределения и соотношения в кимберлитовых породах исследуемых алмазоносных трубок с целью предварительной оценки и выявления наиболее труднообогатимых рудных блоков эксплуатируемых месторождений в условиях действующих технологий.

1.1.3. Особенности минерального состава труднообогатимых кимберлитов Западной Якутии

В работах [29, 64, 76, 117, 182, 183] приведены результаты исследований минерального состава образцов эксплуатируемых кимберлитовых трубок Западной Якутии, включая анализ степени изменения рассматриваемых пород. При участии специалистов НИГП АК «АЛРОСА», институтов «Иргиредмет» и ИПКОН РАН [18, 52, 62, 69, 86, 166] выполнены дополнительные исследования, согласно которым и с учетом данных вышеуказанных публикаций ниже приведены диаграммы по составу и распределению вторичных минералов, а также частоте их встречаемости в образцах кимберлитов рассматриваемых месторождений.

Образцы пород трубки «Мир» содержат следующие вторично измененные минералы: серпентин (45%), кальцит (34%), слюда (7%), хлорит и тальк (2%). Сметкиты и смешанослойные образования (ССО) присутствуют в незначительных количествах (Рисунок 1.14). Из представленных диаграмм видно, что в породах трубки «Мир» тальк и хлорит в соответствии с содержанием и частотой встречаемости развит слабо. Этот факт, а также небольшие количества сметкита (<1%) свидетельствуют о средней степени измененности кимберлитов трубки «Мир» по отношению к другим рассматриваемым месторождениям.

Образцы пород трубки «Интернациональная» содержат следующие вторично измененные минералы: серпентин (36%), доломит и хлорит (14%), галит (7%), ангидрит и кальцит (5%), слюда (4%), тальк (3%), пирроаурит (1%), смешаннослойные образования (2%), смектиты и смешано-слойные образования (ССО) (1%) (Рисунок 1.15). Кимберлиты этой трубки наиболее сильно хлоритизированы по сравнению с другими, встречается тальк.

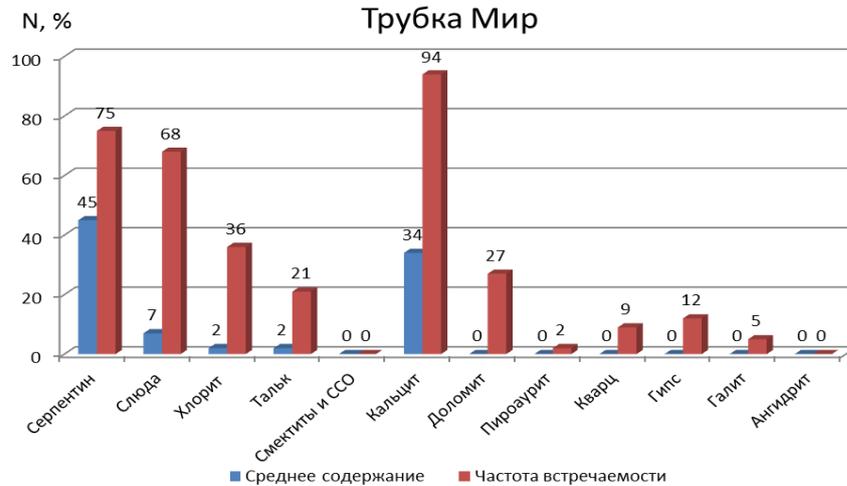


Рисунок 1.14 – Средние содержания и частота встречаемости вторичных минералов в кимберлитах трубки «Мир»

В трубке «Интернациональная» по сравнению с другими рассматриваемыми месторождениями чаще встречаются смектиты и ССО, что свидетельствует о существенном изменении рассматриваемых кимберлитов гидротермальными процессами. Об этом также свидетельствует широкое распространение гидротермальных минералов - галита и ангидрита.

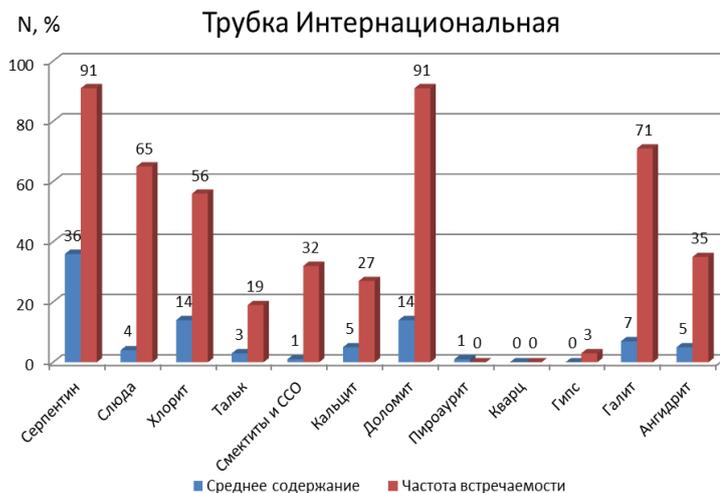


Рисунок 1.15 – Средние содержания и частота встречаемости вторичных минералов в кимберлитах трубки «Интернациональная»

Образцы пород трубки «Нюрбинская» представлены в основном следующими вторичными минералами: доломит и кальцит (37%), слюда (19%), серпентин (18%), тальк (10%), хлорит (7%), кварц (2%), смектиты, гипс (1%) (Рисунок 1.16). Тальк по данным исследований распространен наиболее широко. С учетом присутствия смектитов и ССО, а также широкого распространения талька можно предполагать высокую степень изменения кимберлитов этой трубки.



Рисунок 1.16 – Средние содержания и частота встречаемости вторичных минералов в кимберлитах трубки «Нюрбинская»

Образцы пород трубки «Юбилейная» содержат следующие вторичные минералы: кальцит (41%), серпентин (35%), пироаурит (13%), слюда (3%) (Рисунок 1.17). Кимберлиты этой трубки являются наименее измененными.

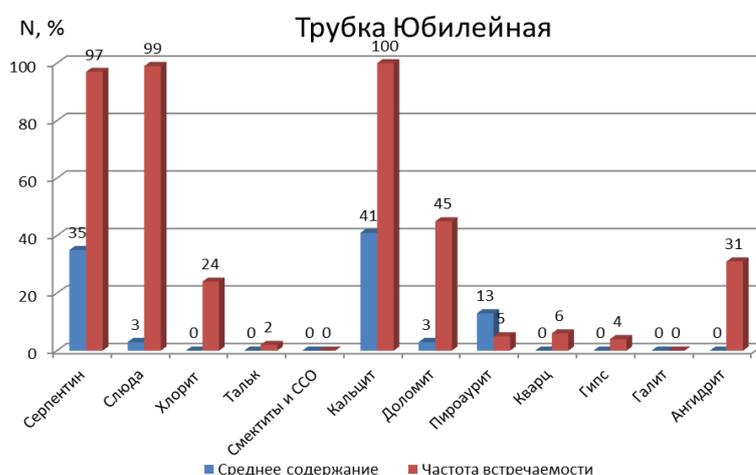


Рисунок 1.17 – Средние содержания и частота встречаемости вторичных минералов в кимберлитах трубки «Юбилейная»

Образцы пород трубки «Айхал» содержат следующие вторичные минералы: доломит (47%), кальцит (20%), серпентин (11%), слюда (11%), хлорит, кварц, гипс (1%), тальк (0,4%), смектиты и ССО (0,1%) (Рисунок 1.18). В рассматриваемых кимберлитах в небольшом количестве содержится тальк; смектиты и ССО встречаются довольно редко и количество их мало. Кимберлиты этой трубки являются незначительно измененными.



Рисунок 1.18 – Средние содержания и частота встречаемости вторичных минералов в кимберлитах трубки «Айхал»

Образцы пород трубки «Удачная» сложены следующими вторичными минералами: кальцит (49%), серпентин (24%), доломит (11%), слюда (8%), хлорит (2%), тальк (1,8%), пироаурит, кварц (1%) (Рисунок 1.19), в соответствии с количеством и частотой встречаемости кимберлиты данной трубки не относятся к интенсивно изменённым.



Рисунок 1.19. – Средние содержания и частота встречаемости вторичных минералов в кимберлитах трубки «Удачная»

Таким образом, на основе анализа литературных данных можно заключить, что рассматриваемые месторождения можно характеризовать как серпентизированные, хлоритизированные и карбонатизированные.

На основании анализа представленных выше данных по характеру вторичной минерализации рассматриваемые кимберлитовые месторождения можно подразделить на четыре группы:

1. Трубки «Мир» и «Интернациональная» характеризуются наиболее серпентинизированными и хлоритизированными кимберлитами.

2. Трубки «Юбилейная» и «Удачная» характеризуется преобладанием карбонатизированных кимберлитов при доминировании кальцита.

3. Трубка «Айхал» характеризуется преобладанием карбонатизированных кимберлитов при доминировании доломита.

4. Трубка «Нюрбинская» – характеризуется в равной степени развитием серпентинизации, хлоритизации и карбонатизации кимберлитов с одинаковым распространением кальцита и доломита.

Выявленные минералогические особенности кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений обосновывают особенности технологических схем, применяемых для их переработки на обогатительных алмазоизвлекающих фабриках.

1.2. Современные технологические схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов

Существующие технологии переработки алмазосодержащего сырья определяются свойствами извлекаемого компонента и минеральным составом вмещающих пород. Выбор процессов переработки алмазосодержащих руд и оборудования для их реализации обусловлен высокой плотностью алмазов по сравнению с минералами основной массы вмещающих пород, природной гидрофобностью кристаллов алмаза, а также их природными люминесцентными свойствами [210].

В современной практике обогащения коренных алмазосодержащих руд применяются, как правило, стадийные схемы первичной переработки рудного сырья с классификацией материала на классы крупности широкого диапазона, обогащение которых осуществляется отдельными процессами (Рисунок 1.20).

Современные схемы алмазоизвлекающих фабрик в последние годы стали практически стандартными, спецификация и компоновка оборудования в которых постоянно совершенствуются в соответствии с изменениями вещественного состава перерабатываемого минерального сырья и принятой глубиной его обогащения. Эта взаимосвязь достаточно четко

прослеживается на различных этапах модернизации технологических схем обогащительных фабрик, перерабатывающих алмазосодержащие кимберлиты рассмотренных выше основных месторождений Западной Якутии, и на которых в настоящее время применяются комбинированные схемы обогащения, включающие физические (рентгенолюминесцентная, тяжелосредная сепарации) и физико-химические (пенная и липкостная сепарации) методы обогащения [41, 62].

Принятая компоновка процессов и методов обогащения позволяют эффективно извлекать алмазные кристаллы всех классов крупности рудного материала по нижнему пределу $+0,5$ мм, а в отдельных случаях и менее, что обуславливает требуемую глубину переработки кимберлитовых руд.

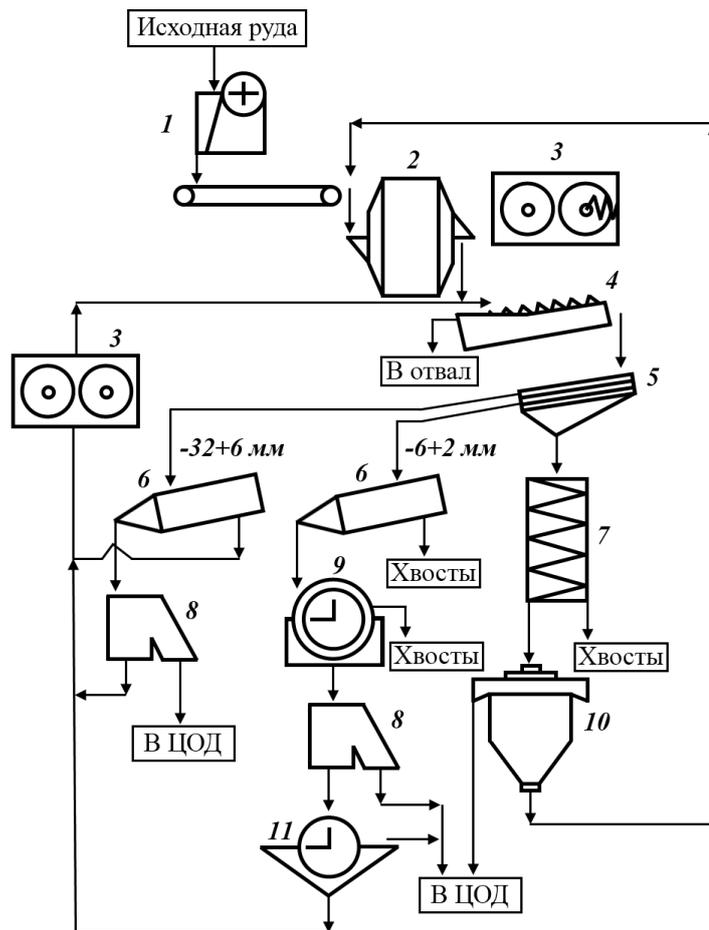


Рисунок 1.20. – Типовая схема переработки алмазосодержащих руд [210]: 1 - щековая дробилка; 2 - мельница мокрого самоизмельчения; 3 - роллер-пресс; 4 - спиральный классификатор; 5 - грохот; 6 - тяжелосредный гидроциклон; 7 - винтовой сепаратор; 8 - рентгенолюминесцентный сепаратор; 9 - магнитный сепаратор; 10 - пенный сепаратор; 11 - липкостной сепаратор

Основным первичным процессом обогащения алмазосодержащего сырья в схемах обогатительных фабрик, перерабатывающих вышерассмотренные кимберлиты, является тяжелосредная сепарация, позволяющая произвести первичную концентрацию полезного компонента всех гранулометрических классов крупности или произвести перемычку концентрата менее эффективных процессов с целью повышения его кондиций для последующих доводочных операций. За короткое время установки тяжелосредной сепарации (ТСС) были внедрены на фабриках: №15 Нюрбинского ГОКа, №16 Нюрбинского ГОКа, №3 Мирнинского ГОКа, №14 Айхальского ГОКа, №8 Айхальского ГОКа и на ОФ№12 УГОКа.

Тяжелосредной сепарации присущи компактность технологических схем, максимальное использование самотечной транспортировки продуктов, быстрый монтаж модульных установок и надежность их работы [1]. Положительной стороной тяжелосредного процесса является возможность обогащения материала с широким диапазоном крупности. Тщательная подготовка материала перед обогащением, развитая схема классификации позволяют вести процесс при относительно небольшом расходе утяжелителя [41].

Мелкие и средние классы алмазов концентрируют в тяжелосредных гидроциклонах. Процесс сепарации происходит в суспензии с плотностью разделения $2,7 - 2,8 \text{ г/см}^3$. В центробежном поле гидроциклона плотность разделения повышается до $3,2 \text{ г/см}^3$, что позволяет с высокой степенью селективности отделить алмазы от сопутствующей минеральной массы [156, 225]. Регенерация суспензии осуществляется на барабанных магнитных сепараторах с достаточно большой эффективностью [1].

Однако, тяжелосредная сепарация остается малоэффективным процессом для извлечения алмазов класса -5 мм [40] вследствие накапливания шламов и тяжелых минералов, сосредоточенных в мелких классах [1, 152].

Для обогащения зернистой массы размерности $(-5+2) \text{ мм}$ также применяется процесс отсадки в пневматических машинах. Недостатком процесса отсадки является невысокая селективность разделения из-за большого количества промежуточных зёрен, в присутствии которых расслоение минералов по плотности происходит малоэффективно, а при достижении степени сокращения более чем в $15 - 20$ раз, возрастают потери алмазов с хвостовыми продуктами [41, 130].

Для извлечения алмазных кристаллов крупностью $(-5+2) \text{ мм}$ из хвостовых продуктов основных операций обогащения в настоящее время применяется липкостная сепарация, использующая избирательное прилипание зерен алмаза к липкой поверхности на границе раздела ее с водой [41, 122].

В процесс липкостной сепарации, как правило, поступают хвосты рентгенолюминесцентной сепарации после предварительных операций обезвоживания и

обесшламливания. Липкостная сепарация осуществляется на аппаратах двух типов: барабанных СЛБ-5 и ленточных - СЛ-10, АЖ-2Б.

Класс крупностью менее 2 мм эффективно обогащается пенной сепарацией [155, 158, 180], преимуществом которой является возможность извлечения мелких зерен алмазов, что достаточно проблематично при использовании гравитационного обогащения. В настоящее время минимальный размер извлекаемых пенной сепарацией алмазов на большинстве предприятий составляет менее 0,5 мм [41, 227].

Технология флотационного извлечения алмазов осуществляется по стандартной схеме, используемой практически на всех обогатительных фабриках, извлекающих алмазы класса -2 мм. Алмазосодержащий материал после обезвоживания на спиральном классификаторе разделяется на продукты крупностью (-2+1) мм, (-1+0,5) мм и -0,5 мм. Класс (-2+1) мм подается в кондиционер с реагентами и далее в верхний питатель пневматической флотационной машины, которым равномерно распределяется по пенному слою. Материал крупностью (-1+0,5) мм обычно направляется в объем камеры флотационной машины [67]. Концентрат пенной сепарации и флотации (пенный продукт) подается в пересистную операцию, концентрат которой направляется в цех доводки. Хвосты пенной сепарации и флотации, а также сливы процессов обезвоживания и обесшламливания, являются отвальными продуктами.

Высокую эффективность показали монокамерные пневматические флотационные машин типа ПФМ с большой единичной производительностью, разработанные институтом «Якутнипроамаз» АК «АЛРОСА» [66, 67], промышленное внедрение которых обеспечило повышение извлечения алмазов крупностью -2 мм в среднем на 30 %.

Практика использования пенных сепараторов показала, что избежать присутствия шламов в исходном питании машин практически невозможно, что обуславливает необходимость применения пептизаторов и флокулянтов, обеспечивающих интенсивное осветление оборотной воды [41, 196].

На ряде фабрик в схеме обогащения материала крупностью -5 мм испытаны винтовые сепараторы. Однако высокая концентрация шламов и низкая селективность разделения обусловило применение винтовой сепарации в качестве операции предварительной концентрации и обесшламливания перед процессами липкостной и пенной сепараций.

Важную роль в процессах обогащения алмазосодержащих руд играют комбинированные схемы с использованием рентгенолюминесцентной сепарации, используемой как в основных, так и доводочных операциях извлечения алмазных кристаллов различной крупности.

Опытом работы алмазоизвлекающих обогатительных фабрик установлено, что в процессах переработки алмазосодержащих руд с использованием комбинированных технологических схем, извлечение в среднем на стадии рентгенолюминесцентной сепарации

составляет 90 - 95%, на стадии липкостной сепарации – 75 - 85%. На стадии пенной сепарации - от 75% до 99% в зависимости от типа перерабатываемого сырья. В целом по данной технологии алмазы извлекаются за цикл на 95 - 98% [41, 62, 102].

При этом потери кристаллов мелких классов (25% и более) связаны с различными факторами, из которых особо следует выделить негативное влияние шламов и гидрофильных минеральных образований, закрепившихся на поверхности алмазов и снижающих их извлечение методами липкостной и пенной сепарации [65, 66, 76], что обуславливает актуальность повышения эффективности именно этих алмазоизвлекающих процессов.

Ниже рассмотрены примеры действующих схем обогащения кимберлитовых руд месторождений Западной Якутии, использующих физико-химические методы извлечения алмазов класса -5мм (липкостная и пенная сепарации). Реализация указанных технологических схем обогащения осуществлена на следующих обогатительных алмазоизвлекающих фабриках АК «АЛРОСА»: № 3 (Мирнинский ГОК), №8 (Айхальский ГОК) и №12 (Удачный ГОК).

Кимберлиты трубок «Мир» и «Интернациональная» перерабатываются на обогатительной фабрике №3 Мирнинского ГОКа (Рисунок 1.21), технологическая схема которой усовершенствовалась в течение ряда лет после первой реконструкции и внедрения процессов пенной, рентгенолюминесцентной и липкостной сепараций алмазосодержащего сырья [41].

Согласно представленной схеме руда транспортируется в мельницы мокрого самоизмельчения ММС70х23А, откуда класс крупностью -50 мм поступает на участок обогащения и доводки. Измельченная руда с применением грохочения классифицируется на классы крупности: +16 мм, (-16+5) мм и -5 мм.

Продукты грохочения крупностью +16 мм и (-16+5) мм подвергаются первичному обогащению методом рентгенолюминесцентной сепарации на сепараторах типа ЛС-20-05 различных модификаций из серии ЛС-ОД-50-03Н и ЛС -Д-4-04Н.

Полученный концентрат отправляется в цех доводки, а хвосты сепарации возвращаются на доизмельчение. Продукт грохочения крупностью -5мм поступает в обесшламливающую воронку, слив которой (-0,5 мм) выводится в отвал. На второй стадии грохочения материал классифицируется по классу 2 мм. Надрешетный продукт (-5+2) мм обогащается с использованием ферросилициевой суспензии в модульной тяжелосредной установке фирмы «ВАТЕМАН», хвосты которой возвращаются на доизмельчение. Класс -2 мм после обесшламливания поступает на винтовые сепараторы СВ3-3000, концентрат которых направляется в схему флотационного обогащения. В схеме флотационного обогащения материал после обезвоживания и кондиционирования с реагентами поступает в машину пенной сепарации, хвосты которой возвращаются на доизмельчение.

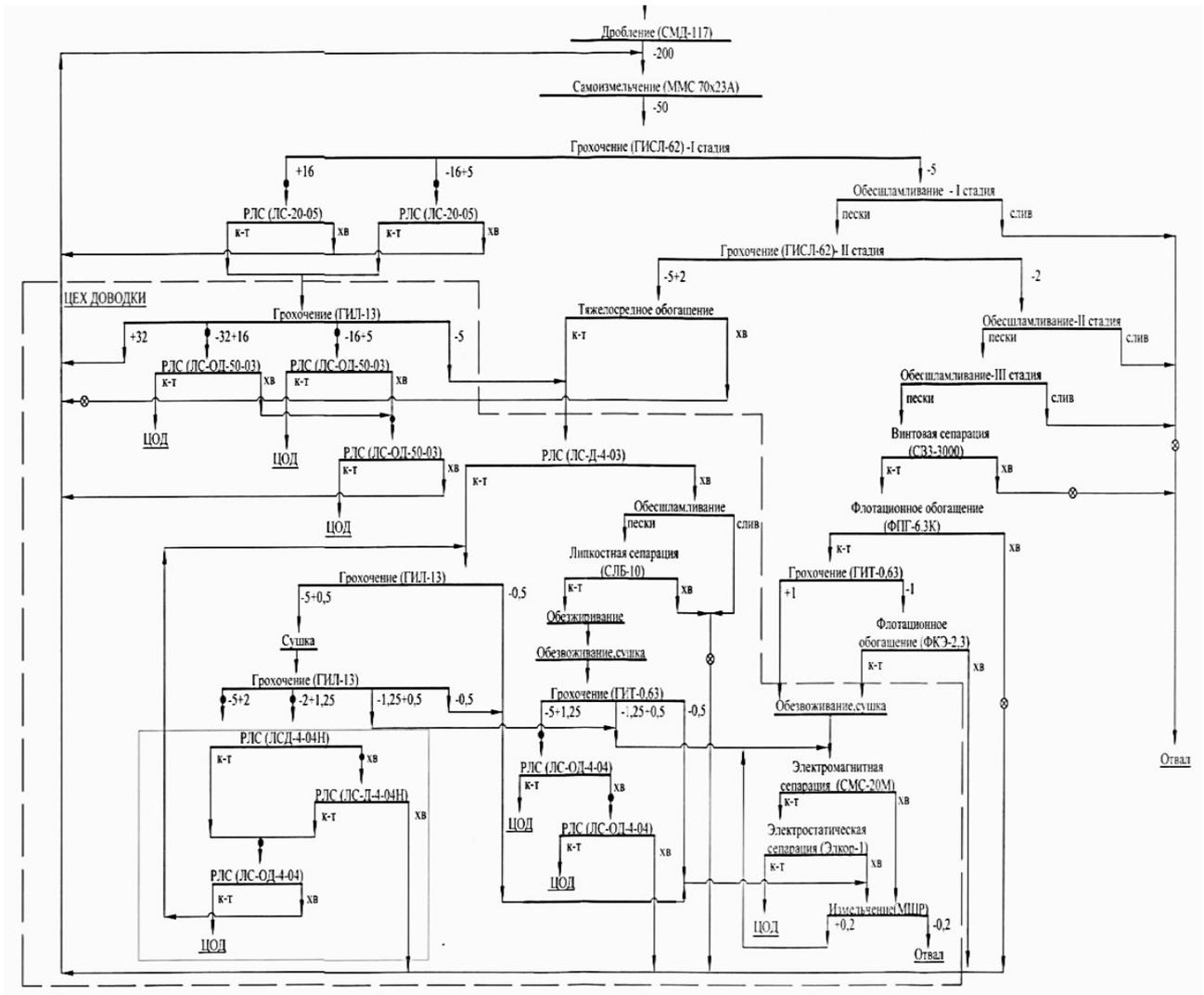


Рисунок 1.21 – Принципиальная технологическая схема переработки алмазосодержащего сырья на ОФ №3 Мирнинского ГОКа

Концентрат основной операции классифицируется на классы крупности +1 мм и -1 мм. Класс крупностью -1 мм проходит операции перечистки, хвосты которых направляются на доизмельчение. Класс +1 мм направляются на участок доводки.

Хвосты обогащения крупностью -16+5 мм, -5+2 мм и -2+0,5 мм обезвоживаются в спиральном классификаторе, пески которого направляются на доизмельчение, а слив вместе с хвостами винтовой сепарации направляется в хвостохранилище.

Концентраты рентгенолюминесцентных сепараторов классифицируются по классам: +32 мм, -32+16 мм, -16+5 мм и -5 мм. Класс +32 мм возвращается на доизмельчение. Продукты крупностью более 5 мм доводятся на рентгенолюминесцентных сепараторах, концентраты которых объединяются и сдаются в цех окончательной доводки, а хвосты отправляются в цех обогащения на доизмельчение. Продукты крупностью менее 5 мм доводятся совместно с концентратом тяжелосредной сепарации либо отсадки по комбинированной схеме.

Гравитационный концентрат крупностью (-5+2) мм после обезвоживания поступает на основную и контрольную операции рентгенолюминесцентной сепарации, концентраты которой классифицируются по классу 0,5 мм. Материал крупностью -5+0,5 мм после сушки и отсева по крупности 2 мм и 1,25 мм перечищается на сепараторах ЛС-Д-4-04Н. Концентраты основной операции перечищаются на сепараторах ЛС-ОД-4-04 и передаются в цех окончательной доводки (ЦОД).

Хвосты рентгенолюминесцентной сепарации крупностью -5+2 мм поступают в схему липкостной сепарации, хвосты которой возвращаются на доизмельчение.

Высушенный концентрат липкостной сепарации обогащается на основных и контрольных рентгенолюминесцентных сепараторах ЛС-ОД-4-04, концентраты которых после ручной разборки, взвешиваются и направляются в цех окончательной доводки. Хвосты возвращаются на доизмельчение. Концентраты доводки поступают в цех доводки.

Кимберлиты трубки «Айхал» перерабатываются на обогатительной фабрике №8 Айхальского ГОКа, где в цикле самоизмельчения технологической схемы после первой стадии грохочения установлены магнитные сепараторы, магнитная фракция которых является отвальным продуктом [141].

В 2005 году на фабрике запущена тяжелосредняя сепарация с использованием установки южноафриканской фирмы Dowding Reynard & Associates для обогащения материала крупностью -6+1,4 мм [141]. В цехе обогащения установлены новые двух и трехжелобчатые винтовые сепараторы СВ2-3000 и СВ3-3000. Для доводки концентрата липкостной сепарации применяются рентгенолюминесцентные сепараторы ЛС-ОД-4М, ЛС-Д4-04 и ЛС-ОД-4-04.

Согласно действующей схеме обогащения (Рисунок 1.22) продукты грохочения направляются на рентгенолюминесцентную сепарацию, хвосты которой возвращаются на доизмельчение, а концентрат поступает на доводку. Продукт крупностью -6 мм поступает на магнитные сепараторы ПБМ-90/250. Магнитные минералы отправляются в отвал.

Класс крупностью -6+1,4 мм немагнитной фракции обогащается тяжелосредней сепарацией, концентрат которой направляется на участок доводки. Класс крупностью -1,4 мм после обесшламливания по крупности 0,5 мм обогащается на винтовом сепараторе СВ2-3000 и перечищается на магнитных сепараторах.

Немагнитная фракция магнитной сепарации поступает в цикл пневмофлотации во флотационной машине ПФМ-5, концентрат которой классифицируется на классы крупности +1 мм и -1 мм. Продукт крупностью -1 мм перечищается в пенных сепараторах ПС-0,4. Материал крупностью +1 мм поступает на доводку совместно с концентратами комбинированной схемы крупностью -6 мм, а продукт крупностью -0,5 мм выводится в отвал.

Хвосты ПФМ-5 рассеиваются по крупности 1,2 мм или 1,0 мм. Надрешетный продукт возвращаются на доизмельчение, подрешетный продукт выводится в отвал.

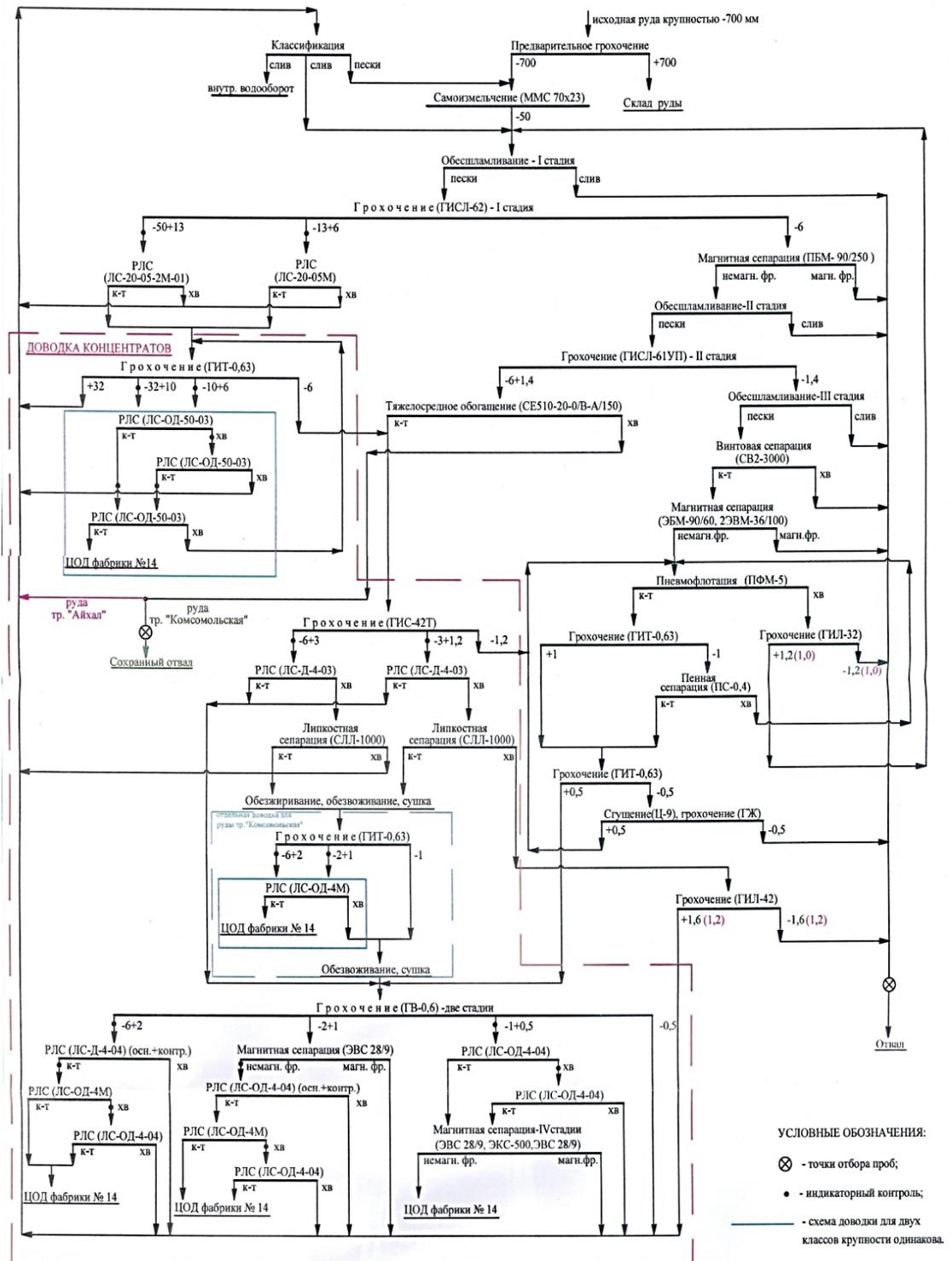


Рисунок 1.22 – Принципиальная технологическая схема переработки алмазосодержащего сырья на ОФ №8 Айхальского ГОКа

Концентраты рентгенолюминесцентных сепараторов крупностью (-32+6) мм поступают в цех доводки, а материал крупностью +32 мм возвращается на обогащение. Материал крупностью (-32+10) мм и (-10+6) мм отдельно перетищается на рентгенолюминесцентных сепараторах, хвосты которых подвергаются контрольной сепарации. Концентрат перетистых операций поступает в ЦОД. Хвосты контрольных операций возвращаются на доизмельчение. Гравитационный концентрат участка обогащения крупностью -6+1,2 мм отдельно по классам поступает на комбинированную схему доводки, включающую основную операцию рентгенолюминесцентной сепарации на сепараторах ЛС-Д-4-03 и контрольную - на липкостных сепараторах СЛБ-1000М. Продукт крупностью -1,2 мм поступает на флотационное обогащение. Схема цеха доводки черновых концентратов работает аналогично схеме ОФ №3 МГОК.

Обогащение алмазосодержащих руд трубки «Удачная» осуществляется на обогатительной фабрике № 12 Удачинского ГОКа по схеме, представленной на рисунке 1.23.

Материал крупностью -50+20 мм, -20+10 мм и -10+5 мм обогащается, в основном, на рентгенолюминесцентных сепараторах ЛС-20-05 различных модификаций. Полученные концентраты перетищаются в две стадии, концентрат которых передается в ЦОД.

Хвосты основной сепарации и перетистой операции направляются на доизмельчение. Обогащение материала крупностью -5+2 мм происходит в отсадочных машинах МО-212, МО-318 и МО-105, концентрат которых транспортируется в цех доводки для обогащения на рентгенолюминесцентных сепараторах ЛС-Д-4-03(М). Полученный концентрат доводится по стандартной схеме и передается в ЦОД.

Хвосты отсадочных машин возвращаются на доизмельчение. Извлечение слаболюминесцирующих алмазов из хвостов рентгенолюминесцентных сепараторов осуществляется на барабанных липкостных сепараторах СЛБ-1000М, концентрат которых подвергается перетистым операциям и передается в ЦОД. Хвосты липкостной сепарации и отсадки направляются в мельницы на доизмельчение.

Класс крупностью -2 мм проходит две стадии обесшламливания и концентрации в винтовых сепараторах, хвосты которых являются отвальным продуктом фабрики. Концентраты винтовых сепараторов объединяются и вместе с мелкими классами гравитационного концентрата отсадки крупностью -2 мм направляются на флотационное обогащение в машинах ПФМ-10М.

Флотационный концентрат направляется в операцию перетистики на машинах пленочной флотации МП-5М, МП-5Р и пенных сепараторах ПС-04. Концентрат перетистой схемы после доводочных операций передается в ЦОД. Хвосты флотационных и доводочных операций направляются на доизмельчение.

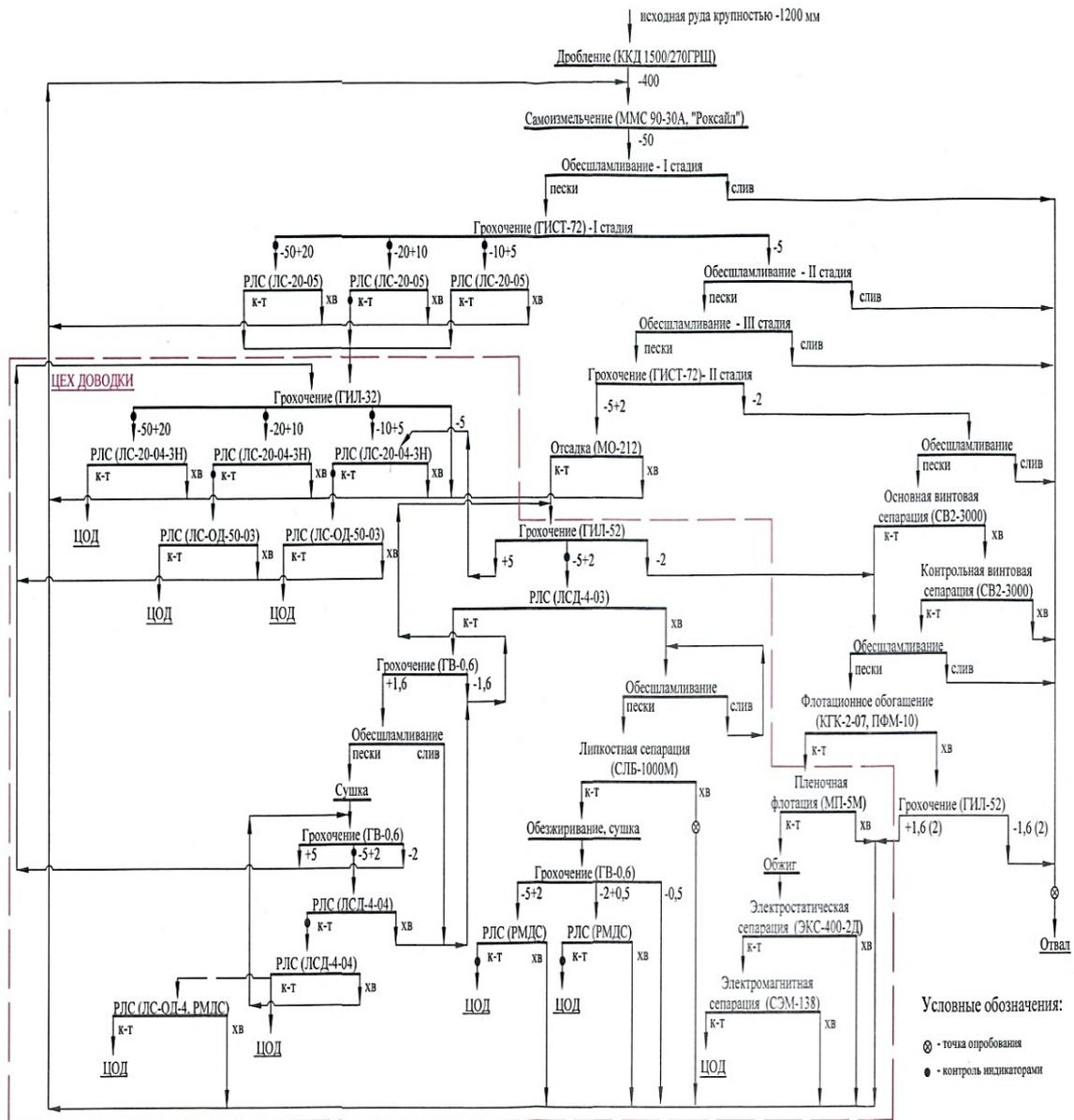


Рисунок 1.23 – Принципиальная технологическая схема переработки алмазосодержащего сырья на ОФ №12 Удачинского ГОКа

Таким образом, современные процессы извлечения алмазных кристаллов на действующих обогатительных фабриках Западной Якутии обеспечивают эффективную глубокую переработку кимберлитовых руд различных месторождений с высоким содержанием мелких классов, представляют собой комбинированные схемы, включающие в качестве контрольных операций - рентгенолюминесцентную, липкостную и пенную сепарации.

Эффективность применения рентгенолюминесцентной, липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья [41, 66, 84], главным образом зависит от фазового состава поверхности алмазов [124, 171, 193], следовательно, разработка методов удаления и предупреждения минеральных образований на поверхности кристаллов представляет первоочередную задачу интенсификации вышеуказанных процессов.

1.3. Современные методы повышения эффективности процессов извлечения алмазов класса крупности -5 мм

Как указывалось выше, основные потери алмазов в существующих технологических схемах переработки алмазосодержащих кимберлитов зафиксированы в классе крупности -5 мм, обогащение которого осуществляется процессами липкостной и пенной сепарациями, основанными на контрастности гидрофобно - гидрофильных свойств поверхности разделяемых компонентов.

Снижение эффективности физико-химических методов сепарации кимберлитовых пород класса -5 мм обусловлено интенсивным вторичным изменением отдельных рудных блоков под воздействием гипергенных процессов и выраженной интенсивной серпентинизацией, хлоритизацией и карбонатизацией кимберлитов [201].

Вопросам разработки и применения методов интенсификации процессов обогащения алмазосодержащего сырья класса -5 мм, базирующихся на использовании физико-химических свойств поверхности алмазных кристаллов, посвящены в последние годы значительные научные исследования [47-58, 68-70, 92, 111-113, 122-124, 171-175, 193-213], затрагивающие процессы, протекающие как в жидкой среде [55, 68, 122, 172, 195, 207], так и на поверхности твердой фазы [92, 111, 113].

1.3.1. Анализ причин снижения извлечения алмазных кристаллов класса -5 мм в процессах обогащения кимберлитовых руд физико-химическими методами

Одним из факторов, определяющих эффективность обогащения кимберлитовых руд, считается вещественный состав кимберлитов, обуславливающий состав и прочность закрепления минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, а также ионный состав рудной пульпы в технологических процессах их извлечения [25, 41, 141].

В последовательности технологических операций обогатительных алмазоизвлекающих фабрик основными контрольными операциями в схемах доводки алмазосодержащих концентратов класса -5 мм, преобладающем по массе и суммарной стоимости в общем количестве алмазной конечной продукции, являются процессы рентгенолюминесцентной, липкостной и пенной сепараций.

В процессе рентгенолюминесцентной сепарации достигается сокращение руды в 100 и более раз за одну стадию при извлечении полезного компонента до 99%. Таким образом, эффективность процесса рентгенолюминесцентной сепарации обеспечивает максимальное

извлечение алмазов из рудной массы при минимальных потерях кристаллов с хвостовыми продуктами обогащения.

В действующих технологических схемах переработки алмазосодержащего сырья широко применяются замкнутые циклы обогащения, при которых хвосты РЛС направляются в циркуляцию и, с целью дополнительного раскрытия мелких алмазов, повторно и неоднократно в операции измельчения. При этом возникает высокая вероятность разрушения находящихся в циркуляции раскрытых алмазов. Следовательно, одной из первоочередных задач повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации является максимальное извлечение алмазов при первом их обнаружении в рудной массе, что позволит не только увеличить сохранность алмазов, но и получить существенный эффект за счет вывода хвостов рентгенолюминесцентной сепарации мелких классов в отвальный продукт.

Практикой работы обогатительных алмазоизвлекающих фабрик установлено, что основные потери алмазов в операции РЛС обусловлены наличием кристаллов с низкой интенсивностью люминесценции, обусловленной их природными свойствами. Однако, комплексом исследований, выполненных институтами НИГП АК «АЛРОСА» и ИПКОН РАН [203, 204], установлено, что на поверхности алмазных кристаллов, извлеченных из хвостов РЛС основных операций, также присутствуют минеральные образования, сформированные глинистыми тонкодисперсными минералами тальк-серпентинового происхождения, расположенными, как правило, в сколах и трещинах алмазных кристаллов.

Результаты исследований подтвердили, что данные исследуемые алмазы обладают повышенным коэффициентом поглощения и более низкой интенсивностью люминесценции по сравнению с аналогичными характеристиками кристаллов, извлеченных из концентратов РЛС. Таким образом, одной из причин снижения интенсивности люминесценции природных алмазов является наличие на их поверхности минеральных образований, аналогичных образованиям на поверхности гидрофильных алмазов.

Однако, потери алмазов данной группы составляют небольшой процент от общих потерь кристаллов с хвостовыми продуктами РЛС, поэтому свойства их поверхности предполагаются к изучению с аналогичными алмазными кристаллами, извлеченными из хвостов липкостной и пенной сепараций.

Для кимберлитовых руд, содержащих не извлекаемые физико-химическими методами алмазы, характерно высокое содержание измененной фазы с ярко выраженными элементами карбонатизации, хлоритизации и серпентинизации [201]. При этом поверхность алмазов в труднообогатимых кимберлитовых блоках весьма часто заблокирована гидрофильными минеральными образованиями, обусловленными гипергенными изменениями основных минералов кимберлита.

Наблюдаемая зональность в интенсивности экзогенных и гипергенных изменений сопровождается изменением свойств и эффективности обогащения кимберлитов. Например, установлен факт различного уровня извлечения алмазов в процессе пенной сепарации при обогащении кимберлитовых пород трубки «Удачная» различных горизонтов [141]: низкое извлечение алмазов (до 30%) характерно для обогащения руды из верхней части трубки до глубины 100 - 120 м, в которой отрицательно влияют на гидрофобные свойства поверхности алмазов минеральные плёнки, образованные в зонах окисления кимберлитов, блоках развития кимберлитовых туфов и туфогенно-осадочных образований [105, 197].

В работах [188, 194, 195, 196] показано, что гидрофильные свойства природных алмазов обусловлены в основном окислением, разложением и карбонизацией кимберлита. Кроме того, экспериментально установлено, что при контакте алмазов с концентрированными водно-коллоидными системами на кристаллах могут образовываться карбонаты и силикаты кальция, магния и железа [55, 193], гидрофилизирующие их поверхность [122, 201].

Гидрофильные свойства алмазных кристаллов также обусловлены вторичными (техногенными) воздействиями на их поверхность. Интенсивность вторичной (техногенной) гидрофиллизации поверхности алмазов в значительной степени связана с вещественным составом породы, компоненты которой при выщелачивании образующих кимберлит минералов в процессах рудоподготовки и обогащения интенсивно переходят в жидкую фазу в виде различных ионов (магний, железо, кальций, силикаты, карбонаты, хлориды, сульфаты и др.) [12, 122].

В результате протекания процессов адсорбции и кристаллизации на поверхности алмаза формируется гидрофильная пленка, что подтверждается данными анализа, как самой водной фазы рудной пульпы, так и состава пленок на поверхности алмазных кристаллов [122, 201].

Таким образом, можно заключить, что эффективность извлечения алмазов процессами пенной и липкостной сепараций зависит от толщины поверхностных гидрофильных пленок, их элементного и фазового состава.

Изучение этих факторов представляет одну из важнейших задач в комплексе исследований по раскрытию механизма взаимодействия кристаллов алмазов с компонентами измененных кимберлитов и жидкой фазой рудной пульпы, а также выявлению резервов повышения эффективности глубокого обогащения алмазосодержащих кимберлитов, за счет использования высокотехнологичных, энергосберегающих экологически безопасных энергетических и электрохимических воздействий [27, 32, 36, 132, 136, 191, 224].

1.3.2 Методы регулирования состояния поверхности минералов в условиях процессов обогащения алмазосодержащего сырья

Вопросам повышения эффективности процессов липкостной и пенной сепарации алмазов уделяется большое внимание. В настоящее время наиболее известными методами повышения флотационной активности алмазов являются:

- механическая активация поверхности кристаллов [1, 207]. Для реализации этого метода разработаны различные типы машин, принцип действия которых заключается в механическом воздействии на поверхность минералов, например, вибрационные, шаровые и струйные мельницы [76];

- изыскание и применение эффективных реагентов в процессе пенной сепарации [28, 41, 46]. Институтом «Якутнипроалмаз» проведён большой объём работ по исследованию эффективности различных реагентов для флотационных методов обогащения алмазосодержащих руд, результаты которых включены в технологические регламенты при переработке кимберлитов эксплуатируемых месторождений [67, 72];

- применение электрохимических методов интенсификации процессов пенной и липкостной сепараций [48, 124, 131, 136].

С целью повышения флотационной активности минералов в практике обогащения рудного сырья применяется метод механической активации, способствующий увеличению реакционной способности поверхности зерен минералов за счет увеличения дефектности кристаллической решетки [217].

Кроме того, для интенсификации технологических процессов переработки минерального сырья достаточно широко применяют физические методы регулирования поверхностных свойств минералов [27, 41, 218], в т.ч. ультразвуковую обработку используемых реагентов, пульп и водных систем [36]. Механизм ультразвукового воздействия разнообразен, и, в частности, предполагает интенсификацию процесса очистки поверхности минералов.

Однако, применение механических и ультразвуковых воздействий в сепарационных процессах алмазосодержащих руд ограничено особыми требованиями к сохранности природных алмазов, характеризующихся повышенной хрупкостью кристаллов.

Применение электрофизических методов воздействия с использованием магнитных полей при флотационном обогащении минерального сырья изучено в работах [81, 146, 217]. Для интенсификации обогащения сульфидных руд разработан метод воздействия мощными наносекундными электромагнитными импульсами [27, 95], который способствует вскрытию тонковкрапленных минеральных комплексов. Однако использование электрофизических методов ограничено природными свойствами минеральных компонентов алмазосодержащего

сырья и особыми условиями эксплуатации промышленных установок, особенно в условиях Крайнего Севера.

Для регулирования физико-химических параметров воды, пульпы и свойств поверхности минералов, контактирующих с ними, может быть применена радиационная обработка. Недостатком этого метода являются малая эффективность для больших объёмов рудной массы перерабатываемых пород и необходимость обеспечения радиационной защиты обслуживающего персонала [231].

Использование потока ускоренных электронов обеспечивает повышение производительности цикла измельчения в 1,5 - 2 раза и прирост извлечения ценных компонентов в последующих операциях флотации [186, 187]. Недостатками метода являются повышенный расход электроэнергии и сложность эксплуатации промышленных аппаратов, что существенно в условиях предприятий Крайнего Севера.

Изучено применение СВЧ-обработки, обеспечивающей сокращение продолжительности процесса измельчения на 20 - 25% и повышение извлечения золота. Сложность реализации данного метода связана с необходимостью сушки материала перед обработкой, что ограничивает возможности в технологии переработки минерального сырья [220]. Расход электроэнергии при использовании данного метода также весьма высок.

В ИПКОН РАН исследован и апробирован метод электроимпульсной обработки минерального сырья [27, 186]. Его использование повышает степень раскрытия сростков минералов в цикле измельчения. Применимость метода ограничена отсутствием промышленных образцов с достаточной производительностью. Кроме того, применительно к алмазосодержащему сырью использование такого вида физических воздействий на данном этапе исследований весьма проблематично из-за возможного нарушения целостности алмазных кристаллов.

Важным условием повышения эффективности рассматриваемых процессов липкостной и пенной сепарации является соблюдение обоснованного регламента водооборота [49, 125, 200]. Тонкодисперсные и коллоидные образования шламовых фракций переработки кимберлитовых руд, присутствующие в оборотных водных системах обогатительных фабрик, являются элементами вторичной гидрофилизации алмазов, блокируют активность липких поверхностей и воздушных пузырьков по отношению к алмазным кристаллам, что оказывает отрицательное воздействие на эффективность рассматриваемых сепарационных процессов [193, 197, 200].

Под руководством академика РАН Чантурия В.А. подробно изучен процесс и установлено положительное влияние применения электрохимической технологии водоподготовки в схемах обогащения различных видов минерального сырья, включая алмазосодержащие кимберлиты [171-175, 191-193].

Электрохимическая обработка водных систем, проводимая в режимах окисления, восстановления, разложения, электрокоагуляции, электрофлотации, позволяет практически для всех видов минерального сырья без дополнительного применения реагентов, целенаправленно регулировать физико-химические свойства поверхности минералов, химическое состояние реагентов, ионный состав жидких сред и газонасыщение жидкой фазы [53, 58, 85, 145].

Применение продуктов электрохимической обработки воды позволяет не только регулировать состав поверхности минералов и интенсивность протекающих на ней окислительно-восстановительных процессов, но и агрегатную устойчивость дисперсных систем, например, тонкодисперсных глинистых шламмов [88, 154].

Электрохимическая обработка минерализованных вод осуществляется при относительно низких энергетических затратах (от 0,1 до 0,5 кВт·ч/м³) и позволяет изменять в требуемых пределах свойства водных систем, пульпы и флотационных реагентов путем регулирования параметров их обработки при достаточной простоте конструкций кондиционеров, использующих электроды с развитой поверхностью катодов или анодов [132, 149, 192].

Перечисленные преимущества электрохимической технологии позволили обосновать эффективность ее применения для активации свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах липкостной и пенной сепарации [52, 69, 122, 193, 196]. Однако, выявленные в данной работе особенности объектов исследования обусловили необходимость более детального изучения закономерностей формирования и разрушения поверхностных пленок на поверхности алмазов, позволяющим научно обосновать условия использования продуктов электролиза оборотных вод для направленного модифицирования поверхностных свойств алмазов, обеспечивающих повышение их извлечения в концентраты.

1.4. Применение электрохимической технологии водоподготовки в процессах извлечения алмазов методами липкостной и пенной сепараций

Кондиционирование оборотных вод, используемых в технологических процессах, является наиболее эффективным и устойчивым способом регулирования поверхностных свойств минералов и повышения эффективности процессов сепарации минерального сырья. Для обработки технологических оборотных вод применяют методы химического осаждения [44, 93, 121], ионного обмена [165], сорбции-экстракции [104, 136, 161], хлорирования [93, 206, 221], озонирования [59, 93, 181], фильтрации и нанофильтрации [24, 35, 75], электрохимической коагуляции и флокуляции [95, 116, 134, 138], электродиализа [99], магнитной обработки [108, 168], термического кондиционирования [165, 178] и другие [31, 38, 94, 119].

Наибольшее распространение получил электрохимический метод кондиционирования водных систем, использующий принципы электролиза воды и растворов [49, 105, 184, 192, 194], в основе которых лежат процессы разложения веществ или получения новых продуктов.

1.4.1. Механизм модифицирования свойств технологических вод в процессе их электрохимической обработки

Основными процессами при электролизе водных систем являются:

- на катоде - выделение водорода, разряд катионов с электролитическим осаждением металлов и восстановление вещества без выделения самостоятельной фазы;
- на аноде - выделение кислорода, галогенов, окисление веществ без выделения самостоятельной фазы или электролитическое растворение материала анода [2, 64, 121, 150, 191].

Эффект от применения в схемах флотационного обогащения минерального сырья электрохимической обработки используемых водных систем связан с изменением их физико-химической характеристики и ионного состава вследствие процессов, протекающих на электродах [209], под действием электрохимическим путем генерируемых окислителей и восстановителей [184, 206, 212], а также в результате выделенных тонкодисперстных пузырьков газов [115]. Достижение максимальных показателей в процессах флотации обуславливается изменением потенциала поверхности минералов и характера их взаимодействия с реагентами [126, 127, 147]. Кроме того, положительный эффект связан с окислением проводящих минералов, интенсификацией необратимых окислительно-восстановительных процессов в жидкой фазе пульпы и поляризацией поверхности минеральных зерен [132, 137, 184].

Электролизеры для обработки водных систем делятся на аппараты (кондиционеры) бездиафрагменного и диафрагменного типа (Рисунок 1.24).

Аппарат бездиафрагменного типа (Рисунок 1.24а) является наиболее простым по конструкции и условиям эксплуатации. Изменения рН и Eh среды происходят за счет миграционных и электродных процессов.

Величина рН раствора в аппарате бездиафрагменного типа изменяется на $0,5 \div 1,5$ ед. При этом в минерализованных хлорид - сульфатных водах наблюдается значительное смещение Eh в положительную область (до +1000 мВ) [2, 68]. Проведение электролиза в аппарате бездиафрагменного типа сопровождается выделением газов: водорода на катоде; кислорода, хлора и озона - на аноде, насыщающих объём обрабатываемой водной системы [48, 50, 218].

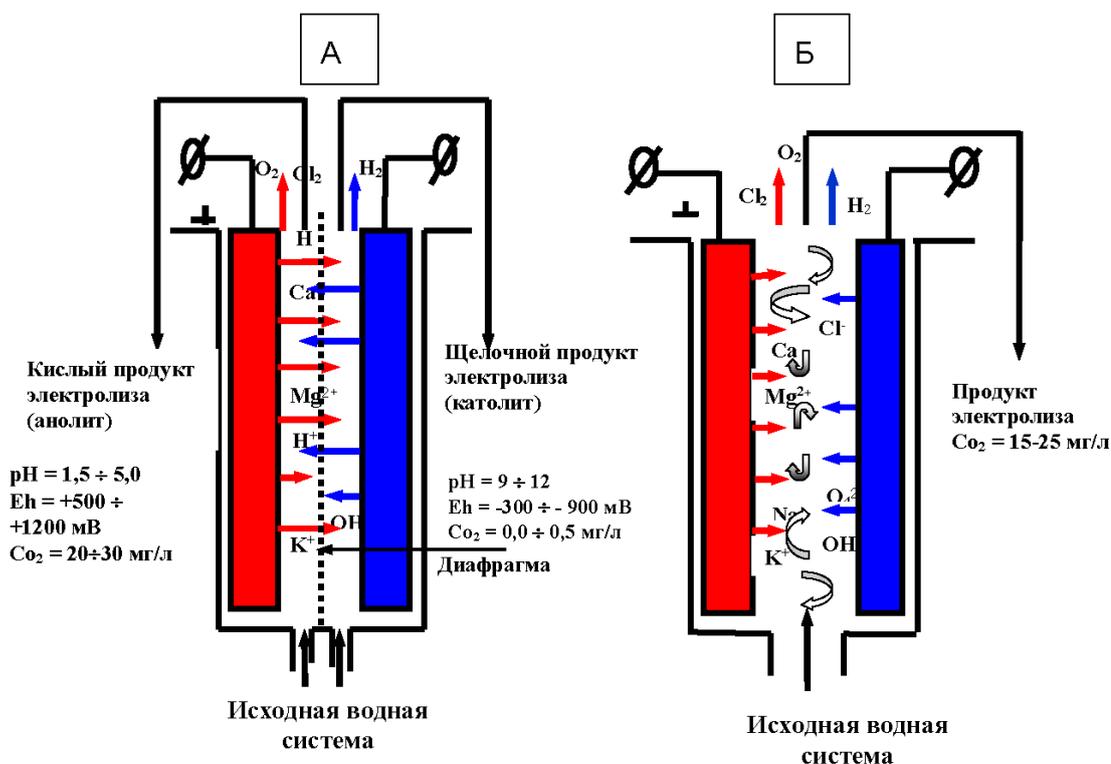


Рисунок 1.24 – Схема электрохимической обработки воды в аппаратах различной конструкции:

А – аппарат бездиафрагменного типа; Б – аппарат диафрагменного типа

Диафрагменный электролизер (Рисунок 1.24б) обеспечивает разделение продуктов указанных выше электродных реакций с помощью диафрагмы или мембраны. Использование диафрагменного аппарата позволяет получать два самостоятельных продукта электролиза: католит и анолит.

Католит характеризуется значениями pH от 8 до 12 при сдвиге величины окислительно-восстановительного потенциала (E_h) в сторону высоких отрицательных значений (до -1000 мВ). Величина pH анолита снижается до 2-5 ед., а значения окислительно-восстановительного потенциала смещаются до $+1000 \text{ мВ}$. При этом в анолите концентрируются отрицательно заряженные анионы, а ионы натрия, кальция и магния мигрируют в катодное пространство, где часто связываются в нерастворимые соединения (гидроксиды и карбонаты).

Проведение электролиза в диафрагменном аппарате сопровождается выделением водорода на катоде; кислорода, хлора и озона - на аноде, при одновременном насыщении пузырьками этих газов соответствующего приэлектродного пространства [48, 50].

На примере водной системы с общей минерализацией 1 г/л и содержанием хлорид-ионов $249,3 \text{ мг/л}$ при электролизе в аппарате бездиафрагменного типа ($Q = 24 \text{ л/ч}$) и расходе электроэнергии до $5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ показана возможность изменения pH - с $7,2$ до $8,2$ [68]. При этом окислительно-восстановительный потенциал водной системы, суммарно отражающий происходящие при электролизе процессы, с начального значения $+293 \text{ мВ}$ сдвигается в область

отрицательных значений около -100 мВ и затем с ростом расхода электроэнергии от 1 до 5 кВт·ч/м³ переходит в положительную область (до $E_h = +700$ мВ) [68].

Содержание растворенного кислорода и суммы гипохлорит- и хлорид-ионов в продуктах обработки водной системы увеличивается практически пропорционально росту электроэнергии. Содержание хлоридных ионов уменьшается с 249,3 мг/л до 200 мг/л, что связано с окислением их в гипохлорит- и хлорит-ионы, а также с выделением газообразного хлора. Данные характеризуют изменение содержания хлоридных ионов в продуктах электролиза водных систем в зависимости от величины значений их E_h [48].

Подобное и еще более ярко выраженное изменение соотношения хлорсодержащих ионов происходит в анолите при обработке водной системы в аппарате диафрагменного типа, что связано с миграцией хлорид - ионов из катодной камеры в анодную камеру.

Одним из важных параметров в суммарной физико-химической характеристике электрохимически обработанной водной системы является насыщение ее тонкодисперсными пузырьками электролитических газов [194, 207]. Диаметр пузырьков электролитических газов в нейтральной среде колеблется для водорода от 15 мкм до 20 мкм, а кислорода - от 30 мкм до 50 мкм [50].

При пропускании через водную систему в процессе электролиза 26,8 А·ч электричества выделяется $11,2 \times 10^{-3}$ м³ водорода и $5,45 \times 10^{-3}$ м³ кислорода. При среднем размере пузырька водорода 20 мкм количество выделяющихся пузырьков будет равно $2,7 \times 10^9$, а их поверхность составляет около $3,4$ м²/м³ воды. Предположительно образующаяся в процессе электролиза газовая смесь состоит на 2/3 из водорода и 1/3 кислорода [100, 109].

При использовании электрохимически обработанной воды, насыщенной тонкодисперсными пузырьками водорода и кислорода, в процессах пенной сепарации в сравнении с обычной аэрацией воздухом газонасыщение флотационной системы возрастает в 100 и более раз. Увеличение газонасыщения является одним из основных факторов, интенсифицирующих процесс флотации, что в значительной мере обусловлено скоростью, вероятностью и прочностью взаимодействия минеральных частиц с пузырьками газов в пульпе [50].

Важным параметром электролизеров, влияющим на механизм целенаправленного изменения свойств обрабатываемых водных систем, является материал, из которого изготовлены электроды. Для кондиционирования минерализованных вод хлоридного типа, к которым относятся технологические воды рассматриваемых обогатительных алмазоизвлекающих фабрик, наиболее эффективными и устойчивыми являются аппараты, в которых аноды изготовлены на основе оксидов титана, рутения и иридия (ОРТА, ОРТА-И1) [128, 208]. Данный тип электродов характеризуется высокой коррозионной устойчивостью и

сниженным перенапряжением выделения хлора относительно платинированного электрода [128, 129].

Специфические свойства продуктов электролиза минерализованных водных систем позволяют использовать их для регулирования поверхностных свойств минералов-диэлектриков, что особенно важно для алмазов [53, 187].

При оценке механизма и эффективности процессов кондиционирования и модифицирования технологических свойств минерализованных водных сред в различных отраслях производства применяют специальные критерии [42, 83, 86], основанные на общепринятых представлениях образования осадков в водных средах [7, 87, 181], движущей силой и первопричиной образования которых принято превышение фактической концентрации образующейся в процессах обработки водных систем соли над ее растворимостью в исследуемых термодинамических условиях [6, 22, 118]. Например, критерий Ланжелье создан для оценки стабильности раствора и основан на определении степени его насыщения карбонатом кальция, обуславливающей либо образование осадка на твердой поверхности, либо его растворение [45, 151].

Для процессов кондиционирования оборотных вод в обогатительных процессах критериев для оценки механизма изменения свойств технологических вод практически не разработано, что обусловлено достаточно сложным и постоянно изменяющимся вещественным составом минерального сырья и, соответственно, изменением и нестабильностью ионного состава рудных пульп.

Однако, известно, что образование и осаждение труднорастворимых соединений происходит в результате кристаллизации, которая определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами исследуемой среды [45, 118, 234]. Условия осаждения - растворения солеобразных минералов, в том числе слагающих кимберлитовые породы, определяется их произведением растворимости. Кинетика кристаллизации примесей на гетерогенной поверхности минералов определяется величиной кристаллографического несоответствия решеток кристаллизующейся соли и поверхности, а также степенью пересыщения раствора [236].

Основными нерастворимыми солями, кристаллизующимися на твердой поверхности из оборотной воды алмазоизвлекающих фабрик, являются карбонаты и гидроксидокарбонаты кальция и магния. Установлено, что в качестве эффективного способа предотвращения образования осадков на твердой поверхности алмазных кристаллов является удаление из окружающей системы ионов, создающих условия карбонатного пересыщения в т.ч. интенсивная дегазация исходной воды, предполагающая существенное удаление кислорода и углекислоты [236].

На основании вышеизложенного можно предположить, что снижение осадкообразования или разрушение уже закрепленных гидрофильных примесей на поверхности алмазных кристаллов возможно за счет регулирования свойств жидкой фазы рудных пульп с использованием электрохимического кондиционирования водных систем процессов сепарации алмазосодержащих руд.

1.4.2. Опыт применения электрохимического кондиционирования водных систем для условий обогащения алмазосодержащего сырья -5 мм

Как указывалось выше, для извлечения алмазов класса -5 мм основными контрольными операциями являются процессы тяжелосредной, рентгенолюминесцентной, липкостной и пенной сепарации, для которых и выполнен анализ результатов применения электрохимически обработанных водных систем для снижения потерь алмазных кристаллов с хвостами указанных процессов сепарации алмазосодержащего сырья.

Как известно, одним из основных показателей эффективности процесса тяжелосредной сепарации (ТСС) является снижение потерь ферросилиция, интенсивность разрушения которого предлагается снижать за счет использования реагентов, способствующих созданию на поверхности зерен утяжелителя защитных малорастворимых пленок. Однако этот способ недостаточно эффективен вследствие влияния химических компонентов на реологические свойства суспензии, развития процессов коррозии технологического оборудования и значительной стоимости реагентов [3, 17, 123].

Перспективным путем интенсификации процесса ТСС является повышение технологических свойств ферросилициевой суспензии за счет применения электрохимических методов ее кондиционирования, обеспечивающих направленное регулирование поверхностных свойств твердых фаз и реологических характеристик дисперсных систем [3, 19, 20, 153].

В результате проведенных стендовых испытаний была обоснована и разработана технологическая схема тяжелосредного обогащения кимберлитов, включающая операцию диафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной технологической воды и подачу получаемого католита в операцию регенерации ферросилициевой суспензии [123].

Проведенными опытно-промышленными испытаниями разработанной схемы обогащения показано, что использование щелочного продукта электрохимической обработки технологической воды в цикле регенерации ферросилициевой суспензии позволяет повысить извлечение черновых алмазов на 0,5% и сократить расход утяжелителя с 13 г/т до 9,5 г/т руды [3, 123].

Известно, что использование в процессах флотации продуктов электрохимической обработки воды, насыщенных тонкодисперсными пузырьками электролитических газов, создает благоприятные условия для увеличения вероятности столкновения минеральных частиц с пузырьками газов и образования более прочных агрегатов пузырьков – частица [191, 192].

Кроме того, наблюдающийся при электролизе водных систем процесс коагуляции взвешенных веществ используется при очистке от шламов оборотных вод [11].

Лабораторными экспериментами было показано, что использование анолита для модификации элементного и фазового состава поверхностных плёнок на алмазах обеспечивает гидрофобизацию поверхности кристаллов и повышение их извлечения в соответствующие концентраты [174, 175]. Обработка природных алмазов анолитом обеспечивает снижение содержания Fe, Si, Mg и Ca на их поверхности в 2 - 6 раз, частичную её серпентинизацию, уменьшение толщины минеральной плёнки в 1,5 - 2 раза и уменьшение площади ее распространения на алмазах на 15% и 50 % [68].

Однако использование анолита в промышленных условиях ограничивается сложностью эксплуатации диафрагменного кондиционера, необходимостью применения второго продукта электролиза технических вод - католита, т.к. в противном случае расход электроэнергии на получение анолита увеличивается в 2 раза [190].

Экспериментальными исследованиями было установлено, что обработка алмазов продуктами бездиафрагменного электролиза водных систем также приводит к снижению содержания отдельных элементов на поверхности кристаллов: Si - с 33,3% до 9,4% - 13,2 % и Mg - с 14,1% до 3,3% [213]. При этом получение электрохимически обработанных водных систем в аппарате бездиафрагменного типа с последующей подачей их в процессы обогащения экономически более целесообразно, чем предыдущий вариант. Однако механизм действия продуктов бездиафрагменного электролиза водных систем на поверхность алмазов до настоящего времени глубоко не изучен, что затрудняет его целенаправленное применение.

Исследованиями, проведенными в институтах «Якутнипроалмаз» и ИПКОН РАН, в том числе с участием автора, была показана возможность и эффективность модификации поверхностных и флотационных свойств алмазных кристаллов применением продукта бездиафрагменной обработки водной вытяжки из кимберлитов трубки «Мир» [194, 196]. Результатами выполненных исследований, частично приведенных в таблице 1.3, установлено следующее [18, 68]:

- при использовании католита с рН 10-11,2 в процессе беспенной флотации алмазы практически не извлекаются, что, возможно, обусловлено сорбцией гидроксил - ионов их поверхностью и, соответственно, происходящей гидрофилизацией;

- использование анолита (рН = 3,7; Eh = +1060 мВ) для предварительной обработки и последующей беспенной флотации позволяет повысить извлечение алмазов в концентрат от 10 до 100% без введения реагентов и при минимальном расходе количества электричества (0,048 А*ч/л).

Проведенными в ИПКОН РАН и институте «Якутнипроалмаз» стендовыми экспериментами подтверждена эффективность применения анолита для гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов [18]. В частности, было показано, что:

- активированные анолитом алмазы после обработки и флотации в минерализованной водной вытяжке и щелочных продуктах её электролиза сохраняют гидрофобность и извлекаются на 99%;

- после пассивации алмазов католитом возможно их активация кислым продуктом электролиза водной вытяжки с рН 3,8, обеспечивающая повышение извлечения кристаллов с 0 до 91,7%.

Таблица 1.3 – Результаты беспенной флотации алмазов в условиях использования продуктов электролиза водной вытяжки

Расход электричества, А*ч/л	рН	Eh, мВ	Выход, %	
			Без реагентов	С реагентами
Анолит				
0,012	5,5	650	0,0	33,3
0,048	3,7	1060	100,0	66,7
0,095	2,7	1150	66,7	66,7
0,191	2,1	1100	3,6	53,8
0,286	2,3	1170	8,3	50,0
0,715	1,7	1180	0,0	50,0
Католит				
0,004	8,0	30	0,0	33,3
0,016	8,5	-20	0,0	42,6
0,048	10,5	-800	0,0	18,3
0,286	10,9	-900	0,0	8,2
0,572	11,2	-1600	0,0	9,0

В работе [69] приведены результаты полупромышленных испытаний, ставивших задачей определение оптимальных вариантов электрохимических воздействий на водные системы, используемые в процессах пенной сепарации алмазосодержащего сырья. При проведении испытаний в аппарате диафрагменного типа исходная оборотная сульфат-хлоридная вода подвергалась катодной или анодной обработке. Вторая камера аппарата являлась вспомогательной. Исследуемые продукты электролиза подавались в пенный сепаратор (ПС-02). В период испытаний в работе находились две параллельно работающие машины. Опытная

флотационная машина работала с использованием оборотных водных систем, прошедших электрохимическую обработку, а контрольная - только на оборотной воде пенной сепарации. Производительность по исходному питанию составляла 100 кг/час; примененный реагентный режим соответствовал фабричному [69]. Результаты показали высокую технологическую эффективность электрохимического метода кондиционирования оборотной воды в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов. Извлечение алмазов повысилось в условиях эксперимента на 5 % [69].

В схеме переработки труднообогатимых алмазосодержащих кимберлитов различного вещественного состава с использованием процессов липкостной сепарации извлечение алмазов часто снижается до уровня 50 – 60%, что является основной причиной потерь как технических, так и ювелирных кристаллов.

Повышение эффективности липкостной сепарации в данных условиях может быть достигнуто за счет увеличения силы когезии между поверхностями алмаза и жирового слоя. Одним из путей решения поставленной задачи является регулирование поверхностных свойств алмазов и жировой поверхности липкостных сепараторов на основе использования электрохимически модифицированных водных систем [124, 195]. Целенаправленное воздействие анолита и католита обеспечивает изменение вязкости поверхностного слоя жирового покрытия, снижение налипания на него тонкодисперсных шламов и гидрофобизацию поверхности алмазов [198].

Кроме того, удаление минеральных пленок с поверхности алмазов перед процессом липкостной сепарации приводит к восстановлению гидрофобных свойств алмазных кристаллов и повышению их извлечения в концентраты [122, 124].

Одним из вероятных механизмов повышения извлечения алмазов в данном случае является удаление или растворение гидрофильных примесей с поверхности кристаллов, а также снижение энергии прорыва гидратной оболочки при элементарном акте флотации.

Согласно техническому решению, изложенному в патенте ИПКОН РАН [198] (с участием автора), процесс липкостной сепарации предложено вести в условиях перемешивания плотных пульп в течение 2 - 10 мин и в присутствии продуктов электролиза технической воды, полученных при расходе электричества от 0,01 до 0,1 А·ч/л.

Также была подтверждена эффективность катодной электрохимической водоподготовки в процессе липкостной сепарации, обеспечивающей получение оптимальных физико-химических характеристик оборотной воды, очистку и активацию поверхности алмазов, достижение максимальной адгезионной способности жирового покрытия и, как следствие, повышение эффективности процесса липкостной сепарации [124]. Использованием в стендовых испытаниях продуктов электролиза водных систем: католита с pH 10,6, $E_h = -270$ мВ и продукта

бездиафрагменной обработки с рН 8,4, $E_h = -190$ мВ достигнуто максимальное извлечение алмазов в процессе липкостной сепарации (прирост извлечения составил с 54,9 % до 91,4 и 92 %) [188].

Таким образом, теоретическими и экспериментальными исследованиями определена эффективность применения электрохимически обработанных водных систем для интенсификации основных процессов извлечения алмазов класса -5 мм.

Однако, до сих пор не было дано научного обоснования механизма образования минеральных соединений на поверхности алмазов и оптимальных условий электрохимической обработки вод для обеспечения направленного модифицирования поверхностных свойств кристаллов алмазов на основе создания необходимого ионного состава и физико-химических свойств жидкой фазы в процессах пенной и липкостной сепарации [190].

1.5. Основные выводы, цель и задачи исследований

В результате анализа современного состояния технологии обогащения алмазосодержащих кимберлитов и тенденций развития электрохимических методов интенсификации переработки минерального сырья можно сделать следующие выводы.

Анализ характеристик перерабатываемого сырья, технологических схем, показателей обогащения алмазосодержащих кимберлитов Западной Якутии, а также причин потерь алмазов с отвальными продуктами процессов позволил сформулировать задачу повышения извлечения поверхностно гидрофилизированных кристаллов алмазов, решение которой обеспечит прирост технико-экономических показателей и рентабельности алмазоизвлекающих фабрик. Решение поставленной задачи возможно путем развития теории и совершенствования процессов глубокой переработки кимберлитовых руд сложного вещественного состава на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов.

Перспективность применения бездиафрагменного метода водоподготовки для регулирования поверхностных свойств алмазов обусловлена его эффективностью и надежностью, обеспечиваемых устойчивой работой электрохимических кондиционеров в промышленных условиях. Однако, анализ опубликованных научных работ по проблеме глубокой переработки кимберлитовых руд сложного вещественного состава на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов показал, что применение данного метода не всегда обеспечивает получение наилучших результатов, что во многом связано с преобладанием эмпирического подхода к выбору условий и параметров процесса электрохимического кондиционирования.

Затруднения в реализации выбранного направления интенсификации физико-химических процессов сепарации связаны со следующим:

- до настоящего времени не проведен анализ и систематизация природы и механизма генезиса гидрофилизующих образований на поверхности алмазов, что делает затруднительным выбор эффективных методов и режимов для электрохимического модифицирования и восстановления флотуемости;

- не рассмотрены равновесия в гетерофазной системе алмаз – гидрофилизующее минеральное образование – водная фаза и не определены количественные соотношения между концентрациями ионно-молекулярных компонентов в жидкой фазе в граничных условиях процессов кристаллизации – растворения;

- в недостаточной мере изучен состав и свойства оборотных вод алмазообогатительных предприятий, их склонность к протеканию процессов техногенной гидрофизации алмазов;

- в недостаточной мере изучены закономерности электрохимического кондиционирования хлоридсодержащих оборотных вод алмазообогатительных предприятий, в частности, не выявлено влияние обратимости окислительно-восстановительных реакций с участием соединений хлора на результаты электрохимической обработки;

- не выбраны критерии оценки исходных технологических свойств и эффективности режимов электрохимического кондиционирования оборотных вод с позиции придания им способности к очистке алмазов от гидрофилизующих поверхностных образований.

В соответствии с вышеизложенным, **цель работы** состоит в развитии теории процесса, научном обосновании и выборе рациональных параметров бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных вод, обеспечивающих повышение извлечения алмазов за счет модифицирования свойств их поверхности в циклах обогащения алмазосодержащих кимберлитов в условиях пенной и липкостной сепарации. Для эффективного применения электрохимической технологии с целью интенсификации обогащения труднообогатимых кимберлитовых руд необходимо проведение комплексных фундаментальных и прикладных исследований, направленных на изучение минеральных образований на поверхности алмазов, выбор метода и параметров воздействия на гетерогенную систему алмаз - минеральная пленка - водная среда, обеспечивающих очистку и гидрофобизацию поверхности алмазов продуктами электрообработки.

На основе обобщения и анализа результатов исследований проблемы и методологической базы развитие теории и совершенствование процессов глубокой переработки кимберлитовых руд сложного вещественного состава на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов, определены **задачи** данной диссертационной работы.

Основные задачи исследований:

- изучение геологических особенностей и минерального состава образцов измененных кимберлитов для участков рудных тел, подверженных воздействию гидрокарбонатно-кальциевых, сульфатно-кальциево-магниевого и кальциево-магниевого вод сезонно-талого слоя и межмерзлотных вод метегеро-ичерского водоносного комплекса сульфатного и сульфатно-хлоридного состава, для которых характерно проявление эффекта гидрофилизации поверхности алмазов и, соответственно, существенного снижения их извлечения методами липкостной и пенной сепараций;
- установление закономерностей и механизмов гидрофилизации поверхности алмазов, включая кристаллизацию минеральных образований на их поверхности как в результате гипергенных процессов в кимберлитах с участием ионно-молекулярных компонентов гидротермальных вод в исходном рудном теле, так и в результате воздействия ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы пульпы и оборотных вод, а также в результате адгезионного закрепления шламовых агрегатов;
- исследование геометрических характеристик, минерального состава и структуры поверхностных гидрофилизующих образований на алмазах, теряемых в процессах пенной и липкостной сепараций вследствие существенного снижения их гидрофобности; минерально-морфологическая систематизация поверхностных образований на поверхности алмазных кристаллов и обоснование методов их удаления;
- выбор методов оценки и определение граничных условий устойчивости минеральных образований на поверхности алмазов, выбор и обоснование эффективных способов разрушения гидрофилизующих пленок на поверхности кристаллов путем направленного электрохимического регулирования ионно-молекулярного состава оборотных водных систем технологических сепарационных процессов;
- выбор и обоснование параметров электрохимического кондиционирования оборотных вод в физико-химических процессах сепарации алмазосодержащих кимберлитов, позволяющих целенаправленно без применения реагентов регулировать физико-химические свойства минерализованных водных систем до показателей, обеспечивающих условия растворения или предупреждения образования гидрофильных пленок на поверхности алмазных кристаллов в сепарационных процессах кимберлитовых руд;
- разработка аппаратного комплекса, выполнение лабораторных, стендовых, опытно-промышленных и промышленных испытаний бездиафрагменного электрохимического метода кондиционирования водных систем в условиях глубокой переработки труднообогатимых кимберлитовых руд.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКОЕ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДНЫХ СИСТЕМ, КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД И ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ

В данном разделе рассмотрены основные методы и приборы для исследования кимберлитовых руд и продуктов их обогащения, включая изучение состава и структуры поверхности алмазных кристаллов, ионного состава и физико-химических параметров оборотной воды и жидкой фазы рудных пульп. Представлены принципы анализа результатов выполняемых измерений и область применения используемых современных приборов для изучения рассматриваемых объектов и предметов исследований.

Объектами исследований в настоящей работе являются:

- 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 исследуемых водных систем;
- процессы деструкции и растворения минеральных примесей с поверхности алмазных кристаллов;
- процессы осаждения растворенных компонентов из минерализованных водных систем в условиях применения электрохимической технологии их кондиционирования.

Предметами исследований в настоящей работе являются:

- состав и строение поверхностных минеральных образований на алмазах в операциях переработки труднообогатимых кимберлитовых пород;
- гидрофобность и флотуемость алмазов с различающимся составом и уровнем загрязнения поверхности;
- ионно-молекулярный состав оборотных вод и жидкой фазы пульпы в операциях рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов;
- параметры процессов и систем для электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных вод;
- технологические показатели процессов сепарации кимберлитовых руд в условиях использования электрохимически обработанных водных систем.

Подробное описание объектов и предметов исследований приведено в соответствующих разделах диссертации. Исследования алмазосодержащих продуктов выполнялись в лабораториях института «Якутнипроалмаз» и НИГП АК «АЛРОСА».

2.1. Методы и приборы для исследований жидкой фазы водных и водно-дисперсных систем

В качестве основных водных и водно-дисперсных систем в проводимых исследованиях были изучены минерализованные технологические воды рассматриваемых алмазоизвлекающих обогатительных фабрик, жидкая фаза рудной пульпы перерабатываемых кимберлитовых руд, водные вытяжки, полученные в лабораторных условиях с целью проведения соответствующих экспериментов, а также продукты электролиза вышеуказанных водных систем.

В качестве основных контролируемых физико-химических параметров для характеристики исследуемых водных систем были приняты:

- температура;
- величина рН, ОВП жидкой фазы;
- концентрация растворенного кислорода и хлора;
- концентрации катионов металлов и кислотных остатков.

Измерение перечисленных параметров выполнялось с использованием современных методов и методик анализа состава и свойств жидких сред, а также соответствующего аналитического оборудования в лабораториях ИПКОН РАН и НИГП АК «АЛРОСА».

В стационарных и проточных режимах обработки водных систем контроль изменяемых параметров осуществлялся с использованием анализатора МАРК-901, МАРК- 902 (Рисунок 2.1а) и портативного кислородомера (оксиметра) МАРК-302Э, МАРК - 404 (Рисунок 2.1б).

Измерительные блоки анализаторов типа МАРК (Рисунок 2.1а) включают проточный рН-метр, предназначенный для определения активности ионов водорода (рН), ЭДС (ОВП) и температуры водных сред. Измерительные блоки анализаторов – кислородомеров типа МАРК (Рисунок 2.1б) предназначены для определения концентрации растворенного кислорода, биохимического потребления кислорода (БПК) и температуры водных сред. Измерение концентрации кислорода производится методом амперометрии с внешним поляризующим напряжением.

Приборы могут быть применены как в стационарном, так проточном режимах измерения.

А



Б



Рисунок 2.1 – рН-метры MAPK-901, MAPK-902 (А) с блоком электродов и кислородомеры (оксиметры) портативные MAPK-302Э, MAPK-404 (Б)

Для оценки параметров исследуемых водных систем в погружном режиме измерения, а также для получения значений параметров ионного состава жидкой фазы с расширенным набором элементов применены методики аналитических исследований с использованием оптического спектрометра с индуктивно-связанной плазмой "IRIS INTREPID II DUO" фирмы "Thermo Electron" (США) (Рисунок 2.2). Измерения производились методом эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра пробы в аргоновой плазме.

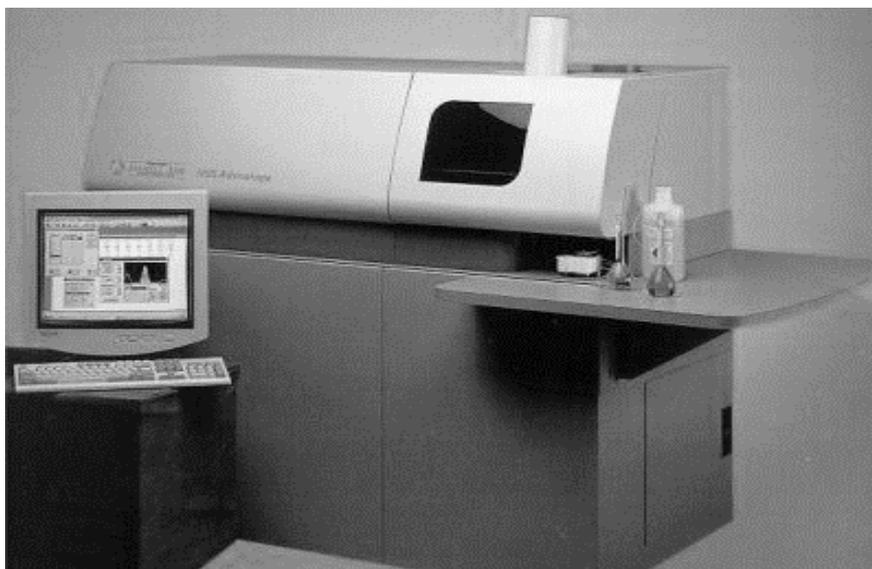


Рисунок 2.2 – Оптический спектрометр с индуктивно-связанной плазмой "IRIS INTREPID II DUO" фирмы "Thermo Electron" (США).

Использование спектрофотометра позволило выполнить с высокой точностью полные анализы исследуемых водных проб, минерализованных рассолов, а также в отдельных экспериментах состав горных пород, переведенных в раствор по специальной технологии с применением микроволновой системы «Марс-5».

Анализы состава исследуемых проб воды выполнялись по отдельным фазам: взвеси, сухому остатку и жидкой фазе на вышеуказанных приборах в лаборатории НИГП АК «АЛРОСА».

Анализируемая проба отстаивалась в течение 2 суток, затем растворимые соли и нерастворимое минеральное вещество, находящееся в виде коллоидной взвеси, аккуратно декантировались и выпаривались при 40°C.

Осадок заливался дистиллированной водой, тщательно перемешивался, отстаивался в течение 2-х суток. Полученный раствор сливался. Процедуру повторяют еще раз. Таким образом, готовился для анализа нерастворимый минеральный осадок без растворимых солей и коллоидных взвесей.

Использование данной системы позволяло кроме физико-химических параметров и ионного состава определить концентрации Li, Be, B, N, C, O и других элементов в исследуемых пробах.

2.2. Рентгеноспектральные методы изучения состава и структуры исследуемых минеральных объектов

Количественный минералогический анализ, включающий идентификацию всех минералов образцов кимберлита в практике исследования алмазосодержащих руд и продуктов обогащения выполняются с применением методов рентгенографических исследований. С помощью данного метода определяются также структурные особенности выявленных слоистых минералов, включая их полиптипию. Количественное определение содержания карбонатов выполняют с использованием стандартной методики [164]. Глинистые минералы связующей массы и прожилков образцов кимберлита диагностируются с использованием специальных методик, применяемых в НИГП АК «АЛРОСА» [177].

Детальный минералогический анализ образцов кимберлитов производился с определением минералов оптико-минералогическим методом [94]. При анализе исследовались фракции размерностью $-5 +2$ мм, $-2+1$ мм, $-1+0,5$ мм и $-0,5+0,25$ мм.

Одним из основных методов определения минерального состава исследуемых проб кимберлитов и структуры исследуемых минералов принят рентгенографический фазовый анализ (РФА).

Методика изучения минералов рентгенографическим анализом предусматривает идентификацию минерала как с его разрушением (метод порошка, масса навески 0,1-100 мг), так и со съемкой монокристалла без его разрушения. В последнем случае предполагается использование дифрактометров различных типов, в основе метода измерений которых лежит либо дифракция рентгеновских лучей кристаллической решеткой минерала, либо дифракция рентгеновских лучей от слоя тонкого порошка минерала. Рентгенофазовый анализ глинистых образований, для которых характерна высокая степень дисперсности, затруднен. При проведении качественного анализа методом РФА размер частиц в порошке составляет до 44 мкм.

Для расшифровки рентгенограмм специалистами НИГП АК «АЛРОСА» использовалась база данных американского общества испытателей материалов ASTM, известная под названием «JCPDS», позволяющая провести не только диагностику минерального вида, но и определение минеральной разновидности объекта. При использовании данной программы после дополнительной обработки (работа с литературой, выборочные химические анализы минералов, математические вычисления) устанавливалась формула и место в изоморфном ряду минералов, а также степень упорядоченности кристаллической структуры анализируемого вещества.

В настоящее время в НИГП АК «АЛРОСА» имеется в наличии эталонная база данных, которая включает характеристики 3935 минеральных видов и их разновидностей, 43308 неорганических соединений, 17669 органических веществ.

Значительная часть измерений в экспериментах, проведенных в настоящей работе, выполнена с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Thermotechno ARL XTRA (Рисунок 2.3). Универсальность анализа обеспечивает запатентованная технология комбинированного рентгенофлуоресцентного (XRF) и рентгенодифракционного (XRD) анализа в одном приборе.



Рисунок 2.3 – Рентгеновский дифрактометр Thermotechno ARL XTRA

При проведении исследований определялся минеральный состав пробы путем диагностики в порошке всех кристаллизованных фаз (качественный анализ) и проводилась оценка содержания основных или всех фазовых компонентов анализируемого объекта (полуколичественный анализ). Погрешность обнаружения минералов находится в интервале массовых долей от 0,5 до 3%.

Основные задачи, решаемые в экспериментах с использованием данного прибора, были следующие:

- идентификация минералов, определение их структурных особенностей;
- качественный, полуколичественный и количественный минеральный анализ проб кимберлитов (проба предварительно истирается до размера частиц в порошке -10 мкм);
- диагностика высокодисперсных глинистых образований.

Анализ глин как совокупности слоистых силикатов проводился на тонких фракциях, получаемых в результате отмучивания в дистиллированной воде. Фазовому анализу, как правило, подвергается вначале исходная проба, затем тонкая фракция последовательно после насыщения этиленгликолем или глицерином и после прокаливания при 600°C в течение 2-х часов.

Основными элементами слоистых силикатов, диагностируемых рентгенографическим методом с последующим уточнением методом термографии, в проводимых экспериментах определены смектиты, хлориты, каолиниты, серпентины, вермикулиты, смешанослойные образования, слюды.

Для получения рентгенограмм исследуемых объектов также использовали рентгеновские установки, регистрирующие дифракционную картину с помощью детекторов с выводом информации и последующей обработкой спектров на компьютере с использованием специализированных программ (дифрактометр DMAX 2400 японской фирмы “Rigaku, Рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Дифрактометр DMAX 2400 японской фирмы “Rigaku

2.3. Термографические методы исследований минеральных объектов

Термографический анализ предназначен для изучения свойств вещества и процессов, происходящих в нем при нагревании или охлаждении по заданной программе.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) может использоваться при исследовании термических процессов (физических и химических):

- для идентификации и определения веществ;

- как качественный и количественный фазовый анализ;
- для определения термических констант (удельной теплоемкости, теплопроводности);
- при изучении кинетики и удельной теплоты фазовых превращений и химических реакций;
- для исследования реакций, происходящих в твердых фазах.

Термографическими и термогравиметрическими методами выполняется идентификация минерала в различных горных породах.

Метод использован для подтверждения и уточнения данных диагностики глинистых минералов, полученных рентгенографическим анализом, а также для определения содержания различных типов воды в структуре минерала.

Дифференциальный термический анализ выполнялся в лаборатории НИГП АК «АЛРОСА» на дериватографе Shimadzu DTG60AH (Рисунок 2.5), достоинством которого является возможность определения состава тонкодисперсных полиминеральных природных смесей.

Прибор измеряет температуру (Т), изменения веса (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ) и изменение содержания тепла (ДТА) различных образцов во временном режиме. Эти измерения позволяют обнаружить природу, температурный характер и интервал физического превращения или химической реакции и определить изменение массы пробы в ходе реакции. Графическим результатом термоаналитических исследований являются термограммы, которые зависят, главным образом, от химического состава и структуры исследуемого образца. Качественная диагностика минералов и пород проводится методом сравнения полученной термограммы с эталонными данными по справочнику.

Количественный анализ термоактивных фаз выполнен с использованием гравиметрических измерений и известных для минералов данных о потере массы при определенных температурах. Количественный анализ обладает высокой точностью при известном качественном составе термоактивных минералов.

Количественный анализ термоактивных фаз выполнен с использованием гравиметрических измерений и известных данных для исследуемых минералов о потере массы при определенных температурах. Количественный анализ обладает достаточной точностью при известном качественном составе термоактивных минералов.



Рисунок 2.5 – Дериватограф Shimadzu DTG60AH

Термоаналитические методы использовались в качестве дополнительных при качественном и количественном фазовом анализе глин, карбонатных пород, некоторых слюд, кварца, пирита и широкого набора других минералов, а также полиминеральных смесей. Анализ применим только для исследований таких термоактивных минералов, в которых происходят эндотермические или экзотермические фазовые переходы, или химические реакции. Рентгеноструктурный метод хорошо определяет качественный состав образцов. В совокупности с рентгеноструктурным анализом термический метод позволяет повысить точность определения количественного минерального состава., поэтому рекомендуется совместное использование этих методов. Массу образца выбирают в зависимости от конкретных условий и задач эксперимента. Используются образцы массой 10 – 500 мг.

Для термического анализа используют устройство DTG-60AH с автодозатором на 24 образца. Измерения проводились при скорости нагрева $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и температуре $T=1000^{\circ}\text{C}$. В процессе экспериментов анализировались дифракционные характеристики препаратов разориентированных, ориентированных в естественном состоянии и насыщенных глицерином, а также прокаленных при $T=550^{\circ}\text{C}$ в течении 2-х часов.

2.4. Рентгенофлуоресцентные методы анализа

Экспериментальные исследования, использующие метод анализа, основанный на регистрации спектра вторичной флуоресценции образцов, были выполнены с использованием рентгенофлуоресцентного аналитического микроскопа HORIBA XGT-7200V (Рисунок 2.6) и рентгенофлуоресцентного анализатора МАРФ-002с (Рисунок 2.7).



Рисунок 2.6 – Внешний вид рентгенофлуоресцентного аналитического микроскопа HORIBA XGT-7200V



Рисунок 2.7 – Внешний вид рентгенофлуоресцентного анализатора МАРФ-002с

Применение микроскопа HORIBA XGT-7200V обеспечивает четкое слияние оптического наблюдения и элементного анализа, сочетает в себе аналитические возможности рентгеновской флуоресценции, проникающую способность рентгеновских лучей и увеличивающие возможности микроскопов. Основные возможности метода следующие:

- одновременный анализ формы образца и его основного элементного состава;
- проведение одновременного анализа поверхностной и внутренней структуры образца;
- участок для анализа можно задавать как на оптико-микроскопическом изображении,

так и на рентгеновском изображении объекта.

Применение рентгенофлуоресцентного анализатора МАРФ-002с позволяет определять химический состав горных пород. Источником первичного, вызывающего флуоресценцию пробы, излучения служит портативный рентгеновский излучатель с набором фильтров.

Рентгенофлуоресцентный прибор МАРФ-002с применен для массового количественного анализа образцов горных пород на 24 химических элемента: Si, Ti, Fe (общее), Ca, Mn, P, Sc, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Zr, U, Th, Nd. На других приборах возможный диапазон измеряемых элементов шире: от бора (№4 периодической таблицы) до урана (№92).

2.5. Комбинированные оптико-спектроскопические методы исследований

Минеральные примеси на поверхности основной массы исследуемых кристаллов алмазов были изучены комбинацией методов оптической и аналитической электронной микроскопии в отраженных электронах с использованием рентгеноспектрального микроанализатора - электронного микроскопа Superprobe JXA-8800R японской фирмы «Jeol», который является уникальным аналитическим прибором (Рисунок 2.8). Данный рентгеноспектральный комплекс оснащен следующими приспособлениями:

- вакуумным постом JEE - 400 фирмы «JEOL» для напыления образцов проводящей углеродной пленкой;
- замкнутым охладительным контуром SMD 58050;
- преобразователями и стабилизаторами напряжения SVC.
- генератором жидкого азота LNS-1 фирмы «Iwatani».

Данные приспособления и установки прибора позволяют не только проводить исследования пород методом микронзонда в режиме фазового контраста с определением состава минералов, но и исследовать зональное строение минералов и структурные особенности пород.

При измерениях производится приблизительный подсчет компонентов породы, поскольку минералы одинакового состава окрашиваются в одинаковый цвет. Пример анализа приведен на рисунке 2.9.



Рисунок.2.8 – Рентгеноспектральный микроанализатор JXA-8800R Superprobe производства компании Jeol (Япония) с рентгеноспектральной приставкой LINK - ISIS 300 фирмы "Oxford" (Англия)

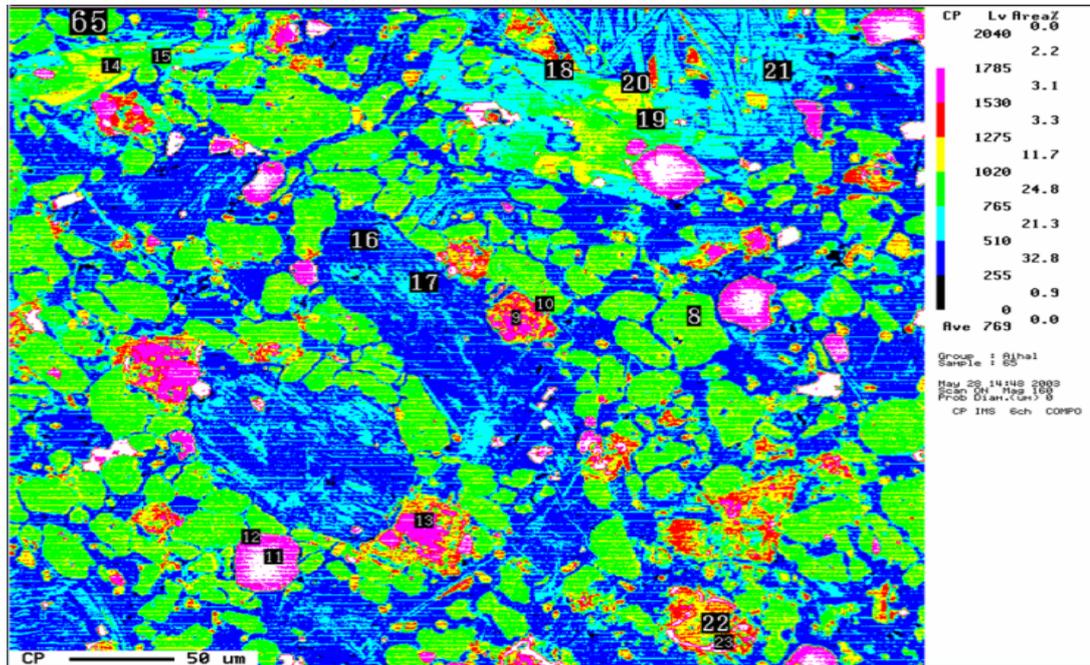


Рисунок 2.9 – Пример определения процентного соотношения минеральных фаз с использованием рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8800R

Рентгеноспектральный анализ позволяет выполнять широкий спектр видов анализа:

- количественное определение в минералах основных породообразующих оксидов: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , NiO , ZnO и других примесных элементов;
- определение соотношений минеральных фаз в зернах минералов в различных режимах;
- исследование распределения химических элементов в их рентгеновских импульсах (X-RAY) по площади зерен минералов - режим «MAP» и определенным линейным направлениям - режим «LINE» (пример визуального изображения и результатов спектрального анализа приведен на рисунке 2.10);
- качественное и полуколичественное определение химических элементов от В до U;
- топография поверхности зерен минералов - режим «ТОРО» (Рисунок 2.11а);
- исследование микрорельефа поверхности зерен - режим «SEI» (Рисунок 2.11б);
- цифровое фотографирование изучаемых объектов;
- статистическая обработка полученных результатов методами кластерного и факторного анализов.

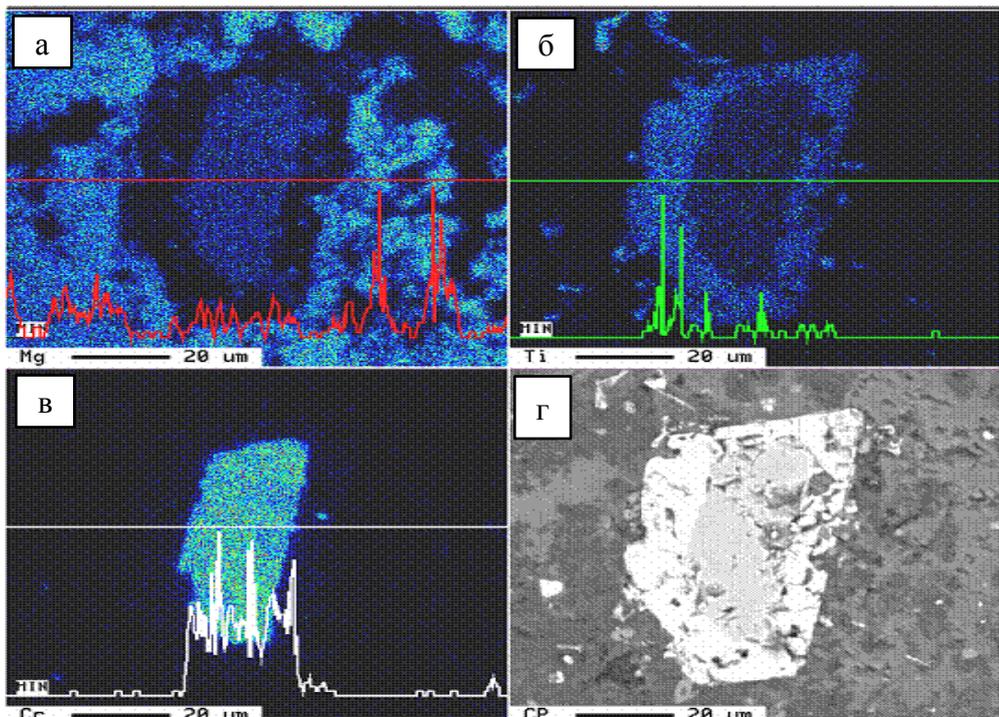


Рисунок 2.10 – Изображения и спектры алмаза в ильменитовой кайме в режимах MAP (а), LINE (б), X-RAY (в), COMPO (г)

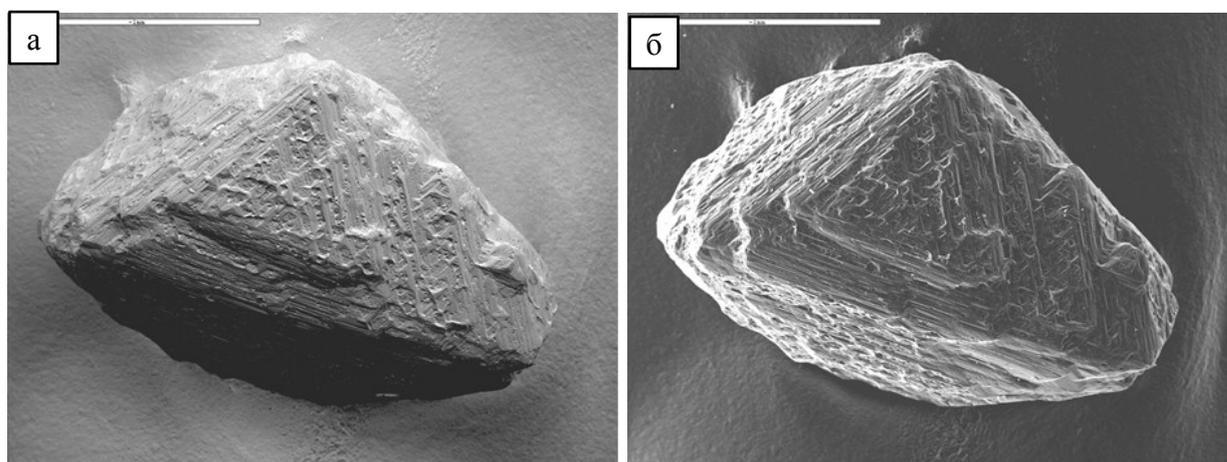


Рисунок 2.11 – Изображения алмаза в различных режимах: а) - в энергиях отраженных электронов (режим TOPO); б) - в энергиях вторичных электронов (режим SEI)

2.6. Методы ИК–спектроскопии

Эффективным методом исследования и идентификации минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов является метод инфракрасной спектроскопии. В инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул [107]. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет также определить наличие воды в минералах, характер изоморфных примесей, степень структурной упорядоченности. Оптико-спектроскопические исследования кристаллов алмазов методом инфракрасной спектроскопии выполнены с применением используемых в НИГП АК «АЛРОСА» методик и программных средств. В отдельных экспериментах используется спектроскопия комбинационного рассеяния и растровая электронная микроскопия. Рентгеноспектральный анализ химического состава минеральных комплексов на поверхности алмаза выполняется на микроанализаторе Superprobe JXA– 8800-R.

Оптико-спектроскопические методы ИК-спектроскопии основаны на регистрации и исследовании оптических спектров пропускания, поглощения и отражения в инфракрасной области. Выполнение экспериментальных исследований выполнено с использованием нижеописанного комплекса приборов.

Лабораторный Фурье–спектрометр инфракрасный Vertex 70 (Рисунок 2.12) предназначен для регистрации и исследования оптических спектров пропускания, поглощения и отражения в инфракрасной области.



Рисунок 2.12 – Внешний вид спектрометра Vertex 70

При стандартном использовании кюветного отделения можно измерять спектры пропускания твердых образцов, имеющих форму плоскопараллельных пластин или имеющих хотя бы одну плоскую грань, так как образцы округлой формы и с шероховатой поверхностью имеют высокий коэффициент отражения.

При использовании специальных кювет можно также получать спектры пропускания жидкостей и газов. Рабочий спектральный диапазон Фурье-спектрометра - от 400 до 5000 см^{-1} , спектральное разрешение 1,0 см^{-1} .

Микроскоп инфракрасный Hyperion 2000 (Рисунок 2.13) предназначен для регистрации и исследования оптических спектров пропускания и поглощения в инфракрасной области. Он позволяет диагностировать мелкие алмазы и кристаллы, которые трудно поддаются изучению на обычном спектрометре.

В процессе экспериментальных исследований в настоящей работе проводилась регистрация оптических интегральных спектров со всего объема кристаллов и с поверхности в диапазоне от 420 до 4500 см^{-1} при комнатной температуре. Разрешение инфракрасного Фурье спектрометра Vertex 70 и микроскопа Hyperion 2000 устанавливалось 2 см^{-1} , количество сканов устанавливалось в зависимости от уровня сигнала. По спектрам алмазов определялись концентрации азота в форме C , A , $B1$ дефектов и параметры $B2$ дефекта.

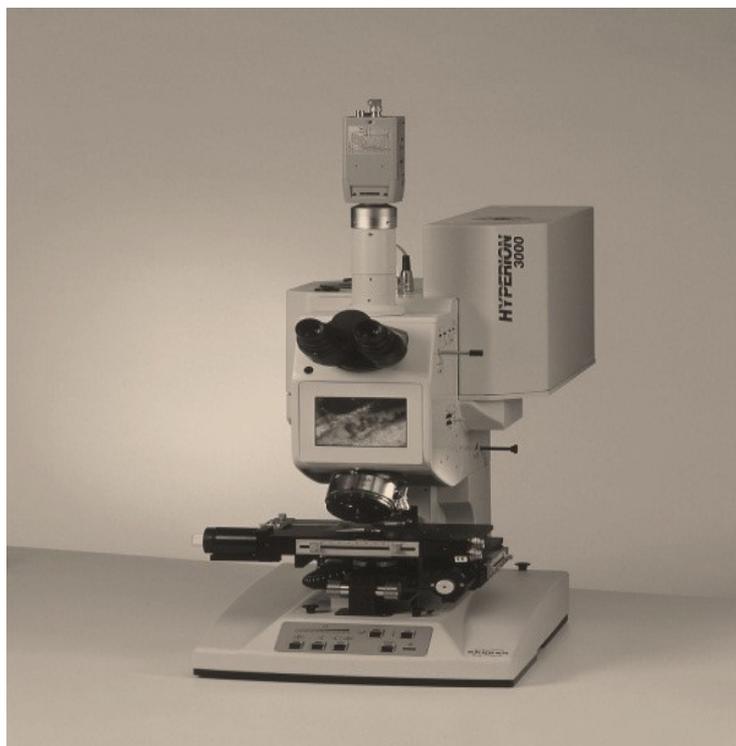


Рисунок 2.13 – Внешний вид микроскопа инфракрасного Hyperion 2000

Также оценивалось интенсивность линий на 3107 см^{-1} и 1405 см^{-1} , отвечающих колебаниям атомов водорода в группе С-Н, связанного с кристаллической решеткой алмаза.

Спектры кристаллов регистрировались на подложке из КВг или с применением держателей и диафрагм диаметром 1-3 мм, выбираемых в зависимости от размера кристаллов. Согласно классификации методик определения в соответствии с отраслевым стандартом ОСТ 41-08-212-82 анализы, выполняемые на Vertex 70, по точности результатов можно отнести к 1-2 категориям точности в зависимости от величины коэффициентов поглощения регистрируемых центров.

Решеточное поглощение в диапазоне $1500\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ использовалось как внутренний стандарт при исследовании алмазов малых размеров или неправильной формы с целью вычисления их толщины и учета отражения. В качестве параметров внутреннего стандарта выбраны коэффициенты поглощения на частотах 1973 см^{-1} и 2500 см^{-1} ($\alpha_{1973} = 12,5$, $\alpha_{2500} = 4,9$).

В проводимых исследованиях использованы поляризационные и стереоскопические микроскопы фирм Leica (Германия) и Nikon (Япония), позволяющие проводить минералогические и петрографические исследования с возможностью качественной фотосъемки на цифровые фотоаппараты серии Coolpix 4500-5000. Исследования шлифов в проходящем поляризованном свете позволяют в дополнение к внешним признакам минералов получать сведения об их кристалло - оптических характеристиках, и на этой основе ускорить идентификацию, а также повысить точность определения минералов в шлифах.

2.7. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)

Метод спектроскопии комбинационного рассеивания (КРС) является мощным средством в минералогии алмаза. В экспериментальных исследованиях для изучения алмазов и горных пород был использован спектрофотометр InVia Reflex фирмы Renishaw (Рисунок.2.14).

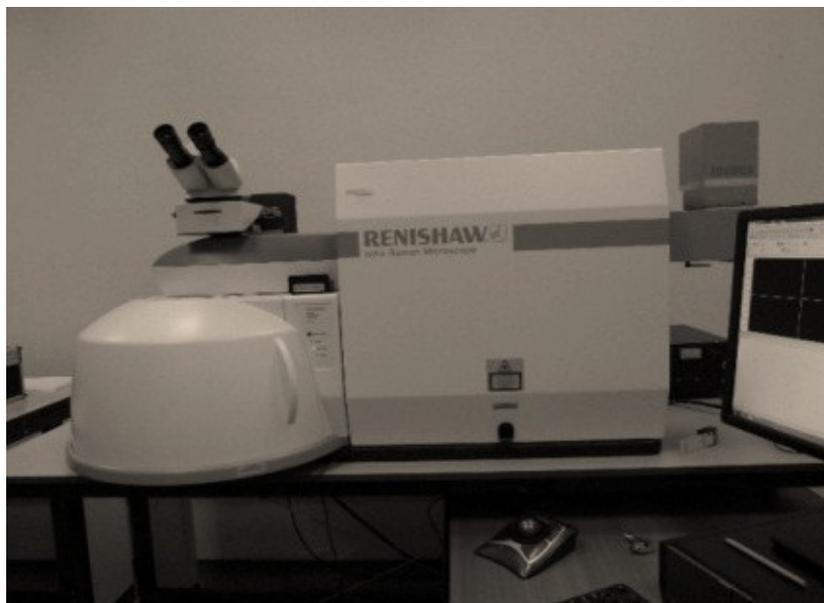


Рисунок 2.14 – Внешний вид спектрометра InVia Reflex фирмы Renishaw

Рамановское картирование поверхности образцов горных пород и петрографических шлифов с одновременной визуализацией Рамановских данных в цветное изображение предоставляет возможность минералогу и петрографу оценить состояние структурно-текстурных особенностей магматических и метаморфических пород, а также проследить изменение минерального состава на технически более высоком уровне. Указанный подход устраняет возможные ошибки визуального определения минерала и дает возможность поиска частиц и изменений микрометровых размеров.

В спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) возбуждение колебательных квантовых уровней в молекуле приводит к возникновению сдвига энергетических уровней квантов падающего излучения и излучения обратного рассеяния. Величина энергетического сдвига уникальна для молекул (кристаллов) разных веществ, и это позволяет четко идентифицировать химические компоненты исследуемого образца. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Изучение минеральных примесей на поверхности исследуемых алмазов выполнено на конфокальном Рамановском микроскопе InVia фирмы RENISHAW (Рисунок 2.14), оснащенный программным пакетом Wire 3.

Возбуждение колебаний решетки осуществлялось с помощью лазерного излучения с длиной волны 532 нм, дифракционной решеткой 1800 1/мм и CCD-детектором. Рамановский спектрометр имел разрешение 1–2 см⁻¹. Точность волнового числа составляла не менее 0,5 см⁻¹ и калибровалась с помощью монокристаллического кремниевого стандарта. Спектры регистрировали с использованием объектива x50, x20 (Leica, Германия).

Идентификация минеральных примазок на алмазах осуществлялось специалистами НИГП АК «АЛРОСА» с использованием библиотеки Рамановских спектров RENISHAW и программного обеспечения под названием Crystal Sleuth.

2.8. Методы растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) широко применяется для изучения морфологии минералов, в том числе алмазов. К её основным достоинствам относятся:

- широкий диапазон увеличений (от 20^x до 100000^x), позволяющий производить съемку, как общего вида минеральных частиц, так и тончайших деталей их поверхности;
- большая глубина резкости, позволяющая получать объёмное изображение объекта;
- сравнительная простота подготовки образцов к съёмке;
- возможность определения качественного химического состава поверхностного слоя минерала на площади диаметром в несколько микрометров.

Возможно получение информации о строении поверхности объекта (топографический контраст, вторичные электроны), о составе объекта (обратно-рассеянные электроны, анализ характеристического рентгеновского излучения).

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (Рисунок 2.15).

Для проведения рентгеноспектрального микроанализа в микроскопе Tescan Mira 3 LMU применяется энергодисперсионные спектрометры (ЭДС) на базе детектора X-MAX^N компании Oxford Instruments, Ltd (Рисунок 2.16).

Большая площадь кристалла дает преимущества при анализе наноструктур и чувствительных к электронному зонду образцов при малых токах зонда и низких ускоряющих напряжениях. При больших токах зонда – используется автоматически регулируемый коллиматор X-Max+. Таким образом, характеристики детекторов позволяют использовать их при любых условиях анализа.



Рисунок 2.15 – Сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU



Рисунок 2.16 – Детектор X-MAX^N компании Oxford Instruments, Ltd

Для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны. Обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно с вторичными электронами, кроме информации о морфологии поверхности содержат дополнительную информацию и о составе образца.

Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъёма исследуемого образца (разрешение для массивных образцов обычно не лучше 1 мкм).

В экспериментальных исследованиях по установлению состава и структуры поверхностных образований минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов использован комплекс аналитических методов исследований, включающих электронную и ионную спектроскопии, электронную Оже-спектроскопию (ЭОС), вторично-ионную масс-

спектроскопию (ВИМС) и рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭС) спектроскопию, а также дифракцию медленными электронами (ДМЭ).

Метод ЭОС успешно применяется для изучения поверхности, приповерхностных слоев и границ раздела фаз. Метод позволяет надежно оценить дискретность и распространенность, химическую неоднородность образований в различных точках исследуемой поверхности кристалла. Исследование поверхности алмазов методом электронной Оже-спектроскопии основано на анализе энергетического распределения Оже-электронов, эмитированных с поверхности вещества в вакууме при его возбуждении электронным пучком.

Измерения проводились на приборе MOD 660 Perkin-Elmer с зондовым анализатором. Прибор позволяет определить тип и химическое состояние элемента при высокой локальности (10 нм) и малой глубине анализа (0,5 - 5 нм) с относительно высокой чувствительностью (1 - 3 ат. %).

Метод РФЭС основан на использовании рентгеновского фотоэлектронного спектрометра для исследований химического состояния атомов в веществе [63, 112].

Метод ВИМС впервые был использован для исследования поверхности твердых тел, а в дальнейшем – для микроанализа. Метод ДМЭ в настоящее время является одним из основных для исследования атомной структуры поверхности [204].

Для комплексного исследования поверхности алмазов эффективно использована совокупность различных методов, реализуемых на одной установке (ЭОС, ВИМС, РФС и ДМЭ) [63, 96, 204].

2.9. Методы измерения гидрофобности поверхности и флотационных свойств алмазов

Измерения краевого угла смачивания и беспенная флотация являются классическими методами, позволяющими дать оценку состояния поверхностных и флотационных свойств минералов [10, 47].

Угол смачивания исследуемой поверхности алмаза определяли с использованием прибора ОСА 15ЕС (Рисунок 2.17) методом сидящей капли [127, 179], наносимой микрошприцем на определенный участок кристалла. Примеры изображений капли в разных проекциях представлены на рисунке 2.18.

В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Величину краевого угла смачивания рассчитывали, как среднюю, из не менее 3 значений, отличающихся не более чем на 5%.

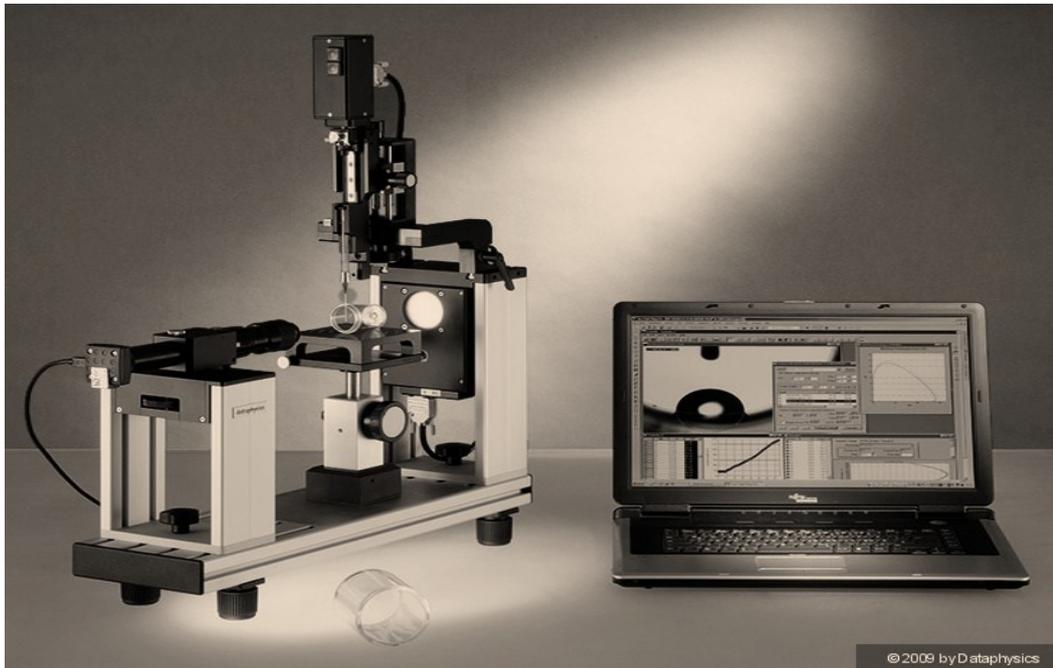


Рисунок 2.17 – Прибор OCA 15EC с видео поддержкой для измерения краевого угла смачивания и анализа контура капли

При проведении исследований осуществлялась обработка кристалла алмаза определенное время исследуемой водной системой, измерение параметров поверхности до и после обработки, измерение краевого угла смачивания до и после обработки. Полученные данные статистического анализа позволяют установить наличие и достоверность корреляционной связи между гидрофобностью алмаза и отдельными параметрами состава поверхности или ионного состава.

Прибор с видео поддержкой OCA 15EC проводит измерение краевого угла смачивания и анализ контура капли. Система прямой дозировки SD-DM в комбинации с электронным дозирующим модулем ES, делают работу на приборе и дозировку жидкостей удобной для использования.

Программное обеспечение для OCA 15EC:

- SCA 20 – угол смачивания;
- SCA 21 – свободная энергия поверхности;
- SCA 22 – поверхностное натяжение и натяжение на границе раздела фаз;
- SCA 23 – контур ламели.

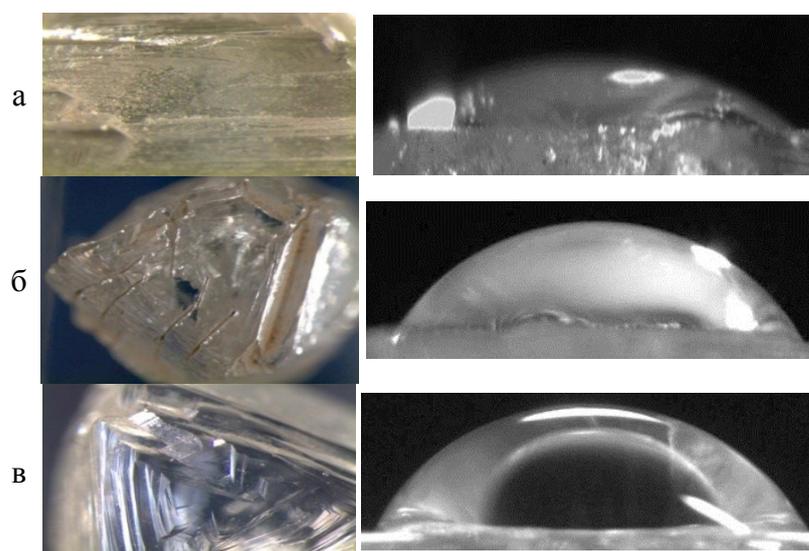


Рисунок 2.18. – Изображения поверхности алмаза и микрокапель воды на исследуемых участках: а) $\Theta = 25-30^\circ$ (полное смачивание, поверхность равномерно покрыта макро и микро образованиями, минеральной пленкой); б) $\Theta = 30-60^\circ$ (гидрофильная поверхность, имеются чистые области, основное скопление тонкодисперсных минералов во впадинах); в) $\Theta > 60^\circ$ (чистая поверхность, тонкодисперсные минеральные присыпки в ростовых углублениях)

Для оценки гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазов использован прибор Глембоцкого (Рисунок 2.18).

Принцип действия прибора Глембоцкого КП – ЦК5 основан на использовании способности прилипания пузырька воздуха к поверхности гидрофобных кристаллов.

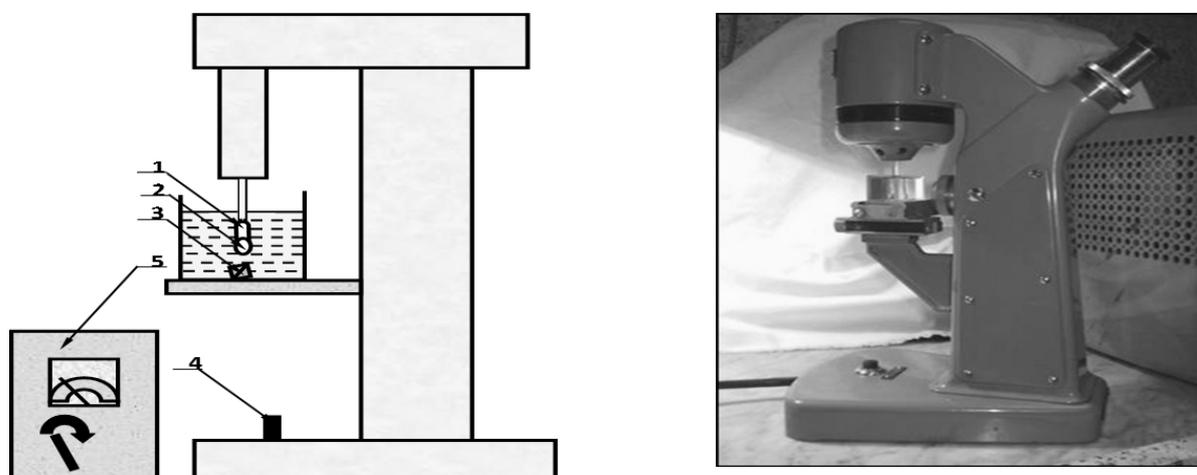


Рисунок 2.18 - Контактный прибор В.А. Глембоцкого – КП-ЦК5:

1 - плунжер; 2 - пузырек воздуха; 3 - алмаз; 4 - кнопка управления; 5 - блок управления

При проведении исследований в кювету объемом 20 мл заливают дистиллированную воду или исследуемую водную систему. В кювету загружают кристаллы алмазов узких классов крупности. На плунжер прикрепляют пузырек воздуха диаметром 3 мм.

При заданном времени контакта, которое автоматически фиксируется на приборе, при опускании плунжера с пузырьком в кювету к последнему прилипают один или несколько кристаллов алмаза [82, 127].

Каждый эксперимент проводится с кристаллом в дистиллированной воде 3-5 раз при одном и том же времени контакта (времени индукции). На основании этих измерений проводится классификация алмазов по свойствам их поверхности, а именно по степени гидрофильности. К гидрофобным относят кристаллы, которые прилипают к пузырьку воздуха при контакте в течение менее 50 мс, к гидрофильным – которые не прилипают в течение более 5 с. Кристаллы, закрепившиеся в промежутки от 50 мс до 5 с, относят к смешанному типу.

Исследование влияния ионного состава водной среды на поверхностные свойства алмазов выполнены в лабораториях ИПКОН РАН и института «Якутнипралмаз» АК «АЛРОСА» с использованием метода беспенной флотации, проводимого без использования реагентов, закрепляющихся на поверхности и делающих невозможным проведение ее анализа или повторного эксперимента [127].

Разработанная методика проведения экспериментов по беспенной флотации состояла в следующем. Представительная партия алмазов крупностью $-2+1$ мм, например, в количестве 240 шт. подвергается беспенной флотации на установке института «Якутнипроалмаз» (Рисунок 2.19) при продолжительности предварительной агитации кристаллов в исследуемой водной системе - 2 мин, с последующей их флотацией в той же системе – 10 мин [68, 69].

Исследования по беспенной флотации алмазов в продуктах электролиза исходной водной системы проведены при постоянном расходе воздуха, реагентном режиме, температуре и давлении, что повышает достоверность результатов.

Воспроизводимость результатов измерений была оценена путем многократного измерения показателей флотации одной и той же партии алмазов в безреагентном режиме. Результаты экспериментов показали хорошую воспроизводимость результатов. Ошибка измерений не превысила 3% (Таблица 2.1).

Полученные результаты по точности существенно лучше, чем для экспериментов по оценке гидрофобности в аппарате Глембоцкого (Среднее квадратичное отклонение – СКО = 8,5%).

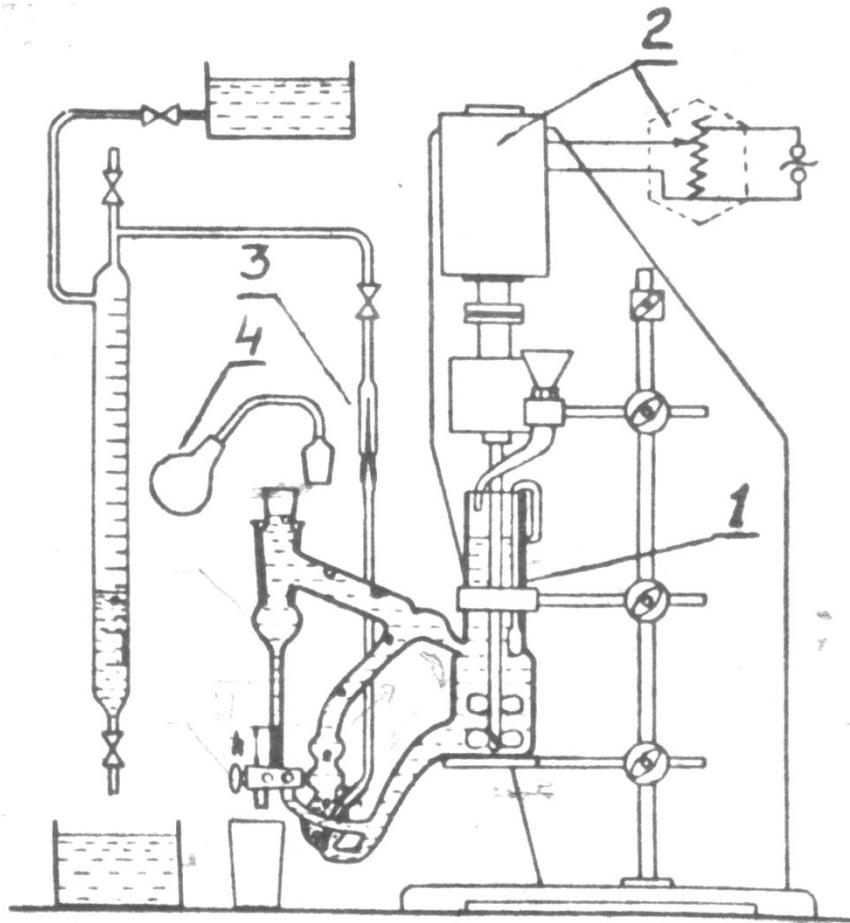


Рисунок 2.19 – Установка беспенной флотации: 1- стеклянная ячейка для флотации; 2 - электродвигатель с блоком регулирования количества оборотов; 3 - стеклянный капилляр для дозирования воздуха; 4 - резиновая груша со шлифом для перепуска алмазов

Таблица 2.1 – Результаты повторяющихся опытов по флотации партии алмазов в аппарате беспенной флотации

№ опыта	Выход фракции, г			Извлечение, %
	Исходное питание	Концентрат	Хвосты	
1	0,654	0,242	0,412	37,0
2	0,645	0,237	0,408	36,7
3	0,652	0,238	0,414	36,5
4	0,651	0,241	0,410	37,0
5	0,648	0,248	0,410	38,2
Среднее	0,650	0,242	0,408	37,1
СКО, %	-	2,8	2,1	2,4

2.10. Методы лабораторных, полупромышленных и промышленных испытаний

Для экспериментального подтверждения технологической эффективности разработанных методов модификации гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазных кристаллов и их технологических свойств в процессах липкостной и пенной сепарации кимберлитов, применены лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания, использующие специально отобранные пробы природных исследуемых геоматериалов (руды и продуктов ее обогащения) и технологические водные системы алмазоизвлекающих фабрик, перерабатывающих исследуемые руды.

Для реализации испытаний в процессах липкостной и пенной сепарации разработаны схемы, методики, а также лабораторные, полупромышленные и промышленные модули, укомплектованные специальным технологическим и вспомогательным оборудованием для кондиционирования водных систем и рудных пульп.

С целью обеспечения максимального соответствия экспериментальных и промышленных условий разработаны и применены специальные укрупненные установки и методики выполнения на них запланированных исследований, включающие операции оттирки рудных пульп, обесшламливания и кондиционирования водных систем, активации поверхности алмазных кристаллов и их последующей флотации.

Разработанные методики исследования, принципиальные схемы и технические характеристики экспериментального оборудования приведены в разделах диссертации, содержащих результаты экспериментальных, опытно-промышленных и промышленных испытаний.

Выводы к главе 2

1. Объектами исследований в настоящей работе являются следующие процессы:
 - извлечение алмазов из руд методами липкостной и пенной сепарации;
 - гипергенное и техногенное образование и закрепление минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов;
 - электрохимическое направленное регулирование ионно-молекулярного состава водных систем в схеме переработки алмазосодержащих руд;
 - деструкция и растворение минеральных примесей с поверхности алмазных кристаллов;
 - осаждение растворенных компонентов из сильноминерализованных природных вод с применением электрохимической технологии их кондиционирования;

Предметами исследований в настоящей работе являются:

- состав и строение поверхностных минеральных образований на алмазах в операциях рудоподготовки и обогащения;
- гидрофобность и флотуемость алмазов с различающимся составом и количеством гидрофильных образований на их поверхности;
- ионно-молекулярный состав оборотных вод и жидкой фазы пульпы в операциях рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов;
- параметры процессов и систем для электрохимического кондиционирования исследуемых водных систем;
- технологические показатели исследуемых сепарационных процессов в заданных условиях.

2. В качестве основных контролируемых физико-химических параметров исследуемых водных систем приняты температура, величина рН, ОВП жидкой фазы, концентрация растворенного кислорода и хлора, других ионных и молекулярных компонентов водных систем. Измерение параметров выполнялось с использованием потенциометрических, вольт-амперометрических и спектральных методов анализа состава и свойств жидких сред с применением современного аналитического оборудования.

3. Эффективная диагностика минерального состава поверхности образцов кимберлита в практике исследования алмазосодержащих руд и продуктов их обогащения осуществляется методами рентгенографического фазового анализа (РФА).

4. Применение современных приборов, в частности микроскопа HORIBA XGT-7200V, обеспечивает комбинирование оптического наблюдения и рентгеновской флуоресценции, что обеспечивает возможность одновременного анализа формы образца и его элементного состава; поверхностной и внутренней структуры. Преимущества прибора при исследовании мозаичных и островковых минеральных образований на поверхности алмаза обусловлены тем, что участок поверхности для проведения анализа можно задавать как на оптическом, так и на рентгеновском изображении объекта.

5. Решение задачи эффективного диагностирования состава и структуры минеральных примесей и образований на поверхности исследуемых кристаллов алмазов достигается за счет применения методов рентгеноспектрального микроанализа и электронной микроскопии в отраженных электронах с использованием рентгеноспектрального микроанализатора - электронного микроскопа Superprobe JXA-8800R фирмы «Jeol». Приспособления и установки прибора позволяют проводить исследования пород методом микрозонда в режиме фазового контраста с определением состава минералов и исследовать зональное строение минералов и структурные особенности пород.

6. Эффективным методом исследования и качественной идентификации минеральных примесей на большинстве кристаллов является классический метод просвечивающей инфракрасной спектроскопии. Наряду с минеральным составом метод инфракрасной спектроскопии позволяет также определить наличие воды в минералах, характер изоморфных примесей, степень структурной упорядоченности.

7. В качестве эффективного средства получения дополнительной информации о генезисе алмаза и вмещающих пород использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии), реализуемый при помощи спектрофотометра InVia Reflex фирмы Renishaw.

8. Для анализа структурно-текстурных особенностей пород и минеральных образований на алмазах эффективно применен метод индикации рамановского излучения, позволяющий проводить картирование поверхности образцов горных пород и петрографических шлифов, с одновременной визуализацией рамановских данных в виде цветных изображений. Указанный подход устраняет возможные ошибки визуального определения минерала и дает возможность поиска частиц и изменений микронных размеров.

9. В качестве базовых методов для оценки поверхностных и флотационных свойств минералов приняты: метод измерения краевого угла смачивания исследуемой поверхности, метод измерения времени прилипания воздушного пузырька к алмазной поверхности и метод извлечения алмазов беспенной флотацией. Угол смачивания определялся с использованием прибора ОСА 15ЕС. Для измерения времени индукции прикрепления алмазов к воздушному пузырьку применялся прибор Глембоцкого. Исследование гидрофобности и флотируемости алмазов методом беспенной флотации без использования реагентов выполнены на установке института «Якутнипроалмаз».

10. Для оценки технологической эффективности разработанных технических решений по восстановлению гидрофобных свойств алмазных кристаллов с целью повышения их извлечения в физико-химических сепарационных процессах алмазосодержащих кимберлитовых руд использованы методы лабораторных, полупромышленных и промышленных испытаний.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СВОЙСТВ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Как отмечалось в главе 1, высокое содержание алмазов крупностью -5 мм в кимберлитовых рудах Западной Якутии обуславливает необходимость их переработки по классу 0,5 мм и менее. Извлечение алмазов указанного класса крупности осуществляется в процессах липкостной и пенной сепараций, использующих природные гидрофобные свойства извлекаемых кристаллов, что предопределяет повышенные требования к чистоте их поверхности.

На основе опыта работы обогатительных фабрик и результатов исследований ряда авторов установлено, что высокая степень измененности кимберлитов, связанная с содержанием до 90% вторичных минералов, приводит к снижению извлечения алмазов до 40% в процессах липкостной и пенной сепараций. Тогда как из кимберлитов с низкой степенью метаморфизма и содержанием вторичных минералов менее 50% извлечение алмазов составляет более 90% [193, 197].

На относительно чистой поверхности алмазов формируется адсорбционный слой, представленный молекулами CO, CO₂, N, H₂O и т.д. В процессах рудообразования и гипергенеза на алмазах образуются полиминеральные пленки. Процессы в рудном теле оказывают сильное влияние на состояние и, соответственно, физические и химические свойства поверхности алмазных кристаллов.

Исследование свойств кристаллов алмазов, не извлекаемых в процессах липкостной и пенной сепарации, позволило установить, что первичные и техногенные минеральные образования на алмазах приводят к гидрофилизации их поверхности, ослаблению контакта с реагентами и воздушными пузырьками и, соответственно, снижению извлечения алмазных кристаллов в соответствующие концентраты [11, 51, 69, 171, 190].

Для решения проблемы выбора методов и технологий восстановления природной гидрофобности алмазов необходимо иметь информацию о составе, условиях формирования, закрепления и растворения гидрофильных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов.

С целью получения вышеуказанных данных при участии специалистов лабораторий ИПКОН РАН и НИГП АК «АЛРОСА» были проведены исследования по изучению состава, структуры и свойств труднообогатимых кимберлитов изменённого минерального и вещественного состава, образованных из них шламовых фракций и поверхности алмазов, отобранных из различных продуктов технологической схемы переработки кимберлитов.

Выполнена систематизация и предложена классификация диагностированных на поверхности алмазов минеральных примесей.

3.1. Исследование минерального состава проб труднообогатимых кимберлитовых руд и шламовых продуктов их переработки

Вероятной причиной гидрофилизации поверхности алмазов, не извлекаемых процессами липкостной и пенной сепараций, является блокирование поверхности гидрофильными шламовыми образованиями из тонкодисперсных классов вторичных минералов. Для оценки обоснованности такого механизма на первом этапе экспериментальных исследований был изучен состав проб, измененных кимберлитов трубок «Мир» и «Интернациональная», а также шламовых классов их переработки.

3.1.1. Анализ распределения вторичных минералов и их ассоциаций по продуктам переработки труднообогатимых кимберлитовых руд различной степени измененности

Согласно классификации кимберлитовых пород, представленной в главе 1, содержащие их кимберлитовые трубки, можно расположить в аналогичном порядке по степени измененности рудного материала и соответственно по трудности его обогащения в следующем порядке: «Интернациональная», «Нюрбинская», «Мир», «Айхал», «Удачная», «Юбилейная» (Рисунок 3.1).

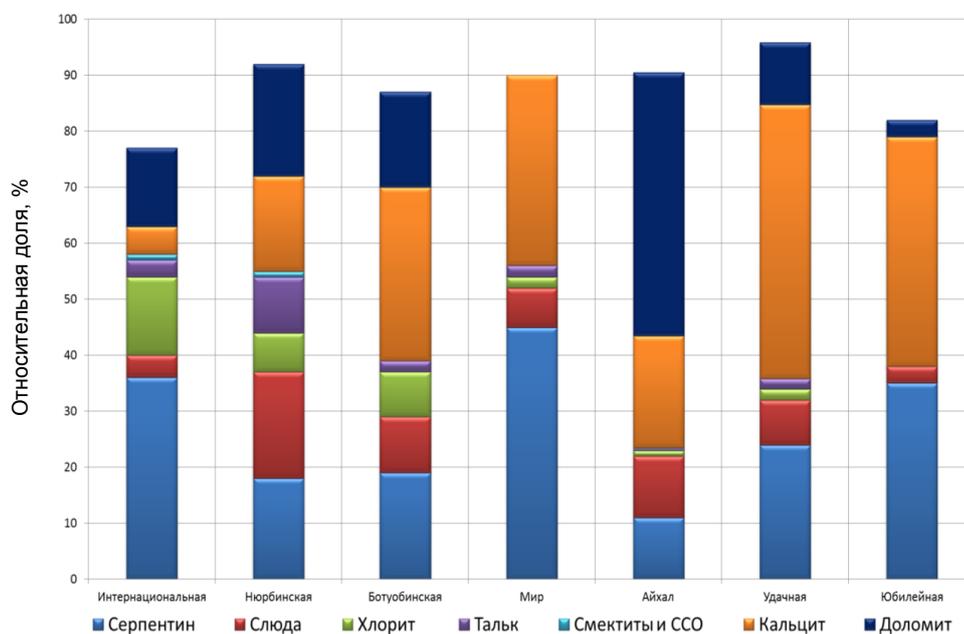


Рисунок 3.1 – Характеристика состава слагающих пород кимберлитовых трубок

Результатами выполненного в главе 1 анализа технологий переработки исследуемых руд установлено, что в настоящее время для глубокого обогащения рассматриваемых типов алмазосодержащего сырья процессы липкостной и пенной сепарации используются в схемах обогатительных фабрик, перерабатывающих руды трубок «Интернациональная», «Мир» и «Удачная».

В качестве предметов исследований в последующих экспериментах были использованы пробы интенсивно и частично измененных кимберлитов трубок «Интернациональная» и «Мир», при обогащении которых в действующих схемах алмазоизвлекающих фабрик выявлены наиболее существенные потери алмазов класса -5 мм.

В работах ведущих специалистов [72-76, 119] вторичными принято называть минералы, образующиеся в кимберлитах при гидротермальном преобразовании пород. Эти минералы, представленные серпентином, видоизменёнными оливином и флогопитом, кальцитом и тальком, в совокупности с глинистыми минералами составляют основной объем измененных кимберлитовых руд (до 95%).

Исследуемые образы кимберлитов трубки «Мир» представлены частично измененными породами, характеризующимися по составу вторичной минерализации развитием карбонатизации при доминировании кальцита (Рисунок 3.1).

Исследуемые образцы кимберлитов трубки «Интернациональная» представлены интенсивно измененными породами, характеризующимися по составу вторичной минерализации в равной степени развитием серпентинизации, хлоритизации и карбонатизации с одинаковым распространением кальцита и доломита (Рисунок 3.1).

Минералогический анализ массы исследуемых образцов кимберлита и шламовых продуктов их переработки был выполнен по специальным методикам (Глава 2), включающим количественное определение массовой доли минералов, в том числе глинистых, и оценку их соотношений в исследуемых объектах.

На основе сравнительного анализа полученных данных установлено, что шламовые классы как интенсивно, так и частично измененных кимберлитов содержат увеличенное количество вторичных минералов – серпентина, хлорита, талька (Рисунок 3.2). Отмечается увеличение массовой доли карбонатов кальция и магния.

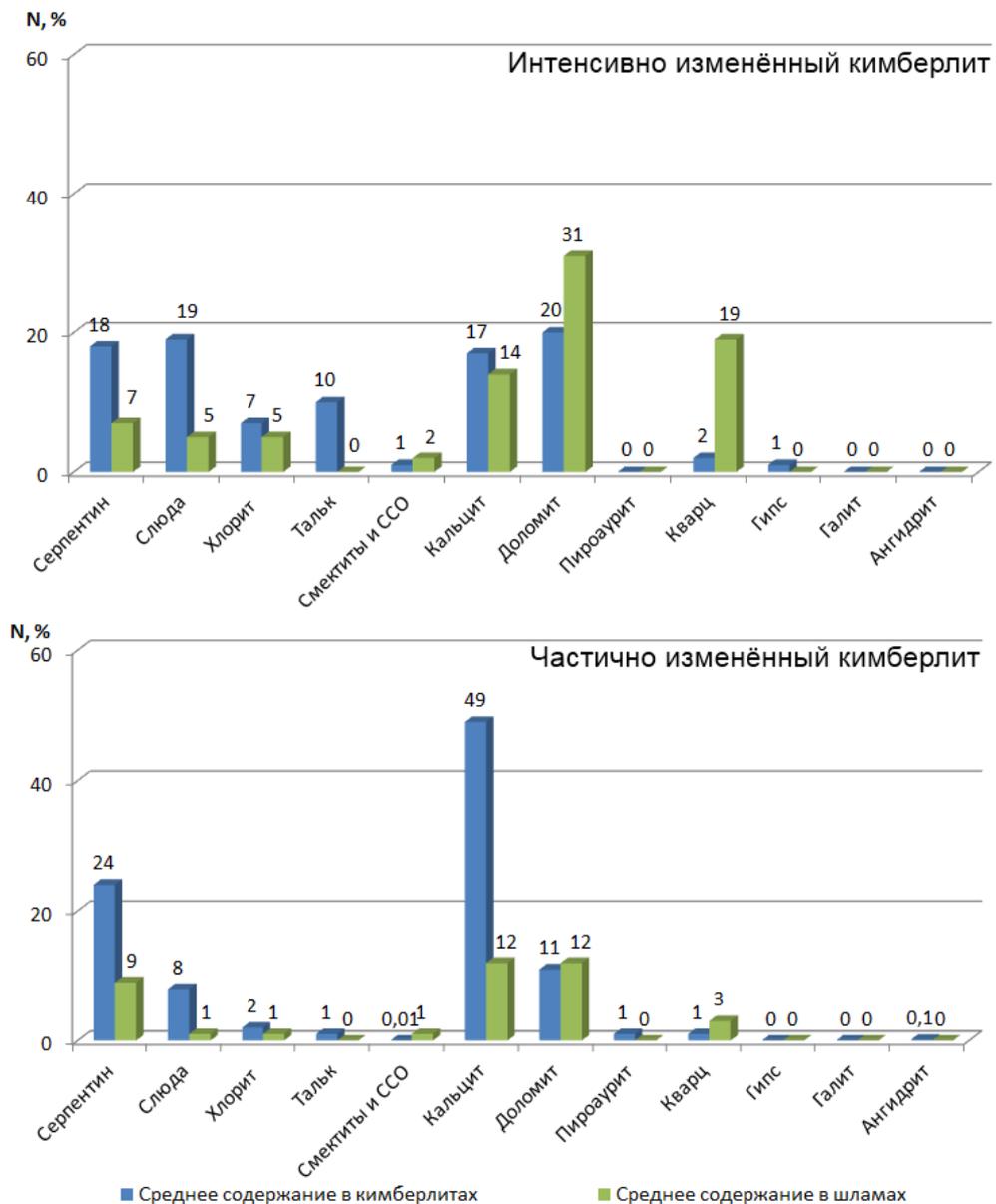


Рисунок 3.2 – Средние содержания вторичных минералов (N, %) в образцах измененных кимберлитов и шламовых продуктах их переработки

Как видно из представленных диаграмм, в шламовых продуктах возрастает содержание доломита и кварца, а также появляется значительное количество рентгеноаморфных и аморфных фаз, представленных тонкодисперсными смектитами и смешаннослойными образованиями, хлоритом и серпентином, переходящими в рентгеноаморфные фазы в условиях последующей переработки кимберлитовых руд.

Также установлено идентичное для исследуемых типов кимберлитов распределение ассоциаций вторичных минералов (Рисунок 3.3).

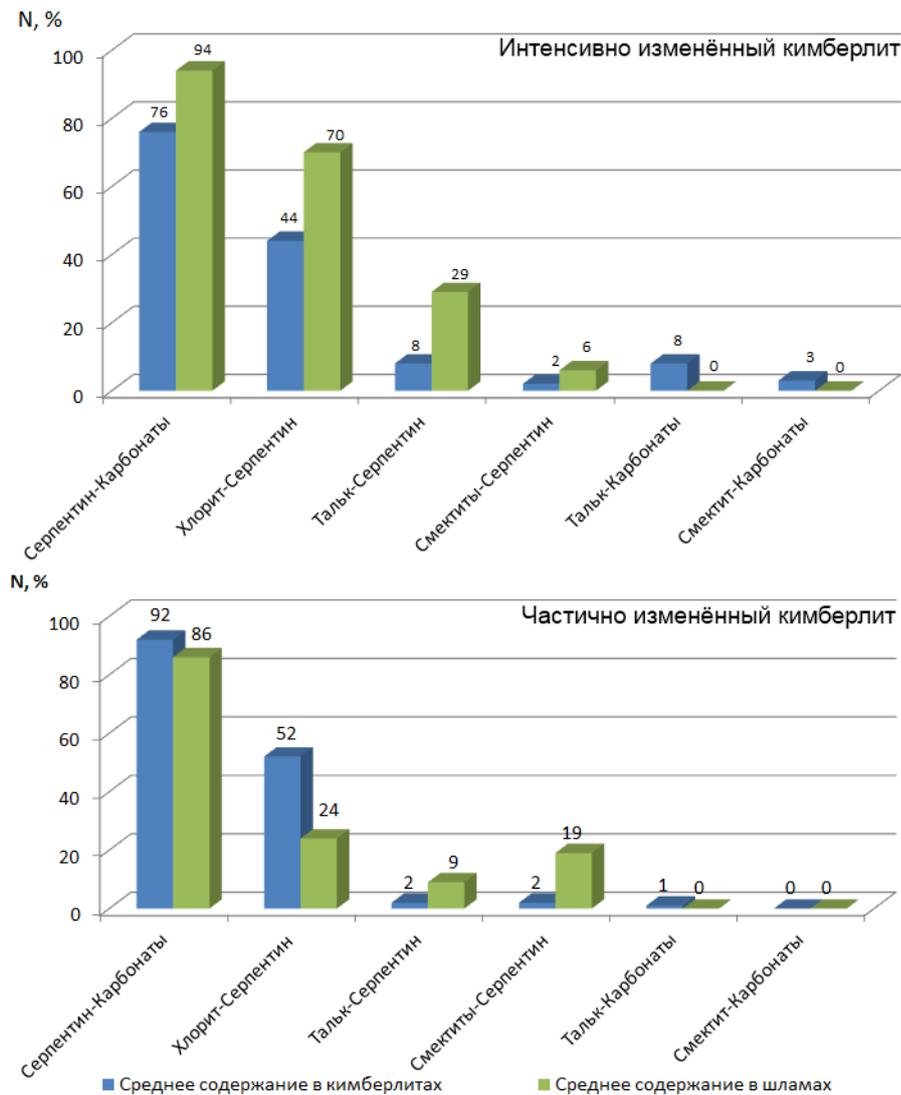


Рисунок 3.3 – Средние содержания ассоциаций вторичных минералов (N, %) в образцах измененных кимберлитов и шламовых продуктах их переработки

В шламовых продуктах как интенсивно, так и частично измененных кимберлитов наблюдается существенное увеличение ассоциаций «тальк – серпентин» и «смектит – серпентин». Однако при этом количество кимберлитовых ассоциаций «серпентин – карбонаты» и «хлорит – серпентины» в большей мере возрастает в шламах переработки интенсивно измененных пород.

Дополнительные исследования узких интервалов крупности шламовых классов $(-0,05+0,01)$ мм, $(-0,0,1+0,001)$ мм и $(<0,001)$ мм позволили установить, что в образцах шламовых частиц измененных кимберлитов с уменьшением размера возрастает содержание смектита и рентгеноаморфных фаз (Рисунок 3.4).

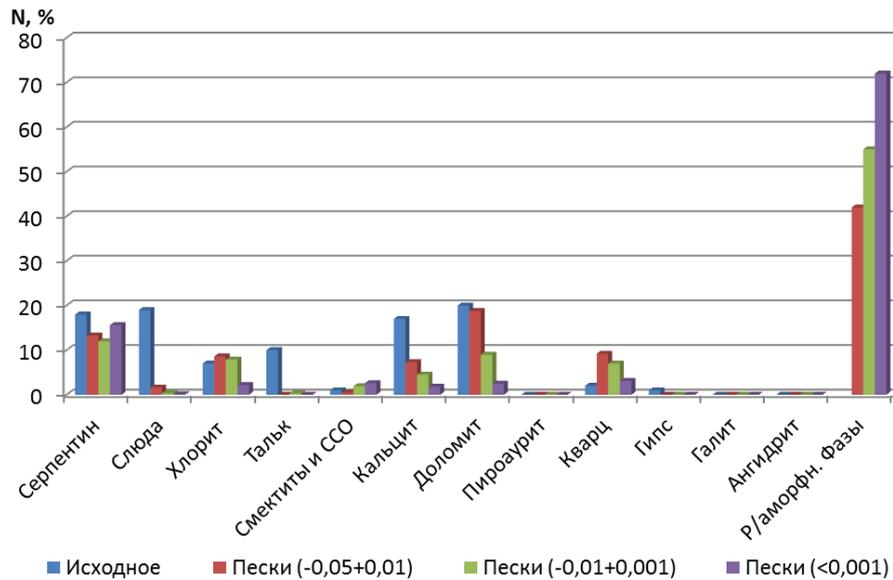


Рисунок 3.4 – Распределение вторичных минералов (N, %) по классам крупности шламовых классов, образованных в процессе переработки измененных кимберлитов

Анализ распределения ассоциаций вторичных минералов в исследуемых шламовых фракциях позволил установить интенсивное увеличение в мелких классах ассоциаций «тальк – серпентина» и «сметит – серпентина», характерных для измененных кимберлитов (Рисунок 3.5).

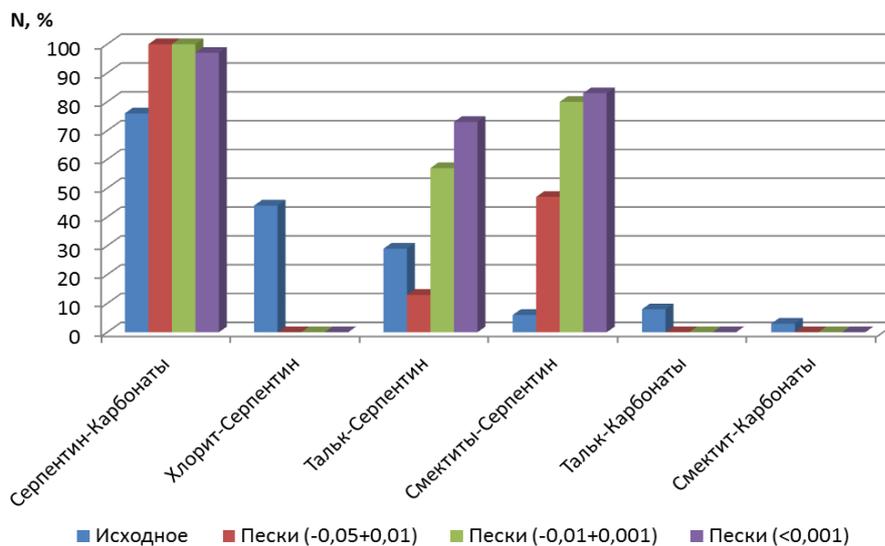


Рисунок 3.5 – Распределение ассоциаций вторичных минералов (N, %) по классам крупности шламовых классов, образованных в процессе переработки измененных кимберлитов

В тонких (<0,001мм) классах крупности исследуемых фракций количество ассоциаций «тальк-серпентина» по отношению к исходным образцам кимберлитов возрастает приблизительно в 2 раза, а «сметит – серпентина» – в 8 раз.

В шламовых продуктах переработки интенсивно измененных кимберлитов существенно возрастает распространение смектита, смешанослойных образований, кварца, талька и рентгеноаморфных (тонкодисперсных) фаз при более низком содержании количества основных вторичных минералов – карбонатов, серпентина и хлорита, что обуславливает повышенную трудность обогащения данного типа кимберлитов с использованием физико-химических процессов сепарации.

Таким образом, на основании сравнительного анализа для месторождений трубок «Мир» и «Интернациональная» установлена общая закономерность концентрации вторичных минералов и их ассоциаций в шламовых классах, измельченных как частично измененных, так и интенсивно измененных кимберлитовых руд.

3.1.2. Анализ минерального состава интенсивно измененных кимберлитов трубки «Интернациональная» и образованных в процессах переработки шламовых классов

В предыдущей главе результатами сравнительного анализа установлена общая закономерность распределения вторичных минералов и их ассоциаций в шламовых классах переработки кимберлитовых руд различной степени изменности, представленных пробами трубок «Мир» и «Интернациональная».

Учитывая полученные результаты, в качестве основного материала исследований в настоящей главе выбраны образцы кимберлитов трубки «Интернациональная», как наиболее измененные и труднообогащаемые, в процессах глубокой переработки которых используются в качестве заключительных операций липкостная и пенная сепарации.

Проведены минералогические исследования отобранных из рудного тела трубки «Интернациональная» проб интенсивно измененных кимберлитов, образованных в процессе переработки шламов и поверхности извлеченных из продуктов обогащения алмазов.

Результаты изучения данных по изменности кимберлитовых пород и их обогатимости, проведенного с использованием программного комплекса Micromine в НИГП АК «АЛРОСА», позволили в исследуемом месторождении выделить наиболее сложные участки. Как видно из рисунка 3.6, в трубке «Интернациональная» диагностируется большой участок интенсивно измененных кимберлитов, состоящий из глинистых минералов и кимберлитовых брекчий, при обогащении которых методами липкостной и пенной сепарации зафиксированы максимальные потери алмазных кристаллов. Как видно из представленной модели присутствие труднообогащаемых интенсивно измененных кимберлитов отмечается практически по всей глубине залегания рудного тела. Исследованиями, проведенными НИГП АК «АЛРОСА» (часть 1.1 диссертации), установлен идентичный характер изменения основных кимберлитовых

минералов, залегающих в трубках Западной Якутии. Поэтому проблема восстановления гидрофобных свойств алмазных кристаллов в процессах сепарации кимберлитовых руд актуальна на весь период эксплуатации как для трубки «Интернациональная», так и для аналогичных по составу месторождений кимберлитов.

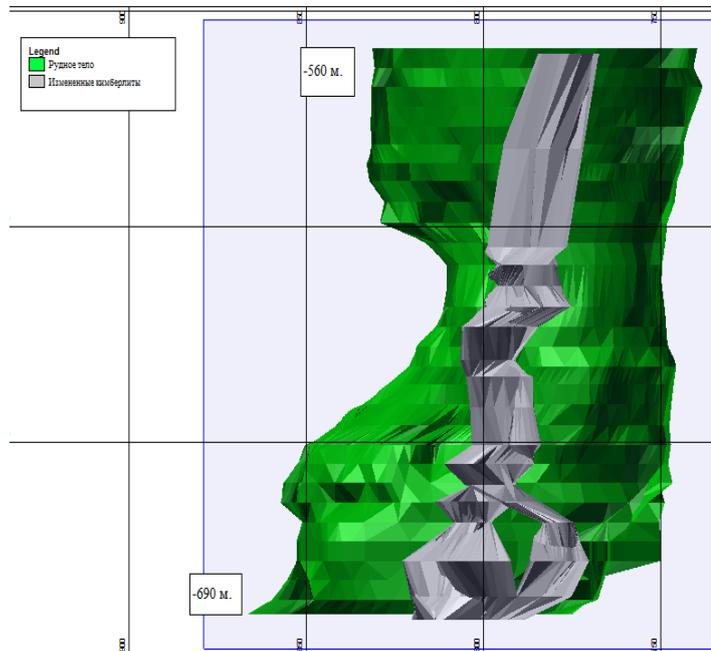


Рисунок 3.6 – Модель залегания изменённых кимберлитов в рудном теле трубки «Интернациональная»

Условия формирования рассматриваемых кимберлитов трубки «Интернациональная», обуславливают максимальное изменение их минералогического состава, что проявляется в интенсивной степени серпентинизации, хлоритизации и карбонатизации.

В связи с неоднородностью строения и состава рудного тела был проведен подробный анализ литературных данных, и выполнены дополнительные минералогические исследования залегающих на различных глубинах проб кимберлитовых пород.

Анализ литературных данных показал, что на контакте с галогеновыми породами кимберлиты трубки «Интернациональная» сильно засолены, что проявляется в виде прожилков галита и боратов. В некоторых случаях объем прожилков достигает 17% от объема керна [64, 72-76].

Данными петрохимического анализа кимберлитовых пород трубки «Интернациональная», приведенными в таблице 3.1, выявлена достаточно высокая массовая доля минералов двух и трехвалентного железа в исследуемых образцах [119, 183].

В вертикальном разрезе кимберлитовых руд отмечается петрохимическая зональность, выраженная в том, что в верхней части трубки, включая интервал 300 – 400 м, повышено содержание SiO_2 , Al_2O_3 и понижено содержание MgO [183].

Анализ данных исследований показывает, что в верхних горизонтах повышено также содержание CaO и CO_2 .

Таблица 3.1 – Изменение петрохимического состава руды трубки «Интернациональная» по глубине месторождения

Глубина залегания, м	Массовая доля, %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	CO_2
0-100	34,6	2,0	1,4	4,5	35	21	5,6
100-500	32,3	1,4	2,4	4,2	39	28,4	5,3
500-1000	30,0	1,0	3	3,6	38,3	30	5,2
Итого	32,3	1,5	2,4	4,3	38	28	5,0

С глубины примерно 400 м возрастает концентрация Na_2O и K_2O . Выявленная вертикальная неоднородность химического состава кимберлитов довольно четко коррелирует с литологическими особенностями вмещающих толщ, оказывающими влияние на состав кимберлитов.

Основная масса рудного тела характеризуется мелко- и среднезернистым карбонат-серпентиновым строением, отдельными участками – карбонатным составом. Карбонатные минералы представлены монокристаллическим и поликристаллическим кальцитом. Кроме этого встречается доломит и сидерит, а также мелкокрапленные слюды [183].

В процессе дополнительных экспериментальных исследований были изучены образцы интенсивно измененных кимберлитовых руд трубки «Интернациональная». Внешний вид исследуемых образцов кимберлита и входящих в его состав минералов представлен на рисунках 3.7 - 3.9.

Кимберлит исследуемых проб представляет собой мелкообломочную автолитовую кимберлитовую брекчию с основной массой серого цвета, на фоне которой выделяются темно-зеленые, почти черные вкрапленники псевдоморфоз вторичных минералов по оливину, выполненные серпентином, кальцитом, тальком и магнетитом (Рисунок 3.7).

Проведенными исследованиями в пробах измененного кимберлита обнаружено присутствие магнетита, флогопита, отдельных зерен пиропов и пироксенов (Рисунок 3.8). Диагностировано также присутствие смешанослойных образований в виде серпентина, сапонита и кальцита, а также серпентина и кальцита (Рисунок 3.9).

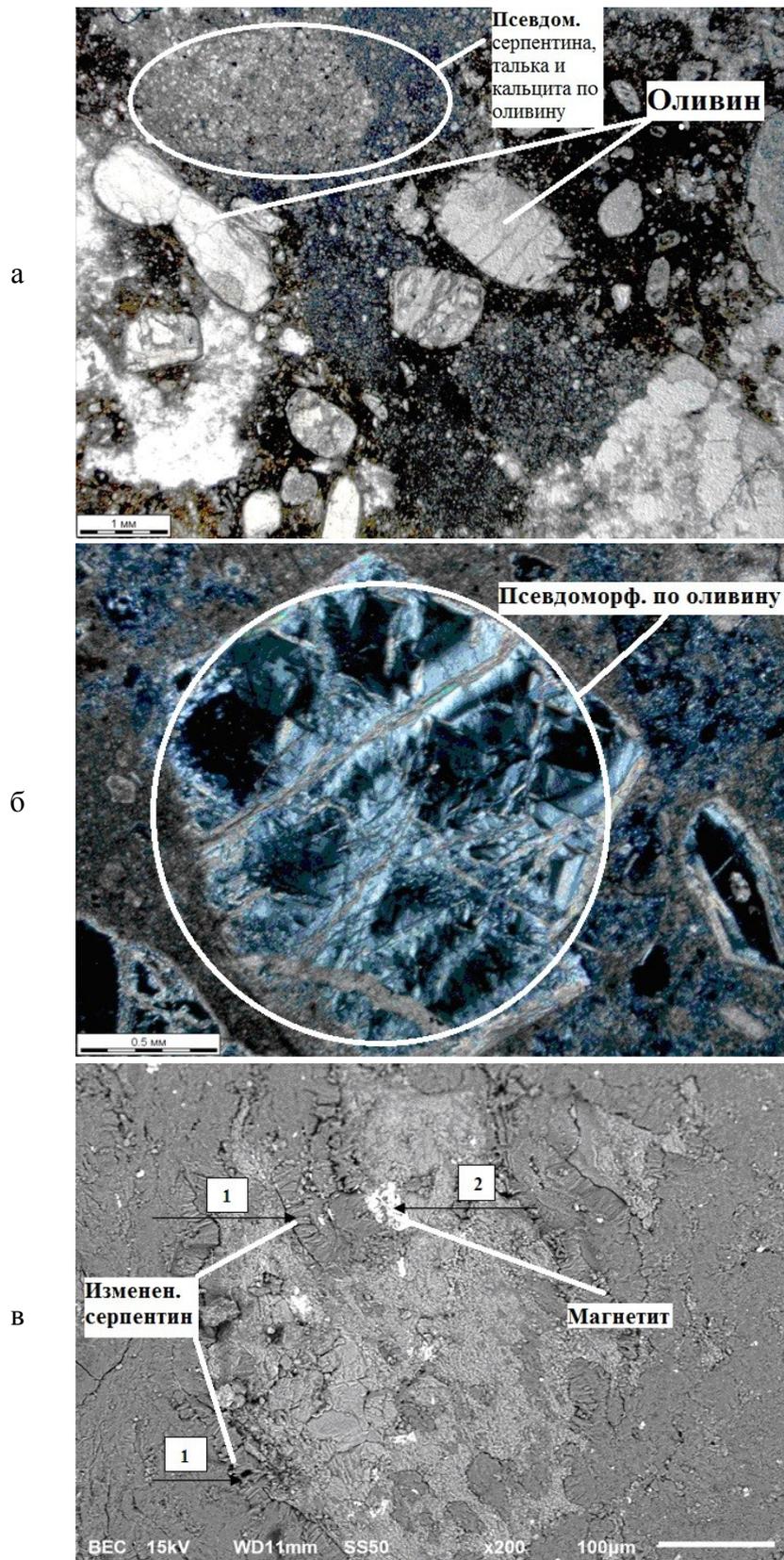


Рисунок 3.7 – Неоднородная структура измененного кимберлита: а - псевдоморфозы серпентина, талька и кальцита по оливину; б - псевдоморфозы по оливину; в - измененный серпентин (1) с включениями магнетита (2)

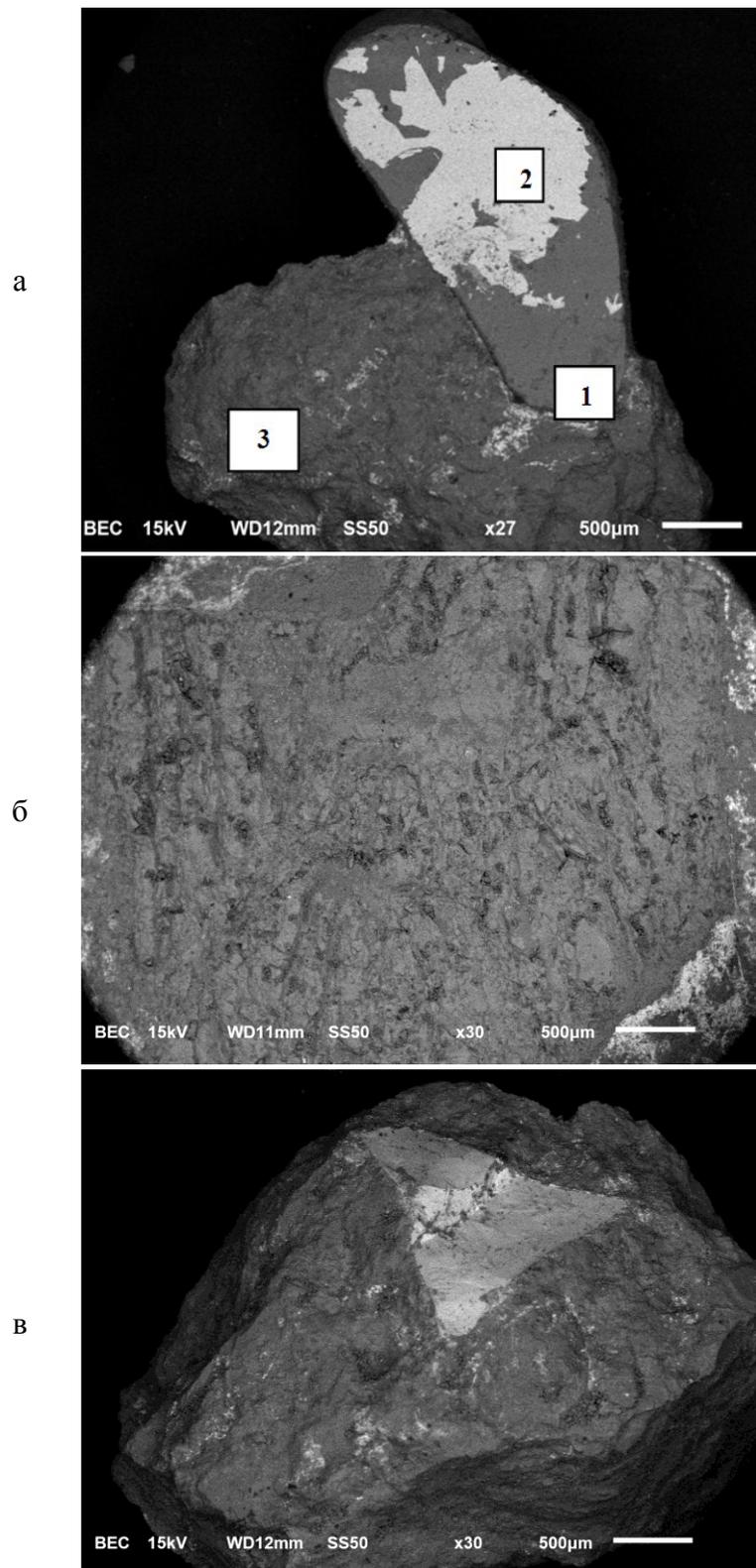


Рисунок 3.8 – Связующая масса кимберлита (а-3), содержащая:
 флогопит (а-1), магнетит (а-2); пироп (б), пироксен (в)

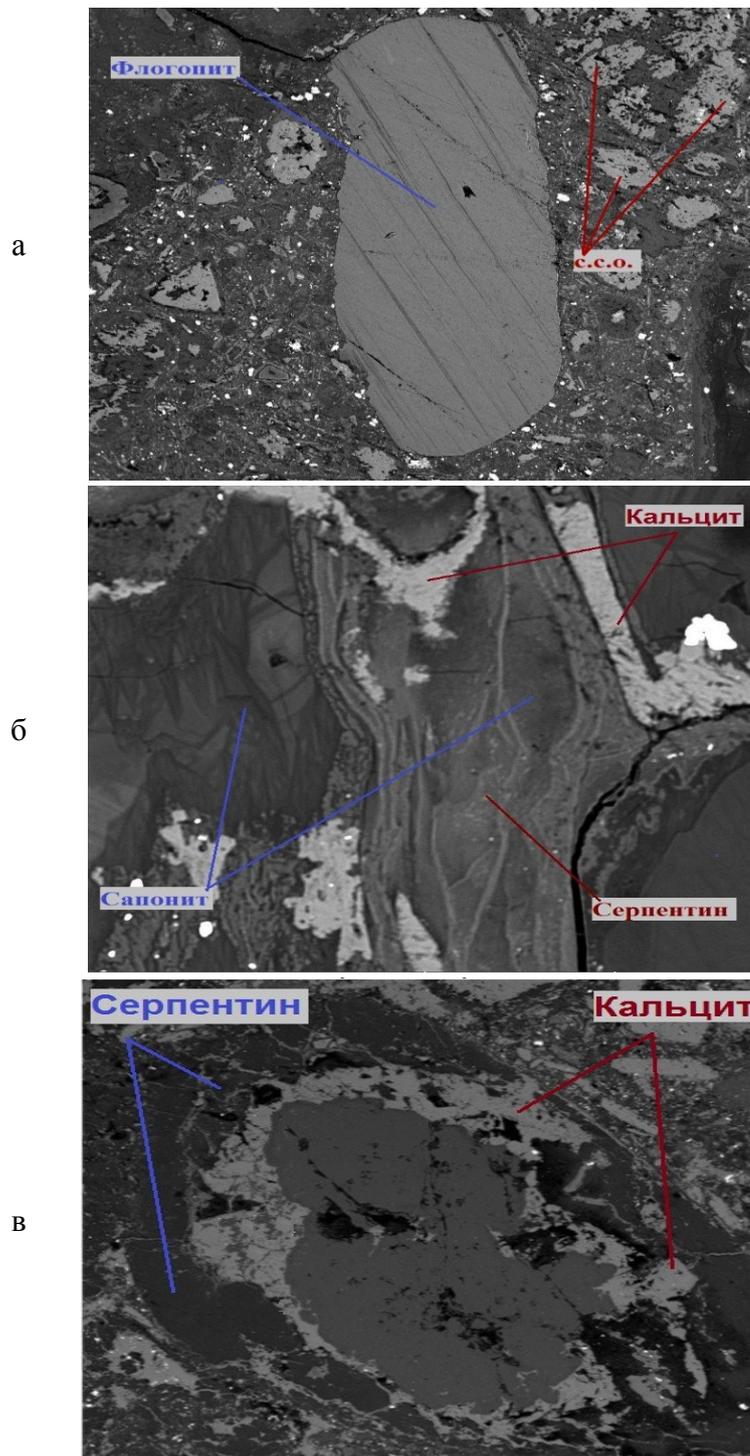


Рисунок 3.9 – Связующая масса проб кимберлита, содержащая: флогопит (а), смешанослойные образования: серпентин, сапонит и кальцит (б), серпентин и кальцит (в)

Анализ данных микроскопических исследований кимберлитов трубки «Интернациональная» показал, что образцы преимущественно характеризуются неоднородной текстурой цемента с единичными микролитами кальцита, зерен апатита и редких иголочек (0,15 мм) хлоритизированного флогопита. Карбонат и тальк отмечаются в виде прожилков в серпентине и в виде тонкой каймы, подчеркивающих форму вкрапленника. Карбонатная матрица состоит из микрозернистого кальцита и доломита.

Петрографическими и рентгенографическими исследованиями образцов кимберлита выявлено высокое до 90% содержание глинистых минералов, полученных в результате преобразования серпентина и представленных тальком, сепиолитом, слюдой, серпентином, смешано-слойными образованиями тальк - сапонита и хлорит – сапонита (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты количественного определения минералов связующей массы кимберлитовых пород

Номер образца	Содержание, %									
	Кальцит		Доломит				Глинистые минералы			
№1	8		4				87			
№2	4		2				94			
№3	3		-				97			
Номер образца	Глинистые минералы (содержание, %)									
	Тальк-сапонит	Тальк	Na-сапонит	Хлорит-сапонит	Слюда	Серпентин	Хлорит	Галит	Гематит	Всего
№1	50	34	-	-	-	1	1	1	-	87
№2	-	29	20	40	1	4	-	-	-	94
№3	-	26	50	-	12	-	-	-	9	97

Карбонатная составляющая связующей массы диагностирована как кальцит - доломитовая фракция. Силикатная составляющая представлена серпентином, сапонитом и тальком. Глинистые минералы характеризуются повышенными количествами глинозема (более 50%) и вермикулита.

Выявленный состав связующей массы изученных образцов показывает большое видовое разнообразие слоистых силикатов и глинистых минералов. Наиболее часто встречаются тальк, сепиолит, слюда, серпентин, хлорит, реже – Na-сапонит, смешанослойные образования тальк-сапонит и хлорит – сапонит.

Глинистые минералы исследуемых проб кимберлита диагностированы по изменению дифрактограмм (Рисунок 3.10), полученных при последовательной съемке образцов в естественном состоянии, после насыщения их глицерином и после прокаливании проб при T=550°C.

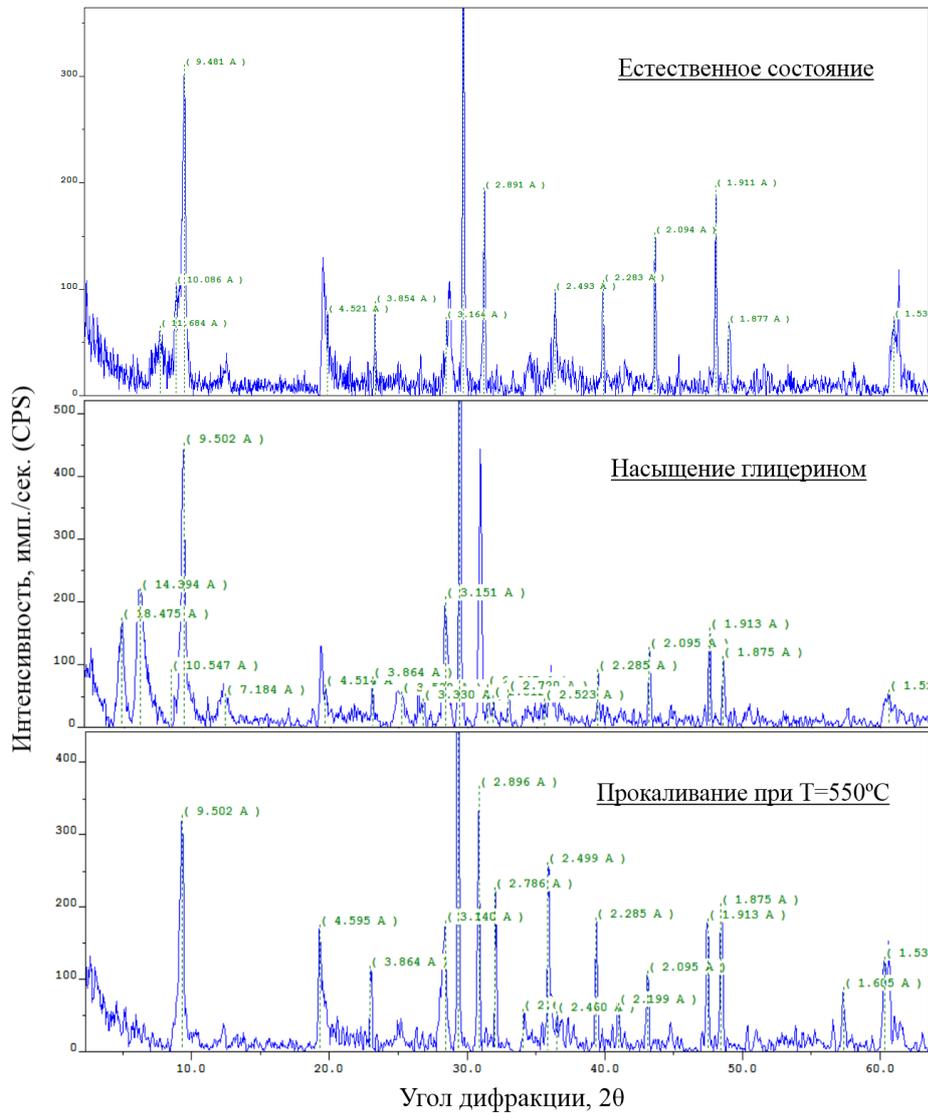


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы связующей массы проб кимберлита в исходном (1) и измененном (2, 3) состояниях

По малым интенсивностям дифракционных линий можно предполагать, что глинистые минералы в изученных образцах имеют размер кристаллитов порядка 0,001-0,01 мкм, существенная часть которых представлена преимущественно рентгеноаморфными мелкими частицами.

Для определения генезиса шламовых покрытий на алмазах были выполнены дополнительные исследования шламовых продуктов, отобранных в процессах переработки рассматриваемых кимберлитовых руд. Анализ материала шламовых фракций (Таблица 3.3) подтвердил соответствие их минерального состава с исходными кимберлитовыми образцами. В изученных шламовых образцах диагностированы: серпентин, хлорит, тальк, смектит с преобладанием до 50% тонкодисперсной (рентгеноаморфной) фазы.

Таблица 3.3 – Минеральный состав исследуемых шламов (по данным РФА)

Номер пробы	Содержание минералов, %								Сумма, %	Рентгеноаморфная Фаза, %
	Слоистые силикаты					Карбонаты		Прочие		
	Серпентин	Слюда	Тальк	Смектит	Хлорит	Кальцит	Доломит			
№ 1	3,0	сл.	сл.	возм.	-	3,7	2,5	48,8	58,0	42,0
№ 2	5,0	сл.	-	возм.	сл.	4,6	4,6	78,2	92,4	7,6
№ 3	9,1	>1	>1	возм.	-	1,9	5,8	34,8	53,6	46,4
№ 4	12,1	0,7	сл.	возм.	сл.	10,7	10,8	46,9	81,2	18,8

В связи с трудностью определения рентгеноаморфных фаз стандартным рентгенофазовым анализом глинистая фракция исследована дополнительно с использованием рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Многие минералы глин дают сходный набор рефлексов на рентгенограммах. Для того, чтобы правильно их идентифицировать, применяли насыщение минеральных агрегатов глицерином или этиленгликолем, а также прокаливание при различных температурах. Эти приемы позволили более точно диагностировать минералы в смеси.

Анализ дифрактограмм (Рисунок 3.11) позволил диагностировать в образцах хлорит, смешанослойные образования, смектиты, минералы группы слюд и гидрослюд, а также тонкодисперсный кварц и тальк.

По ИК-спектрам исследуемых образцов (Рисунок 3.12) установлено присутствие слоистых силикатов, идентифицированных в области валентных ОН-колебаний полосами при $\lambda = 3687 \text{ см}^{-1}$, 3650 см^{-1} и 3410 см^{-1} , полосами поглощения при $\lambda = 998 \text{ см}^{-1}$ и 963 см^{-1} , обусловленными валентными колебаниями группы Si-O. Также дополнительно зафиксированы максимумы при $\lambda = 610 \text{ см}^{-1}$, 462 см^{-1} , 446 см^{-1} в области частот, соответствующих деформационным колебаниям связи Si-O.

По совокупности полос поглощения в ИК-спектрах изученных шламовых проб идентифицированы слоистые силикаты, такие как серпентин, тальк и смектит.

Необходимо отметить, что в исследуемых образцах шламов кроме слоистых силикатов было обнаружено существенное содержание минералов карбонатных пород - кальцита и доломита (Таблица 3.4).

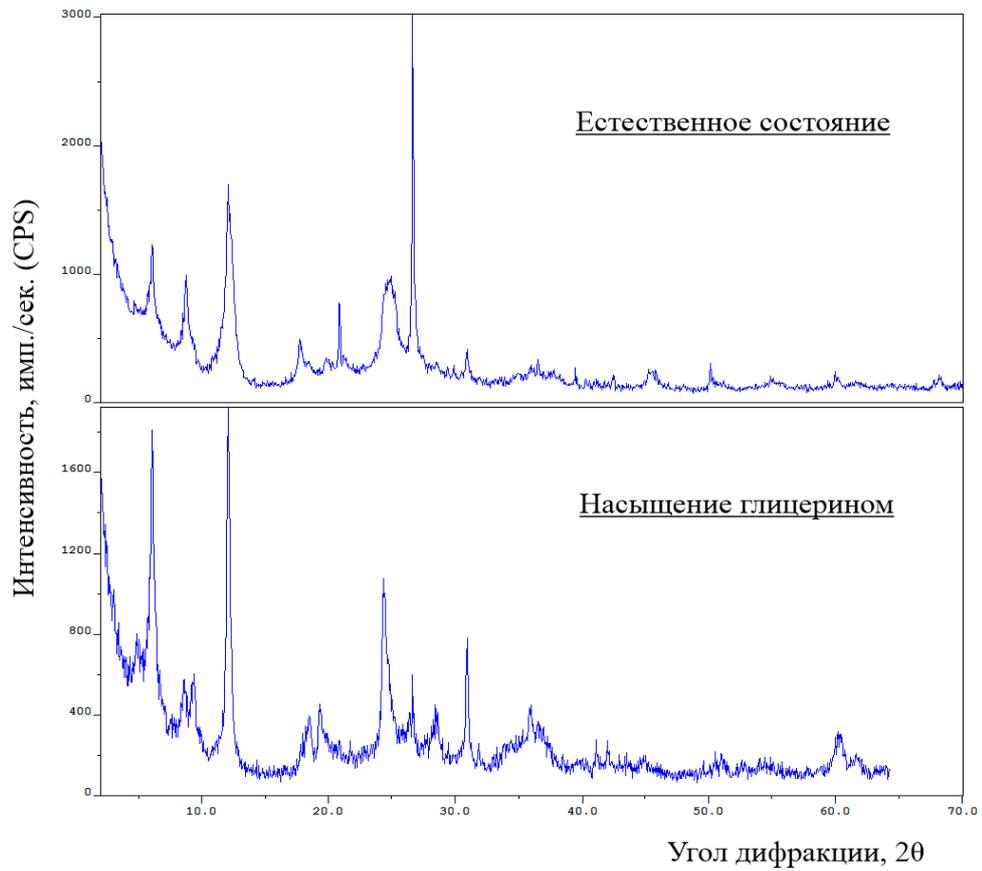


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы образцов шламовых классов в процессах переработки исследуемых кимберлитов

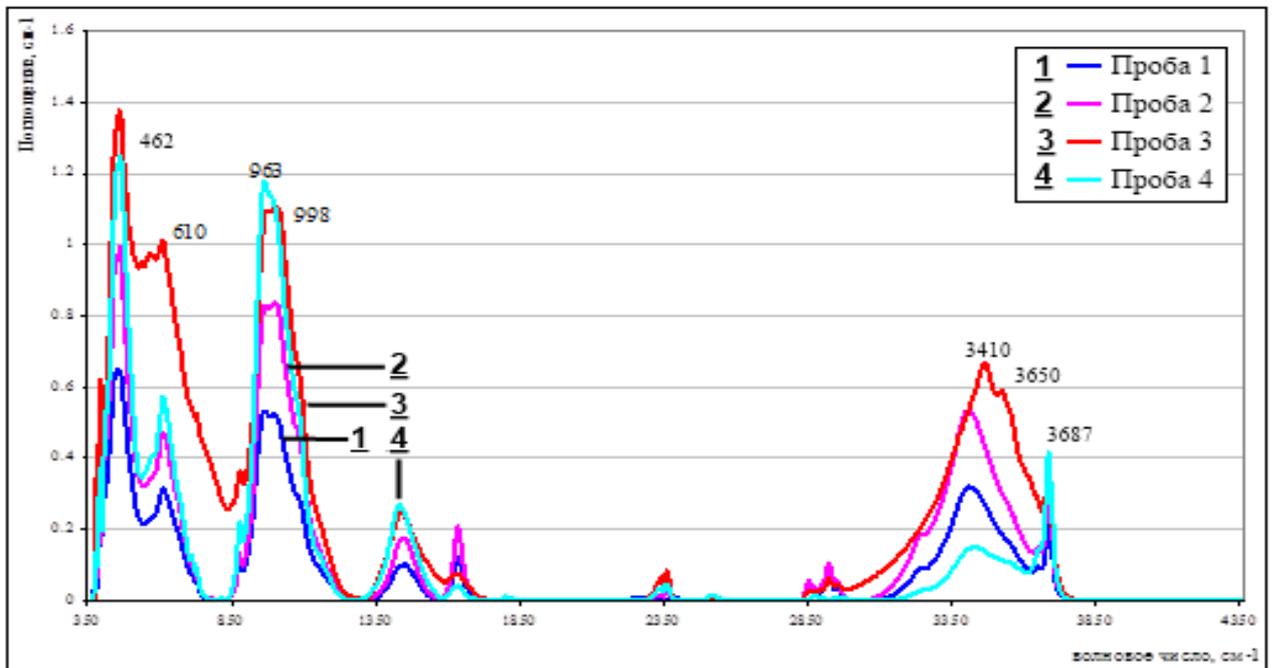


Рисунок 3.12 – ИК-спектры поглощения образцов шламов

Таблица 3.4 – Минеральный состав шламов по данным ИК-спектрофотометрии

Описание пробы	Основные минералы	Содержание кальцита и доломита, %
Слив мельницы - 1	Слоистые силикаты (серпентин, тальк, смектит), кальцит, доломит, гипс	4,6
Слив мельницы -2	Слоистые силикаты (серпентин, тальк, смектит), кальцит, доломит, гипс	8,1
Питание пенной сепарации -1	Слоистые силикаты (серпентин, тальк, смектит), кальцит, доломит	11,4
Питание пенной сепарации - 2	Слоистые силикаты (серпентин, тальк, смектит), кальцит, доломит	12,4

Таким образом, на основе анализа результатов комплексных структурно-минералогических исследований подтверждена идентичность минерального состава измененных труднообогатимых кимберлитов и образованных в процессах их переработки тонкодисперсных шламов. Установлено, что характерной особенностью изученных минеральных объектов является наличие высокого содержания рентгеноаморфных фаз, обладающих способностью образовывать гидрофильные пленки на поверхности кристаллов алмазов и, следовательно, обуславливать увеличение потерь алмазов с хвостами липкостной и пенной сепараций. Наибольшее количество данного типа породных минералов выявлено в рудной пульпе питания пенной сепарации (Таблица 3.4), что сопоставимо по количеству со слоистыми силикатами в виде серпентина, талька и смектитов.

3.2. Исследование состава, строения и свойств минеральных образований на поверхности алмазов из продуктов переработки труднообогатимых кимберлитов

Изучение состава и структуры минеральных образований на поверхности алмазов было выполнено в лабораториях НИГП АК «АЛРОСА» и ИГЕМ РАН методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, ОЖЕ-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с использованием микроанализатора JXA-8800R.

Задача исследований состояла в определении особенностей состава первичных и техногенных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов с целью выявления условий их формирования и закрепления для последующей классификации и обоснования методов деструкции и растворения.

В экспериментах использованы природные алмазные кристаллы, извлеченные из измененных труднообогатимых кимберлитовых руд и продуктов их обогащения.

Необходимо отметить, что поверхность техногенно-гидрофильных алмазных кристаллов достаточно полно изучена ранее выполненными с участием автора исследованиями с использованием алмазов, извлеченных из хвостов пенной сепарации кимберлитов трубки «Мир», и результаты которых рассмотрены в главе 1.

В настоящих экспериментах проведены исследования поверхности алмазных кристаллов трубки «Мир» и трубки «Интернациональная», извлекаемых из рудных блоков измененных кимберлитовых пород.

На данном этапе экспериментальных работ изучены процессы формирования минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов до поступления в технологический процесс и на поверхности кристаллов, извлеченных из концентратов и хвостов обогащения кимберлитовых руд. Таким образом, 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).

Для создания экспериментальной коллекции из общей массы кристаллов отбирались алмазы, на поверхности которых минеральные образования отличались как по структуре, так и по площади распространения. Перед проведением экспериментальных исследований алмазные кристаллы были рассортированы по степени гидрофобности, определяемой путем измерений трехфазных краевых углов смачивания, с использованием способа нанесения микрокапли. Природно-гидрофобные алмазы характеризовались значениями краевого угла смачивания от 60 до 105°. Гидрофильные алмазы характеризовались значениями краевого угла смачивания менее 45% (вплоть до полного растекания капли). По степени гидрофобности и характеру поверхностных минеральных образований предварительно выделены следующие группы:

- природно-гидрофобные кристаллы, в том числе не содержащие на поверхности минеральные образования (Рисунок 3.13, кристаллы 2 и 4) и с незначительным содержанием минеральных образований на поверхности (Рисунок 3.13, кристаллы 1,3);

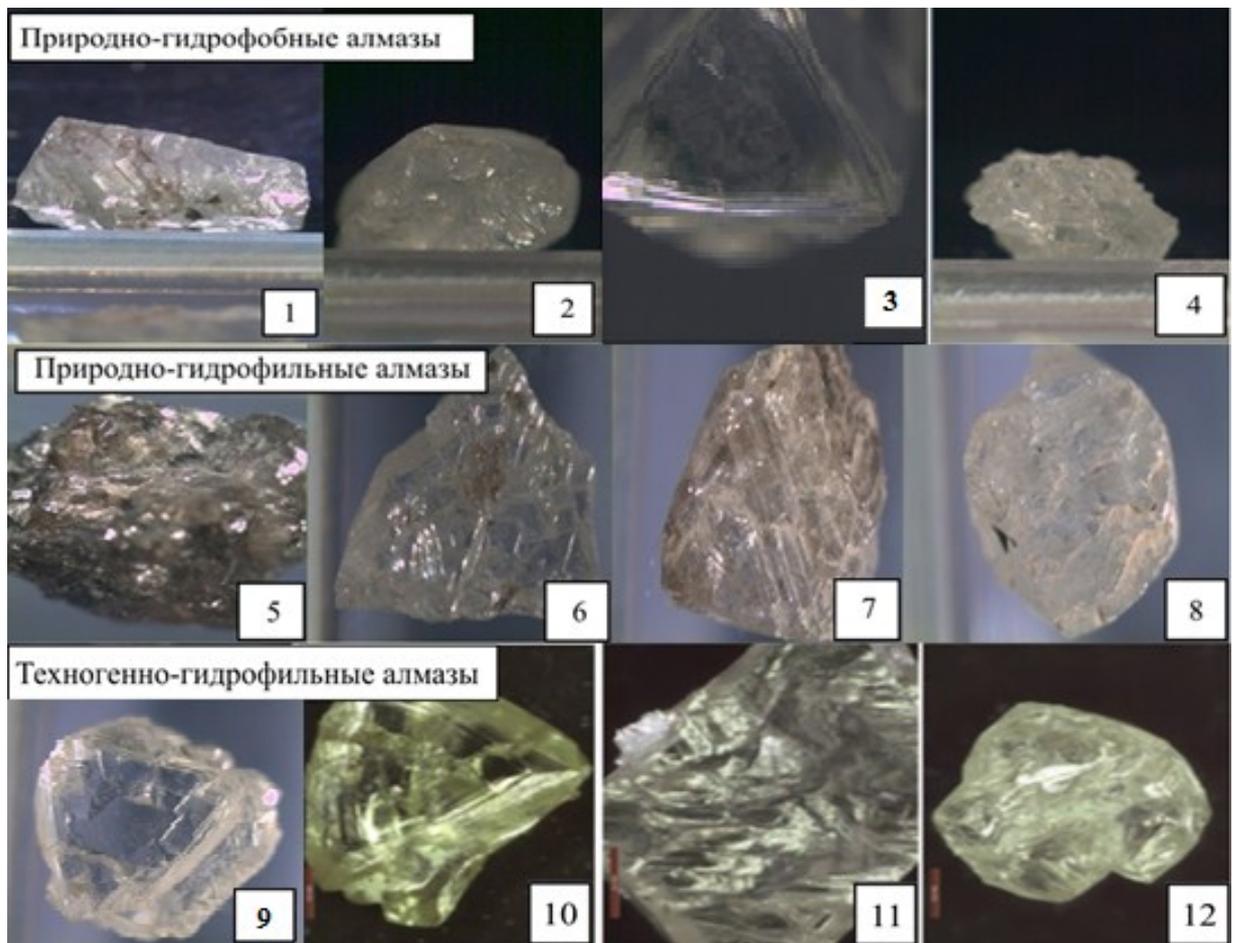


Рисунок 3.13 – Внешний вид алмазных кристаллов: 1 - 12 – номера образцов

- природно-гидрофильные кристаллы, поверхность которых покрыта плотными минеральными образованиями (Рисунок 3.13, кристаллы 5-8);
- техногенно-гидрофильные кристаллы, извлеченные из хвостов пенной сепарации исследуемых кимберлитов (Рисунок 3.13, кристаллы 9-12).

На представленных фотографиях видно, что практически все исследуемые кристаллы характеризуются наличием минеральных пленок на их поверхности, которые располагаются как на плоскости кристаллов, так и в области различных дефектов поверхности.

Анализ изображений показал, что минеральные образования, зафиксированные на поверхности алмазов с использованием методов оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, представляют собой как рельефные конгломераты, так и агрегативно связанные тонкодисперсные (крупностью менее 10 мкм) глинистые минералы, содержащие микрочерны кальцита, кварца, диоксида (Рисунок 3.14).

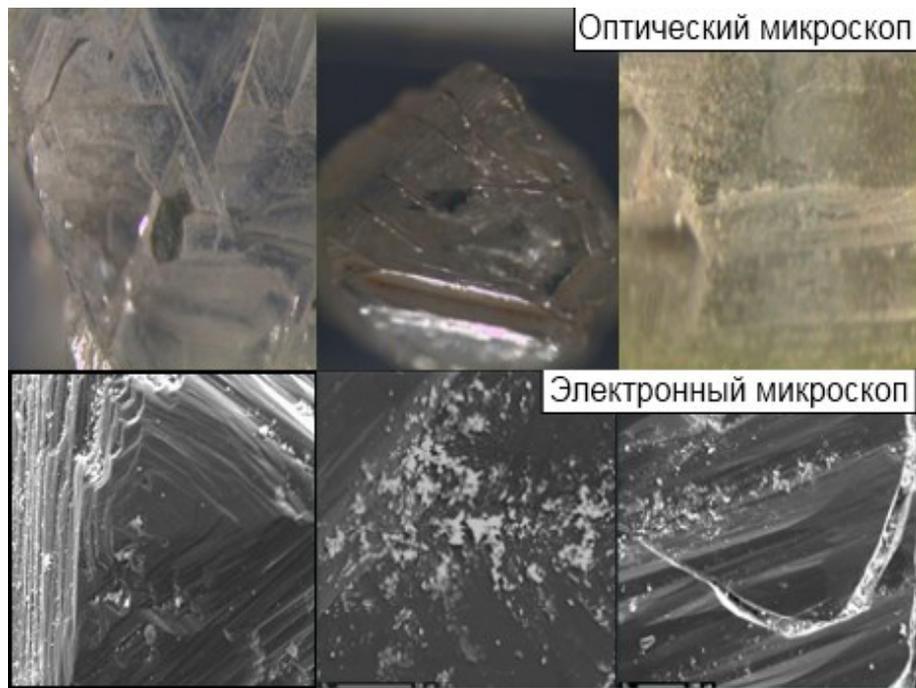


Рисунок 3.14 – Внешний вид минеральных образований на поверхности исследуемых алмазных кристаллов

В ИК-спектрах основной массы исследуемых алмазов были зафиксированы резкие дополнительные полосы поглощения в области 670 см^{-1} , 1010 см^{-1} и 3675 см^{-1} , относящиеся не к структурным дефектам алмаза, а к минеральным примесям на поверхности кристаллов (Рисунок 3.15).

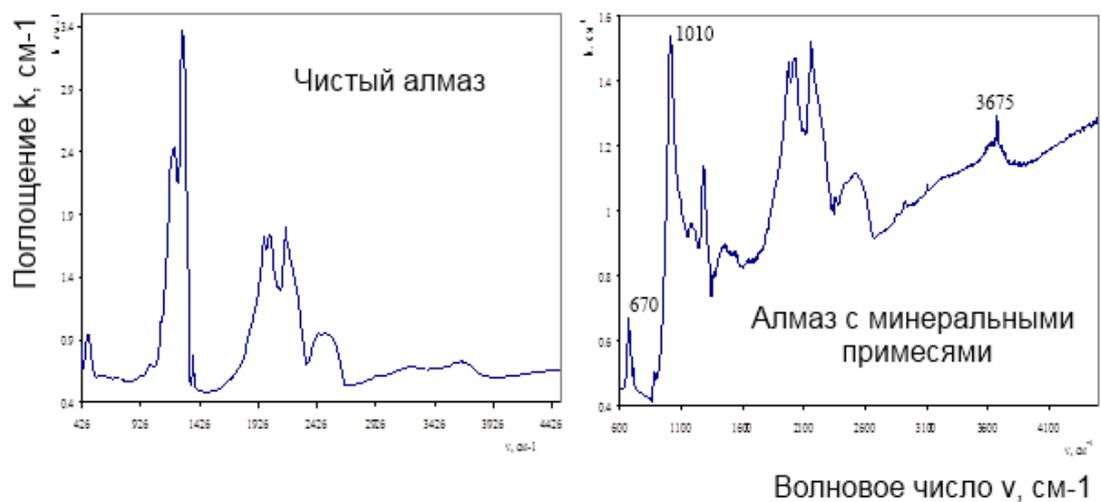


Рисунок 3.15 – ИК-спектры поглощения поверхности исследуемых алмазов

Результаты программного анализа полученных ИК-спектров поверхностей алмазов указывают на преобладание в составе минеральных образований силикатных минералов. По характеру расположения линий в ИК-спектрах идентифицировано наличие силикатных

минералов аналогичных тальку, которым, как правило, соответствуют две резкие полосы при 1000 см^{-1} и 600 см^{-1} (наиболее отчетливо видна характеристическая полоса в области 1010 см^{-1} спектра талька, обусловленная энергией поглощения Si-O связи).

Во всех образцах поверхности скола кристаллов, плотно и равномерно покрытые минеральной пленкой слоистых силикатов, характеризуются значительно меньшей величиной угла смачивания по сравнению с ростовыми поверхностями алмаза, а, следовательно, и более гидрофильной поверхностью.

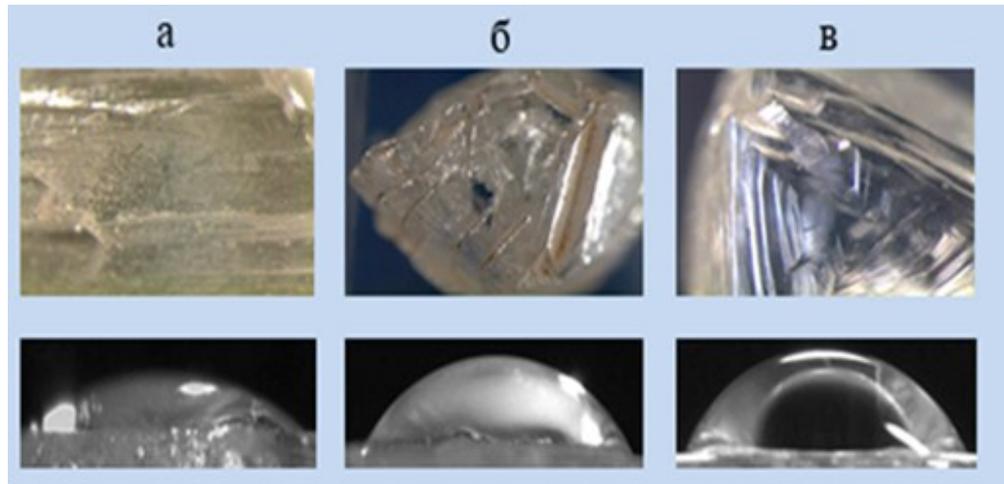


Рисунок 3.16 – Гидрофобно-гидрофильная характеристика поверхности исследуемых алмазов:

- а) полностью гидрофилизированный алмаз ($\theta = 35-40^\circ$); б) частично гидрофилизированный алмаз ($\theta = 40-70^\circ$); в) природно – гидрофобный алмаз ($\theta = 70-90^\circ$)

Наименьшая гидрофобность установлена на техногенно-гидрофильных участках алмазных кристаллов (извлеченных из хвостов пенной сепарации).

Таким образом, установлены свойства неоднородности структурно-химической характеристики минеральных образований, существенно влияющие на смачиваемость поверхности алмазных кристаллов.

Дальнейшие исследования проводились с использованием методов и приборов (глава 2), позволяющих диагностировать состав и структуру поверхности отдельных участков поверхности алмазов, характеризующихся отличающимися внешними признаками и свойствами.

Изучение морфологии поверхности алмазов на сканирующем электронном микроскопе Jeol-5610 с анализатором INCA, показало, что поверхность гидрофобных участков алмазных кристаллов довольно однородна, гладкая и практически не имеет макрообразований из других минералов (Рисунок 3.17).

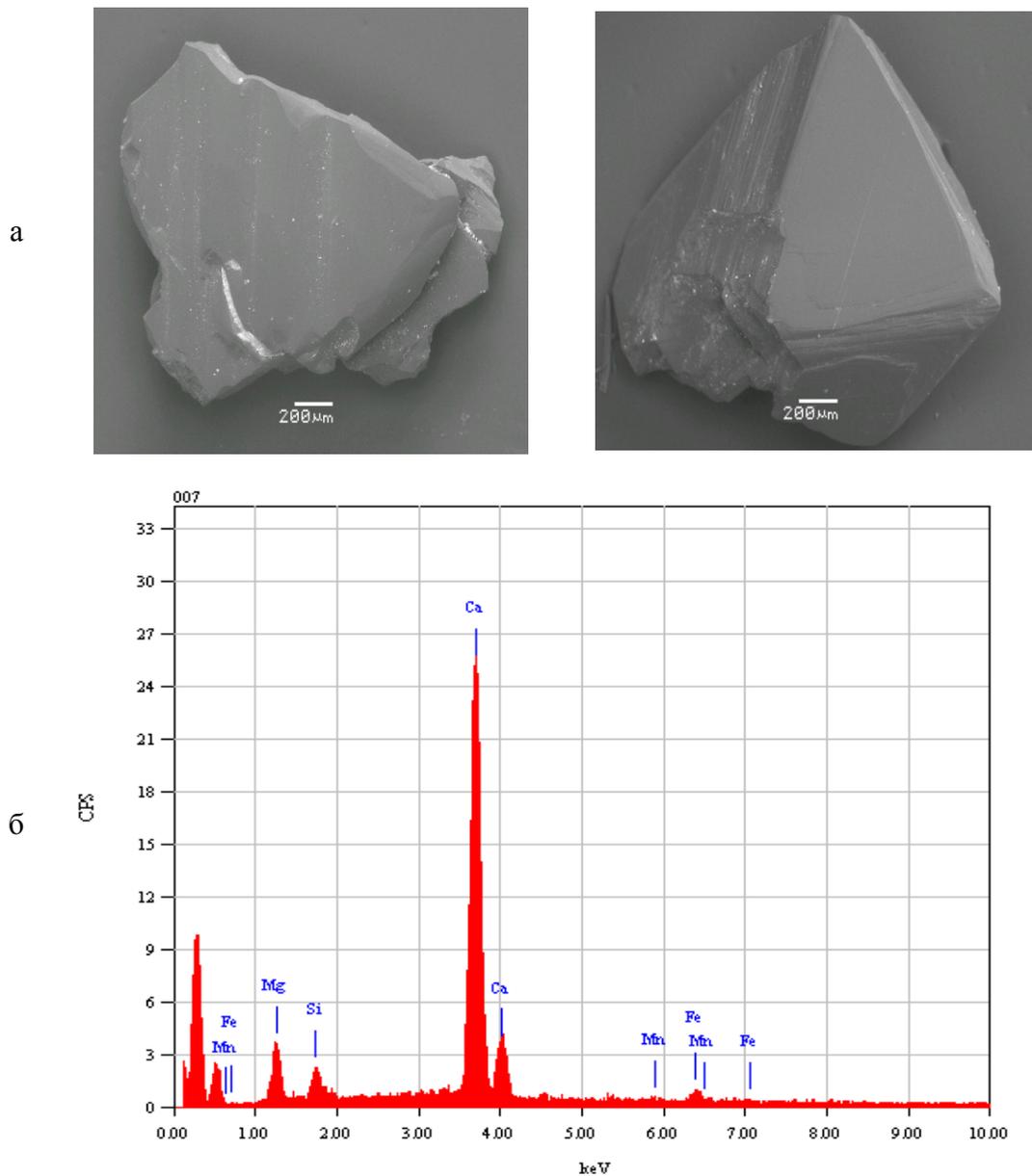


Рисунок 3.17 – Изображения гидрофобного алмаза (а) и рентгеновский спектр от его поверхности (б) (РЭМ-РСМА)

Гидрофильные участки (границы) кристаллов алмазов менее совершенны, более неоднородны по рельефу, имеют сколы, трещины и полости, в которых диагностировались полиминеральные макро- и микрообразования, состоящие из соединений Mg, Si, Ca, Fe и др. элементов (Рисунок 3.18).

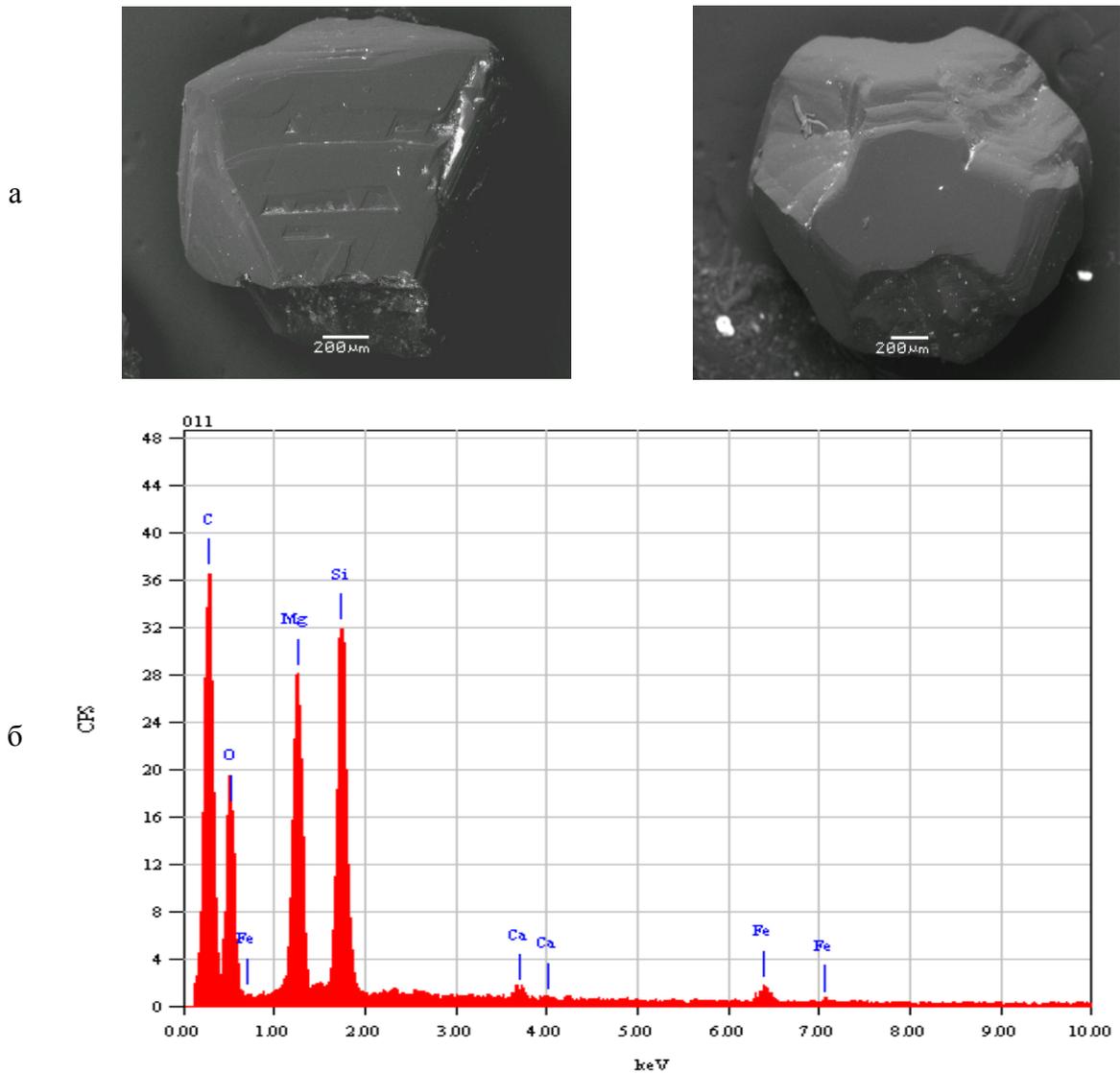


Рисунок 3.18 – Изображения (а) гидрофильного алмаза и рентгеновский спектр его поверхности (б) (РЭМ-РСМА)

Результаты определения элементного и фазового состава минеральных образований на поверхности исследуемых алмазов, проведенного методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, показывают, что на гидрофильной поверхности алмазов кислород, в основном, связан с гидроксидами железа и магния, а на алмазах с гидрофобной поверхностью кислород, магний и кремний образуют серпентин (~10%). Минеральные образования на гидрофильных алмазах представлены пленкой толщиной более 50 Å, занимающей до 60% площади алмаза.

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 (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Характеристика минеральных образований на поверхности алмазов

Элементы, %					C/O	Распространение пленки, %	Толщина пленки, нм
Si	Fe	Mg	C	O			
Алмазы с гидрофобной поверхностью							
1,2-1,6	0,6-0,8	1,2-1,4	73,2-84,6	12,2-17,9	4,9-6,9	20-25	80
Алмазы с гидрофильной поверхностью							
1,1-6,4	2,7-5,8	0,9-8,1	44,5-82,5	12,9-36,2	1,3-2,6	70-75	180

Спектральные исследования алмазов также позволили выявить различие в гидрофобных и гидрофильных свойствах поверхности алмазов вследствие отличий в структуре высокоэнергетической части спектра 1s–электронов углерода (Таблицы 3.6, 3.7).

Таблица 3.6 – Структурно-химические особенности интегральной поверхности гидрофильных алмазов на глубине 50Å

Поверхность, элемент	Аналитическая линия	Энергия связи, эВ	Интенсивность, имп/сек	Концентрация, ат. %	Соединение
C ₁	1s	282.1	1.1×10 ⁴	4.0	SiC
C ₂	1s	284.7	1.3×10 ⁵	70.8	C ₀
O ₁	1s	530.3	2.7×10 ⁴	5.8	Oxides
O ₂	1s	532.8	4.8×10 ³	1.0	Сорбированный
F	1s	685.5	4.5×10 ⁴	3.6	CaF ₂ +NiF ₂ +MgF ₂
Mg	2s	89.5	9.6×10 ³	4.5	Mg(OH) ₂ + MgF ₂
Si ₁	2p	100.1	7.1×10 ³	3.8	SiC
Si ₂	2p	103.6	2.1×10 ³	1.1	SiO ₂
Ca	2p _{3/2}	347.9	4.6×10 ³	0.6	CaF ₂
Fe	2p _{3/2}	711.2	4.0×10 ⁴	3.0	FeOOH

Таблица 3.7 – Структурно-химические особенности интегральной поверхности гидрофобных алмазов на глубине 50 Å

Поверхность, элемент	Аналитическая линия	Энергия связи, эВ	Интенсивность, имп/сек	Концентрация, атом. %	Соединение
C ₁	1s	284.6	1.6×10 ⁵	68.0	C ₀
C ₂	1s	287.8	2.7×10 ³	1.2	(CH ₂ C(CH ₃)C(O)CH ₃) _n
O ₁	1s	529.8	3.2×10 ⁴	5.2	Силикаты, гидраты
O ₂	1s	532.1	2.8×10 ⁴	4.6	
F	1s	684.7	2.6×10 ⁴	2.8	CaF ₂
Mg	2p	89.6	1.1×10 ⁴	5.9	Mg ₅ [SiO ₄] ₃ (OH) ₄
Si	2p	102.8	9.3×10 ³	3.7	Mg ₅ [SiO ₄] ₃ (OH) ₄
Ca	2p _{3/2}	347.8	6.8×10 ³	1.4	CaF ₂
Fe	2p _{3/2}	711.6	8.3×10 ⁴	5.1	FeOOH

На гидрофобных участках поверхности алмаза сигнал от углерода расположен в области 290,5±0,3 эВ, что соответствует нейтральным образованиям типа молекул CO₂. На

гидрофильных участках поверхности алмазов указанный сигнал не выходит за пределы $289,5 \pm 0,3$ эВ, что характерно для анионных группировок типа CO_3^{2-} (Рисунок 3.19).

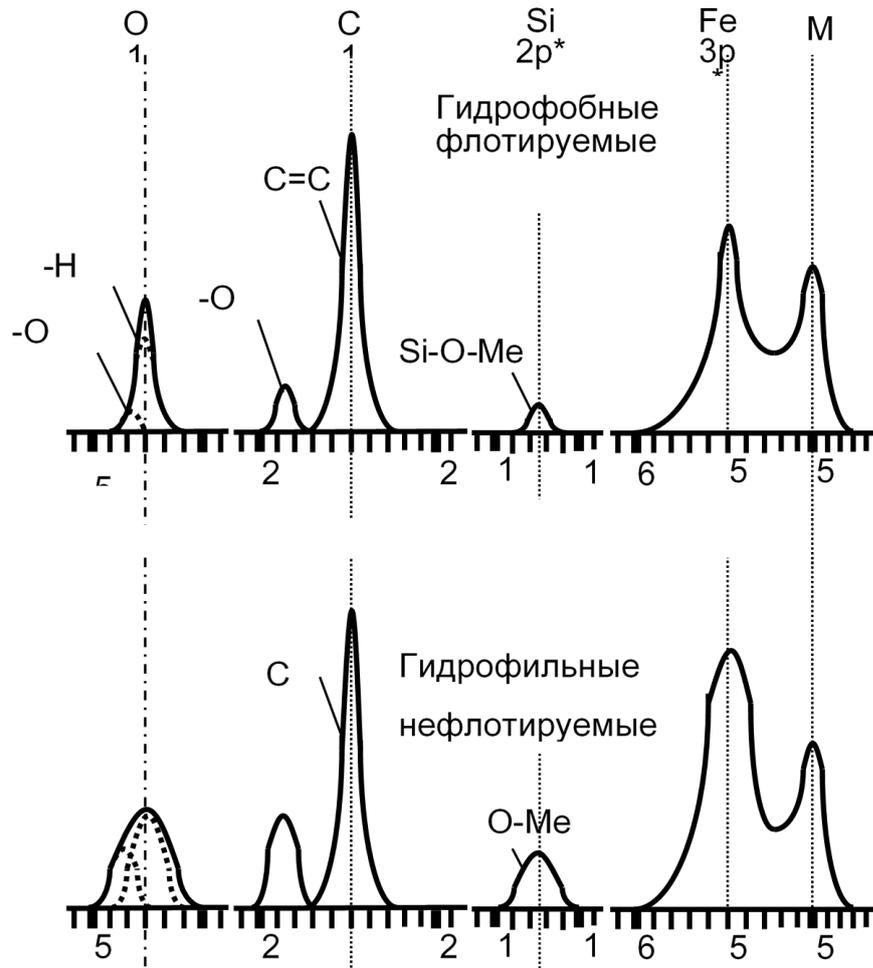


Рисунок 3.19 – Спектры РФЭС поверхности исследуемых алмазов

На основании анализа полученных экспериментальных данных, обнаруженные на поверхности исследуемых алмазов минеральные образования можно разделить на три группы:

- макрорельефные с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной до десятков микрон;
- микрорельефные с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной не более десятков и сотен нм;
- тонкие пленки с линейным размером до нескольких мм и толщиной менее десяти нм.

Выявленные особенности строения поверхностных образований изученных алмазов из измененных кимберлитов наглядно иллюстрируются примерами электронных изображений и рентгеновских спектров.

На рисунке 3.20 приведено электронное изображение (а) и рентгеновский спектр (б) рельефного полиминерального макрообразования на гидрофильной поверхности алмазов,

полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ изображения позволяет оценить линейный размер данного образования в 16 мкм, а высоту 4 мкм и диагностировать его кальций-магний-силикатно-карбонатный состав. Обнаруживаются заметные содержания железа, титана и серы. Присутствует небольшое количество натрия и хлора, что свидетельствует об участии в строении исследуемого поверхностного образования галита или хлорида кальция. Такой набор элементов соответствует, как правило, элементному составу гипергенно измененных кимберлитов.

На рисунке 3.21 представлено изображение (а) и рентгеновский спектр (б) полирельефного шламового образования, характерного для гидрофильной поверхности алмазов. Анализ изображения позволяет оценить линейный размер данного образования в 120x180 мкм, а высоту от 0 до 20 мкм. Поверхностное образование состоит из множества микроглобул кальций-магний-силикатно-карбонатного состава. Обнаружены заметные содержания железа и серы при отсутствии натрия и хлора, что свидетельствует об отсутствии в строении поверхностного шламового образования галита или хлорида кальция. Такой набор минеральных элементов, как правило, соответствует элементному составу шламовых классов гипергенно измененных кимберлитов.

Для рассмотренных типов минеральных образований характерна большая массовая доля кремния и меньшая кальция при высокой массовой доле железа.

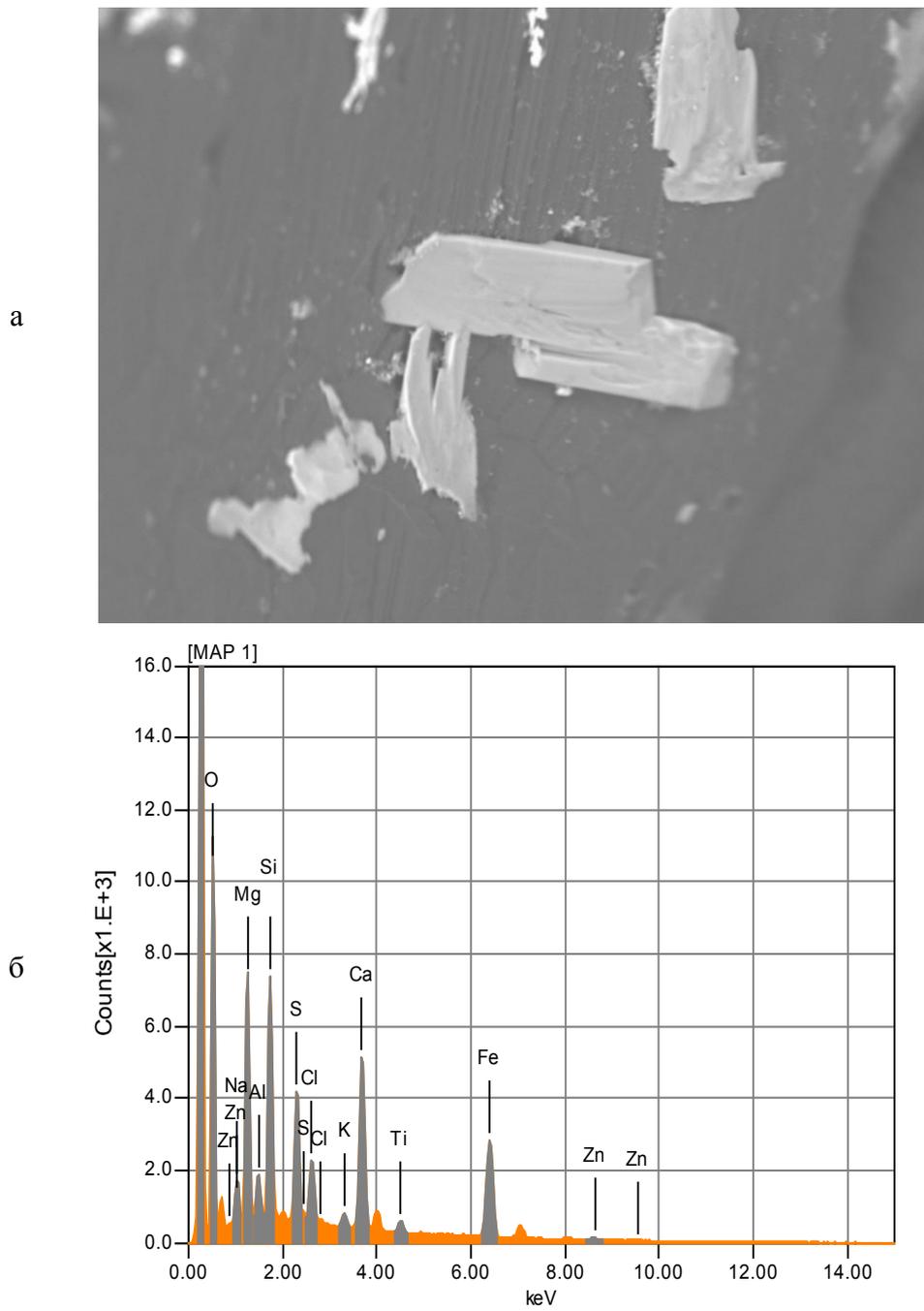


Рисунок 3.20 – Изображение (а) и рентгеновский спектр (б) рельефного минерального образования на гидрофильном алмазе (РЭМ-РСМА)

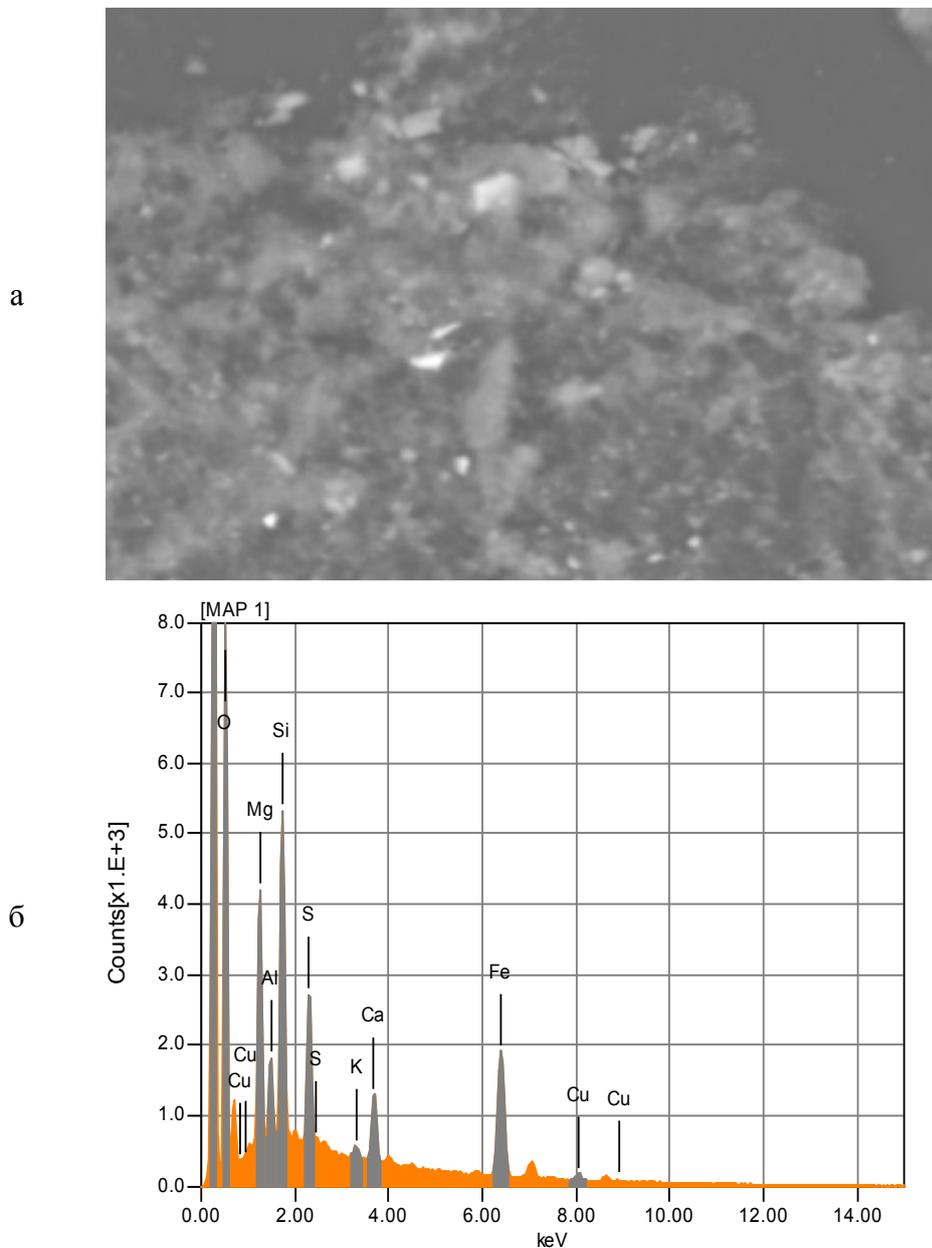


Рисунок 3.21 – Изображение (а) и рентгеновский спектр (б) шламового минерального образования на гидрофильном алмазе (РЭМ-РСМА)

На поверхности алмазов также обнаруживаются поверхностные образования, строение и состав которых отличен от вышеприведённых минеральных объектов, и в которых концентрируются минералы с выраженными либо гидрофобными, либо гидрофильными свойствами. Примером гидрофобного поверхностного образования является весьма большая шламовая примазка тальк-сметитового состава. Анализ изображения (Рисунок 3.22) позволяет оценить линейный размер данного образования в 100x180 мкм, а высоту от 0 до 20 мкм.

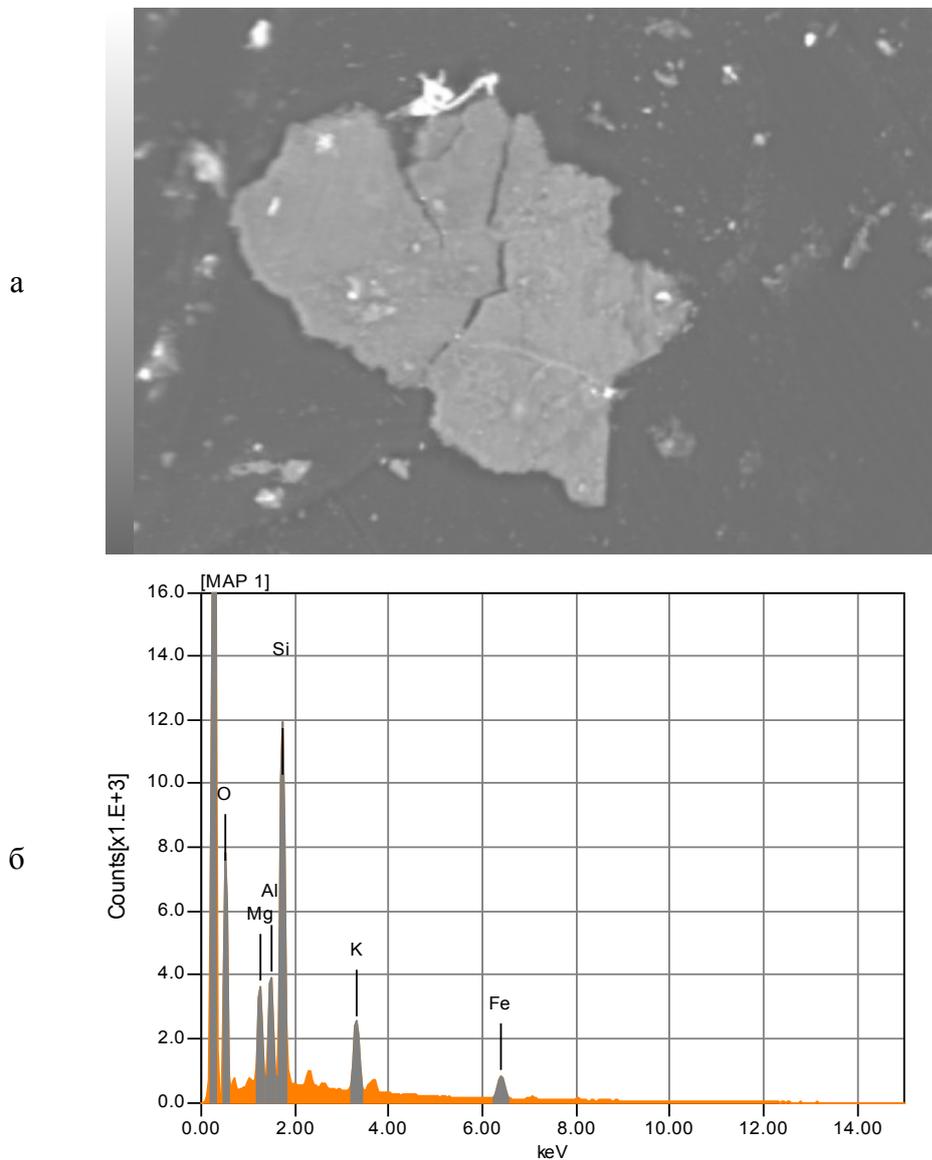


Рисунок 3.22 – Изображение (а) и рентгеновский спектр (б) тальк - смектитового образования на поверхности гидрофобного алмаза (РЭМ-РСМА)

Поверхностное образование состоит из однородных по структуре элементов и не содержит микроглобул. Анализ рентгеновского спектра минерального образования указывает на калий-магний-алюминий-силикатный состав. Практически отсутствует кальций и сера. Не обнаружен хлор и натрий. Сопоставление полученного спектра со спектрами основных породных минералов позволяет диагностировать поверхностное образование как смесь талька и смектита, представленную конгломератом гидрофобных шламовых частиц. Такие минеральные образования характерны преимущественно для гидрофобной поверхности алмазов.

Примером поверхностного образования, содержащего гидрофильные компоненты, является весьма большая шламовая примазка серпентин-карбонатного состава. Анализ изображения (Рисунок 3.23) позволяет оценить линейный размер данного образования в 150x180 мкм, а высоту от 0 до 40 мкм. Поверхностное образование состоит из различающихся

по структуре компонентов. В отдельных частях поверхности видны рельефные поверхностные образования. Анализ рентгеновского спектра указывает на кальций-магний-алюмосиликатный состав как примазок, так и рельефных образований. Диагностируется калий, но в пределах погрешности метода. Хлор и сера отсутствуют.

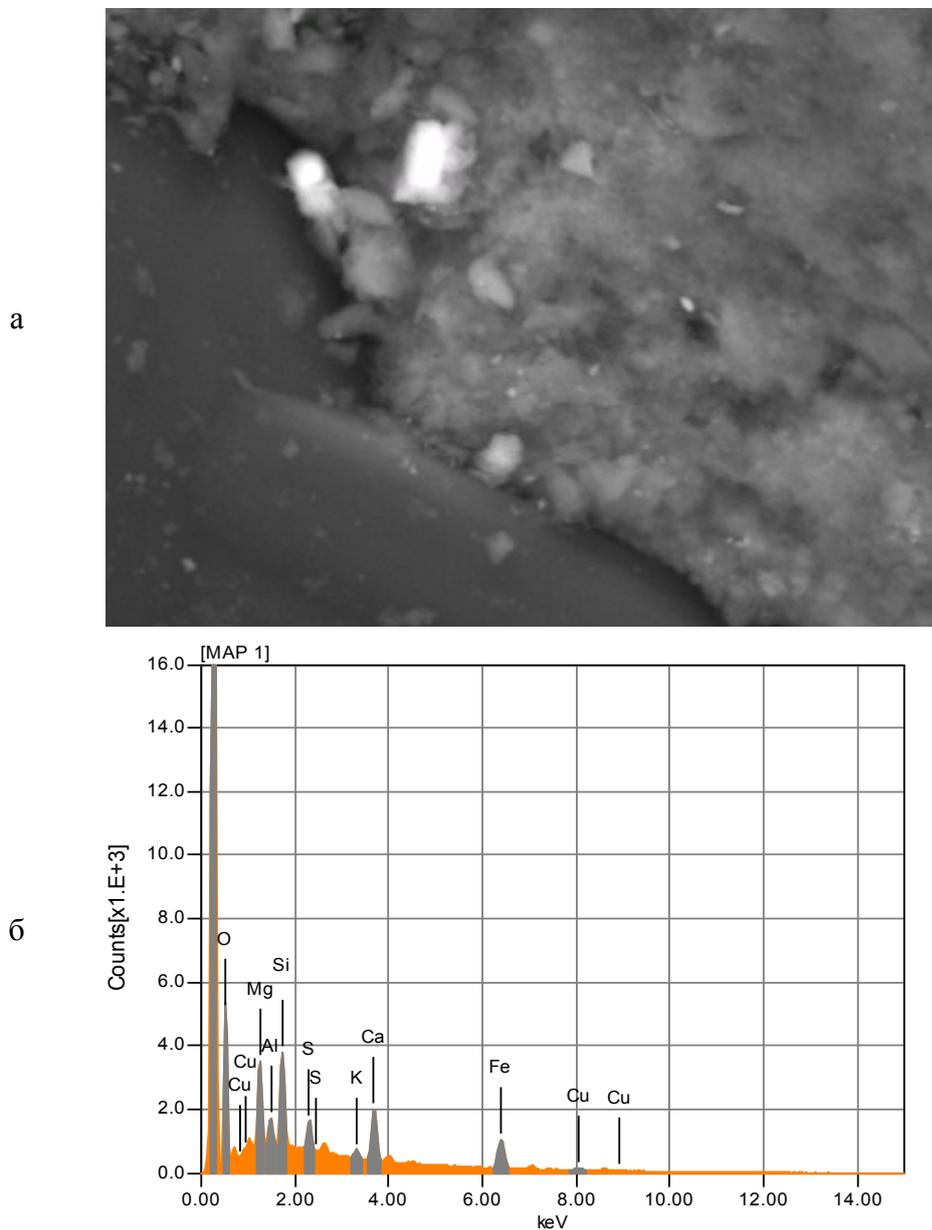


Рисунок 3.23 – Изображение (а) и рентгеновский спектр (б) серпентин-карбонатных образований на поверхности гидрофильного алмаза (РЭМ-РСМА)

Сопоставление диагностируемого химического состава из полученного спектра (Рисунок 3.23б) со справочными данными о химическом составе породообразующих минералов, позволяет характеризовать поверхностное образование, как смесь серпентин - карбонатных минералов, представляющих собой конгломерат гидрофильных шламовых частиц.

Следует отметить, что такие образования характерны для гидрофильной поверхности основной массы алмазов, теряемых в процессах липкостной и пенной сепарациях.

Для повышения достоверности выводов по результатам проведенных исследований в экспериментах дополнительно использован метод ОЖЕ-спектроскопии. Эксперименты выполнены в институте ИГЕМ РАН.

Применение метода ОЖЕ-спектроскопии (измерения проводились на приборе MOD 660 Perkin-Elmer с зондовым анализатором) позволило обнаружить и проанализировать на поверхности гидрофильных алмазных кристаллов как отдельные минеральные образования, так и полиминеральную пленку. Из рисунка 3.24 видно, что гидрофобный кристалл алмаза имеет довольно гладкую поверхность с незначительными дискретно расположенными поверхностными минеральными образованиями в виде микроглобул.

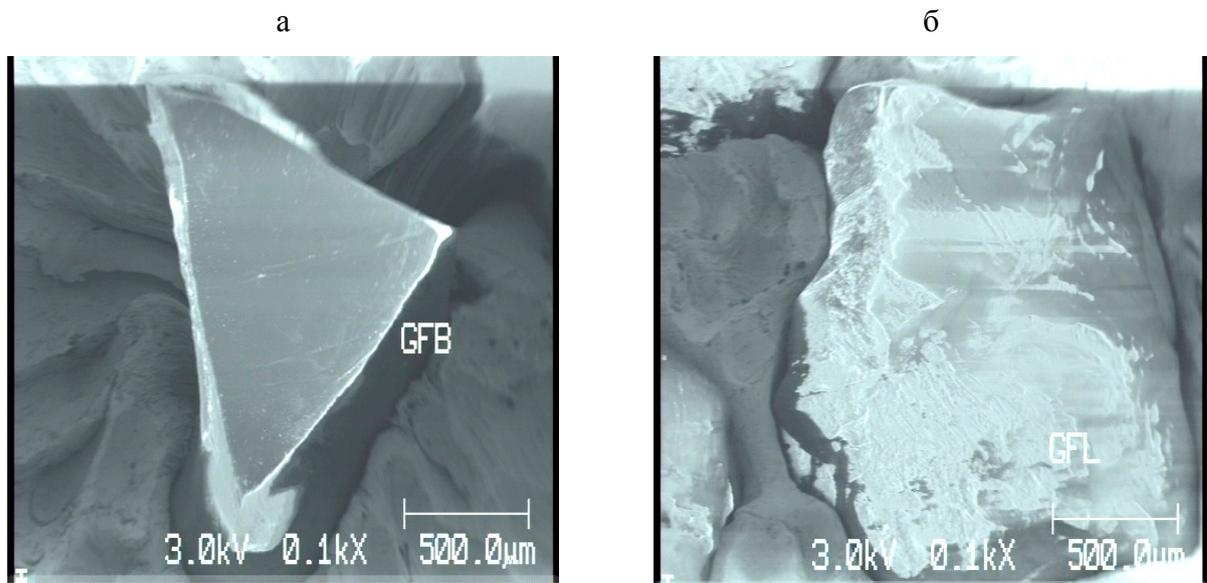


Рисунок 3.24 – Кристалл гидрофобного (а) и гидрофильного (б) алмаза (ОЖЕ-спектроскопия)

Анализ ОЖЕ–спектра гидрофобной микроглобулы на поверхности алмаза (Рисунок 3.25а) показал преобладание в ее составе кремния, алюминия и магния, отсутствие кальция и железа, что свидетельствует об алюмосиликатном и магний - силикатном характере составляющих ее минералов.

При травлении поверхности гидрофобного алмаза аргоном на глубину 5-7 нм микроглобулы полностью исчезли, являясь, следовательно, сугубо поверхностными образованиями размером до 5 нм.

Анализ ОЖЕ-спектра минеральной пленки на гидрофильной поверхности алмаза (Рисунок 3.25в) позволяет заключить, что в ней присутствует относительно большее количество железа и кальция.

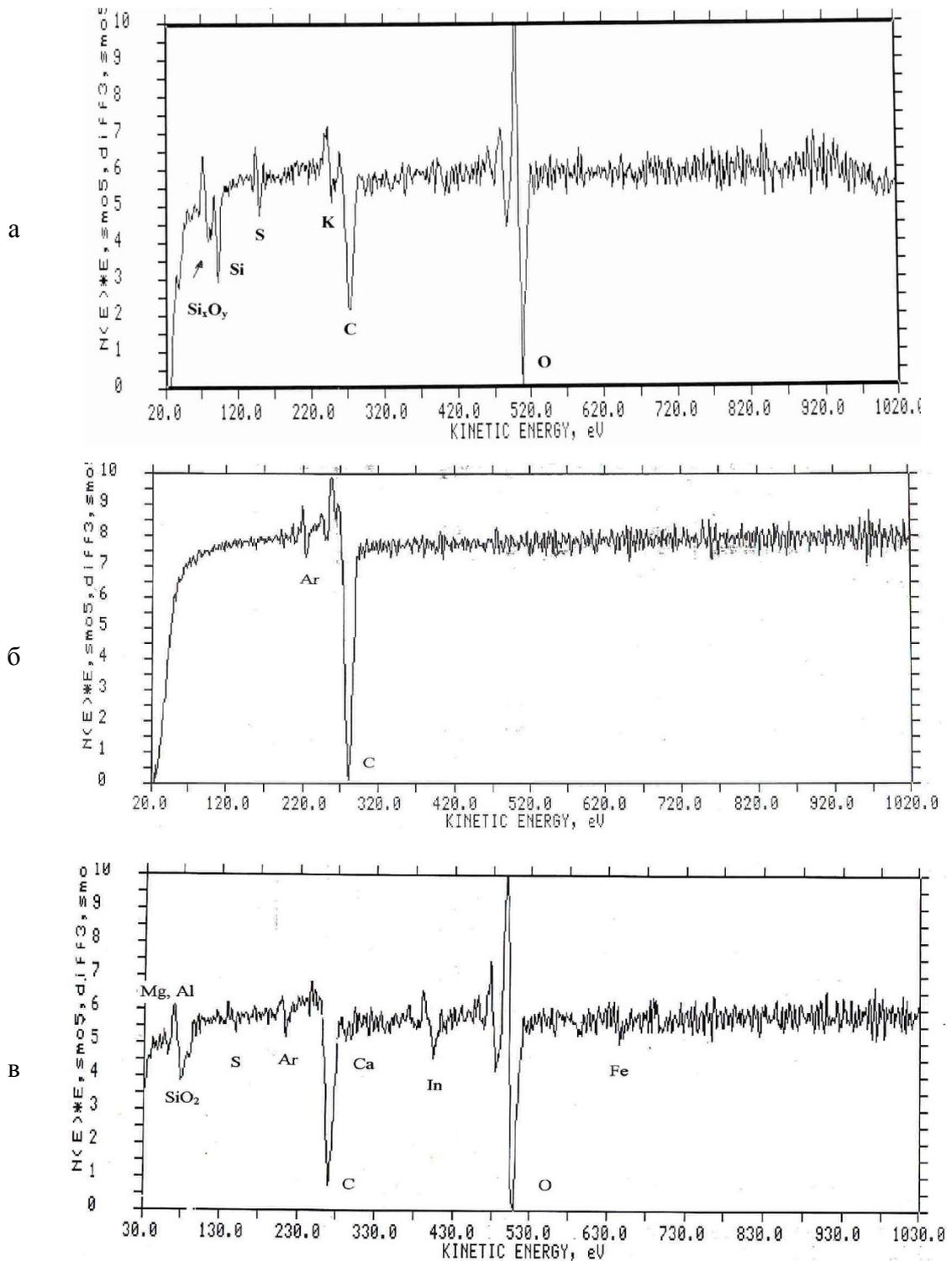


Рисунок 3.25 – ОЖЕ–спектр поверхности алмаза: силикатной микроглобулы на поверхности гидрофобного кристалла алмаза (а); чистой алмазной поверхности гидрофобного кристалла после травления аргоном на глубину 5 нм (б); пленки, покрывающей гидрофильный кристалл алмаза (в)

Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными электронно-микроскопических исследований и устанавливают различие в составе шламовых примазок на гидрофобных и гидрофильных участках поверхности изученных алмазных кристаллов.

С целью подтверждения и уточнения сделанных выводов о строении минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов был применен метод ИК-спектроскопии, использующий сравнение эталонных инфракрасных спектров пропускания минералов с полосами примесей на алмазах. Химический состав примесей определялся методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием микроанализатора JXA-8800R в ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА».

Результаты спектральных исследований минеральных образований на поверхности алмазов представлены на рисунках 3.26 и 3.27. В спектрах изученных минеральных объектов присутствуют полосы, ответственные за собственное и решеточное поглощение (колебания вдоль связи С-С), обусловленные структурными дефектами, вызванные наличием примеси азота (дефекты А, В1, В2), а также колебаниями вдоль связей Si-O, Me-CO₃²⁻ и групп ОН⁻.

В спектрах ИК - поглощения наблюдаются интенсивные полосы диапазона 1000-1200 см⁻¹, которые связаны с силикатами и содержат один общий характерный признак: во всех спектрах силикатов имеются две резкие полосы вблизи 1000 см⁻¹ и 500 см⁻¹, являющиеся характеристическими для групп [SiO₄]₄. Слоистые силикаты обнаруживают одну интенсивную полосу при $\lambda = 1000 \text{ см}^{-1}$ и более слабые полосы при $\lambda = 1111 \text{ см}^{-1}$ и 900 см^{-1} . Области от 900 до 1100 см^{-1} (частоты валентных колебаний) и $430-460 \text{ см}^{-1}$ (частоты деформационных колебаний) характерны как для диоктаэдрических, так и для триоктаэдрических слюд и относятся к Si-O связям.

Методом ИК спектроскопии в примазках также фиксируется кварц, диагностируемый по широкой полосе при $\lambda = 1095 \text{ см}^{-1}$ и линии при $\lambda = \sim 779 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 798 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 3.26).

Присутствие карбонатных минералов установлено по характеристическим полосам поглощения в области $1400-1500 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 3.27). В большинстве случаев полоса валентных колебаний ($1400-1500 \text{ см}^{-1}$) имеет ассиметричный характер, что характерно для карбонатов серии кальцит-доломит.

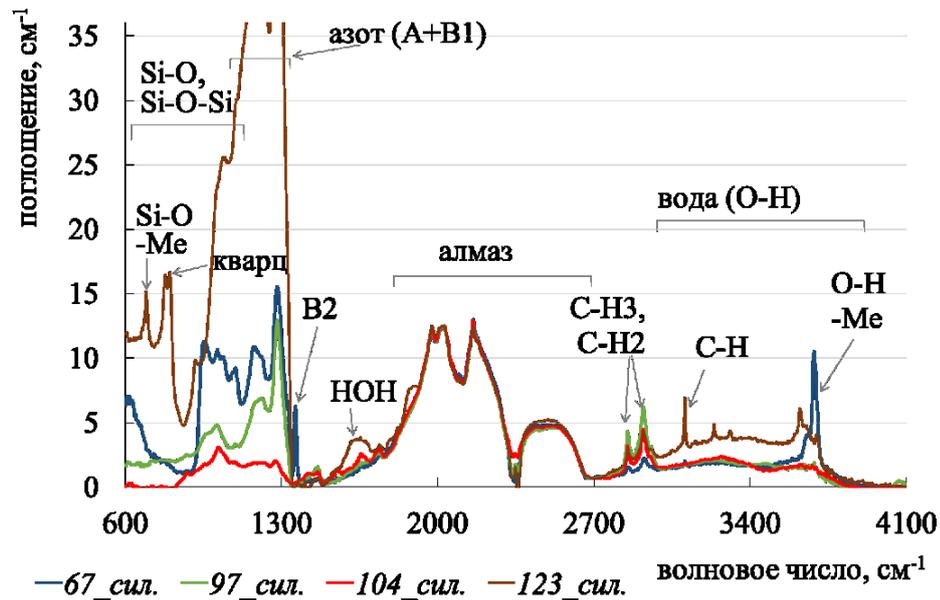


Рисунок 3.26 – ИК-спектр поглощения поверхности алмазов с преимущественно силикатными примазками

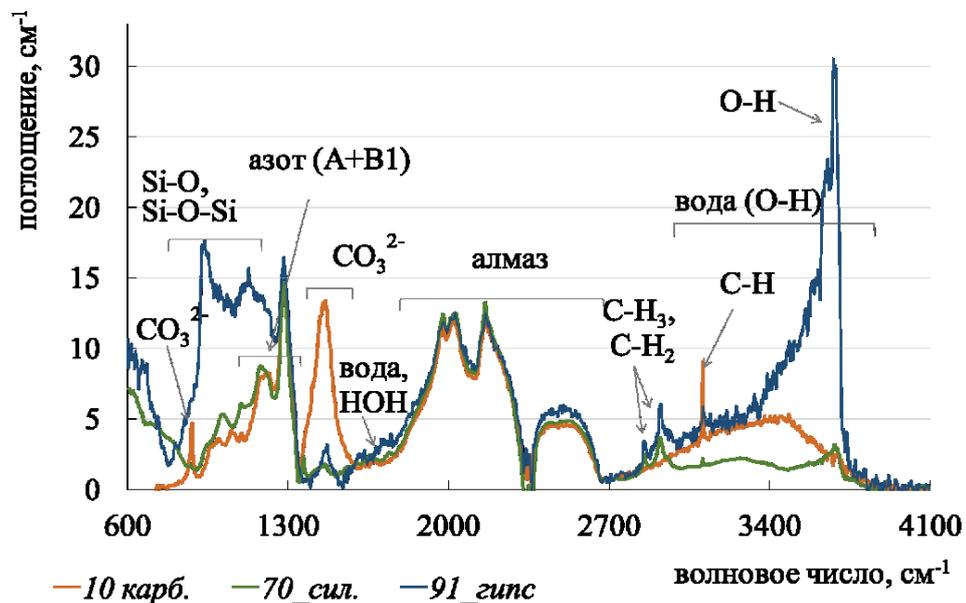


Рисунок 3.27 – ИК-спектр поглощения поверхности алмазов с полиминеральными примазками

Таким образом, по характеру расположения линий Si-O и OH⁻ в полученных ИК - спектрах идентифицировано наличие на поверхности исследуемых алмазов минеральных образований, содержащих силикаты (в том числе кварц), а также карбонаты.

Результаты изучения характера распределение кальцита (CaCO₃) и гипса CaSO₄*nH₂O (в меньшем количестве), проведенного методом рентгеноспектрального микроанализа показало, что кальцийсодержащие минералы рассеяны совместно с силикатами и встречаются на поверхности алмаза как в виде отдельных компактных образований, так и в виде равномерно распределенных пленок и микроглобул (Рисунок 3.28).

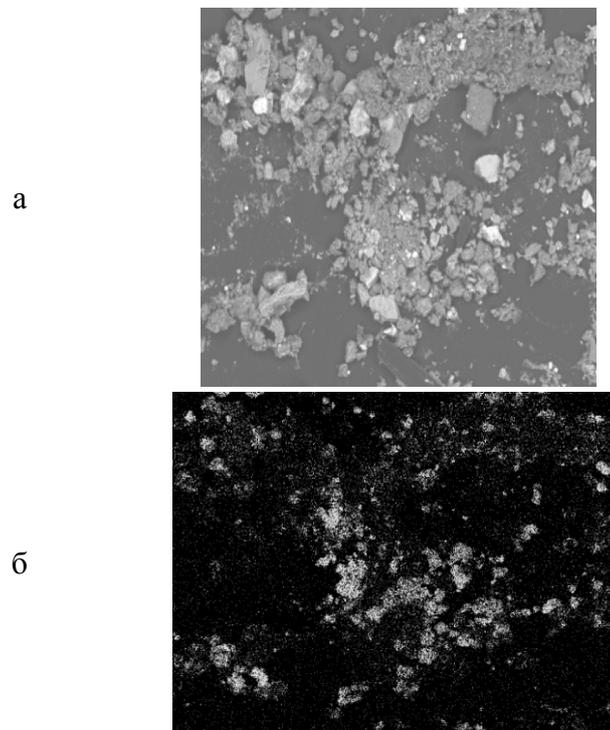


Рисунок 3.28 – Изображения минеральных образований (а) и распределение кальция (б) на поверхности алмаза (кальций – белый)

Особый интерес представляют результаты полуколичественного анализа на поверхности алмазов тонких (менее 1 мкм) пленочных образований. Из диагностируемых примесей обнаруживается наиболее высокая поверхностная концентрация кальция (Таблица 3.8).

Отношение суммы магния, кремния и алюминия к кальцию не превышает 20%. Такие результаты позволяют заключить, что тонкие пленки на поверхности алмаза имеют преимущественно кальций-карбонатный (вероятно кальцитовый) состав.

Таблица 3.8 – Состав поверхностных пленочных образований на алмазах измененных кимберлитов

Элемент	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe
Массовая доля	62.0	28.9	0.6	0.8	0.1	0.7	0.2	0.3	6.2	0.1

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены особенности структуры, химического и минерального состава различных характерных минеральных образований, формирующих гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности извлекаемых алмазных кристаллов в условиях переработки труднообогатимых измененных кимберлитов.

Для установления идентичности состава минеральных образований на поверхности исходных алмазов из различных кимберлитовых месторождений с составом минеральных образований на поверхности алмазов из продуктов обогащения проводили аналогичные

эксперименты для продуктов обогащения, отобранных из различных горизонтов в пределах одной трубки «Интернациональная» и труднообогатимых кимберлитов различных трубок: «Интернациональная», «Мир» и «Нюрбинская», характеризующихся достаточно высокой степенью измененности основных минералов.

Диагностированный методом сканирующей электронной микроскопии состав минеральных образований на поверхности алмазов, извлеченных из продуктов обогащения измененных кимберлитов глубоких горизонтов трубки «Интернациональная», по своему качественному составу близок к составу примесей на кристаллах из продуктов обогащения измененных кимберлитов верхних горизонтов трубки «Интернациональная» (Рисунок 3.29).

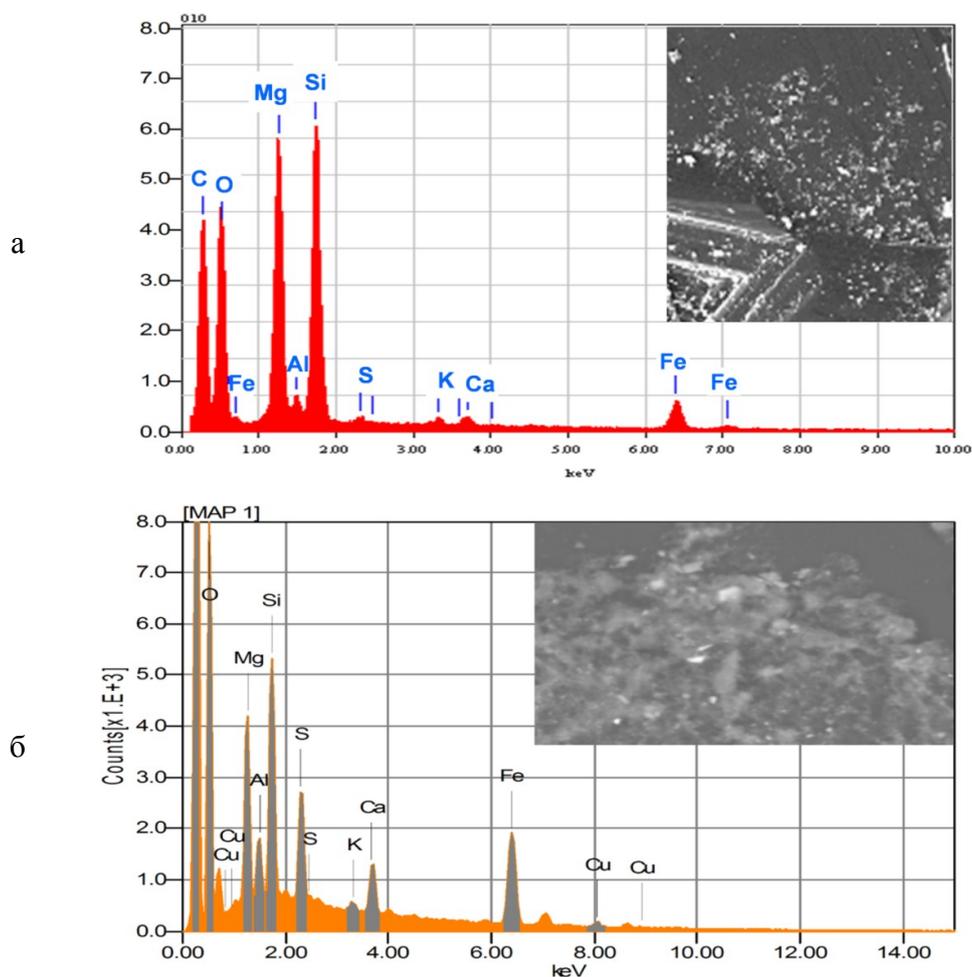
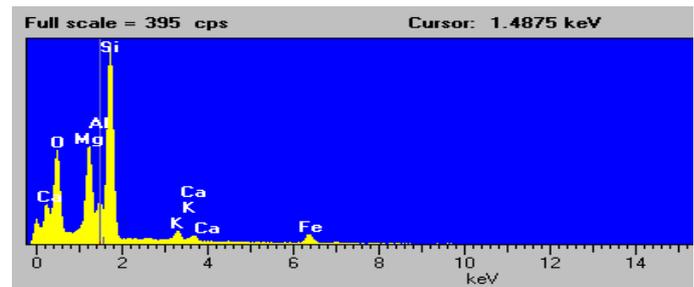


Рисунок 3.29 – Изображения углеродной реплики и рентгеновские спектры минеральных образований (РЭМ-РСМА) на поверхности алмазов, выделенных из образцов измененных кимберлитов трубки «Интернациональная» верхних (а) и глубоких (б) горизонтов

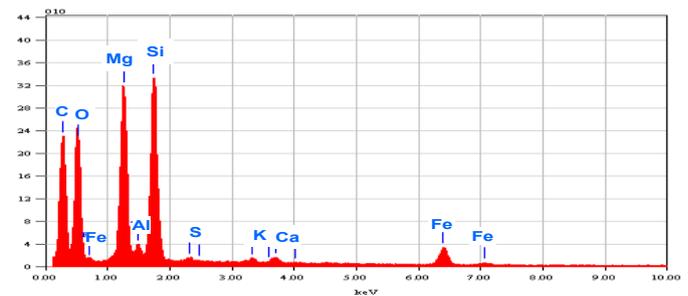
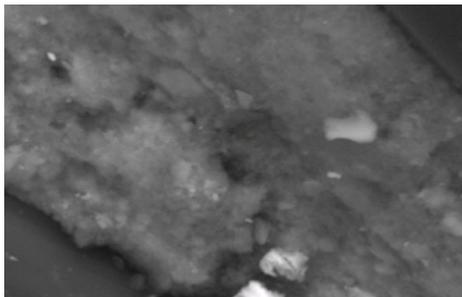
Также была установлена идентичность характера изменения полученных спектрограмм для поверхности алмазов измененных кимберлитов трубок «Интернациональная», «Мир» и «Нюрбинская» (Рисунок 3.30).

В изученных коллекциях гидрофилизированных алмазов, выбранных из хвостовых продуктов операций обогащения, минеральные образования представлены, в основном, полиминеральными макрообразованиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава, шламовыми покрытиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава с линейными размерами от 16 мкм до 120 мкм, шламовыми примазками тальк-сметитового состава. Практически во всех минеральных образованиях диагностируется железо. По характеру расположения линий Si-O и OH⁻ в ИК-спектрах алмазов идентифицированы на поверхности силикаты, аналогичные тальку. Для алмазов трубки «Нюрбинская» в поверхностных образованиях характерна повышенная массовая доля кальцийсодержащих минералов.

Алмазы измененных кимберлитов трубки «Интернациональная»



Алмазы измененных кимберлитов трубки «Мир»



Алмазы измененных кимберлитов трубки «Нюрбинская»

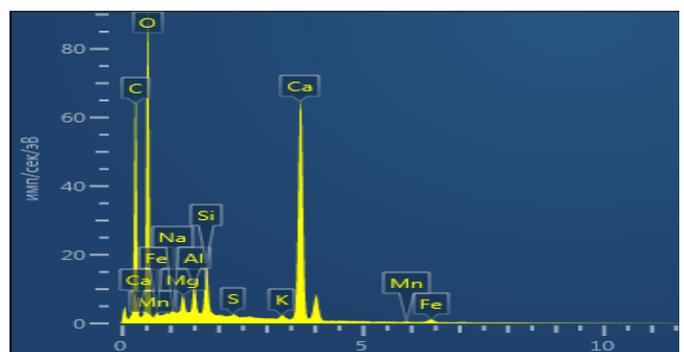


Рисунок 3.30 – Изображения углеродной реплики и рентгеновские спектры минеральных образований (РЭМ-РСМА) на поверхности алмазов, выделенных из измененных кимберлитов различных месторождений

Таким образом, на основе анализа комплекса аналитических исследований установлено, что в процессах переработки изменённых кимберлитов как различных горизонтов одной трубки, так и кимберлитов различных месторождений, кристаллы алмазов, не извлекаемые методами липкостной и пенной сепарации, в общем случае, имеют неоднородную поверхность с минеральными образованиями, представленными магниевыми силикатами, карбонатами кальция, магния и железа. Однако при этом количество, размер, условия и прочность закрепления диагностируемых минеральных образований достаточно различны и обусловлены степенью изменения перерабатываемых кимберлитовых руд. Линейный размер диагностированных минеральных образований изменяется от 16 мкм до 120 мкм в нижних горизонтах до шламовых примазок тальк-сметитового типа в верхних горизонтах.

Обобщая результаты полученных данных о морфологии и фазовом составе минеральных образований на алмазах, можно сделать следующие выводы:

- природно-гидрофобная поверхность алмазов в целом однородна, покрыта образованиями из слоя CO_2 газа и радикалов HCO_3 , а также микрообразованиями, представленными алюмо-магниевыми силикатами группы талька;

- природно-гидрофильная поверхность алмазов покрыта распространенными микрообразованиями, состоящими из шламов породообразующих минералов, и макрообразованиями, обогащенными карбонатами кальция и магния, а также железо-магниевыми силикатами, ассоциированными с алюмо-магниевыми силикатами;

- площадь распространения и глубина проникновения примесных микро- и макро- образований на природно-гидрофильной поверхности алмазов в 2 – 3 раза больше чем на природно-гидрофобной;

- поверхность алмазных кристаллов с техногенным типом гидрофилизации неоднородна, мозаично покрыта карбонатами и магниевыми силикатами с повышенной массовой долей железа. Площадь распространения и глубина проникновения примесных микро- и макро- образований на техногенно-гидрофильной поверхности алмазов в отдельных случаях превышает эти параметры природно-гидрофильной поверхности кристаллов, а иногда покрыта тонкодисперсными минеральными пленками;

- структурно-химические особенности гидрофильных образований, образующихся на поверхности природных алмазов и формирующих гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности извлекаемых алмазов, идентичны для кристаллов, извлеченных в условиях переработки измененных кимберлитов различных месторождений.

3.3. Систематизация и классификация минеральных образований на поверхности природных алмазов

Систематизация минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов по генезису, а также их последующая классификация необходимы для обоснования и выбора технологии восстановления гидрофобных свойств алмазов перед процессами липкостной и пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд с высокой степенью метаморфизма.

Анализ информации о составе и структуре гидрофильных минеральных образований на алмазах позволит:

- обосновать гипотезы процесса минерализации алмазной поверхности в условиях как гипергенных преобразований рудной массы месторождения, так и непосредственно в технологических процессах рудоподготовки и обогащения кимберлитовых руд;

- на основе установленных закономерностей процессов формирования и закрепления поверхностных соединений выявить условия растворения (деструкции) и предотвращения повторного образования гидрофильных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов.

3.3.1. Обоснование механизма и установление закономерностей формирования минеральных образований на поверхности природных алмазов

Анализ снимков поверхности рассматриваемых алмазных зерен показал, что наблюдаемые минеральные образования носят смешанный характер и заметно концентрируются вблизи нарушений геометрически неоднородной поверхности (Рисунок 3.31). Преимущественное расположение поверхностных минеральных образований на дефектах алмазных кристаллов дает основание при анализе процессов их гипергенной и техногенной гидрофилизации использовать гипотезу об образовании и закреплении гипергенных вторичных минералов и солеобразных веществ на участках поверхности алмазов с нарушенной кристаллической структурой, наиболее склонных к эпитаксиальному нарастанию [118, 240].

Анализ характера распределения поверхностных минеральных образований на алмазах позволяет в качестве наиболее вероятного механизма их формирования принять процесс кристаллизации в условиях пресыщения [237], то есть в условиях превышения фактической концентрации кристаллизующегося вещества над равновесной концентрацией его в растворе. Известно, что скорость кристаллизации в целом лимитируется скоростью зародышеобразования, причем в гетерогенных системах скорость зародышеобразования выше, чем в объеме жидкости, в 1000 и более раз [241].

В рассматриваемом случае поверхность алмаза служит матрицей, формирующей фазу кристаллизующейся соли.

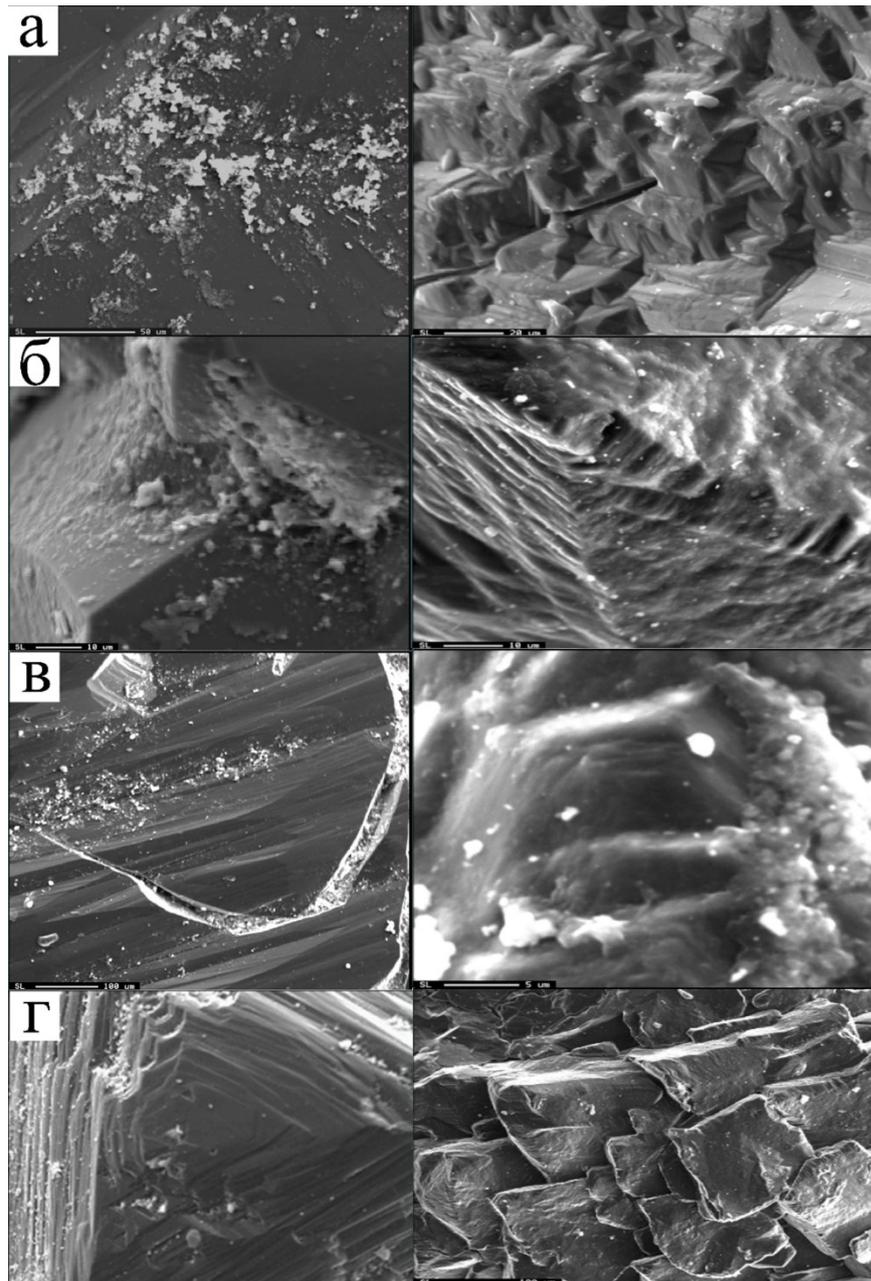


Рисунок 3.31 – Внешний вид рельефных минеральных образований на различных участках поверхности исследуемых алмазных кристаллов: на ровной поверхности алмаза (а); во впадинах (б); в трещинах и сколах (в); на ступенях роста кристалла и во впадинах (г)

В качестве критерия активности поверхности (подложки) используется значение величины кристаллографического несоответствия [242]:

$$\delta = |a_{sf} - a_{cr}| / a_{cr}, \quad (3.1)$$

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) [241]. Чем меньше кристаллографическое несоответствие, тем с большей интенсивностью поверхность инициирует образование зародышей кристаллизующегося вещества, и тем меньше необходимое пересыщение раствора по осаждаемому веществу.

Для подтверждения гипотезы о процессе кристаллизации как основного механизма образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов изучены как образцы изменённых кимберлитов трубок «Интернациональная» и «Мир», так и поверхность алмазов, извлеченных из продуктов их переработки.

Исследование состава вторичных минеральных образований проводилось путем сравнения эталонных инфракрасных спектров пропускания слоистых минералов с полосами примесей на алмазах. Химический состав исследуемых объектов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора JXA-8800R в ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА». Распределение элементов в минеральных образованиях изучено с использованием специальной программы анализатора INCA.

В результате проведенных минералогических исследований с учетом анализа литературных данных показано, что наиболее измененные кимберлиты рудных блоков трубки «Интернациональная», представлены минералами: серпентин (36%), доломит и хлорит (14%), галит (7%), ангидрит и кальцит (5%), слюда (4%), тальк (3%), пироаурит (1%), смешанослойные образования (2%), смектиты и смешанослойные образования (1%). Наиболее измененные кимберлиты трубки «Мир» представлены минералами: серпентин (45%), кальцит (34%), слюда (7%), хлорит и тальк (2%). Смектиты и смешанослойные образования присутствуют в незначительных количествах.

При наличии воды и соответствующих температур ниже 400°C происходит серпентинизация основного породообразующего минерала кимберлита - оливина, а так же железосодержащих оливинов, причем этот процесс сопровождается образованием магнетита или гётита. Полученные результаты соответствуют данным других исследователей, показавшим, что вследствие гипергенных процессов достаточно часто образуется ассоциация с оксидами и гидроксидами железа [64].

На основании обобщения полученных теоретических и экспериментальных данных составлен перечень основных минералов измененных кимберлитовых руд исследуемых

месторождений Западной Якутии, способных исходя из значения параметра их кристаллографического несоответствия к решетке алмаза, кристаллизоваться на его поверхности (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Минералы, способные кристаллизоваться на поверхности алмаза

№	Минерал, формула	Параметры решетки, Å			Кристаллографическое несоответствие к алмазу		
		a	b	c	$\delta(a)$	$\delta(b)$	$\delta(c)$
	Алмаз, C	3.57	3.57	3.57	0	0	0
1	Бёмит, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	3.69	12.24	2.86	0.03	2.42	0.19
2	Анаказ, TiO_2	3.78	-	9.51	0.06	-	1.66
3	Лепидокрокит, $\text{FeO} \times \text{OH}$	3.87	12.53	3.06	0.08	2.51	0.14
4	Касситерит, SnO_2	4.73	-	3.18	0.32	-	0.11
5	Брусит, $\text{Mg}(\text{OH}_2)$	3.14	-	4.76	0.12	-	0.33
6	Пироаурит, $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \times 4\text{H}_2\text{O}$	3.1	-	23.41	0.13	-	5.55
7	Периклаз, MgO	4.21	4.21	4.21	0.15	0.15	0.15
8	Гётит, $\text{FeO} \times \text{OH}$	4.59	9.94	3.02	0.28	1.78	0.15
9	Рутил, TiO_2	4.59	-	2.96	0.28	-	0.17
10	Диаспор, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	4.40	9.42	2.84	0.23	1.63	0.2

Характеристики кристаллических решеток большинства минералов не соответствуют кристаллической решетке алмаза, что говорит о малой вероятности их закрепления на алмазах по механизму кристаллизации. Приведенными данными подтверждается вывод о том, что диагностированные на поверхности алмаза примеси силикатов, карбонатов и других минералов, закрепляются не на чистой поверхности кристалла, а в определенной последовательности (ассоциативно) при катализе (содействии) других соединений.

Результаты выполненных в данной работе исследований, проведенных методом рентгеноспектрального микроанализа, показали, что для кимберлитов трубки «Интернациональная» из склонных к кристаллизации на поверхности алмаза минералов в наибольшей мере представлен гетит FeOOH (Таблицы 3.10, 3.12).

В аналогичных исследованиях результаты рентгеноспектрального микроанализа показали, что в образцах кимберлитов трубки «Мир» основными породообразующими минералами являются серпентин и кальцит, достаточно широко распространены и другие первичные и вторичные алюмосиликатные и карбонатные минералы, а также гидроксиды и оксиды железа, солеобразные минералы (Таблицы 3.11, 3.13). При этом, как и в предыдущем случае, из склонных к прямой кристаллизации на поверхности алмаза минералов в наибольшей мере представлен гётит.

Таблица 3.10 – Кристаллохимические характеристики вторичных минералов в образцах кимберлитов трубки «Интернациональная»

№	Минерал, формула	Параметры решетки, Å			Кристаллографическое несоответствие к алмазу		
		a	b	c	δ(a)	δ(b)	δ(c)
Алмаз, С		3,57	3,57	3,57	0	0	0
1	Серпентин, $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	5,3	9,2	7,3	0,48	1,57	1,17
2	Доломит, $CaMg(CO_3)_2$	4,807	-	16,01	0,34	-	3,48
3	Хлорит, $(Mg, Al, Fe)_{12}[(Si, Al)_8O_{20}](OH)_{16}$	5,3	9,2	14,3	0,48	1,57	3
4	Галит, NaCl	5,64	-	-	0,58	-	-
5	Ангидрит, $CaSO_4$	6,99	6,99	6,24	0,96	0,96	0,74
6	Кальцит, $CaCO_3$	4,99	-	17,06	0,39	-	3,77
7	Слюда, $X_2Y_{4-6}[(Si, Al)_8O_{20}](OH, F)_4$	5,1-5,3	8,9-9,2	>10	0,44	1,49	>1,8
8	Тальк, $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$	5,28	9,15	18,9	0,47	1,56	4,29
9	Пироаурит, $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \times 4H_2O$	3,1	-	23,41	0,13	-	5,55
10	Каолинит, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	5,15	8,95	7,39	0,44	1,5	1,07
11	Сапонит, $(Ca, Na)_3(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \times 4H_2O$	5,3	9,14	16,9	0,48	1,56	3,73
12	Магнетит, $Fe^{+2}Fe^{+3}O_4$	8,396	8,396	8,396	1,34	1,34	1,34
13	Гётит, FeOOH	4,59	9,94	3,02	0,28	1,78	0,15
14	Арагонит, $CaCO_3$	4,95	7,95	5,73	0,38	1,22	0,6

Таблица 3.11 – Кристаллохимические характеристики вторичных минералов в образцах кимберлитов трубки «Мир»

№	Минерал, формула	Параметры решетки, Å			Кристаллографическое несоответствие к алмазу		
		a	b	c	δ(a)	δ(b)	δ(c)
Алмаз, С		3,57	3,57	3,57	0	0	0
1	Серпентин, $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	5,3	9,2	7,3	0,48	1,57	2,17
2	Кальцит, $CaCO_3$	4,99	-	17,06	0,39	-	3,77
3	Слюда, $X_2Y_{4-6}[(Si, Al)_8O_{20}](OH, F)_4$	5,1-5,3	8,9-9,2	>10	0,44	1,49	>1,8
4	Хлорит, $(Mg, Al, Fe)_{12}[(Si, Al)_8O_{20}](OH)_{16}$	5,3	9,2	14,3	0,48	1,57	3
5	Тальк, $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$	5,28	9,15	18,9	0,47	1,56	4,29
6	Каолинит, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	5,15	8,95	7,39	0,44	1,5	1,07
7	Сапонит, $(Ca, Na)_3(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \times 4H_2O$	5,3	9,14	16,9	0,48	1,56	3,73
8	Магнетит, $Fe^{+2}Fe^{+3}O_4$	8,39	8,39	8,39	1,34	1,34	1,34
9	Гётит, FeO×OH	4,59	9,94	3,02	0,28	1,78	0,15
10	Арагонит, $CaCO_3$	4,95	7,95	5,73	0,38	1,22	0,6
11	Галит, NaCl	5,64	-	-	0,58	-	-
12	Гипс, $CaSO_4 \times 2H_2O$	5,68	15,18	6,29	0,59	3,25	0,76

Таблица 3.12 – Соответствие кристаллохимических характеристик минералов на поверхности алмазов кимберлита трубки «Интернациональная»

Минерал, формула	Параметры решетки, Å ⁰			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,	4,59	9,94	3,02	0,28	1,78	0,15	0	0	0	0,10	-	3,55
Гематит,	5,03	-	13,75	0,41	-	2,85	0,10	-	3,55	0	0	0
Серпентин,	5,3	9,2	7,3	0,48	1,57	2,17	0,15	0,07	1,42	0,05	-	0,47
Арагонит	4,95	7,95	5,73	0,38	1,22	0,6	0,07	0,2	0,89	0,01	-	0,58
Галит	5,64	-	-	0,58	-	-	0,22	-	-	0,12	-	-
Гипс	5,68	15,2	6,29	0,59	3,25	0,76	0,23	0,4	0,52	0,13	-	0,54

Таблица 3.13 – Соответствие кристаллохимических характеристик минералов на поверхности алмазов кимберлита трубки «Мир»

Минерал, формула	Параметры решетки, Å ⁰			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

В соответствии с принятой гипотезой формирования минеральных примесей диагностируемые минералы на поверхности алмаза кристаллизуются в следующей последовательности: алмаз - гётит - гематит – флогопит, галит, гипс.

На нижеприведенных рисунках 3.32 - 3.37 для примера представлены фотографии электронных изображений диагностируемых примесей на поверхности отдельных алмазов трубок «Интернациональная» и «Мир», а также карты распределения химических элементов в

минеральных образованиях, изученного с использованием специальной программы анализатора INCA, позволяющей диагностировать химический состав соединений в анализируемом объекте.

Представленные данные наглядно подтверждают механизм кристаллизации первоначальных примесей на поверхности алмазных кристаллов и последовательности последующего формирования их минерального состава в соответствии с параметрами кристаллографического несоответствия подложки и кристаллизующегося на ней вещества.

Таким образом, исходя из предложенного механизма формирования минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, первичное изменение природной поверхности алмаза может происходить вследствие гипергенных процессов и приводить к образованию пленок окислов и гидроокислов металлов, например, FeOOH (гётит), степень несоответствия параметров решеток которых по отношению к алмазу составляет 0,15.

Следовательно, согласно кристаллографическому несоответствию решетки гётита к решетке алмаза ($\delta(c)$ равно 0,15), данный минерал может кристаллизоваться на поверхности алмазного кристалла и быть подложкой для кристаллизации остальных диагностированных минералов по следующей схеме: кристаллографическое несоответствие решетки минерала гётит к минералу гематит ($\delta(a)$ равно 0,09); кристаллографическое несоответствие решетки минерала гематит к минералу серпентин ($\delta(a)$ равно 0,05); кристаллографическое несоответствие решетки минерала гематит к минералу флогопит ($\delta(a)$ равно 0,05); кристаллографическое несоответствие решетки минерала флогопит к минералу галит ($\delta(a)$ равно 0,06) и кристаллографическое несоответствие решетки минерала галит к минералу гипс ($\delta(a)$ равно 0,007).

На рисунке 3.32 представлено электронное изображение минеральных примесей на извлеченном из образца кимберлита трубки «Интернациональная» алмазе, иллюстрирующего часто наблюдаемый случай ассоциативного закрепления минералов железа (гётита) и силикатных гипергенных минералов (серпентина).

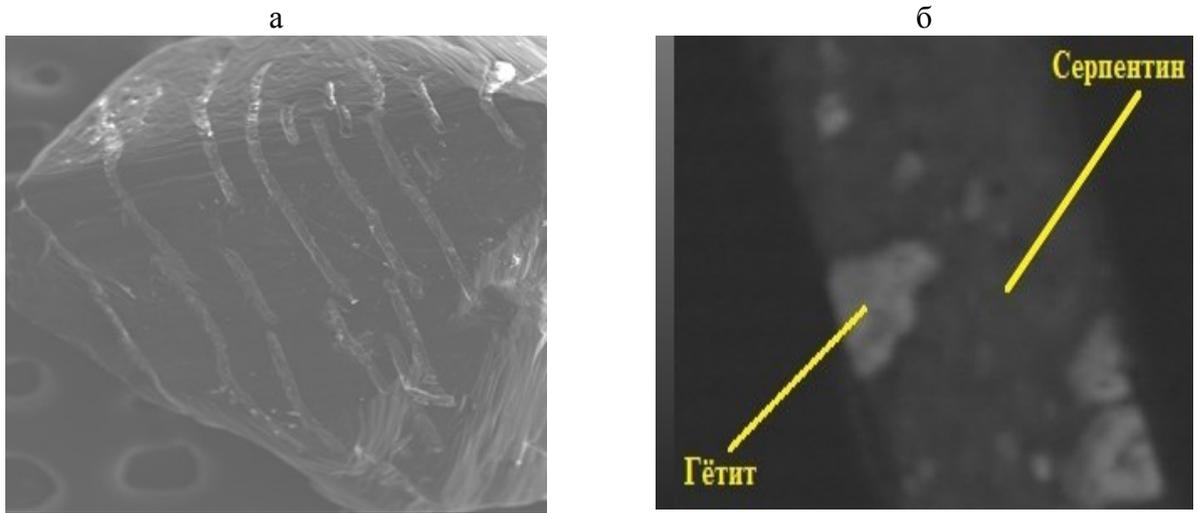


Рисунок 3.32 – Изображение алмаза с минеральными образованиями в шраме алмаза: общий вид алмаза (а); увеличенное изображение (б)

По интенсивности распределения на представленных рентгеновских картах а и б (Рисунок 3.33) железа и кислорода соответственно можно диагностировать минерал гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$), или гематит (Fe_2O_3) и серпентин ($\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$). По интенсивности распределения на рентгеновских картах в и г кислорода (O), магния (Mg) и кремния (Si) при отсутствии железа диагностируется минерал серпентин ($\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$).

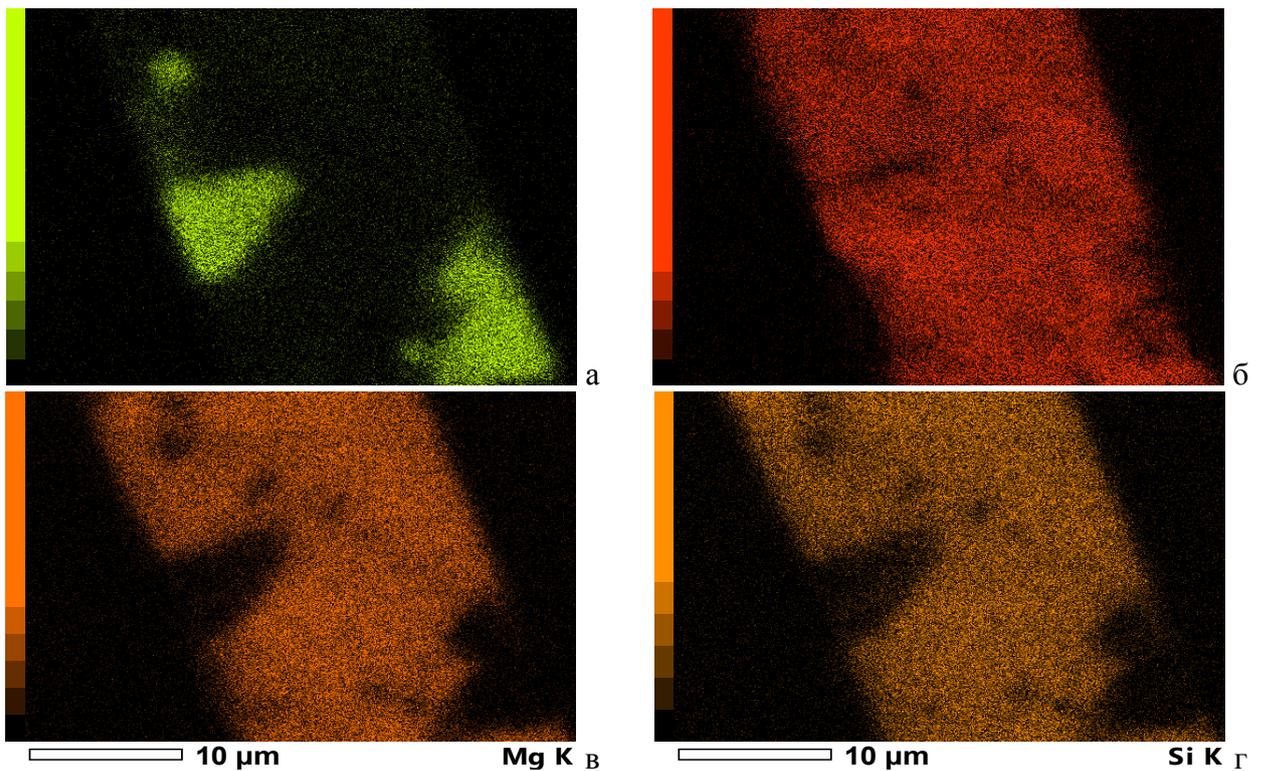


Рисунок 3.33 – Рентгеновские карты распределения химических элементов:

а) железо; б) кислород; в) магний; г) кремний

Предварительный анализ показывает, что распределение железа по поверхности неоднородно и можно выделить участки с низкой поверхностной концентрацией (несколько молекулярных слоев) и локальными участками, на которых минералы железа диагностируются в виде массивного поверхностного образования (Рисунок 3.33а). Распределение серпентина по поверхности заметное и весьма однородное в области закрепления минералов железа в виде тонкого слоя и уменьшенная массовая доля – в области, где минералы железа сформированы в виде массивного поверхностного образования (Рисунок 3.33 в, г).

Представленное на рисунке 3.34 электронное изображение минеральных примесей на поверхности извлеченного из кимберлитов трубки «Мир» алмаза наглядно иллюстрирует совместное закрепление гипергенных и солеобразных минералов (флогопита, гипса и галита) на пленке минералов железа (гётита).

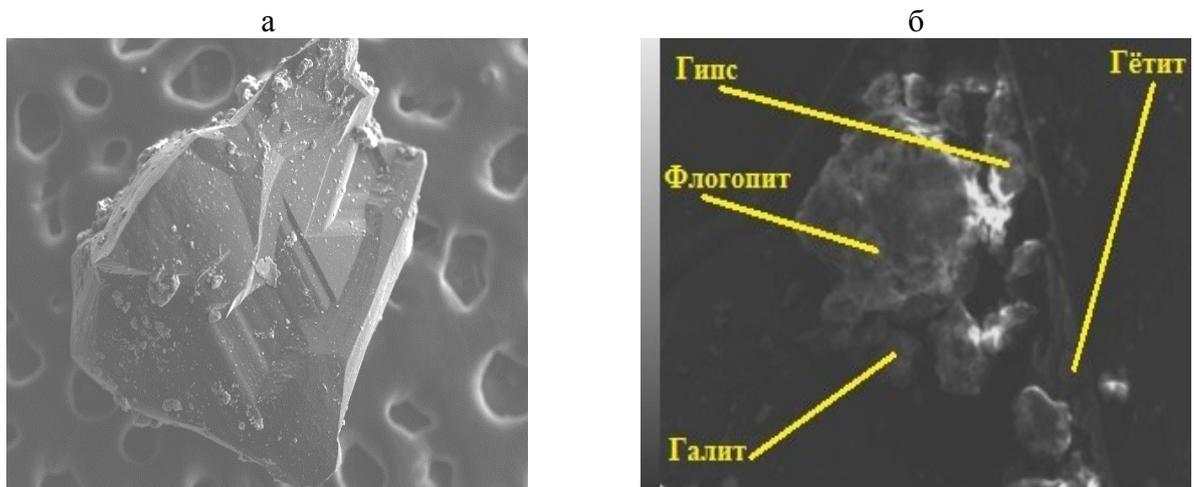


Рисунок 3.34 – Изображение поверхности алмаза с породообразующими минеральными образованиями в области нарушения кристалла: общий вид алмаза (а); изображение минерального образования на его поверхности (б)

По характеру распределения в представленных на рисунке 3.35 рентгеновских картах железа (а) и кислорода (б) соответственно можно диагностировать гётит или гематит, а по интенсивности распределения кальция (в), серы (г) и кислорода (б) диагностируется гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

По интенсивности распределения на рентгеновских картах натрия и хлора можно диагностируется галит (NaCl) (Рисунок 3.36 а, б), тогда как по интенсивности распределения в представленных на рисунке 3.37 рентгеновских картах, (а, б, в и г) калия, магния, кремния и алюминия соответственно был диагностирован флогопит $\text{K}_2(\text{Mg, Fe})_6[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH, F})_4$.

Таким образом, на основе выполненного анализа установлено, что основным условием формирования минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов

рассматриваемых кимберлитовых месторождений является соответствие химического и минерального состава подложки кристаллизации составу кристаллизующегося вещества.

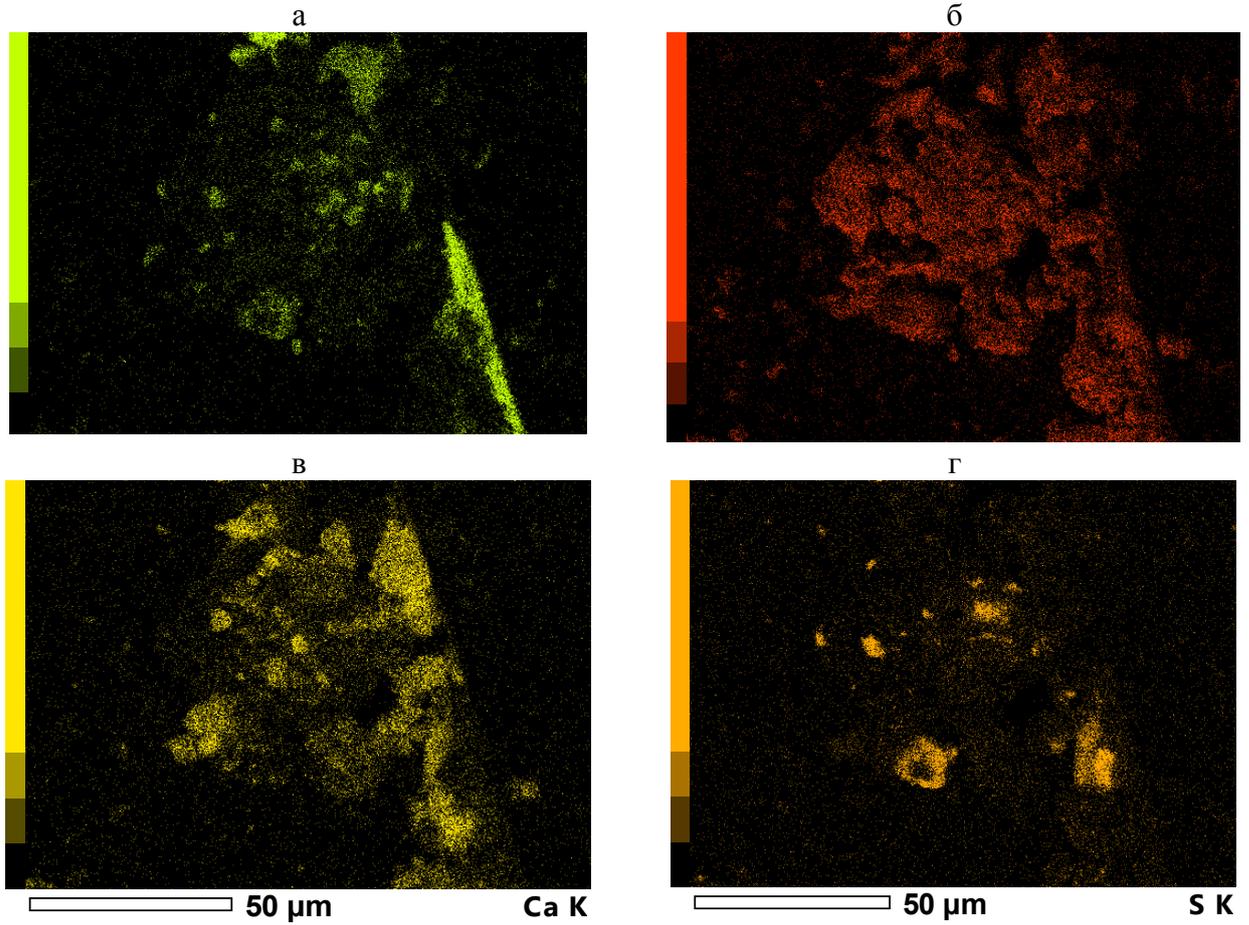


Рисунок 3.35 – Рентгеновские карты интенсивности распределения химических элементов: железо (а), кислород (б); кальций (в); сера (г)

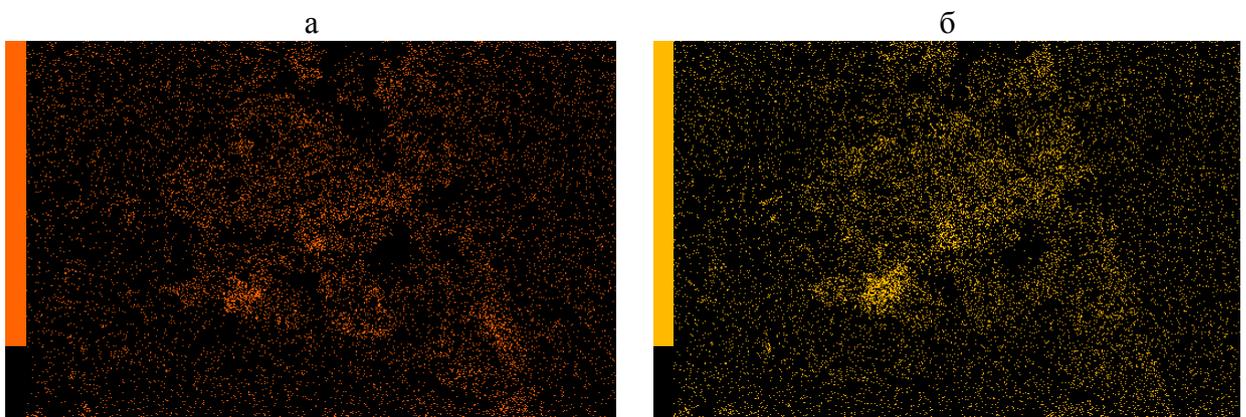


Рисунок 3.36 – Рентгеновские карты интенсивности распределения натрия (а) и хлора (б)

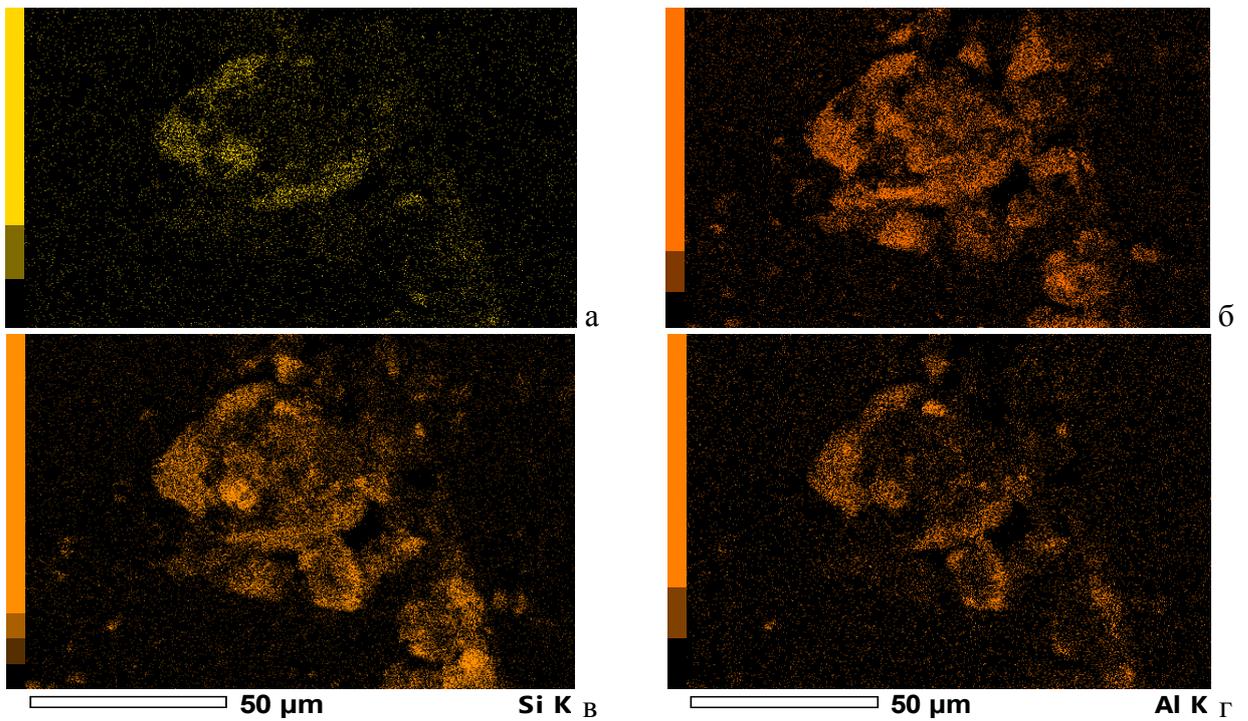


Рисунок 3.37 – Рентгеновские карты интенсивности распределения калия (а); магния (б); кремния (в) и алюминия (г)

С целью оценки идентичности механизма формирования минеральных образований на поверхности природных алмазных кристаллов для алмазосодержащего сырья различного вещественного состава выполнен дополнительный комплекс аналитических исследований, в которых изучили слабоизмененные и интенсивно измененные образцы кимберлитовых руд различных месторождений Западной Якутии, а также минеральные образования на поверхности извлеченных из них алмазных кристаллов.

Идентификация состава и количественный минеральный анализ образцов кимберлита, определение структурных особенностей выявленных минералов проведены в лабораториях НИГП и ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА» с использованием приборов и методик, приведенных в главе 2.

Слабоизмененные кимберлиты характеризуются минеральным составом, основные компоненты которого не разрушены метасоматическими процессами и практически не содержат вторично измененных минералов. На рисунке 3.38 представлены электронные изображения образцов слабоизмененных кимберлитов, содержащих в качестве основных минералов оливин, флогопит, ильменит, кальцит и рентгеновские спектры которых представлены на рисунке 3.39.

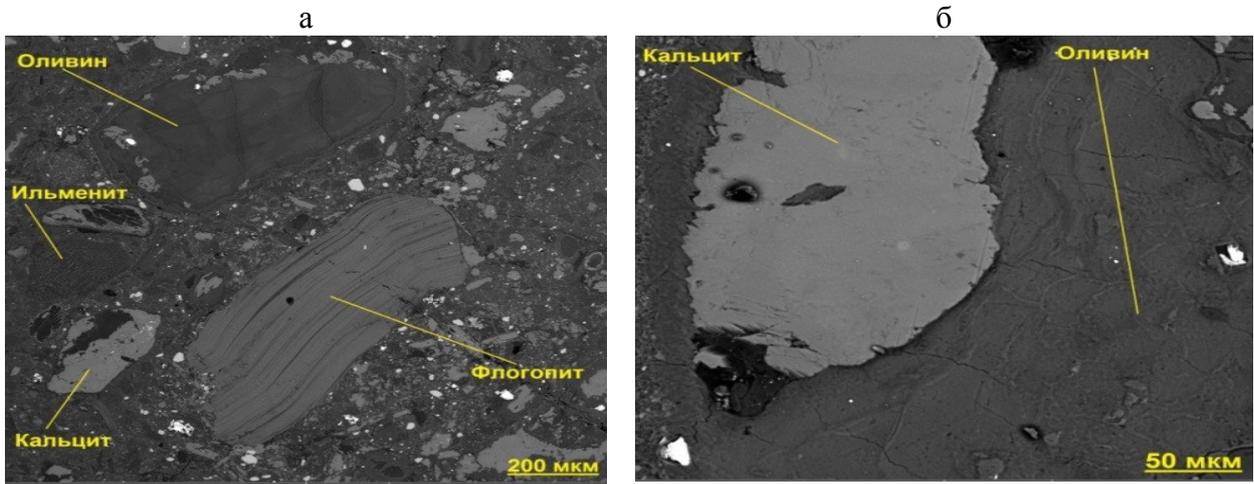


Рисунок 3.38 – Электронное изображение слабоизмененных образцов кимберлита, содержащих минералы: оливин, флогопит, ильменит и кальцит (а), оливин и кальцит (б)

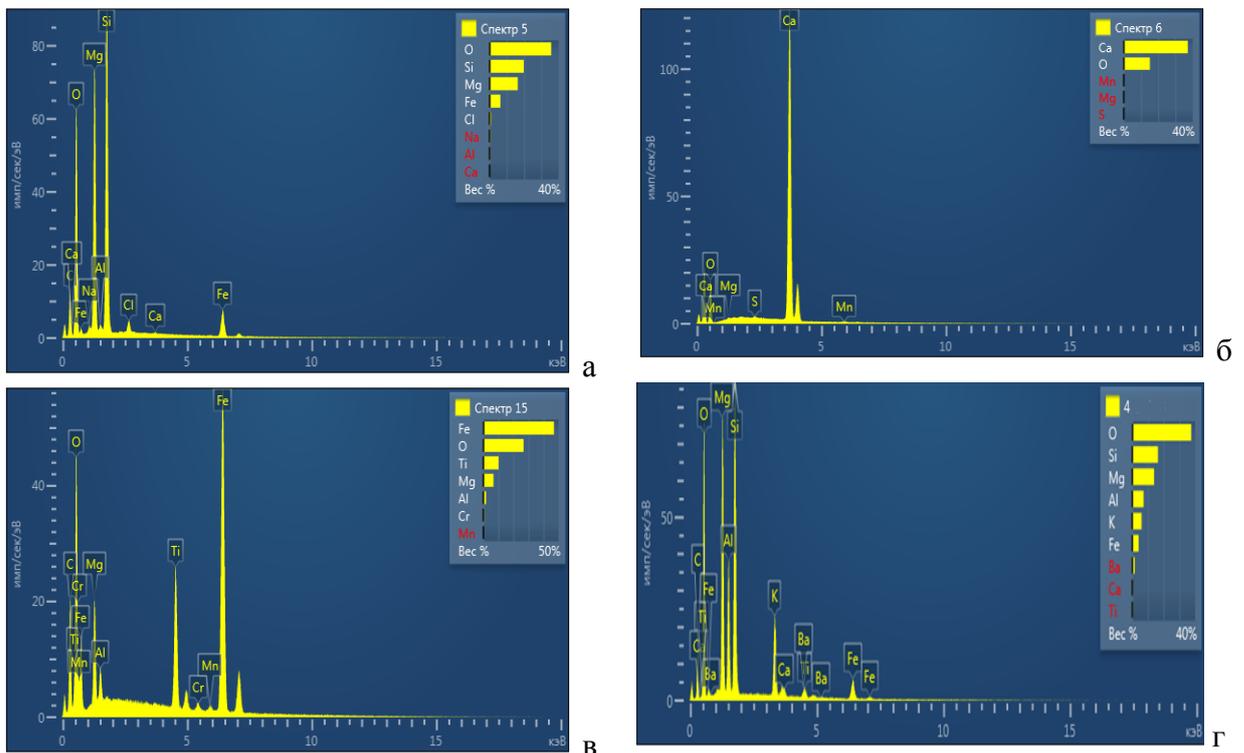


Рисунок 3.39 – Рентгеновские спектры минералов слабоизмененных образцов кимберлита: оливин (а); кальцит (б); ильменит (в); флогопит (г)

На рисунке 3.40 представлен один из алмазных кристаллов, извлеченных в процессе переработки исследуемых слабоизмененных кимберлитовых руд. На поверхности представленного кристалла практически полностью отсутствуют гидрофильные минеральные образования и его можно отнести к классу гидрофобных кристаллов, что подтверждается достаточно высокими средними значениями краевых углов смачивания ($\geq 60^\circ$).

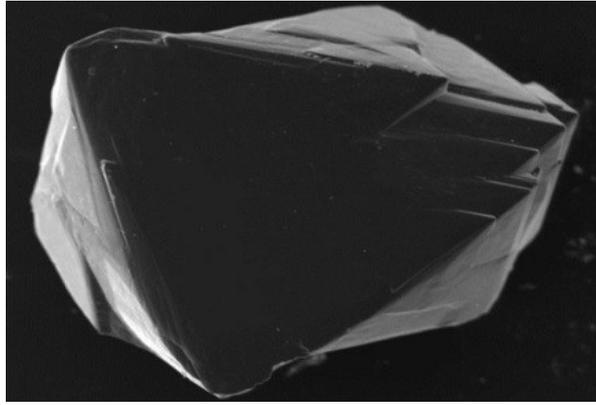


Рисунок 3.40 – Изображение гидрофобной поверхности алмаза

На рисунке 3.41 представлено электронное изображение интенсивно измененных образцов кимберлитовой породы с метаморфозой гётита и кальцита по оливину, основная связующая масса которых состоит из серпентина и хлорита с множеством мелкодисперсных гидрослюдовых фаз, смешанослойных образований и глинистых минералов иллитовой группы. Рентгеновские спектры диагностированных минералов приведены на рисунке 3.42.

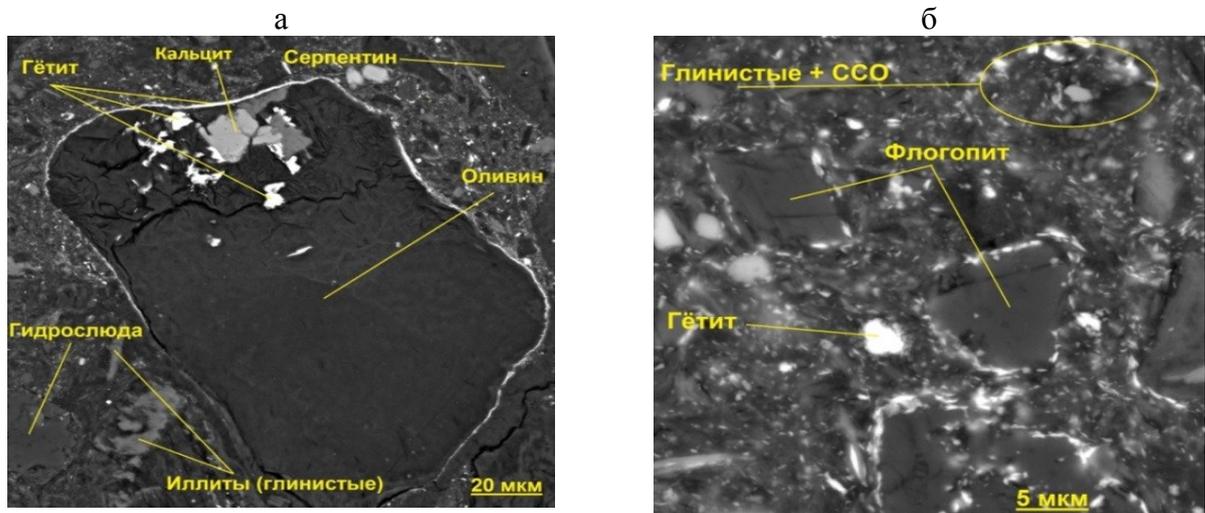


Рисунок 3.41 – Электронное изображение интенсивно измененных кимберлитовых образцов: участок кимберлитовой породы с метаморфозой гетита и кальцита по оливину (а); участок кимберлитовой породы, содержащий минералы флогопита и гетита (б)

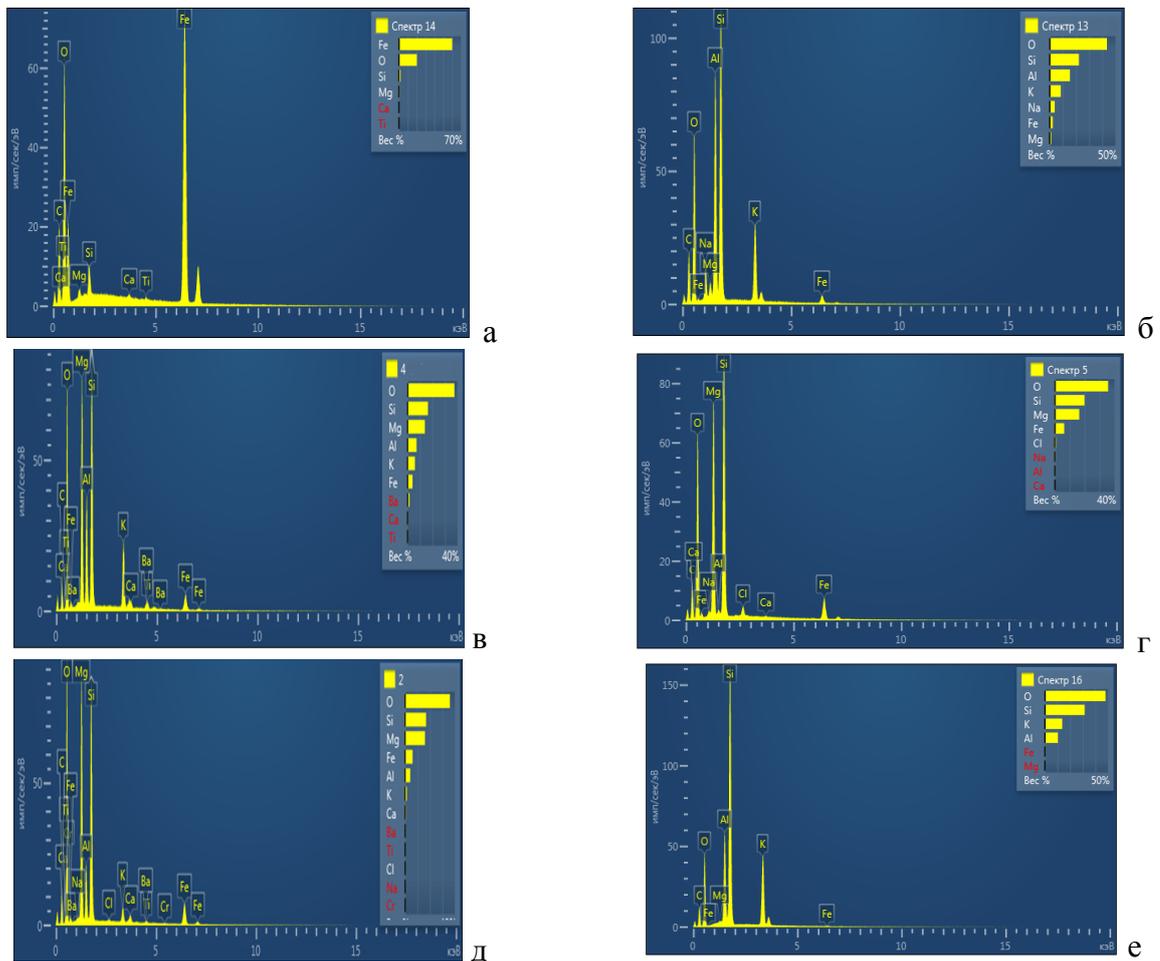


Рисунок 3.42 – Рентгеновские спектры минералов интенсивно измененных кимберлитовых образцов: гётит (а); глинистый иллит (б); флогопит (в); оливин (г); серпентин (д); гидрослюда (е)

На рисунке 3.43 представлено изображение одного из алмазных кристаллов, извлеченных в процессе переработки исследуемых интенсивно измененных кимберлитовых руд. На поверхности представленного кристалла присутствуют минеральные образования гетита, флогопита и глинистых компонентов, способные кристаллизоваться или адгезионно закрепляться на алмазной поверхности. Поверхность равномерно покрыта макро и микроразмерными гидрофильными образованиями. Спектры диагностированных на поверхности алмаза минералов представлены на рисунке 3.44.

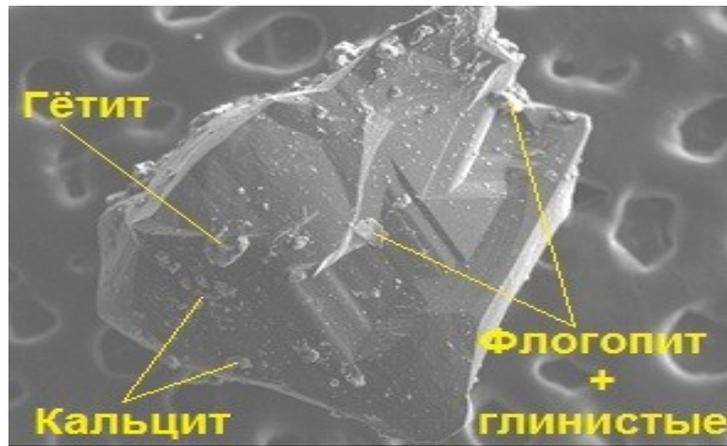


Рисунок 3.43 – Изображение гидрофильной поверхности алмаза

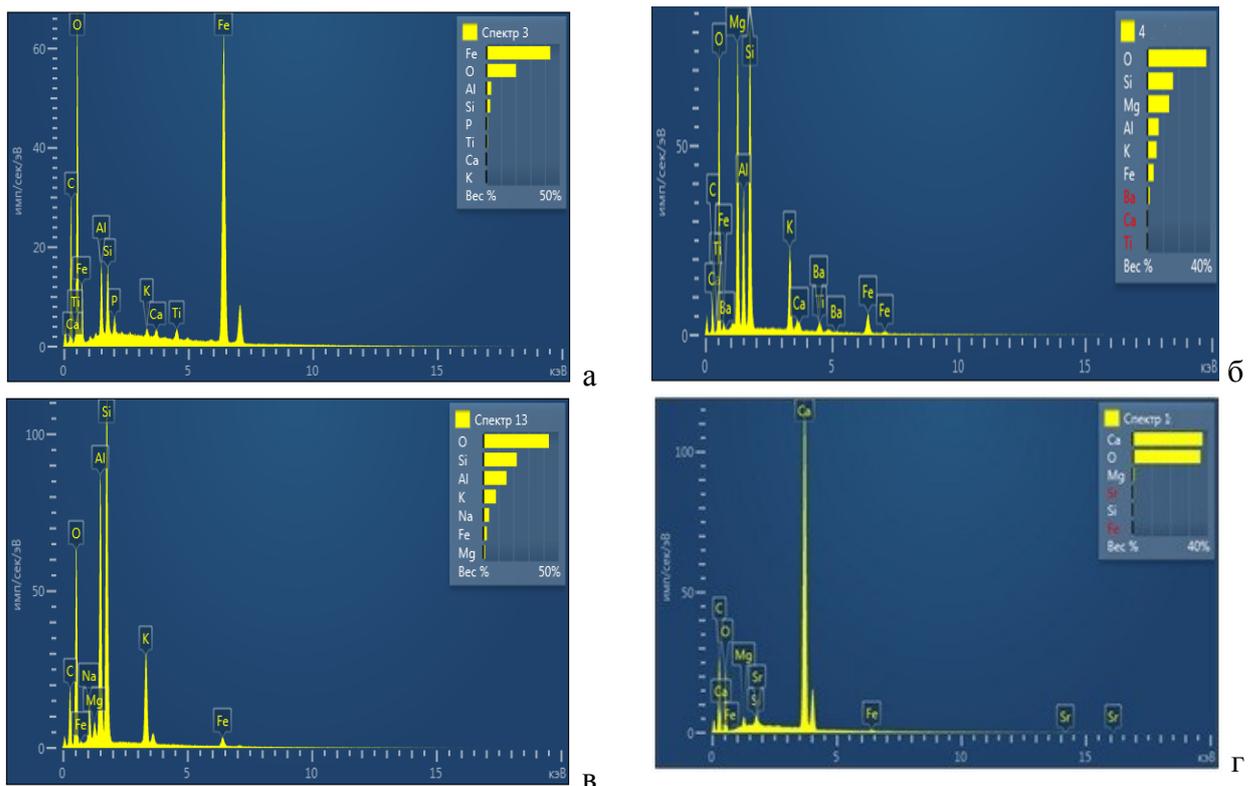


Рисунок 3.44 – Рентгеновские спектры минералов на поверхности гидрофильного алмаза: гётит (а); флогопит (б); глинистые (в), кальцит (г)

Таким образом, выполненными исследованиями установлено, что минералы железа, в основном, в виде гётита, являются первичными центрами кристаллизации и последующего образования минеральных образований на поверхности исследуемых алмазных кристаллов. Параметр кристаллической решетки гетита ($c=3,02$) близок к параметру кристаллической решетки с алмазом ($a=3,57$), а кристаллографическое несоответствие к поверхности алмаза равно 0,14, то есть находится в диапазоне, разрешающем процессы кристаллизации и при определенных условиях гетит может достраивать (завершать) решетку кристалла алмаза. В

дальнейшем гетит, закрепленный на поверхности кристалла алмаза, в свою очередь способствует кристаллизации карбонатных и гидроксидокарбонатных соединений, адгезии глинистых и мелкодисперсных гидрофильных частиц.

В слабоизмененных кимберлитах отсутствие компонентов, способных непосредственно кристаллизоваться на поверхности алмазов, делает невозможным образование на ней гидрофильных пленок.

Результаты выполненных экспериментальных исследований позволили определить процесс кристаллизации как основную стадию механизма формирования полиминеральных образований на поверхности природных алмазов, а основным условием закрепления минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов - соответствие кристаллографических параметров алмазной поверхности (подложки кристаллизации) и параметров кристаллизующегося вещества.

3.3.2. Модифицирование свойств поверхности алмазных кристаллов в условиях обогащения труднообогатимых измененных кимберлитовых руд

При близком соответствии минеральных форм кристаллизующегося вещества и минерала – подложки кристаллизации - можно заключить, что выкристаллизованные поверхностные образования - минералы кимберлитового тела - характеризуются прочной механической связью с поверхностью алмаза. В случае несоответствия состава поверхностных образований минералов кимберлитового тела и вмещающих пород можно сделать вывод о том, что присутствие минеральных примесей на поверхности алмаза, по-видимому, обусловлены другими причинами. Это могут быть адгезионные или химические процессы, как в период формирования месторождения, так и при растворении кимберлитовых пород в условиях взаимодействия с жидкой фазой рудной пульпы технологических процессов, обуславливающие состав и структуру рассматриваемых поверхностных образований в виде минеральных пленок.

В первом случае минеральные пленки, как правило, образуются вследствие гипергенных процессов в виде рельефов на поверхности алмаза. Наряду с рельефными образованиями пленочные образования также могут являться остатками породы, сохранившейся на кристаллах алмаза или продуктами химических процессов, протекающих в подготовительных и обогатительных процессах.

Во втором случае пленочные минеральные примеси на кристаллах алмазов образуются на стадиях добычи, рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов в результате взаимодействия с высокоминерализованными технологическими водными системами и тонкодисперсными веществами.

Для подтверждения данного факта выполнен комплекс исследований по модификации гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности природных алмазов измененных кимберлитов в условиях их переработки, то есть при контакте кристаллов с жидкой фазой рудной пульпы. В проведенных экспериментах поверхность кристаллов алмазов была изучена до и после их нахождения в условиях технологических процессов обогатительной фабрики при контакте с минерализованной водной фазой рудной пульпы. В качестве предметов исследований использованы алмазы исходной коллекции, рассортированные на гидрофобные и гидрофильные кристаллы. Дополнительно гидрофобные кристаллы также были разделены на группы алмазов, поверхность которых не содержит визуально определяемых примесей, и поверхность которых содержит их в незначительном количестве.

Таким образом, в экспериментах использованы три типа природных алмазных кристаллов, извлеченных из исследуемых образцов измененных кимберлитов:

- природно-гидрофобные кристаллы, не содержащие на поверхности минеральные образования;
- природно-гидрофобные кристаллы с незначительным количеством минеральных образований на их поверхности;
- природно-гидрофильные кристаллы, поверхность которых покрыта плотными минеральными образованиями.

В качестве жидкой фазы использована минерализованная оборотная вода технологических процессов обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа.

Оценка влияния на состав и поверхностные свойства алмазов исследуемых водных систем различного состава и характеристик проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в спектрометре ЕС-2401 и метода измерения гидрофобности поверхности (измерения краевого угла смачивания). При проведении исследований осуществлялась обработка кристалла алмаза определенное время исследуемой водной системой, измерение состава поверхности до и после обработки, измерение краевого угла смачивания до и после обработки.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.14

Расшифровка данных РФЭС позволила установить, что при контакте исследуемых алмазов 1-го типа с минерализованной водной фазой рудной пульпы поверхность чистых кристаллов практически не изменялась (Таблица 3.14, строки 1.1, 1.2).

Природно-гидрофобные алмазы с умеренным количеством минеральных пленок склонны к техногенной минерализации. Площадь пленок увеличилась вдвое (до 50%), толщина – в 1,5 раза (Таблица 3.14, строки 2.1, 2.2), что, соответственно, снижает степень гидрофобности исследуемой поверхности.

Таблица 3.14. – Характеристика поверхностной пленки на алмазах

№ п.п., тип	Массовая доля элементов, % атомн.					Параметры поверхностных образований	
	Si	Fe	Mg	C _{алм.}	O	Распространение по поверхности, %	Глубина проникновения, Å
1 тип	<i>Природно-гидрофобные алмазы (пленки на поверхности практически отсутствуют)</i>						
1.1	До обработки в условиях рудоподготовки и обогащения						
	0,2	0,0	0,1	92,6	6,1	6,0	30 (поверхн.)
1.2	После обработки в условиях рудоподготовки и обогащения						
	0,2	0,0	0,2	92,1	6,5	6,1	30 (поверхн.)
2 тип	<i>Природно-гидрофобные алмазы (незначительное количество пленок на поверхности)</i>						
2.1	До обработки в условиях рудоподготовки и обогащения						
	1,6	0,8	1,4	84,6	17,9	25	800
2.2	После обработки в условиях рудоподготовки и обогащения						
	2,7	1,4	3,2	70,9	23,9	51	1400
3 тип	<i>Природно-гидрофильные алмазы (пленки на поверхности гипергенного происхождения.)</i>						
3.1	До обработки в условиях рудоподготовки и обогащения						
	6,4	5,8	8,1	44,5	36,2	75	1800
3.2	После обработки в условиях рудоподготовки и обогащения						
	9,2	8,5	12,3	32,1	43,2	87	2200

При обработке в технологической воде природно-гидрофильных алмазов с поверхностными образованиями гипергенного происхождения распространение поверхностных минеральных пленок увеличивается до 75%, толщина в 1,3 раза. При этом размеры пленки полиминеральных примесей (Mg, Si, Fe) в виде карбонатов, магниевых силикатов типа талька, гидратированной формы окиси железа на поверхности кристаллов 2 и 3 типов изменяются в близких пропорциях (Таблица 3.14, строки 2.2, 3.2), что говорит об образовании пленок полиминерального состава.

Полученные данные подтверждаются результатами анализа ИК-спектров поглощения алмазов в исследуемых условиях. На поверхности обработанного минерализованной водной фазой рудной пульпы гидрофобного алмаза, содержащей первоначально минеральные примеси, диагностировано появление гидрофильных пленок, о чем свидетельствуют дополнительные полосы в области 965 см^{-1} , 998 см^{-1} и 3687 см^{-1} (Рисунок 3.45, спектр 2). Спектр поверхности

гидрофобного алмаза с поверхностью без природных примесей в аналогичных условиях эксперимента остается практически без изменений.

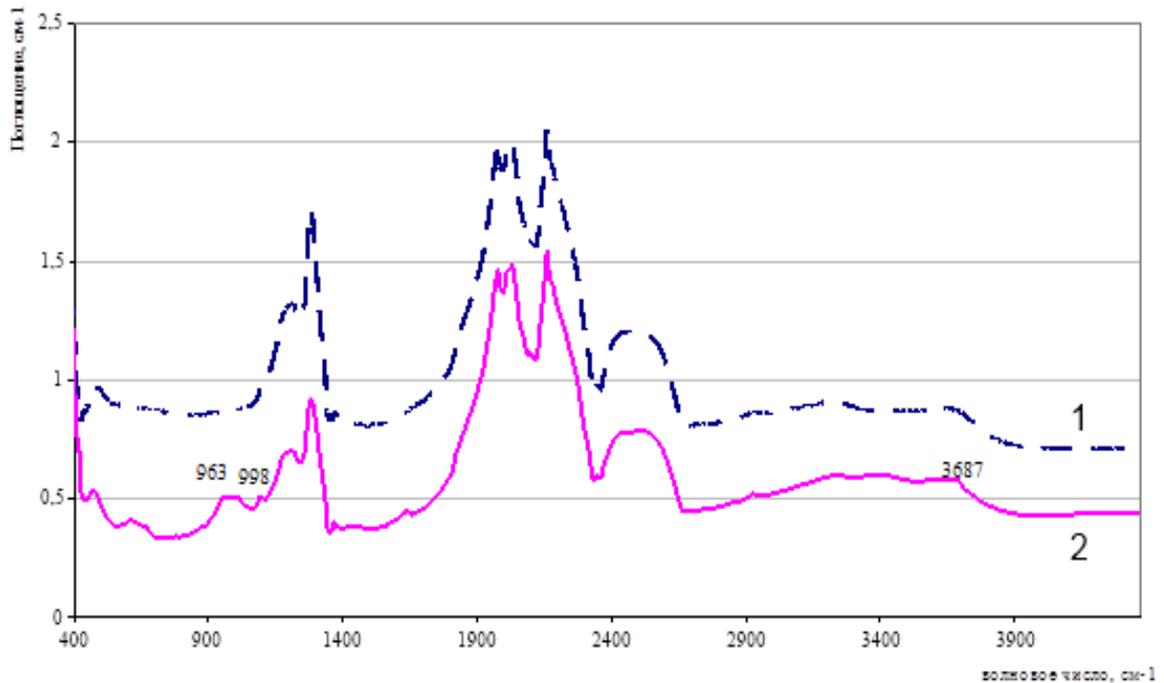


Рисунок 3.45 – ИК–спектры поглощения поверхности исследуемых алмазов (1 – природно гидрофобный без примесей; 2 – природно гидрофобный с примесями)

Результаты анализа экспериментальных спектральных и физико-химических исследований позволили заключить, что в процессах переработки изменённых кимберлитов контакт алмазов с минерализованной водной фазой приводит к их техногенной гидрофилизации, обусловленной образованием или ростом гидрофильных пленок на поверхности кристаллов, формирование состава которых сходно с процессами, протекающими в объеме рудного тела при гипергенных процессах.

3.3.3. Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазных кристаллов

Анализ полученных результатов позволил по-новому систематизировать совокупность минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов (Рисунок 3.46, Таблица 3.15).

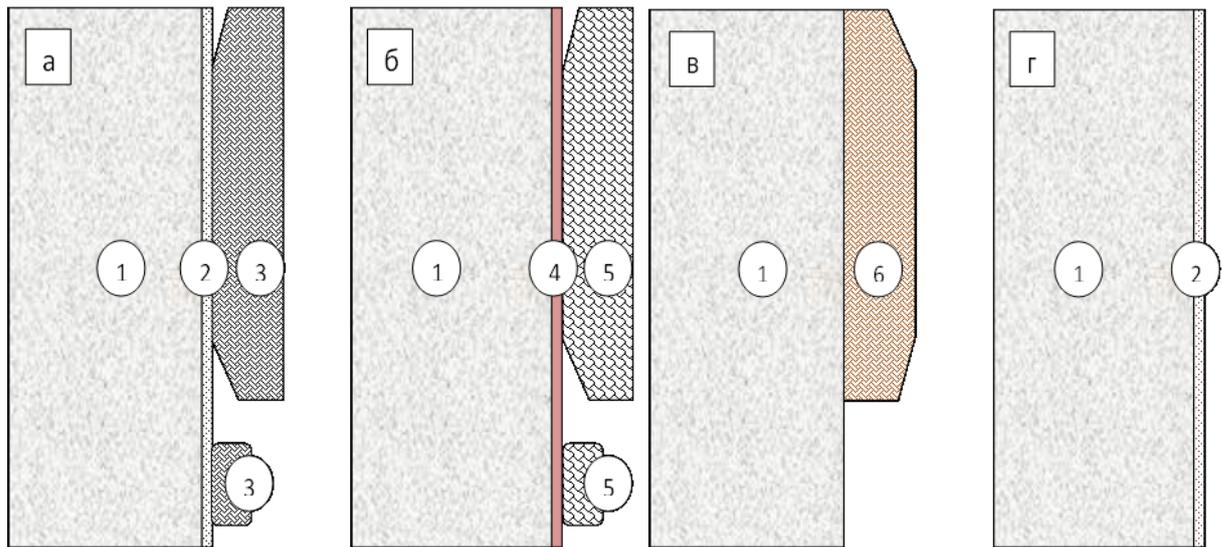


Рисунок 3.46 – Принципиальная структура диагностированных минеральных образований на исследуемых алмазах: а – конгломерат (примазка) порообразующих минералов на гидрофильной поверхности алмаза; б – конгломерат (примазка) порообразующих минералов на гидрофобной поверхности алмаза; в – устойчивый сросток алмаза и порообразующих минералов; г – техногенно - гидрофилизированная 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

Первым, довольно распространенным типом закрепления, является конгломерат (примазка) порообразующих минералов на гидрофилизированной поверхности алмаза (Рисунок 3.46, а).

Минералы в этом случае представлены, как правило, адгезионно активными глинистыми минералами типа серпентина, способными образовывать с кристаллами алмаза контакт большой площади. Такие «примазки» возможны только при исходной гидрофилизации поверхности алмаза. Эти гидрофилизированные образования формируются в процессах измельчения и классификации, но могут быть относительно легко разрушены в последующих процессах пульпоподготовки и обесшламливания, в которые добавляют специальные реагенты – стабилизаторы.

Вторым, менее распространенным типом закрепления, является примазка порообразующих минералов на гидрофобизированной поверхности алмаза (Рисунок 3.46, б). Близким по механизму является закрепление гидрофобизированных «примазок», состоящих из различных минералов, обладающих повышенной гидрофобностью (тальк, серицит и др.). Эти

минеральные образования будут закрепляться на естественной или гидрофобизированной поверхности алмаза. Энергия закрепления таких образований значительно меньше, чем при взаимозакреплении гидрофильных образований, и такие загрязнения удаляются с поверхности алмаза практически во всех обогатительных процессах, будучи замещенными газовыми пузырьками или жиром.

Однако наличие таких образований затрудняет процессы пенной и липкостной сепарации из-за ослабления контакта воздушной или жировой фазы с минеральной поверхностью.

Третий тип минеральных образований на алмазах генетически представляют собой элементы рядовой или измененной кимберлитовой породы, образовавшие с кристаллом алмаза механически прочный комплекс (Рисунок 3.46, в). Прочная связь обусловлена воздействием гипергенных факторов, определяемыми в первую очередь глубиной залегания (при окислительном и карбонатном воздействии) или нахождением в зоне подземных водных потоков, связанных с атмосферными явлениями. Необходимо учитывать, что кристаллы алмазов формируются в породе с различным соотношением породообразующих минералов, что также определяет физико-химические свойства комплексов алмаз – гипергенно-измененная порода. Одновременно необходимо принимать во внимание, что и сами кристаллы алмазов характеризуются отличающимися составом и свойствами, включая тип и концентрацию примесных образований на их поверхности.

Особо должны рассматриваться случаи формирования состава и свойств породы и свойств поверхности алмазов, контактирующих с глубокими подземными водами, насыщенными хлоридами, сульфидами и сульфоксидами щелочных и щелочноземельных минералов, которые присутствуют практически во всех месторождениях алмазов Западной Якутии.

Четвертый тип поверхностных образований представляет собой тонкую пленку, образовавшуюся при кристаллизации карбонатных, гидроксидокарбонатных, сульфатных и других солей из пересыщенных водных сред, характерных для пульп основных подготовительных и обогатительных процессов (Рисунок 3.46, г). Несмотря на малую толщину пленки, такие минеральные образования кардинально увеличивают смачиваемость поверхности и снижают способность к флотации и прилипанию к жировой поверхности.

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 (Таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Состав и свойства минеральных образований различного происхождения

Тип поверхностного минерального образования	Толщина, мкм	Линейный размер, мм	Минеральный состав			
			Карбонаты	Гидроксид железа	Слоистые алюмосиликаты	Глины
1. Конгломерат (примазка) породообразующих минералов на гидрофилизированной поверхности алмаза (Рисунок 3.46а)	<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 (Рисунок 3.46б)	<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 породообразующих минералов и алмаза (Рисунок 3.46в)	<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 (Рисунок 3.46г)	<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

Исходя из типа минеральных примесей, диагностированных на поверхности алмазных кристаллов, можно предварительно предположить наиболее рациональный путь их удаления или предотвращения образования. Для первого и второго типов минеральных образований целесообразно применять методы очистки, основанные на диспергировании шламовых классов под воздействием поверхностно-активных реагентов и механической обработки. Третий тип загрязнений наиболее устойчив. Для их удаления требуется применение специальных химических растворителей или заменяющих их продуктов электрохимической обработки водных сред. Весьма целесообразно применение сочетания химического воздействия с методами, способствующими механическому удалению структурированных образований с поверхности алмаза, например, тепловой обработки [86].

Однако следует отметить, что для окончательного выбора методов удаления минеральных образований с поверхности алмазных кристаллов необходимо установить не только их состав и закономерности формирования, но и условия закрепления и возможного растворения. Решению данной задачи посвящены исследования следующей главы.

Выводы по главе 3

1. На основании анализа данных комплексных исследований минерального и химического состава различных кимберлитовых месторождений установлена общая закономерность концентрации вторичных минералов и их ассоциаций в шламовых классах измельченных кимберлитовых руд. Показано, что в шламовых продуктах переработки интенсивно измененных кимберлитов существенно возрастает доля кальцита, смектита, смешанослойных образований, кварца, талька и рентгеноаморфных (тонкодисперсных) фаз при меньших количествах эндогенных породообразующих минералов, в частности, серпентина и хлорита, что обуславливает повышенную трудность обогащения данного типа кимберлитов с использованием физико-химических процессов сепарации.

2. На примере трубки «Интернациональная» показано, что практически по всей глубине рудного тела располагается зона интенсивно измененных кимберлитов, состоящая из глинистых минералов и кимберлитовых брекчий, причем при переработке таких кимберлитов методами липкостной и пенной сепарации зафиксированы максимальные потери алмазных кристаллов.

3. Исследованиями фазового состава поверхности алмазов кимберлитов трубок «Интернациональная», «Мир» и «Нюрбинская» показано, что минеральные образования представлены, в основном, полиминеральными макрообразованиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава, шламовыми покрытиями кальций-магний-силикатно-карбонатного состава с линейными размерами от 16 мкм до 120 мкм, шламовыми примазками тальк-смектитового состава. Практически во всех минеральных образованиях диагностируется железо. По характеру расположения линий Si-O и OH- в ИК-спектрах исследуемых алмазов идентифицировано наличие на поверхности силикатов, аналогичных тальку. Для алмазов трубки «Нюрбинская» в поверхностных образованиях характерна повышенная массовая доля кальциевых минералов.

4. Поверхность алмазных кристаллов с техногенным типом гидрофиллизации неоднородна, мозаично покрыта карбонатами и магниевыми силикатами с повышенной массовой долей железа. Площадь распространения и глубина проникновения примесных микро- и макро- образований на техногенно-гидрофильной поверхности алмазов в отдельных случаях превышает эти показатели для природно-гидрофильной поверхности кристаллов и иногда покрыта тонкодисперсными минеральными пленками. Обнаруженные на поверхности исследуемых алмазов минеральные образования разделены на три группы: - макрообразования с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной до десятков микрон; – микрообразования с линейным размером (распространением по поверхности) и толщиной не

более десятков и сотен нм; – пленки с линейным размером до нескольких мм и толщиной менее десяти нм.

5. В качестве механизма образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов как в условиях гипергенеза, так и в условиях технологических процессов, принят процесс кристаллизации в условиях пресыщения водной фазы кристаллизующимися элементами (ионами), когда поверхность алмаза служит матрицей, формирующей фазу кристаллизующегося вещества. В качестве критерия вероятности кристаллизации на поверхности (подложки) используется значение величины кристаллографического несоответствия параметров кристаллической решетки подложки (алмаза) и кристаллизующегося вещества.

6. Установлено промотирующее действие гидроокислов и окислов железа (например, гётита) на процессы кристаллизации минеральных соединений на поверхности алмаза, обусловленное близостью кристаллохимических характеристик алмаза и гётита с одной стороны и гётита и других минералов – с другой. Показано, что соединения железа могут служить промежуточным этапом (ступенькой) для осаждения карбонатов, например, кальцита и арагонита, степень несоответствия решетки которых к окислам и карбонатам железа (0,06-0,1) находится в диапазоне, разрешающем процессы зарождения и дальнейшего роста кристаллов. Рентгеноструктурным анализом и спектральными исследованиями минеральных примесей на поверхности алмазов подтверждено совместное закрепление гипергенных и солеобразных минералов (кальцита, серпентина, флогопита, гипса и галита) на пленке минералов железа (гетита и гематита).

7. В результате комплекса электронно-микроскопических и спектральных исследований установлено, что гидрофобные кристаллы алмаза имеют гладкую поверхность и содержат поверхностные минеральные образования в виде микроглобул и примазок, которые состоят из минералов силикатной природы переменного состава, в которых преобладают гидрофобные алюмосиликаты и магниевые силикаты. Микроглобулы и примазки сходны по составу и строению с гидрофобными шламовыми классами и относительно слабо связаны с поверхностью алмаза.

8. В результате комплекса электронно-микроскопических и спектральных исследований установлено, что гидрофильные кристаллы алмазов имеют нарушенную неоднородную поверхность с распространенными рельефными минеральными образованиями, генетически родственными кимберлитовой породе, представленными магниевыми силикатами, карбонатами кальция, магния и железа и образующими с кристаллом алмаза механически прочный комплекс. Диагностируются присутствие хлоридов кальция и натрия, характерных для измененных кимберлитов зоны гипергенеза, что указывает на не техногенное происхождение

полиминеральных поверхностных образований. Подтверждена схожесть элементного состава минеральных образований на поверхности гидрофильных алмазов, извлеченных из кимберлитов различного вещественного состава, что указывает в свою очередь на идентичность механизма их образования.

9. Экспериментально установлено, что в процессах переработки изменённых кимберлитов контакт алмазов с минерализованной водной фазой приводит к их техногенной гидрофилизации, обусловленной образованием или ростом гидрофильных пленок на поверхности кристаллов, формирование состава которых во многом сходно с процессами, протекающими в объеме рудного тела при гипергенных процессах. Природно-гидрофобные алмазы с умеренным количеством минеральных пленок и природно гидрофильные алмазы склонны к техногенной минерализации. Распространение пленок увеличивается в 1,5-2 раза, толщина – в 1,5 раза, что снижает гидрофобность поверхности алмаза.

10. Показано, что в условиях технологического процесса обогащения реализуются два механизма техногенного формирования гидрофилизующих минеральных примесей на поверхности алмазов: как за счет кристаллизации соединений из пересыщенной жидкой фазы пульпы, а также вследствие адгезии гидрофильных зерен породообразующих минералов на предварительно гидрофилизованной поверхности алмаза.

11. Впервые создана классификация минеральных образований на поверхности алмаза, имеющих различное происхождение и свойства:

- 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 общий генезис или одновременно подвергшиеся гипергенным изменениям;
- пленочные продукты процессов кристаллизации солеобразных минералов (карбонатов и гидроксидокарбонатов и др.) из пересыщенных водных систем, протекающих в подготовительных и обогатительных процессах в результате взаимодействия с технологической высокоминерализованной водой.

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Для решения проблемы выбора методов и технологий восстановления природной гидрофобности алмазов необходима информация о составе, условиях образования, закрепления и растворения гидрофильных минеральных образований на их поверхности, которая была рассмотрена в главе 3.

На основе комплекса экспериментальных исследований было установлено, что основными факторами, определяющими состав и строение минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, является:

- кристаллографическое соответствие подложки и кристаллизующегося вещества минеральных соединений на поверхности алмаза;
- превышение относительно равновесных значений концентраций в жидкой фазе пульпы ионно-молекулярных компонентов, из которых формируется кристаллизующийся минерал;
- физико-химические параметры технологического процесса, обусловленные значениями величины рН и ОВП жидкой фазы рудной пульпы.

Оценить влияние указанных параметров на вероятность или невозможность процесса кристаллизации можно с применением термодинамического метода моделирования и анализа равновесий химических реакций.

Для решения поставленной задачи был запланирован комплекс экспериментальных исследований, результаты которых, изложенные в последующих главах, дают возможность определить необходимые требования и вероятность процессов формирования гидрофилизующих соединений на поверхности алмазных кристаллов, а также обосновать условия их деструкции, удаления и предупреждения повторного образования.

4.1. Исследования условий формирования, закрепления, растворения и предупреждения образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов

Так как наиболее прочное закрепление минеральных образований на поверхности алмазов связано с процессами кристаллизации соединений, то для определения условий образования, растворения и удаления гидрофильных минеральных пленок на поверхности алмазных кристаллов были использованы основные принципы термодинамических расчетов и такие фундаментальные понятия процесса кристаллизации как осадкообразование, растворимость и произведение растворимости.

В качестве основных задач последующих исследований были приняты:

- определение условий кристаллизации и растворения минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов с использованием метода термодинамических расчетов и анализа химических реакций;
- определение условий образования и растворения минеральных осадков в жидкой фазе рудной пульпы процессов липкостной и пенной сепарации с использованием метода экспериментального исследования модельных и реальных водных систем.

4.1.1. Термодинамическое моделирование процессов образования и растворения минеральных пленок на поверхности природных алмазов для условий их извлечения физико-химическими методами сепарации кимберлитовых руд

Термодинамический анализ химических реакций с участием минералов, образующих пленки на алмазах, был выполнен путем построения диаграмм термодинамически стабильных соединений в координатах $\lg[\text{CO}_3] - \text{pH}$ для исследуемых условий переработки рассматриваемых кимберлитовых руд.

Методика термодинамического моделирования соответствовала применяемой для расчета диаграмм термодинамической стабильности [3]. Для определения границ устойчивости минералов по реакциям межфазного перехода, производился расчет стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции (ΔG^0), расчет константы реакции, определение связи между параметрами системы координат диаграммы из уравнения константы реакции.

Значения энергий Гиббса для образования компонентов реакции брались из справочной литературы [4,5]. Значение логарифма константы ($\lg K_p$) реакции рассчитывалась по уравнению:

$$\lg K_p = - \Delta G_p^0 / (RT * 2,303), \quad (4.1)$$

где: R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль*К);

T - температура, °К;

2,303 – коэффициент перехода к десятичному логарифму.

В рассмотрение принимались реакции, протекающие с участием ионов кальция и магния, железа, а также их карбонатных и гидроксидных минералов. Эти соединения наиболее часто представлены в гидрофилизующих соединениях на поверхности природных алмазов и практически всегда являются продуктами их техногенной гидрофилизации.

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены термодинамические константы индивидуальных веществ и химических реакций, протекающих с участием ионов и солей, присутствующих в исследуемых условиях.

В приведенных уравнениях в качестве основного вида карбоната кальция рассматривался кальцит, который является основным продуктом кристаллизации из карбонат-содержащей водной среды при наличии в ней заметного пресыщения по ионам кальция.

Таблица 4.1 – Стандартные энтальпии образования ($\Delta H^{\circ}_{обр.}$), стандартные энергии Гиббса образования ($\Delta G^{\circ}_{обр.}$) и их стандартные энтропии S° веществ - компонентов реакций осаждения - растворения

Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{обр}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{обр}$ кДж/моль	S° Дж/(моль К)
Ca^{2+} (р-р; бесконечн. разб. H_2O)	-543,1	-552,8	56,5
$CaCO_3$	-1206,8	-1128,4	91,7
$Ca(OH)_2$	-985,1	-897,1	83,4
$CaSO_4$	-1436,3	-1323,9	106,7
Mg^{2+} (р-р; бесконечн. разб. H_2O)	-468,1	-457,3	-133,9
MgO	-601,5	-569,3	27,07
$Mg(OH)_2$	-924,7	-833,7	63,2
$MgCO_3$	-1095,85	-1012,15	65,10
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	-2901,7	-2584,1	127,4
$CaMg(CO_3)_2$	-2336,1	-2175,7	157,5
Fe^{2+} (р-р; бесконечн. разб. H_2O)	-87,9	-84,94	-113,4
$FeCO_3$	-738,15	-665,1	95,4
$Fe(OH)_2$	-562	-479,7	88
$Fe(OH)_3$	-827	-699,6	105
Fe_2O_3	-822	-740	87
Fe_3O_4	-1117,13	-1014,17	146,19

При выборе реакций с участием ионов магния наряду с простыми формами гидроксида и карбоната магния рассматривались основные карбонаты состава $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ [6].

Учитывалось, что при взаимодействии $MgCO_3$ с солями щелочных и щелочноземельных металлов в растворе могут образовываться двойные карбонаты, например, доломит ($MgCa(CO_3)_2$) [34, 151].

Ионы двухвалентного железа в нейтральной и слабощелочной среде связываются в карбонат железа – $FeCO_3$ (сидерит). При повышении pH среды образуется гидроокись железа - $Fe(OH)_2$, медленно превращающаяся в результате кристаллизации в оксид железа FeO . При окислении железа до Fe^{3+} происходит быстрое образование гидроксид железа, медленно переходящего в оксид железа Fe_2O_3 [22, 164].

Таблица 4.2 – Термодинамические параметры реакций кристаллизации-растворения осадкообразующих минералов

№№	Уравнения реакций	ΔG^0 кДж/моль	lgK
1	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-10,7	1,88
2	$\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-32,63	5,72
3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-9,36	1,64
4	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-47,1	8,25
5	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-69,01	12,10
6	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3$	-82,12	14,39
7	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	179,51	-31,47
8	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	125,49	-22,00
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	99,12	-17,37
10	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+$	338,98	-59,42
11	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ = 2\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$	-96,75	16,96
12	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-41,49	7,27
13	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	101,49	-17,79
14	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-43,7	7,66
15	$\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-7,32	1,28
16	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	73,44	-12,87
17	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	132,44	-23,22
18	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	80,76	-14,16

Константы равновесия рассматриваемых реакций преобразовывались в уравнения, связывающие концентрации ионов в рассматриваемых жидких фазах (Таблица 4.3).

В дальнейшем в расчетные уравнения подставлялись реальные ионные концентрации, измеренные в жидкой фазе пульпы и оборотной воде.

При построении диаграмм термодинамической стабильности соединений в рассматриваемых условиях граничные параметры учитывали вышеперечисленные переходы между различными формами угольной кислоты, и принималось, что вся угольная кислота представлена преобладающей формой: при pH менее 6,36 - H_2CO_3 ; при pH от 6,36 до 10,34 - HCO_3^- ; при pH более 10,34 - CO_3^{2-} . Для расчетов было принято: $[\text{Ca}^{2+}] = 2150 \text{ мг/л}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); $[\text{Mg}^{2+}] = 460 \text{ мг/л}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $[\text{Fe}^{2+}] = 5,3 \text{ мг/л}$ (10^{-4} моль/л).

Таблица 4.3 – Преобразованные уравнения связи для реакций кристаллизации-растворения осадкообразующих минералов

№	Переход	Расчетное уравнение
1	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 3,18 - \text{pH}$
2	$\text{MgCO}_3 / \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 7,42 - \text{pH}$
3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 2,32 - \text{pH}$
4	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg [\text{H}_2\text{CO}_3] = 9,55 - 2\text{pH}$
5	$\text{MgCO}_3 / \text{Mg}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg [\text{H}_2\text{CO}_3] = 13,8 - 2\text{pH}$
6	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg [\text{H}_2\text{CO}_3] = 8,7 - 2\text{pH}$
7	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = -31,47 + 2\text{pH}$
8	$\text{MgCO}_3 / \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = -21,4 + 2\text{pH}$
9	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{pH} = 9,63$
10	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = -29,71 + 2\text{pH}$
11	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 20,56 - 3\text{pH}$
12	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCO}_3, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = -7,27 + \text{pH}$
13	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = -17,79 + \text{pH}$
14	$\text{FeCO}_3 / \text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg [\text{H}_2\text{CO}_3] = 11,66 - 2\text{pH}$
15	$\text{FeCO}_3 / \text{Fe}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 5,28 - \text{pH}$
16	$\text{FeCO}_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{HCO}_3^-$	$\lg [\text{HCO}_3^-] = -12,87 + \text{pH}$
17	$\text{FeCO}_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = -23,22 + 2\text{pH}$
18	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{pH} = 8,88$

Диаграммы на рисунках 4.1 - 4.4 построены для стандартных условий ($T = 25^\circ\text{C}$) с применением стандартной методики [22, 34]. Результаты расчетов применимы для интервала температур от 5 до 35°C , характерных для реальных промышленных условий [34].

Анализ результатов выполненных расчетов показал, 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 (Рисунок 4.1, обл.1,2), что подтверждается расположением областей 1 и 2 в заметном удалении от границы межфазного перехода $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}^{2+}$.

Полученные результаты термодинамического анализа показывают, что процесс образования карбоната кальция может протекать в течение всего технологического процесса.

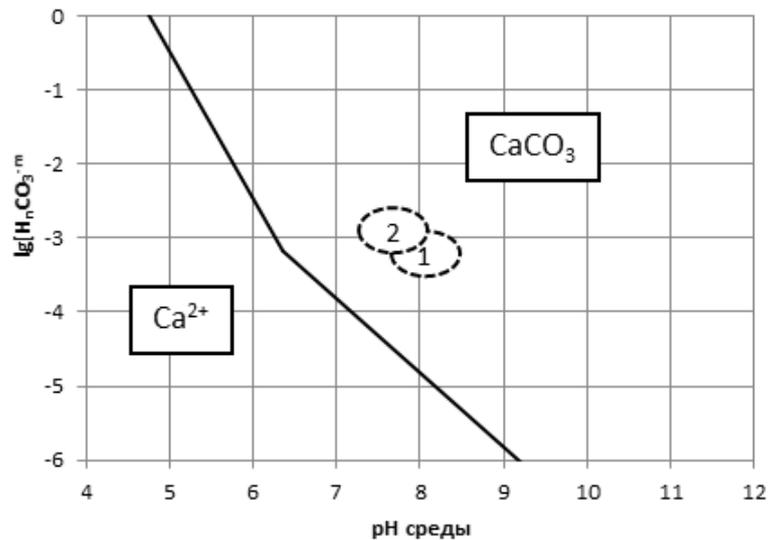


Рисунок 4.1 – Диаграмма термодинамической стабильности кальцита и параметры ионного состава жидкой фазы основных технологических переделов: 1 – самоизмельчения; 2 –липкостной и пенной сепараций

Из полученных диаграмм следует, что растворить образованные в рассматриваемых условиях карбонатные минеральные пленки на поверхности алмазов или замедлить процесс их кристаллизации можно за счет снижения концентраций ионов кальция, бикарбонат - ионов и смещением pH среды в нейтральную и слабокислую области.

Результаты термодинамического моделирования также показывают, что в рассматриваемых условиях невозможна кристаллизация в рассматриваемых жидких фазах магнезита или гидрокарбоната магния (Рисунок 4.2), однако в исследуемых водных системах вполне вероятна кристаллизация основных карбонатов магния.

Из диаграмм рисунка 4.3. следует, что в рассматриваемых основных технологических операциях возможно образование тригидрогидрокарбоната магния $MgCO_3Mg(OH)_2H_2O$. Однако при этом вероятность протекания процесса кристаллизации может быть в значительной мере уменьшена и даже предотвращена в результате снижения pH менее 8 (область 2 лежит на границе устойчивости $MgCO_3Mg(OH)_2H_2O$).

Значительно более устойчивыми являются смешанные образования карбонатов кальция и магния, например, доломит и сидерит.

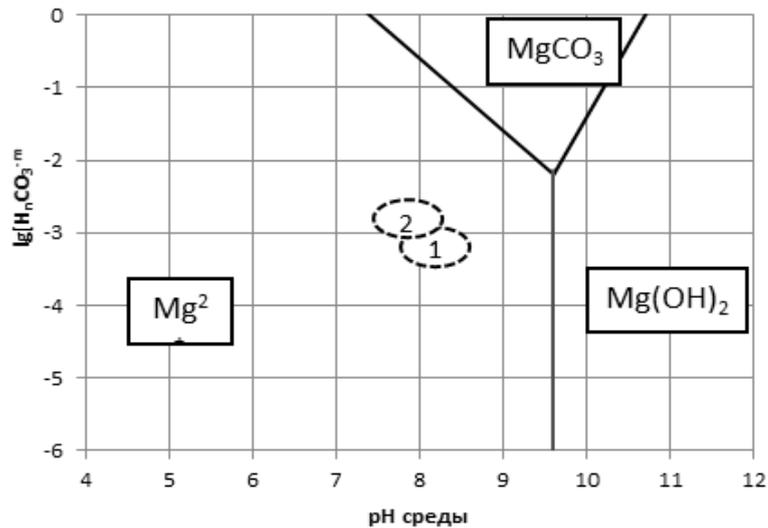


Рисунок 4.2 – Диаграмма термодинамической стабильности магнезита и параметры ионного состава жидкой фазы основных технологических переделов: 1 –самоизмельчение; 2 –липкостная и пенная сепарации

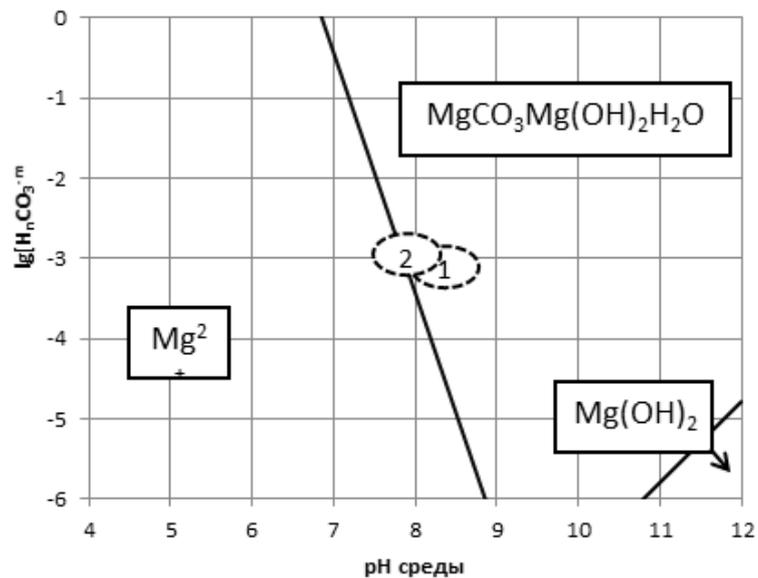


Рисунок 4.3 – Диаграмма термодинамической стабильности тригидрогидрокарбоната и параметры ионного состава жидкой фазы основных технологических переделов: 1 –самоизмельчение; 2 –липкостная и пенная сепарации

Анализ диаграмм на рисунках 4.4 и 4.5 показывает, что образование доломита и сидерита возможно в жидкой фазе пульпы при всех рассматриваемых условиях. Растворение этих минералов возможно только в результате подкисления среды до pH менее 5,5-6 или при существенном снижении концентрации бикарбонатных ионов и ионов кальция.

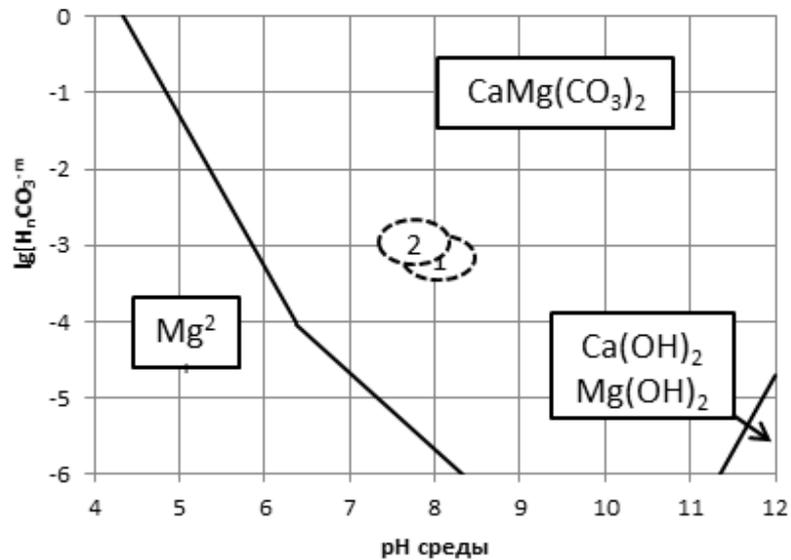


Рисунок 4.4 – Диаграмма термодинамической стабильности доломита и параметры ионного состава жидкой фазы основных технологических переделов: 1 –самоизмельчения; 2 –липкостной и пенной сепараций

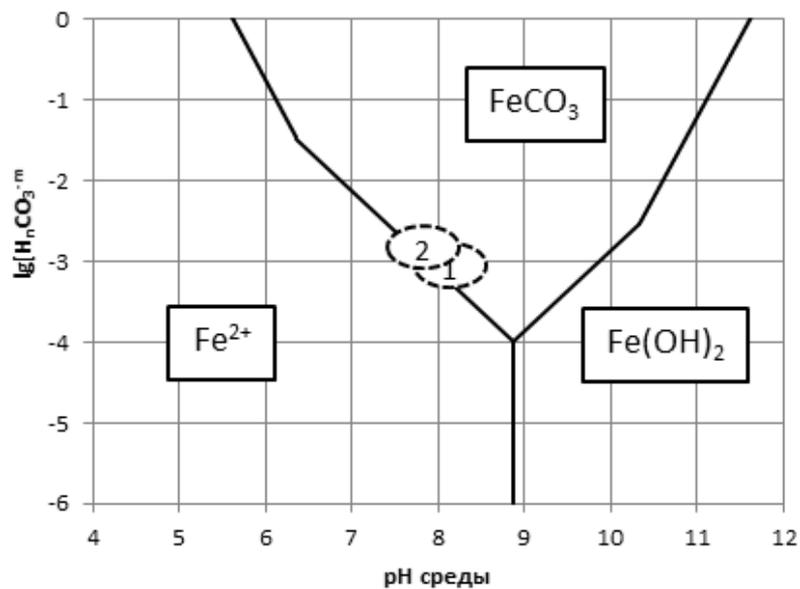


Рисунок 4.5 – Диаграмма термодинамической стабильности сидерита и параметры ионного состава жидкой фазы основных технологических переделов: 1 –самоизмельчения; 2 –липкостной и пенной сепараций

Анализ диаграммы устойчивости соединений железа (Рисунок 4.5) показывает, что условием интенсификации растворения карбонатных и гидроксидокарбонатных соединений железа является снижение концентрации бикарбонатных ионов и смещение pH в кислую область.

Таким образом, анализ вышеприведенных диаграмм устойчивости рассматриваемых гипергенных минералов показывает, что в исследуемых условиях 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.

4.1.2. Исследование процессов образования и растворения минеральных осадков в минерализованных водных системах для условий жидкой фазы рудных пульп процессов переработки алмазосодержащих кимберлитов

Важным этапом исследований являлась проверка теоретически обоснованных диаграммами устойчивости условий разрушения минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов для реальных минерализованных водных систем – оборотной воды процессов липкостной и пенной сепарации обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа.

На данной стадии исследований ставилась задача экспериментального подтверждения влияния физико-химических параметров ионного состава водных систем, применяемых в технологических процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов, на свойства поверхности извлекаемых из них алмазов, обусловленные образованием техногенных гидрофильных пленок вследствие процессов осадкообразования в жидкой фазе рудной пульпы.

В экспериментах использован комплекс методик, рассмотренных в главе 2 диссертации.

С целью достижения удовлетворительной воспроизводимости результатов на первой стадии экспериментальных исследований использованы модельные водные системы постоянного состава, полученные растворением хлоридов и сульфатов кальция, магния и железа в дистиллированной воде. Состав модельных водных систем принципиально соответствовал среднему ионному составу оборотных вод алмазоизвлекающих обогатительных фабрик, перерабатывающих кимберлиты рассматриваемых месторождений.

Проверка адекватности результатов моделирования и установленных закономерностей проводилась путем сопоставления фактических условий кристаллизации осадков и расчетных данных термодинамических расчетов – диаграмм устойчивости рассматриваемых соединений. Достижение условий кристаллизации обеспечивалось варьированием отдельных параметров ионного состава исследуемой водной системы.

Суть эксперимента заключалась в спектральном исследовании состава осадков, образующихся в модельном растворе при заданных соотношениях между концентрациями ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы в условиях варьирования щелочности среды с определением рН осадкообразования (кристаллизации) и рН растворения карбонатов и

гидроксидокарбонатов кальция и магния. Метод инфракрасной спектроскопии в заданных условиях позволил произвести качественный и полуколичественный анализ состава образующихся карбонатных, гидроксидокарбонатных и других соединений.

Для интерпретации результатов спектральных исследований были использованы данные [107, 214] о характеристических частотах ИК-спектров основных кристаллизующихся соединений (Таблица 4.4), краткое описание которых представлено ниже.

Таблица 4.4 – Характеристические волновые частоты (λ) карбонатов, гидроксидов и гидроксокарбонатов металлов

Соединение	Обозн.	Характеристические колебания, волновое число, см^{-1}			
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
MgCO_3 (магнезит)	Мг	-	887	1460 1450	747 748
FeCO_3 (сидерит)	Си	-		1433	735
MnCO_3 (родохрозит)	Рх	-		1424	725
CaCO_3 (кальцит)	Кц	-	887 872	1418 1423	708 712
CaCO_3 (арагонит)	Ар	1051		1472	
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит)	Д	-		1423	713
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (гидроксид магния)	ГМ		860	3650	400
$\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ (гидроксидокарбонат магния)	ГКМ	1050	856	1570, 3650	718
Слоистые силикаты	СС				460,670

Природные карбонаты делятся на две группы: со структурными типами кальцита и структурными типами арагонита.

В ИК-спектре *магнезита* наиболее интенсивная и высокочастотная полоса $\lambda = 1460 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентному асимметричному колебанию ν^3 (Таблица 4.4). Колебание ν^1 в ИК-спектрах всех минералов структуры *кальцита* не активно. Полосы $\lambda = 887$ и 747 см^{-1} в спектре *магнезита* отвечают соответственно симметричному (ν^2) и асимметричному (ν^4) деформационным колебаниям. С увеличением ионного радиуса катионов в ряду $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ca}$ происходит закономерный сдвиг полос к меньшим частотам.

Так в *магнезите* MgCO_3 значения λ колебаний ν^3 и ν^4 соответственно равны 1460 и 747 см^{-1} , в сидерите FeCO_3 – 1433 и 735 см^{-1} , в *кальците* CaCO_3 – 1418 и 708 см^{-1} . Таким образом, по положению полос в ИК-спектрах рассматриваемых *карбонатов* можно проследить характер изоморфных замещений в этих структурах.

ИК-спектр гидроксида *магния* $\text{Mg}(\text{OH})_2$ содержит следующие полосы поглощения:

- сильная узкая полоса в области валентных колебаний групп ОН с хорошо выраженным максимумом при $\lambda = 3650 \text{ см}^{-1}$, отвечающая не возмущенным валентным колебаниям связи ОН;
- полоса при $\lambda = 860 \text{ см}^{-1}$ представляет собой деформационные колебания групп ОН гидроксида магния;
- полоса колебания связи М - О проявляется слабо при $\lambda = 400 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектр *гидроксидакарбонатов* магния $\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ повторяет спектры карбоната и *гидроксида магния* и характеризуется интенсивной полосой поглощения при $\lambda = 1570 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает деформационным колебаниям воды.

В структуре *доломита* $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ происходит послойное упорядочение атомов Са и Mg. В ИК-спектре *доломита* полоса ν^1 колебаний не проявляется, его спектр подобен спектру минералов со структурой *кальцита* (Таблица 4.4).

В ромбической группе *арагонита* становится активным колебание ν^1 . В спектре арагонита наблюдается новая по сравнению со спектрами минералов группы кальцита полоса симметричного валентного колебания ν^1 при $\lambda = 1051 \text{ см}^{-1}$ и расщепление полосы ν^4 колебания. Из-за близкого расположения двух полос ν^3 колебания они перекрываются и дают одну широкую полосу с максимумом при $\lambda = 1472 \text{ см}^{-1}$.

Слоистые силикаты обнаруживают одну интенсивную полосу с максимумом при $\lambda = 1000 \text{ см}^{-1}$ и более слабые полосы при $\lambda = 1111 \text{ см}^{-1}$ и 900 см^{-1} . Замещение Al на Mg и Fe вызывает смещение сильной полосы, например, у мусковита при $\lambda = 1028 \text{ см}^{-1}$, а у флогопита при $\lambda = 1006 \text{ см}^{-1}$. Полосы в области λ от 900 до 1100 см^{-1} (частоты валентных колебаний) и $430\text{-}460 \text{ см}^{-1}$ (частоты деформационных колебаний) как для диоктаэдрических, так и для триоктаэдрических слюд, также полосу 670 см^{-1} триоктаэдрических структур относятся к Si-O связям.

Пики поглощения в области $\lambda = 3300\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ОН - групп. В интервале $\lambda = 800\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ находят полосы, относящиеся к колебаниям ОН-Ме(Fe, Al).

Характеристика водных систем, используемых при проверке результатов термодинамических расчетов и определении условий осаждения техногенных минеральных пленок на поверхности алмазов, представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Составы модельных растворов и минерализованных оборотных (ОВ) обогатительных фабрик

Объект	Параметры ионно-молекулярного состава						
	pH	Eh, мВ	Концентрации ионов, мг/л				
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
Оборотная вода (ОВ) №1	7,9	+260	1240	832	389	390	1820
Оборотная вода (ОВ) №2	8,0	+240	2430	1236	498	503	2850
Модельный р-р №1 (аналог ОВ №1)	8,0	+240	1200	800	400	400	1800
Модельный р-р №2 (аналог ОВ №2)	7,8	+180	2400	1200	500	500	2800

Пересыщенные растворы создавались путем повышения pH водной среды добавками щелочи, что обеспечивало переход бикарбонат - ионов в карбонатные ионы. используемая методика позволяла достичь устойчивых результатов эксперимента, поскольку при этом в наименьшей мере изменялся ионно-молекулярный состав жидкой фазы.

В качестве одного из факторов процесса осадкообразования, установленного в главе 3, исследовалось влияние растворенного железа, дополнительно вводимого в отдельных экспериментах в модельные растворы.

Расшифровка результатов спектральных исследований состава кристаллизующихся из растворов осадков, частично представленных на рисунках 4.6-4.8, показала их хорошее соответствие данным термодинамических расчетов, определивших соединения, наиболее вероятно образующиеся при создании условий кристаллизации из пересыщенных растворов.

Результаты спектрального анализа, приведенные на рисунке 4.6 для кристаллизующейся фазы из модельного раствора ОВ №1, идентифицируют образовавшиеся осадки как смесь кальцита и гидрогидроксиокарбоната магния ($MgCO_3Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$). Характерных для арагонита и магнезита пиков поглощения на ИК-спектрах образовавшихся осадков не наблюдается.

Аналогичные результаты были получены при проведении экспериментов по кристаллизации осадков из пересыщенного модельного раствора ОВ №2. Результаты ИК-спектрального анализа осадка, кристаллизующегося из модельного раствора ОВ №2, идентифицируют образовавшиеся осадки как смесь кальцита, доломита и гидрогидроксиокарбоната магния (Рисунок 4.7).

Характерных для арагонита и магнезита пиков поглощения на спектрах не наблюдается.

Сопоставление высоты пиков поглощения гидроксиокарбонатов магния и кальцита показывает, что для насыщенного хлоридами модельного раствора ОВ №2 в осадках существенно преобладает кальцит (Рисунок 4.7).

Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что вероятной причиной гидрофилизации алмазов в перенасыщенной оборотной воде являются процессы кристаллизации осадков из пересыщенных растворов. При этом происходит преимущественное образование кальцита и гидрокарбоната магния. В осадках, образующихся в насыщенном хлоридами растворе, преобладает кальцит.

Сделанный вывод обосновывает выбор кальцита в качестве наиболее вероятного кристаллизующегося минерала при рассмотрении процессов и выборе критериев для оценки возможности техногенной гидрофилизации поверхности алмазов в условиях контакта с хлорид-содержащими оборотными водными системами, сопутствующих переработке кимберлитов рассматриваемых месторождений.

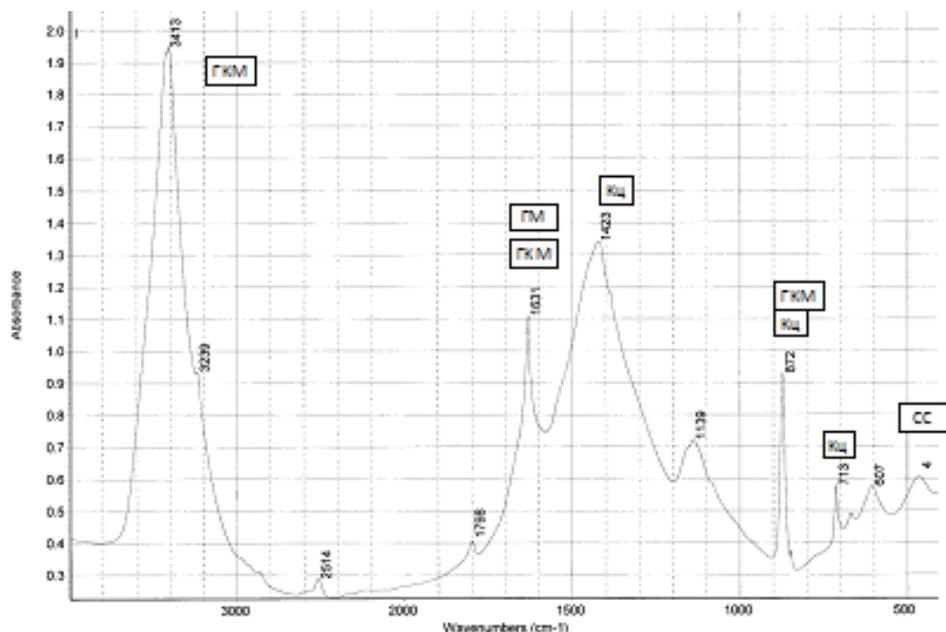


Рисунок 4.6 – ИК-спектр продуктов осаждения подщелачиванием из модельного раствора № 1 (pH=8,5). Обозначения пиков поглощения: ГКМ – гидрокарбонат магния; ГМ – гидроксид магния; Кц – кальцит; Гж – гидроксиды железа; СС – слоистые силикаты

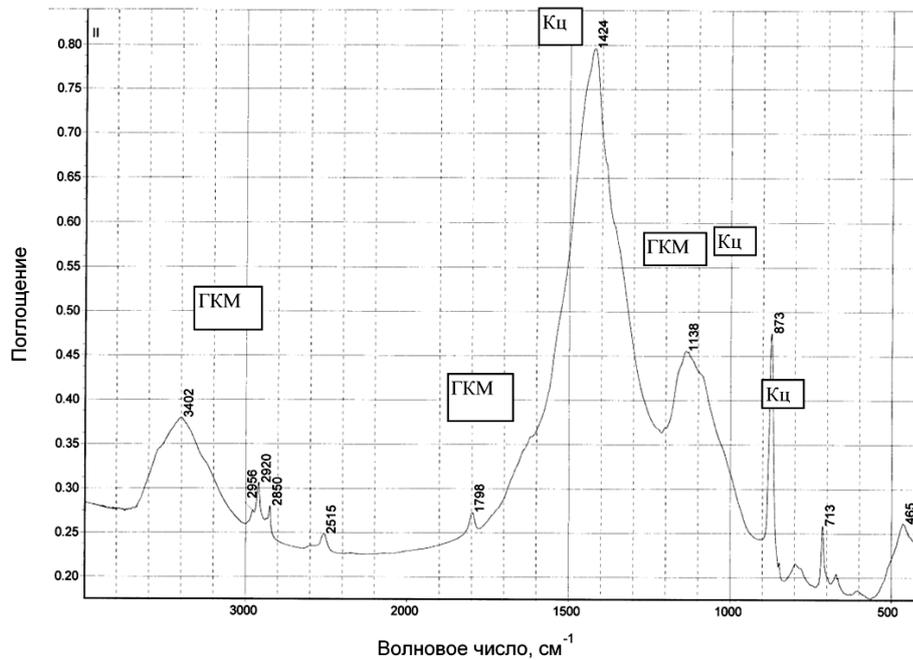


Рисунок 4.7 – ИК-спектр продуктов осаждения подщелачиванием из модельного раствора № 2 (рН=8,5)

Присутствие ионов железа в окружающей среде, в том числе оборотной воде, как установлено результатами исследований главы 3, является фактором, способствующим интенсивной кристаллизации осадков на контактирующей с ней поверхностью. В частности, первичное закрепление соединений железа на поверхности алмазов может являться причиной последующего техногенного осаждения на них карбонатных и гидроксидакарбонатных пленок.

Для подтверждения данной гипотезы были поставлены эксперименты по измерению рН начала кристаллизации осадков из средне минерализованных вод в условиях присутствия и отсутствия ионов железа на примере модельного раствора ОВ №2. В качестве соли железа использовали сульфат двухвалентного железа.

Методика эксперимента предполагала предварительное введение в модельный раствор сульфата двухвалентного железа и последующее введение щелочного агента до требуемых значений рН. После образования в растворе устойчивого осадка (не исчезающего при перемешивании) добавляется кислота и достигается растворение осадка. Применение прецизионного рН-метра позволяет достаточно точно определить рН кристаллизации и растворения осадков.

В модельных растворах после добавления хлорида железа (+2) вследствие гидролиза происходит самопроизвольное интенсивное осаждение солей железа, вследствие чего в осадке идентифицируются гидроксиды железа +2 и +3 (Рисунок 4.8, пики ГЖ). В образующемся осадке идентифицируется небольшое количество кальцита.

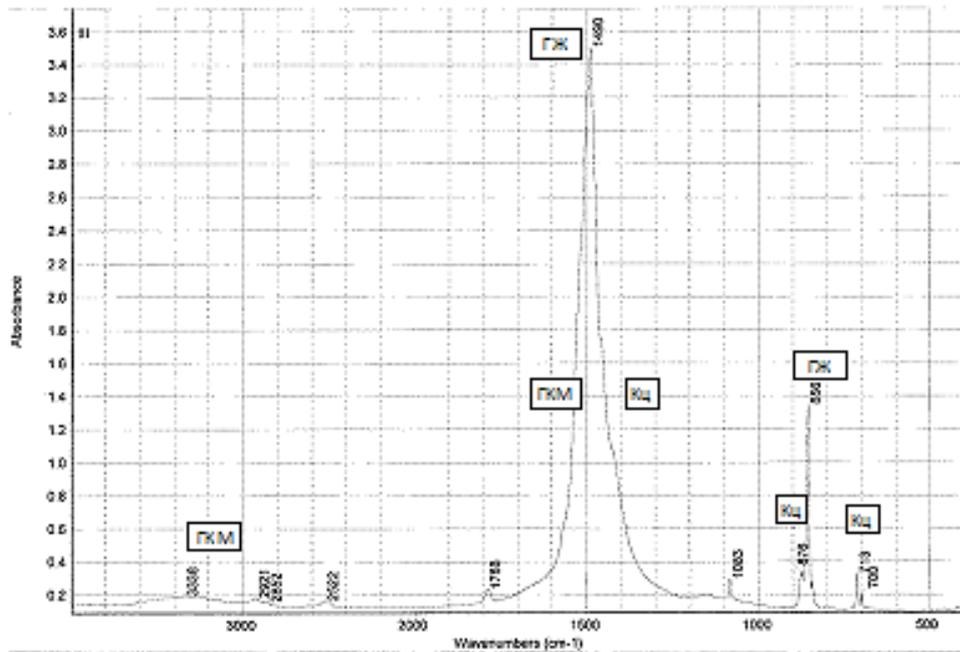


Рисунок 4.8 – ИК-спектр продуктов самопроизвольного осаждения из железосодержащего подкисленного модельного раствора ОВ № 2.

Результаты анализа представленных ИК-спектров показывают, что осадки, образующиеся при подщелачивании рассматриваемых модельных растворов, как и в предыдущих опытах без добавок солей железа, представляют собой смесь кальцита и гидроксидакарбоната магния.

Результаты исследований процессов растворения – осадкообразования (по механизму кристаллизации) в присутствии и отсутствии ионов железа, представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Расчетные и экспериментально измеренные граничные pH процессов растворения – кристаллизации (осадкообразования) в модельном растворе ОВ №2

№	Состав водной системы	Расчетное pH осадкообразования			Измеренное pH кристаллизации	
		CaCO ₃	FeCO ₃	MgCO ₃ Mg(OH) ₂ H ₂ 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 результатов исследований процессов растворения - осадкообразования, представленных в таблице 4.6, показал, что установленные в экспериментах значения pH процессов осадкообразования (при подщелачивании) и растворения (при подкислении) в

рассматриваемой смешанной системе характеризуются отклонениями от расчетных данных. Данный факт обусловлен условиями процесса совместного осаждения присутствующих в водной фазе компонентов, при которых значения рН их общего осадкообразования отличаются от значений рН образования осадков отдельных компонентов. При этом в присутствии солей железа процесс общего осадкообразования происходит при более низких значениях рН.

Появление в жидкой фазе ионов и соединений железа изменяет механизм осадкообразования. В присутствие ионов железа при добавках щелочи выпадение осадка начинается раньше, т.е. наличие ионов или соединений железа смещает величину рН осадкообразования (кристаллизации) карбонатов и гидроксидокарбонатов кальция и магния в более кислую область, приближая ее к расчетному значению. Визуальный анализ показывает, что в присутствии соединений железа образование осадка происходит более интенсивно.

Например, анализ приведенных в таблице 4.6 данных показывает, что измеренное фактическое значение рН образования осадка из смеси солей кальция и магния при отсутствии солей железа (8,0) существенно превышает расчетное значение рН образования карбоната кальция в присутствии солей железа (6,4).

При растворении осадков рН межфазного перехода ($pH = 7,0$) лежит между расчетными значениями рН образования $CaCO_3$ и $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$.

При проведении экспериментов по осаждению из растворов подщелачиванием водной среды, представленной реальной оборотной водой с высокой концентрацией хлорид – ионов, полученные результаты близки к данным, полученным на модельном растворе ОВ №2. Осадкообразование начинается при смещении значений рН в щелочную область при рН более 8,2. Элементный состав образующихся осадков, представленный в таблице 4.7, указывает на преимущественное образование соединений кальция.

Таблица 4.7 – Элементный состав образующихся осадков при подщелачивании исследуемых водных систем

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

Массовая доля кальция в осадках вдвое выше, чем магния. Анионный состав осадков преимущественно карбонатный. Содержание железа весьма заметно и составляет от 2,5 до 3,4% (Таблица 4.7).

Анализ состава образующихся осадков позволяет характеризовать процесс техногенной гидрофилизации как процесс кристаллизации, инициируемый присутствием соединений железа в среде, пересыщенной ионами кальция и магния.

Необходимо подчеркнуть, что идентифицируемый химический состав кристаллизующихся в оборотной воде техногенных осадков существенно отличается от состава вмещающих пород перерабатываемых кимберлитов и близок по элементному составу к оборотной воде, из которой образовались исследуемые осадки.

Таким образом, обобщая результаты термодинамических, спектральных и физико-химических исследований, можно заключить, что в процессах переработки рассматриваемых кимберлитовых руд контакт алмазов с водной фазой приводит к техногенной гидрофилизации их поверхности как за счет кристаллизации на ней минеральных пленок преимущественно из карбонатов и гидроксидокарбонатов кальция и магния, так и физической сорбции соединений из жидкой фазы пульпы на алмазах.

Результаты анализа в значительной мере подтверждают обоснованный ранее механизм формирования и закрепления минеральных образований как процесс кристаллизации карбонатных и гидроксидокарбонатных соединений на поверхности алмазных кристаллов в цикле рудоподготовки и процессах липкостной и пенной сепарации кимберлитовых руд.

Результаты термодинамического анализа и моделирования устанавливают необходимые и достаточные (при высокой скорости процессов растворения) условия как для удаления минеральных образований с поверхности алмазных кристаллов, так и для предотвращения их повторного образования в исследуемых физико-химических процессах сепарации труднообогатимых интенсивно измененных кимберлитовых руд.

Таковыми условиями являются снижение в используемой водной фазе концентраций ионов кальция, магния и бикарбоната, а также смещение pH жидкой среды в кислую область.

Создание в жидкой фазе рудной пульпы необходимых условий разрушения гидрофильных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов возможно применением различных методов, достаточно подробно рассмотренных в первой главе диссертации. В схемах обогатительных фабрик, перерабатывающих руды различного вещественного состава, для регулирования ионного состава рудных пульп наиболее часто применяются химические методы, основанные на применении растворов кислот, щелочей и растворимых солей. Однако в этом случае происходит загрязнение оборотных водных систем химическими компонентами, что приводит к необходимости их дополнительной очистки.

Исследованиями, выполненными в ИПКОН РАН [171-175, 184-192, 224, 225], в том числе с участием автора, показана эффективность регулирования физико-химического состава рудных пульп с применением методов электрохимического кондиционирования, позволяющего без дополнительного введения химических реагентов целенаправленно изменять физико-

химические параметры и ионный состав жидкой фазы пульпы и оборотных вод в соответствии с требованиями технологических процессов.

Результаты применения кислых и щелочных продуктов электролиза сульфатно-хлоридных водных технологических вод в процессах переработки алмазосодержащих руд достаточно подробно представлены в главе 1 настоящей диссертации.

Однако в настоящее время оборотные воды, используемые на обогатительных алмазоизвлекающих фабриках, перерабатываемых рассматриваемые кимберлитовые руды с использованием процессов липкостной и пенной сепараций, характеризуются как высокоминерализованные хлоридно-сульфатные (Таблица 4.8).

Работами специалистов в области электролиза природных и технологических водных систем показано, что при обработке высокоминерализованных хлоридсодержащих вод протекают специфические электрохимические процессы, связанные с многообразием форм существования хлор - кислородных соединений, вследствие чего требуются дополнительные исследования для установления закономерностей изменения физико-химических параметров таких жидких сред в процессе их электрохимической обработки [218-221].

Таблица 4.8 – Химический состав минерализованных оборотных вод обогатительных фабрик АК «АЛРОСА»

Название проб	pH	Eh, мВ	Cl ⁻ г/дм ³	SO ₄ ²⁻ г/дм ³	K ⁺ г/дм ³	Na ⁺ г/дм ³	Mg ⁺⁺ г/дм ³	Sr ⁺⁺ г/дм ³	Ca ⁺⁺ г/дм ³	Общая минерализация, г/дм ³
Оборотная вода ОФ №3	7,86	63,8	17,06	1,71	0,148	9,26	0,378	0,027	1,59	33
Оборотная вода ОФ №12	7,31	103,6	12,06	1,27	0,74	1,387	1,87	0,086	2,93	22,15
Оборотная вода ОФ №16	6,08	79,9	11,18	1,712	0,507	3,36	0,879	0,058	2,316	22,71

С учетом изложенного, на последующем этапе работы проведено моделирование и экспериментальные исследования процессов электролиза рассматриваемых водных систем с целью установления параметров их электрохимического кондиционирования для модифицирования свойств жидкой фазы рудной пульпы до значений, обеспечивающих разрушение и предотвращение формирования минеральных образований на поверхности алмазов в процессах сепарации алмазосодержащих кимберлитов.

4.2. Исследование процесса электролиза модельных минерализованных хлоридсодержащих водных систем

Возникающие под действием электрических полей процессы миграции анионов и катионов, а также протекающие на рабочих электродах электрохимические реакции вызывают значительные изменения ионно-молекулярного состава жидкой фазы в процессе ее электрохимической обработки и являются одной из причин изменения поверхностных свойств, контактирующих с ней минералов. В зависимости от конструкции используемого электрохимического кондиционера в обрабатываемой водной системе будут протекать отличающиеся по механизму и интенсивности процессы, вследствие чего характер и уровень изменения ионно-молекулярного состава жидкой фазы также будут отличаться. Закономерности электролиза хлоридсодержащих растворов в диафрагменных и мембранных аппаратах в достаточной мере изучены российскими учеными [105, 129, 132, 206]. Однако применение данного типа аппаратов в условиях алмазоизвлекающих фабрик не находит промышленного применения вследствие экономической неэффективности, обусловленной:

- необходимостью кондиционирования больших объёмов водных систем, высокая минерализация которых приводит к сложности эксплуатации мембран и диафрагм;
- необходимостью утилизации второго продукта электролиза;
- высокими эксплуатационными затратами на обслуживание;
- повышенными требованиями к технике безопасности и экологической безопасности процесса электролиза водных систем.

Результаты экспериментальных исследований, выполненных с участием автора под руководством академика В.А. Чантурия [50-58, 193-213, 224-227], показали целесообразность применения в схемах переработки алмазосодержащих руд бездиафрагменного метода кондиционирования аналогичных исследуемым водных систем, что обусловлено возможностью обработки большого объёма технологических вод, простотой конструкций, безопасностью обслуживания и отсутствием второго продукта электролиза обрабатываемой воды.

Основной задачей последующих исследований было установление количественных закономерностей процессов, протекающих в электролизере бездиафрагменного типа при электрохимическом кондиционировании высокоминерализованных хлоридно-сульфатных водных систем, характеристика которых приведена в таблице 4.8.

Учитывая предполагаемые условия применения бездиафрагменного электролиза минерализованных вод в технологии переработки кимберлитовых руд и требования технологических процессов, потребляющих электрохимически обработанные водные системы, в последующих исследованиях рассмотрены закономерности реакций, протекание которых

обеспечивает параметры модифицированной жидкой фазы рудной пульпы, обуславливающие разрушение и предупреждение образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов:

- продукты окислительно-восстановительных реакций;
- значения pH и ОВП водной фазы;
- концентрация и состав газообразных компонентов;
- концентрация и состав ионных компонентов.

4.2.1. Анализ возможных окислительно-восстановительных реакций с изменением значений pH и ОВП жидкой фазы в условиях бездиафрагменной электрохимической обработки исследуемых водных систем

Окислительно-восстановительные процессы, происходящие в объёме электрохимически обрабатываемых водных систем, оказывают определяющую роль на формирование таких конечных параметров продуктов электролиза водной среды, как значения pH и ОВП. Указанные параметры для рассматриваемых сепарационных процессов алмазосодержащего сырья в свою очередь обуславливают стабильность устойчивости или способность к растворению исследуемых минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов в условиях их извлечения из кимберлитовых руд. Как уже указывалось, оборотные воды алмазоизвлекающих фабрик, перерабатывающих рассматриваемые кимберлитовые руды, относятся к хлоридно-сульфатным и характеризуются высокой минерализацией и высокими концентрациями отдельных компонентов (Таблица 4.8). Таким образом, последующие исследования проведены применительно к водным системам, обладающим вышеуказанными характеристиками.

Растворенные вещества в жидкой фазе рудных пульп алмазоизвлекающих фабрик, перерабатывающих исследуемые руды, представлены катионами водорода, кальция, магния и натрия; сульфатными, хлоридными, карбонатными и гидрокарбонатными, гидроксильными анионами (Таблица 4.8). По данным лабораторных исследований института «Якутнипроалмаз» жидкая фаза алмазосодержащих рудных пульп в небольшом количестве (до 0,25 г/дм³) содержит серосодержащие кислотные остатки (гидросернистые, тиосульфатные и сульфитные ионы), также присутствует растворенные кислород, углекислый газ и азот. В исследуемых водных системах обнаруживаются поверхностно - активные вещества (до 2 мг/л) и нефтепродукты. При несоблюдении режима осветления в оборотных водах возрастает до 10 мг/л содержание тонкодисперсных шламов.

Как известно [218-221], важным фактором состояния системы является наличие или отсутствие контакта обрабатываемой водной среды с атмосферой. При ведении электролиза в закрытой системе (без контакта с атмосферой) в водной среде происходит накопление газообразных продуктов электролиза (хлора, кислорода и водорода). Их концентрация в обрабатываемой водной среде будет определяться предельной растворимостью при поддерживаемом внутри электролизера давлении. При ведении процесса электролиза жидкой фазы в открытой системе (при контакте с атмосферой) в водной среде не происходит накопления газообразных продуктов электролиза, которые удаляются в атмосферу. Таким образом, электролиз водных систем в закрытом и открытом режимах приводит к существенно отличающимся конечным результатам, обуславливающим направление и скорость протекания в них окислительно-восстановительных реакций.

В жидкой фазе исследуемых водных систем можно выделить несколько окислительно-восстановительных систем (O_2/OH^- ; $Cl^-/Cl_2/HClO_n$; $HS^-/S_0/S_2O_3^{2-}/SO_3^{2-}/SO_4^{2-}$), в которых процессы электролиза протекают с различной скоростью и определяются как газовым, так и ионно-молекулярным составом обрабатываемой водной среды.

В таблице 4.9 приведены термодинамические константы (стандартная энергия Гиббса ΔG^0 и стандартный электродный потенциал E^0) и выражения для электродного потенциала полуреакций окисления и диспропорционирования основных сульфокислот и хлор - кислородных соединений, присутствующих в исследуемых минерализованных водных системах.

Таблица 4.9 – Уравнения для расчета электродного потенциала реакций в жидкой фазе водной системы

№	Реакция	$\Delta G^0/E^0$ реакции	Выражение для электродного потенциала реакции
1	$2Cl^- = Cl_2 + 2e$	62,6/1,36	$E = E^0 - 0,059 \lg[Cl^-] + 0,0147 \lg P_{Cl_2}$
2	$Cl^- + H_2O = ClO^- + 2H^+ + 2e$	30,8/0,67	$E = E^0 - 0,0295 \lg[Cl^-] + 0,0295 \lg[ClO^-] + 0,059 \lg[H^+]$
3	$Cl^- + 4H_2O = ClO_4^- + 8H^+ + 8e$	530,6/2,88	$E = E^0 - 0,00738 \lg[Cl^-] + 0,00738 \lg [ClO_4^-] + 0,059 \lg[H^+]$
4	$Cl_2 + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2e$	75,1/1,63	$E = E^0 + 0,059 \lg[HClO] + 0,059 \lg[H^+] - 0,0147 \lg P_{Cl_2}$
5	$HClO + H_2O = HClO_2 + 2H^+ + 2e$	75,5/1,64	$E = E^0 + 0,0295 \lg[HClO_2] + 0,059 \lg[H^+] - 0,0295 \lg[HClO]$
6	$O_2 + 4H^+ + 4e = 4H_2O$	113,3/1,23	$E = E^0 + 0,059 \lg[H^+] + 0,0147 \lg P_{O_2}$
7	$HS^- = S_0 + H^+ + 2e$	-2,9/-0,06	$E = E^0 - 0,0295 \lg[HS^-] + 0,0295 \lg[H^+]$
8	$2HS^- + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8e$	-41,9/-0,23	$E = E^0 - 0,0148 \lg[HS^-] + 0,059 \lg[H^+]$
9	$S_2O_3^{2-} + 6H_2O = 2SO_4^{2-} + 12H^+ + 8e$	107,0/0,58	$E = E^0 - 0,00739 \lg[S_2O_3^{2-}] + 0,0885 \lg[H^+] + 0,0148 \lg[SO_4^{2-}]$
10	$SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$	1,9/0,04	$E = E^0 - 0,0295 \lg[SO_3^{2-}] + 0,0295 \lg[SO_4^{2-}] + 0,059 \lg[H^+]$

Термодинамические константы хлорсодержащих соединений взяты из справочника [168] и представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Стандартные энтальпии образования ($\Delta H^{\circ}_{обр.}$), стандартные энергии Гиббса образования ($\Delta G^{\circ}_{обр.}$) и стандартные энтропии S° хлорсодержащих веществ [168]

Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{обр., 298,15}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{обр., 298,15}$ кДж/моль	$S^{\circ}, 298,15$ Дж/(моль К)
ClO^{-} (р-р; бесконечн.разб., H_2O)	-110,0	-36,6	33
ClO_2^{-} (р-р; бесконечн.разб., H_2O)	-66,53	17,12	101,25
ClO_3^{-} (р-р; бесконечн.разб., H_2O)	-95,6	-0,2	164,4
ClO_4^{-} (р-р; бесконечн.разб., H_2O)	-123,6	-3,4	183,7
HCl (г)	-92,31	-95,30	186,79
HCl (р-р; бесконечн.разб., H_2O)	-167,1	-131,26	56,5
Cl^{-} (р-р; бесконечн. H_2O)	-167,1	-131,26	56,5
$HClO_4$ (ж)	-34,9	84,0	188,3
ClO_2 (г)	104,60	122,34	257,02
Cl_2O (г)	75,73	93,40	266,23

Как видно из представленных данных система хлор – кислород – вода является достаточно сложной для экспериментальных и аналитических исследований процесса ее электрохимической обработки. При окислении хлорид - иона на аноде наряду с молекулярным хлором в электролите могут образовываться хлор - кислородные кислоты – хлористая и хлорноватистая. В результате процессов самоокисления-самовосстановления одни атомы хлора превращаются в анионы Cl^{-} , а другие (с положительной степенью окисления) входят в состав анионов ClO^{-} или ClO_3^{-} (реакция диспропорционирования). Молекулярный хлор в кислых растворах устойчив и практически не диспропорционирует. В нейтральной среде эта реакция протекает в незначительной степени, а в щелочной среде газообразный хлор как выделяет кислород из воды, так и медленно переходит в хлор - кислородные кислоты (Таблица 4.9, реакции 2-4) [168].

При этом хлорноватистая и хлористая кислоты в кислой и нейтральной среде весьма неустойчивы и активно участвуют в процессах диспропорционирования и выделения атомарного кислорода. В щелочных средах эта реакция протекает медленно.

Таким образом, основную роль в формировании значений рН и ОВП жидкой фазы в рассматриваемых условиях играют окислительно – восстановительные реакции 5,6, представленные в таблице 4.9.

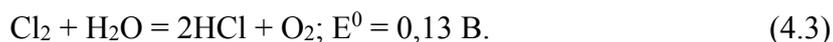
В кислой среде наиболее устойчивыми формами являются $HClO_4$ и Cl_2 , так как они оказываются конечными продуктами всех реакций диспропорционирования.

Совокупность термодинамических и кинетических факторов в рассматриваемых условиях обуславливает следующий состав продуктов взаимодействия в системе $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$: растворенный в воде хлор (он преобладает), HCl , HClO , HClO_3 [168]. При этом часть молекул Cl_2 диспропорционирует до соляной и хлорноватистой кислоты:



а кислотность раствора постепенно увеличивается.

Комбинируя потенциалы E° реакций 1 и 6 (Таблица 4.9) можно оценить и потенциал процесса окисления воды хлором в кислой среде:



При электролизе рассматриваемых высококонцентрированных растворов, особенно в щелочной водной среде, выход хлорноватой и хлорноватистой кислот достигает 30%.

При электролизе разбавленных хлоридных растворов с нейтральными значениями pH, к которым относятся рассматриваемые водные системы алмазоизвлекающих фабрик, выход хлор - кислородных кислот составляет 7-10% (Таблица 4.9, уравнения 2,3).

Образующиеся электролизные газы существенно изменяют рассматриваемые параметры водной среды. В таблице 4.11 представлены результаты измерения ОВП (E_h) проб оборотной воды обогатительной алмазоизвлекающей фабрики в различных режимах продувки ее газами и электрохимической обработки при расходе электроэнергии 0,5 А*час/л.

Таблица 4.11 – Концентрации основных компонентов и величины потенциалов окислительно – восстановительных ($E_{\text{Red/Ox}}$) пар в оборотной воде при различных условиях обработки

№ №	Параметры ионно – молекулярного состава	Ед. изм.	Значения параметров ионно-молекулярного состава водной системы в условиях:					
			Аэрация	Продувка кислородом	Продувка хлором	Анодная обработка	Катодная обработка	Бездиафр. обработка
1.	O_2	мг/л	3,5	12,3	0,1	14,5	0,3	6,3
2	Cl_2	мг/л	0,2	0,1	6,2	4,0	0,2	3,2
3	Cl^-	мг/л	169,5	166,0	215,0	145,0	159,0	160,0
4	SO_4^{2-}	мг/л	380	420	400	440	360	390
5	SO_3^{2-}	мг/л	55	50	60	40	80	60
6	$S_2O_3^{2-}$	мг/л	240	210	220	200	260	234
7	HS^-	мг/л	10,5	1,1	8,5	1,1	17,5	7,2
8	H^+ (рН)	рН	8,1	7,7	7,3	4,4	10,5	9,0
9	E_h (E_{pt})	мВ	280	480	320	480	-20	320
10	E_{Cl^-/Cl_2}	мВ	98	58	286	164	148	298
11	$E_{Cl^-/HClO}$	мВ	749	741	798	795	742	790
12	E_{O_2/OH^-}	мВ	470	528	337	550	372	362
13	E_{HS^-/S^0}	мВ	-150	-120	-145	-120	-178	-134
14	$E_{HS^-/S_2O_3^{2-}}$	мВ	-196	-183	-187	-193	-238	-185
15	$E_{S_2O_3^{2-}/SO_4^{2-}}$	мВ	-210	-180	-200	-148	-235	-165
16	$E_{S_2O_3^{2-}/SO_3^{2-}}$	мВ	-365	-343	-356	-344	-398	-376

Анализ приведенных в таблице 4.11 данных показывает, что в пробах водных систем после аэрации концентрации практически всех анионов снижаются (кроме SO_4^{2-}), что обусловлено окислительным действием кислорода воздуха, обнаруживаемого по существенному смещению ОВП в положительную область.

При продувке пробы кислородом эффект снижения концентраций сульфоксидных ионов заметен в еще большей степени, а E_h среды еще более смещается к потенциалу реакции восстановления кислорода.

При продувке системы хлором измеренное значение E_h среды смещается в положительную область. При этом хлор окисляет сульфидные и тиосульфатные ионы, переводя их в сульфитные и сульфатные ионы (Таблица 4.11).

В условиях анодной обработки растут концентрации растворенного кислорода и хлора. Существенно увеличивается E_h среды. Катодная обработка, напротив, ведет к снижению концентрации молекулярного кислорода и хлора, снижению E_h среды.

При бездиафрагменной обработке исследуемой водной системы E_h продукта электролиза смещается в положительную область и устанавливается посередине между

электродными потенциалами реакций восстановления хлора и кислорода, при этом концентрации кислорода и хлора существенно увеличиваются (Таблица 4.11).

Характерно, что и в случае бездиафрагменной обработки измеренные значения E_h ($-20 \div +480$ мВ) существенно положительнее, чем потенциалы реакций окисления гидросернистых ($-120 \div -180$ мВ) и тиосульфатных ($-140 \div -235$ мВ) ионов. Это свидетельствует о том, что при бездиафрагменном режиме электролиза исследуемой водной системы процессы окисления серосодержащих ионов весьма вероятны.

Результаты проведенного анализа показали, что наиболее существенные изменения концентраций ионно-молекулярных компонентов в продукте бездиафрагменной обработки исследуемых водных систем заключаются в увеличении содержания кислорода и хлора, а также смещении значений E_h и pH водной среды.

Анализ закономерностей изменения концентраций растворенных газов и pH продукта бездиафрагменной обработки исследуемой водной системы являлся задачей дальнейших исследований.

4.2.2. Анализ возможных образований газовых компонентов в продуктах бездиафрагменного электролиза исследуемых водных систем

Качественный и количественный состав газов, образованных в водной системе при ее электрохимической обработке, играют существенную роль для формирования свойств рудной пульпы в соответствии с требованиями технологических процессов сепарации алмазосодержащих кимберлитов. С учетом этого фактора выполнен анализ закономерностей образования и возможных превращений газовых компонентов в рассматриваемых условиях электрохимической обработки исследуемых водных систем, характеризующихся повышенной концентрацией хлорид-ионов (10 - 20 г/л, Таблица 4.8).

Газонасыщение водной системы при ее электролизе определяется несколькими процессами. Во-первых, это процесс электролиза, приводящий к образованию или поглощению газа в конечных электрохимически обработанных водах. Во – вторых, это диффузия газовой фазы через границу раздела фаз электролит – воздух и электролит – газовый пузырек. Третьим фактором является растворимость газов в рассматриваемых растворах. Четвертый фактор – концентрации в электролите молекул, переходящих в газовую форму в процессе протекания электрохимических реакций.

Наиболее значимым фактором, определяющим газонасыщение обрабатываемых водных систем, является растворимость газов в воде. Как видно из таблицы 4.12, молекулярный хлор обладает аномально высокой растворимостью в водных системах – до 7,1 г/л или $1,88 \cdot 10^{-3}$

моль/л. Напротив, водород обладает минимальной растворимостью в аналогичных условиях: 1,6 мг/л или $1,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 4.12 – Растворимость газов в воде [164]

Газ	Растворимость в 1 л при 20 ⁰ С и 1 атм.		
	моль/л	мг/л	мл/л
Углекислый газ	$3,7 \cdot 10^{-2}$	1705	880
Хлор	$1,0 \cdot 10^{-1}$	7100	2300
Водород	$0,8 \cdot 10^{-3}$	1,6	18
Сероводород	$1,15 \cdot 10^{-1}$	3929	2230
Азот	$0,69 \cdot 10^{-3}$	19,5	16
Кислород	$1,38 \cdot 10^{-3}$	44,3	30

Анализ закономерностей образования и возможных превращений газовых компонентов в рассматриваемых условиях рассмотрен на примере процесса электролиза в электрохимической системе с нерастворимыми электродами, содержащей раствор хлорида щелочного металла.

В рассматриваемом случае можно выделить два условно независимых процесса: электролиз соли хлористого натрия (Рисунок 4.9а) и электролиз воды (Рисунок 4.9б).

В процессе электролиза на аноде происходит преимущественное окисление ионов хлора в молекулярную форму, растворяющуюся в воде (Рисунок 4.9а). Компенсирующей реакцией является реакция образования водорода из ионов водорода (в кислой среде) или воды (в щелочной среде).

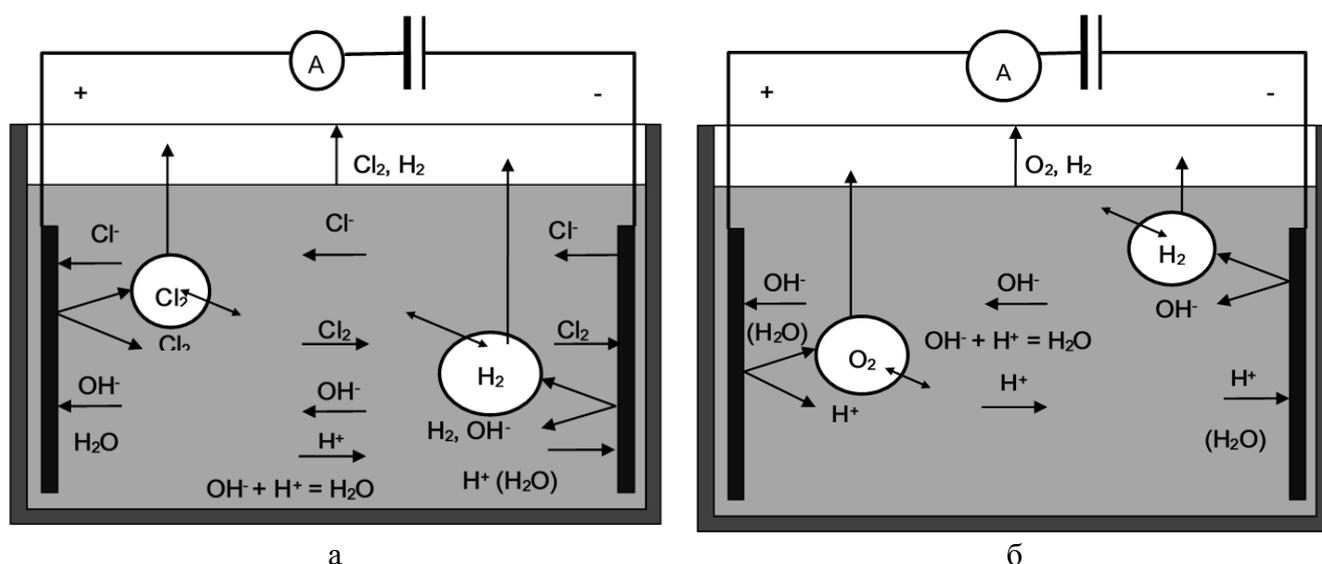


Рисунок 4.9 – Схема процессов при электролизе хлоридсодержащих водных систем: а) электролиз хлористого натрия; б) электролиз воды

Для выбора эффективных значений параметров электрохимического кондиционирования хлоридно-сульфатных растворов было изучено влияние на изменение концентраций хлора и кислорода в жидкой фазе обрабатываемой водной системы основных факторов процесса бездиафрагменного электролиза - плотности тока на электродах и времени обработки водной системы. Результаты теоретического рассмотрения и экспериментальных исследований процессов электролиза хлоридно-сульфатных растворов для рассматриваемых условий приведены ниже.

При ведении процесса при падении напряжения на электродах более 1,6 В сумма перенапряжений анодного и катодного процессов существенно выше напряжения разложения электролита, и в нем начинается интенсивное образование хлора, водорода и кислорода, выделяющихся в виде пузырьков газа. В этом случае становится возможным интенсивный переход кислорода, хлора и водорода из образующихся пузырьков в электролит и, напротив, взаимное поглощение пузырьков различных газов.

При проведении экспериментов использовался лабораторный электролизер объемом 1 л с площадью электродов 200 см². Электролизу подвергался раствор поваренной соли с концентрацией ионов хлора от 2 до 8 г/л.

Исследования влияния плотности тока на электродах на концентрацию хлора и кислорода в принятых условиях выявили пропорциональную зависимость между этими параметрами (Рисунок 4.10).

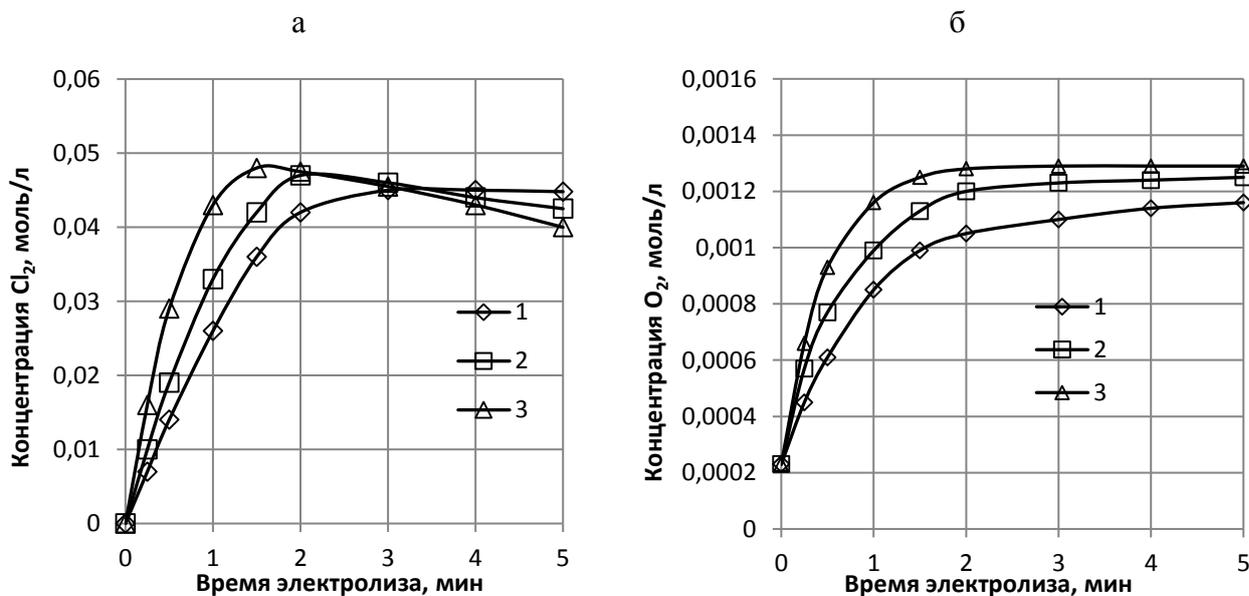


Рисунок 4.10 – Экспериментальные зависимости насыщения раствора хлорида натрия ($[Cl^-] = 2$ г/л) газообразным хлором (а) и кислородом (б) при ведении процесса электролиза при плотности тока: 1 – 100 А/м²; 2 – 200 А/м²; 3 – 300 А/м²

Характерно, что в начальном интервале времени наблюдается прямо-пропорциональное увеличение скорости образования газообразных продуктов с увеличением плотности тока, а в конечном интервале времени увеличение плотности тока не приводит к столь заметному увеличению концентраций хлора и кислорода. Из анализа результатов измерений видно, что наблюдается снижение концентраций хлора в объеме электролизера при плотности 200 и 300 А/м² (Рисунок 4.10а) через 2 мин электролиза, что обусловлено снижением концентрации ионов хлора в электролите.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что при увеличении плотности тока в начальный период электролиза наблюдается рост концентраций газообразного хлора и кислорода, однако, вследствие удаления газов из электролита и их ограниченной растворимости в воде, концентрации газов достигают предельных значений и не возрастают при дальнейшем увеличении плотности тока и времени электролиза. Полученные результаты позволяют предположить, что длительные или интенсивные режимы электролиза могут оказаться малоэффективными, и необходимо экспериментально определить оптимальные значения режимных параметров процесса электрохимической обработки для реальных условий.

Интенсивность концентрирования газов в жидкой фазе существенно зависит от наличия или отсутствия контакта открытой части электролизера с воздухом. Если из электролизера интенсивно удаляются продукты электролиза, то в аппарате происходит интенсивный переход растворенных газов (кислорода, водорода, хлора) в газовую фазу как в виде крупных пузырьков, так и вследствие газовой десорбции [218]. Скорость перехода определяется парциальным давлением каждого газа в смеси газов над поверхностью электролита и общим давлением в газовой фазе. Газовый состав воздушной фазы над обрабатываемым раствором представлен продуктами электролиза, десорбируемыми из электролита, а также газами, изначально растворенными в жидкой фазе, в первую очередь азотом. В таких условиях парциальное давление хлора, водорода и кислорода не превышает трети от общего давления (0,33 атм).

В закрытом электролизере газообразные продукты электролиза не удаляются через границу раздела фаз и присутствуют в обработанной воде в виде растворенного газа или микропузырьков. Общее давление в закрытом электролизере несколько выше чем в открытом и определяется высотой самого электролизера и гидростатическим давлением (высотой столба жидкости магистрали разгрузки электролизера). Как правило, давление в таком электролизере не превышает 1,2 атм. Наблюдаемое повышение давления пропорционально (на 20%) увеличивает растворимость газов.

Наиболее быстрое повышение концентрации газов достигается при реализации режимов, когда образуется большое количество микропузырьков с развитой поверхностью [45,109]. При

электролизе в аппаратах закрытого типа парциальное давление каждого газа определяется равновесиями в процессе электролиза, когда для выделения в газовую фазу необходимо превышение внешнего давления (1-1,2 атм.) Образующиеся микропузырьки сохраняют избыточное давление выделившегося газа в силу капиллярного давления в газовой микросфере [153]. В таких условиях парциальное давление каждого газа первоначально близко к исходному, достигаемому при электролизе. Благодаря большей поверхности пузырьков электролит быстрее насыщается электролизными газами пропорционально их парциальному давлению, времени нахождения в водной фазе и растворимости в воде [218].

С учетом большего парциального давления электролизных газов и скорости их перехода в жидкую фазу в закрытом электролизере достигается большее газонасыщение по сравнению с открытым электролизером.

Анализ различий в механизме поведения газовой фазы в открытом и закрытом электролизерах показывает, что при схожести химических процессов при электролизе, в закрытом электролизере достигаются условия для повышения газонасыщения 1,5 – 2,3 раза.

4.2.3. Изменение концентраций ионных компонентов в конечных продуктах бездиафрагменного электролиза модельных хлоридсодержащих водных систем

Концентрация ионных компонентов в продуктах электролиза исследуемых водных систем является фактором, обуславливающим условия растворения или предотвращения образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов в физико-химических процессах их извлечения за счет создания или ликвидации условий насыщения или пресыщения водной фазы кристаллизующимися элементами (ионами). С учетом этого в последующих исследованиях рассмотрены закономерности формирования ионного состава рассматриваемых хлоридно-сульфатных водных систем в процессе их бездиафрагменной электрохимической обработки.

Возникающие под действием электрических полей процессы перемещения (миграции) анионов и катионов, а также протекающие на рабочих электродах и минеральных частицах электрохимические реакции при бездиафрагменной обработке водных систем вызывают значительные изменения их ионно-молекулярного состава.

Общим при рассмотрении диафрагменных и бездиафрагменных режимов электролиза водных систем являются закономерности массопереноса вблизи электродов, отличием – наличие интенсивного конвективного переноса в объеме электролита, существенно выравнивающего концентрации ионно-молекулярных компонентов в объеме бездиафрагменного электролизера.

При электролизе водных систем в приэлектродных пространствах накапливаются ионы, не участвующие в электродных процессах. В процессе электролиза рассматриваемых водных систем это, в первую очередь, катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , анионы SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} . Одновременно происходит приэлектродное изменение концентрации водородных, хлоридных, сульфоксидных ионов.

Моделирование процессов формирования ионного состава рассматриваемых хлоридсодержащих водных систем было выполнено также на примере электролиза водного раствора $NaCl$. Под действием электрического поля ионы Na^+ и Cl^- разделяются и накапливаются в прикатодном и прианодном объемах. Если ионы хлора окисляются на аноде с образованием молекулярного хлора, то ионы натрия в рассматриваемом диапазоне потенциалов индифферентны.

На катоде происходит реакция восстановления молекул хлора и ионов водорода. Реакция восстановления молекул хлора протекает с низкой интенсивностью ввиду малой концентрации молекулярного хлора вблизи катода. Напротив, реакция восстановления ионов водорода с образованием молекулярного водорода протекает с малым перенапряжением и с высокой интенсивностью, особенно, при правильном подборе материала катода. Именно эта реакция вызывает подщелачивание обрабатываемой водной системы. Однако увеличение концентрации молекулярного хлора в процессе электролиза и подщелачивание среды ведет к замедлению скорости реакций окисления иона хлора и восстановления ионов водорода.

Как видно из рисунка 4.11, электролиз раствора хлорида натрия в принятых условиях ведет к уменьшению концентрации ионов хлора. При высоких плотностях тока скорость процесса с течением времени замедляется (Рисунок 4.11, кривая 3).

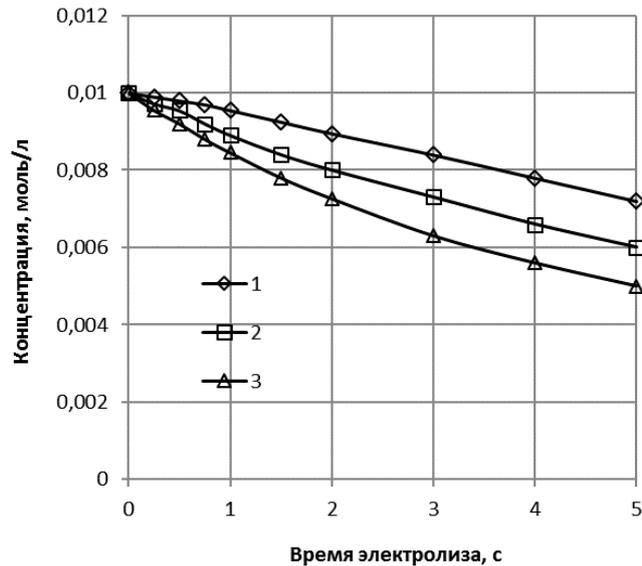


Рисунок 4.11 – Зависимости изменения концентраций ионов хлора при электролизе модельного раствора. Плотность тока: 1 – 100 А/м²; 2 – 200 А/м²; 3 – 300 А/м²

В растворах, содержащих сульфидные ионы, возможно протекание процесса электролиза, включающего окисление сульфидных ионов до элементарной серы и сульфоксидных ионов.

Окислительно-восстановительные реакции в сульфид-тиосульфат-сульфит-сульфатных электролитах относят к практически необратимым. Принципиальная схема процессов, протекающих в таких растворах, представленная на рисунке 4.12, включает реакции окисления ионов в относительно более восстановленной форме серы с образованием ионов сульфокислот с относительно более окисленной формой серы.

Поскольку обратный процесс восстановления ионов сульфокислот с относительно более окисленной формой серы в ионы сульфокислот с относительно более восстановленной формой серы кинетически заторможен и практически не идет, на катоде протекают реакции образования газообразного водорода (Рисунок 4.12). В результате процесс электролиза ведет к снижению концентрации гидросульфидных ионов и росту концентрации сульфатных ионов (Рисунок 4.13).

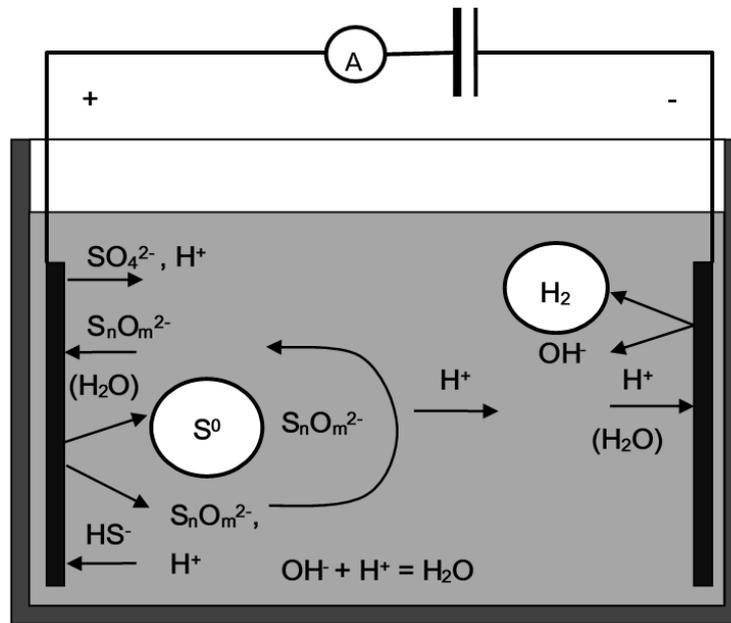


Рисунок 4.12. – Схема процессов при электролизе сульфидно-тиосульфатно-сульфитно-сульфатных электролитов

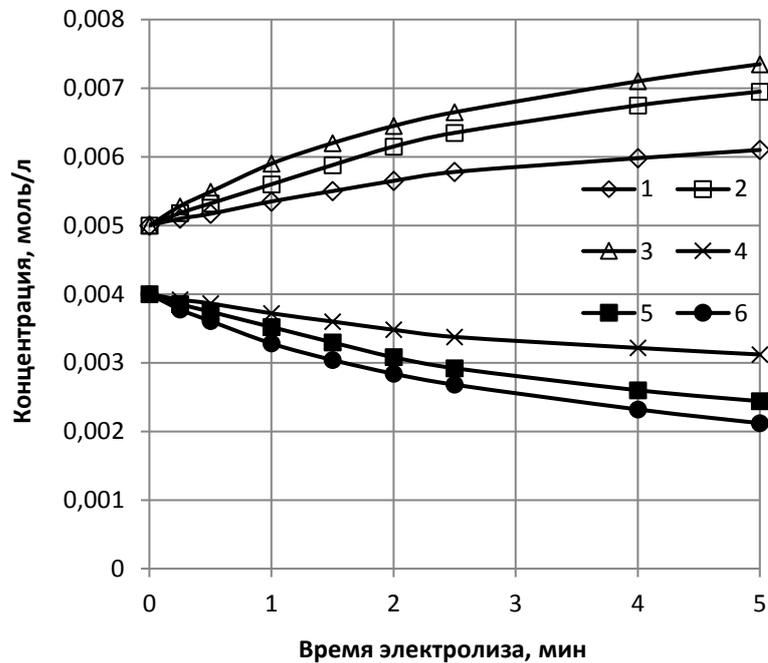
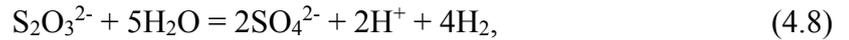
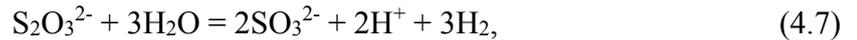
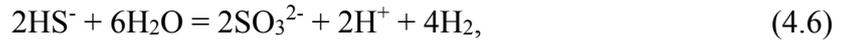
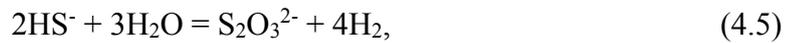


Рисунок 4.13 – Зависимости изменения концентраций SO_4^{2-} ионов (1,2,3) и HS^- ионов (4,5,6) при электролизе модельного раствора. Плотность тока: 1,4 - 100 А/м^2 ; 2,5 – 200 А/м^2 ; 3,6 – 300 А/м^2

В первом случае суммарная реакция имеет вид реакции окисления сульфокислот кислородом или хлором, во втором – более сложные реакции, протекание которых возможно под воздействием внешней электрической энергии (в условиях электролиза):





Реакции 4.4 - 4.9 сопровождаются генерированием водородных ионов и приводят к подкислению среды.

Таким образом, вследствие затрудненности реакций восстановления сульфитных и сульфатных ионов на катоде протекает реакция восстановления катиона водорода с получением газообразного водорода и подкисления среды.

С учетом полученных результатов следует заключить, что при бездиафрагменном электролизе электролитов, содержащих хлориды и сульфокислоты, протекают два противоположных процесса: подщелачивание жидкой фазы за счет электролиза хлористого натрия и подкисление жидкой фазы вследствие окисления серосодержащих слабых кислот. Интенсивность этих процессов определяется плотностью тока и степенью необратимости реакций окисления. Суммарное направление изменения рН среды определяется соотношением концентраций ионов хлора с одной стороны; гидросульфидных и тиосульфатных ионов, с другой стороны.

Оборотная вода обогатительных фабрик содержит значительные концентрации таких ионов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах и влияющих на конечный ионно-молекулярный состав жидкой фазы пульпы.

В закрытых системах (в электролизерах герметичного типа) также протекают реакции взаимодействия газообразного хлора с водой и водородом, приводящие к образованию HCl и подкислению среды. Достижимая величина подкисления среды определяется концентрацией моно-молекулярных компонентов, при окислении или восстановлении которых образуются ионы H^+ .

Изменение концентрации водородных ионов ($\Delta[\text{H}^+]$) в электролите при электролизе определяется количеством ионов хлора ($\Delta[\text{Cl}^-]$), безвозвратно перешедших в виде хлора в газовую фазу и ионов серы ($\Delta[\text{S}]$), перешедших из гидросульфидных и тиосульфатных ионов в сульфитные и сульфатные по реакциям 4.2, 4.6 – 4.8:

$$\Delta[\text{H}^+] = \Delta[\text{S}] - \Delta[\text{Cl}^-], \quad (4.10)$$

$$\text{где } \Delta[\text{S}] = \Delta[\text{SO}_3^{2-}] + \Delta[\text{SO}_4^{2-}] - \Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - \Delta[\text{HS}^-].$$

При бесконечно долгом течении электролиза, когда достигается максимально возможное изменение концентраций, по сути - удаление ионов хлора ($\Delta[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]$) и гидросульфитных и тиосульфатных ионов ($\Delta[\text{S}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{HS}^-]$) конечное изменение концентрации водородных ионов можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta[\text{H}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] - [\text{Cl}^-]. \quad (4.11)$$

Проверка предложенных расчетных уравнений проводилась на трех растворах, моделирующих хлоридную, сульфатную и смешанную системы. Концентрации ионов подбирались в соответствии со средними значениями их в минерализованной воде технологических процессов алмазоизвлекающей обогатительной фабрики №3, перерабатывающей кимберлитовые руды трубок «Мир» и «Интернациональная».

Кинетика изменения концентрации ионов газообразного продукта, например, хлора, определяется как сумма скоростей перехода газообразного продукта в жидкую фазу и вывода газообразного продукта с пузырьками всех типов газов.

Результаты проведенных исследований (Рисунок 4.14) подтвердили возможность принятого метода оценки конечных изменений pH при бездиафрагменной обработке электролитов с хлоридно-сульфатным составом, в частности исследуемой минерализованной водной системы. Для всех трех случаев кривые при достаточно долгом течении электролиза приближались к значениям, рассчитанным по уравнению 4.11 (Рисунок 4.15). Отклонение измеренных значений pH при электролизе раствора хлористого натрия и модельной технологической воды от расчетных значений обусловлены протеканием реакции окисления воды хлором, сопровождающейся подкислением среды. Небольшая величина отклонения (0,1-0,3 ед. pH) говорят о небольшой интенсивности этих процессов в условиях эксперимента.

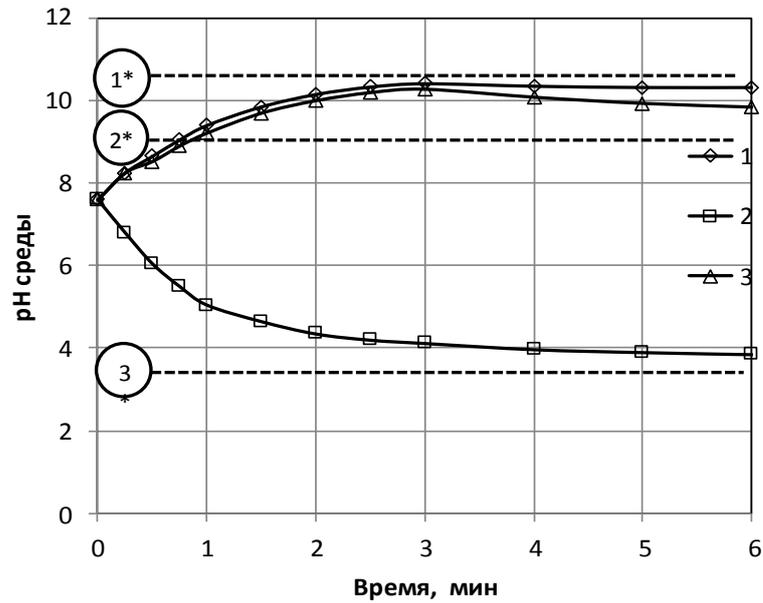


Рисунок 4.14 – Изменение pH раствора хлорида натрия (1), смеси гидросульфида и тиосульфата натрия (2), и модельной технической воды (3) при бездиафрагменной обработке. Пунктирными линиями (1*,2*,3*) - расчетное конечное pH при бесконечно долгом течении электролиза (рассчитано по уравнению 4.12)

Весьма характерной оказалась форма зависимости pH от продолжительности электролиза, характеризующаяся первоначальным смещением pH в щелочную область и последующим плавным смещением pH в кислую область. Такая форма зависимости обусловлена разной скоростью процессов окисления иона хлора и сульфокислот, а также усиливающимися в слабощелочной среде реакциями ступенчатого окисления воды газообразных хлором с образованием хлоркислородных кислот (Таблица 4.9, реакции 4, 5, 6).

Реакция окисления воды хлором, характерная для замкнутых водных систем, сопровождается подкислением pH, отчетливо проявляется в эксперименте, предусматривающем отстаивание электролита, подвергнутого электролизу в бездиафрагменном аппарате и выдерживаемого в закрытой емкости. Как видно из рисунка 4.15, а, б, через 6 мин отстаивания наблюдается снижение концентрации молекулярного хлора на 0,02-0,03 моль/л (50 – 100 мг/л) и смещение pH на 1,5 - 2 от pH после электрообработки.

Необходимо отметить, что снижение pH зависит от наличия буферных систем, например, $\text{CaCO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, что проявляется в сложном характере зависимости снижения pH раствора во времени (Рисунок 4.15б).

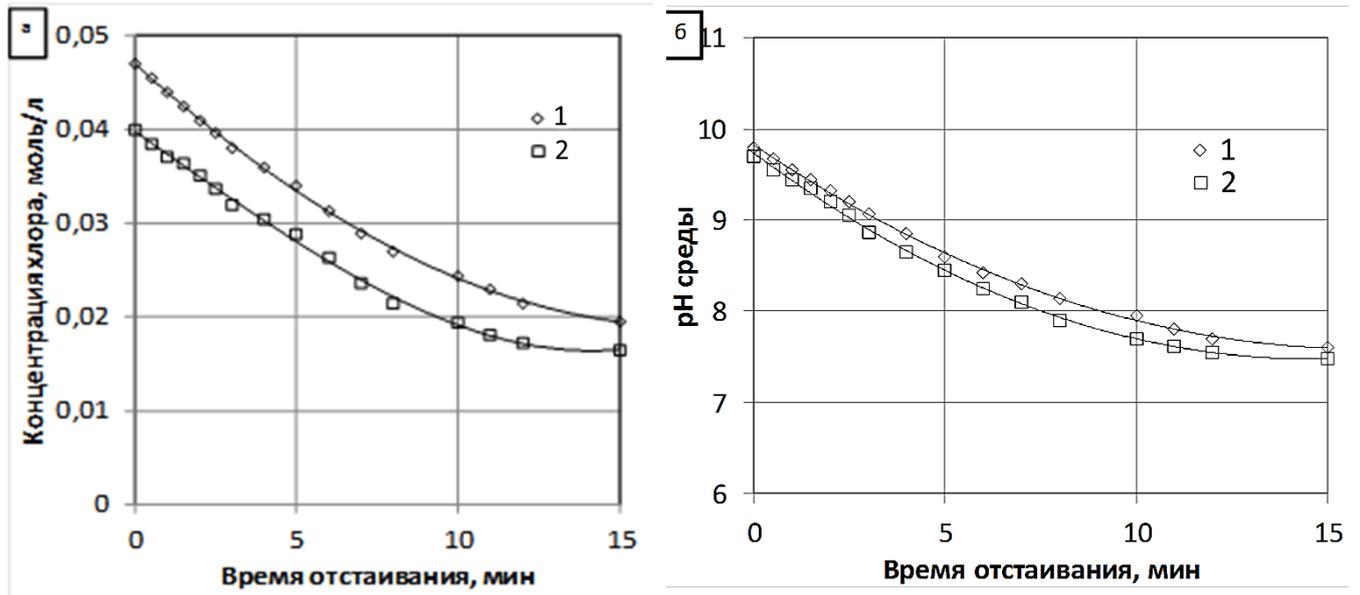


Рисунок 4.15 – Изменение концентрации хлора (а) и рН электролитов (б) при отстаивании после бездиафрагменной обработки: 1 - раствора хлорида натрия; 2 - модельной технической воды

Поскольку разложение хлорида натрия при электролизе ведет к первоначальному уменьшению концентрации водородных ионов (характеризуемое смещением рН в щелочную область на 2 – 2.5 ед.) процесс бездиафрагменной электрообработки сопровождается смещением равновесий, зависящих от рН среды. К таким процессам относятся реакции осаждения гидроксидов металлов (Fe, Mg, Al, Ca, Mg и др) а также реакций образования нерастворимых карбонатов и гидроксидокарбонатов этих металлов при рН среды менее 10,34 (в области устойчивости бикарбонат иона HCO_3^-). Наибольшая концентрация в жидкой фазе исследованных оборотных вод характерна для ионов кальция (до 2500 мг/л) и магния (до 1200 мг/л).

Для иона кальция наиболее вероятной в рассматриваемых условиях (рН менее 10,34) является реакция осаждения в кальцит или арагонит:



Реакция протекает с освобождением иона водорода и ускоряется при повышении щелочности среды. При невысокой концентрации производных угольной кислоты в электролите реакция будет идти до полного поглощения бикарбонатных ионов.

При концентрации бикарбонатных ионов существенно превышающей концентрацию кальциевых ионов, или при постоянной подпитке электролита углекислотой из воздуха, реакция будет идти практически до полного удаления ионов кальция.

Расчет концентраций ионов в условиях осаждения карбоната кальция (на примере кальцита) может быть произведен по уравнению для константы реакции, которая описывается уравнением:

$$[\text{H}^+] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]) = K_p \quad (4.13)$$

$$\lg [\text{HCO}_3^-] + \lg [\text{Ca}^{2+}] - \text{pH} = - \lg K_p \quad (4.14)$$

При протекании реакции в течение некоторого времени τ можно записать:

$$[\text{H}^+]_{\tau} / [\text{Ca}^{2+}]_{\tau} [\text{HCO}_3^-]_{\tau} = K_p, \quad (4.15)$$

или

$$[\text{H}^+]_{\tau} / (([\text{Ca}^{2+}]_0 - \Delta[\text{Ca}^{2+}])([\text{HCO}_3^-]_0 - \Delta[\text{HCO}_3^-])) = K_p, \quad (4.16)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]_0$, $[\text{HCO}_3^-]_0$ – концентрации ионов кальция и гидрокарбоната в исходном растворе.

Предполагая, что при протекании реакции в течение продолжительного времени будет происходить эквимольное изменение концентраций

$$\Delta[\text{HCO}_3^-] = \Delta[\text{Ca}^{2+}], \quad (4.17)$$

можно записать:

$$[\text{H}^+]_{\tau} / (([\text{Ca}^{2+}]_0 - \Delta[\text{Ca}^{2+}])([\text{HCO}_3^-]_0 - \Delta[\text{Ca}^{2+}])) = K_p. \quad (4.18)$$

После преобразований уравнения 4.18 получим:

$$X^2 - bX + C = [\text{H}^+] / K_p, \quad (4.19)$$

где $X = \Delta[\text{Ca}^{2+}]$; $b = [\text{Ca}^{2+}]_0 + [\text{HCO}_3^-]_0$; $C = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{HCO}_3^-]_0$

Расчетная зависимость с результатами экспериментальной проверки представлена на рисунке 4.16. Кривая 1 показывает зависимость интенсивности осаждения ионов кальция из карбонатных растворов, а кривая 2 - из хлоридных растворов.

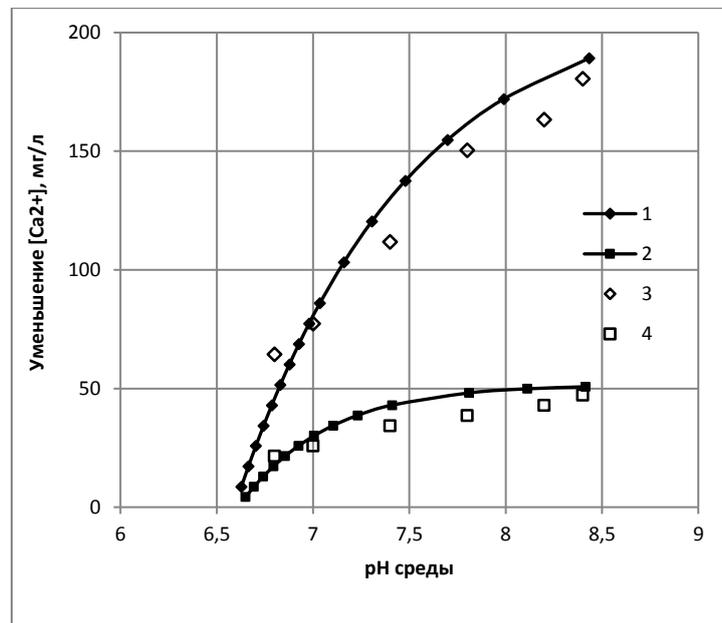


Рисунок 4.16 – Расчетные (1,2) и экспериментальные (3,4) зависимости уменьшения концентрации ионов кальция ($\Delta[\text{Ca}^{2+}]$) при смещении pH среды в щелочную область при различных начальных концентрациях: 1,3 - $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (210 мг/л); $[\text{HCO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (310 мг/л); 2,4 - $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (830 мг/л); $[\text{HCO}_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (75 мг/л)

Анализ полученных результатов показывает, что для наблюдаемых изменений pH среды при бездиафрагменной обработке до 2,1 ед. pH снижение концентрации ионов кальция и бикарбонатных ионов составляет от 5 до 80% от исходного. При этом образующийся осадок карбоната кальция может быть удален из оборотной воды при помощи осаждения.

Полученные результаты исследования изменений ионно-молекулярного состава обработанной воды обосновывают возможность применения бездиафрагменной обработки для обессоливания оборотных вод путем осаждения щелочноземельных и других типов катионов, например, стронция.

4.3. Исследование процессов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем технологических процессов сепарации кимберлитовых руд

В настоящем разделе приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию параметров электролиза и состава реальных минерализованных вод на характеристику продуктов их бездиафрагменной обработки.

В экспериментальных исследованиях использована минерализованная вода технологических процессов сепарации кимберлитовых руд (Таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Состав исследуемой минерализованной воды

pH	$\Sigma_{ж}$, мг-экв./л	Концентрация ионов, мг/л					
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	K^+, Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-
7,5	233,9	2789	1151	66,3	1849	930	8200

Бездиафрагменная обработка проводилась с использованием блока нерастворимых электродов ОРТА (титановая основа с напылением оксида рутения). Эксперименты выполнены в проточном режиме обработки водной системы.

В качестве контролируемых параметров изменения физико-химических свойств и ионного состава исследуемых водных систем были приняты:

- величина водородного показателя (pH);
- величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh);
- концентрация растворенного хлора и кислорода;
- концентрация сульфатных, ионов хлора и его окисленных форм;
- концентрация ионов кальция, магния, величина общей жесткости.

Учитывая характеристики используемых минерализованных водных систем, испытания были выполнены по следующей программе:

- исследование изменения физико-химических характеристик и ионного состава водных систем различной минерализации при их электрохимической обработке;
- исследование динамики снижения концентрации хлорид-ионов;
- исследование динамики увеличения концентрации газообразного хлора;
- выбор оптимальных параметров электрохимических установок для условий последующих испытаний.

В процессе экспериментов изменялись следующие параметры электрохимической обработки водных систем:

- производительность аппарата от 100 до 300 л/час;
- линейная токовая нагрузка от 5 до 30 А;
- плотность тока на электродах от 100 до 300 А/м²;
- щелочность и концентрация гидроксид-ионов.

Изменение параметров электролиза, физико-химических характеристик и ионного состава водных систем контролировалось на протяжении всего периода экспериментальных исследований.

В таблице 4.14 представлены результаты экспериментов по исследованию изменения величины pH, Eh оборотной воды при ведении процесса электрообработки с применением электродных блоков бездиафрагменного типа. Исследования выполнены в открытом цикле с

измерением концентрации хлора и хлорид-ионов в продуктах обработки исходной воды. В представленных в табл.4.14 четырех сериях испытаний поддерживался постоянный расход электричества, что достигалось пропорциональным снижением производительности аппарата при росте тока.

Таблица 4.14 – Изменение физико-химических характеристик и концентраций ионно-молекулярных компонентов в оборотной воде фабрики при различных режимах ее обработки в аппарате бездиафрагменного типа

Серия	Режимы обработки		Характеристика обработанной воды			
	i_s , А/м ²	Q, Ач	pH	Eh, мВ	Cl ₂ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л
1	0	0	7,8	250	65	8242
	100	0,8	8,44	800	650	6735
	100	1,2	8,56	820	835	5672
	100	2,4	8,0	826	1256	5317
2	0	0	7,8	210	45	7405
	150	0,8	8,95	760	613	6203
	150	1,6	8,8	785	780	5140
	150	2,4	7,8	820	1145	4963
3	0	0	7,8	245	56	7930
	200	0,8	8,7	810	568	5494
	200	1,6	8,27	830	745	4431
	200	2,4	7,4	890	1043	3722
4	0	0	7,8	245	56	7930
	300	0,8	8,7	830	538	5494
	300	1,6	8,2	840	725	4431
	300	2,4	7,44	880	943	3722

По результатам экспериментов была установлена возможность снижения концентрации хлорид-ионов в оборотной воде от 8,2 г/л (в исходных оборотных водах) до 4 - 6 г/л в продуктах электрохимической обработки. При этом проведенными контрольными измерениями, результаты которых представлены в таблице 4.14, была установлена возможность повышения концентрации газообразного хлора до 1,25 г/л.

При продолжительном электролизе наблюдается стабилизация зависимости (при наименьшей плотности тока), или смещение pH в кислую область (Рисунок 4.17). Последнее обусловлено как протеканием процесса окисления гидросернистых и тиосульфатных ионов, так и протеканием реакции диспропорционирования и перехода хлора в хлор-кислородные соединения с генерированием водородных ионов.

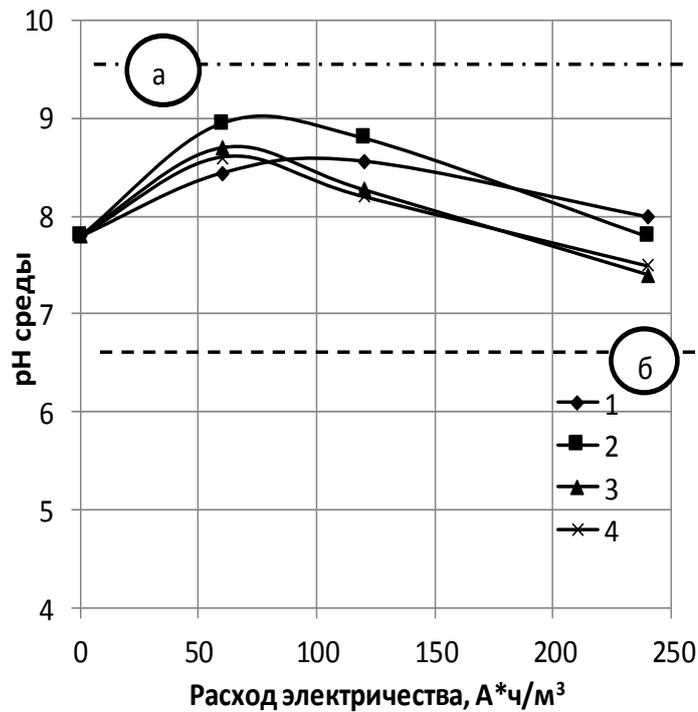


Рисунок 4.17 – Зависимости pH среды от количества пропущенного электричества при электролизе оборотной воды: 1 – 100 А/м²; 2 – 150 А/м²; 3 – 200 А/м²; 4 – 300 А/м². а – предельное значение pH, рассчитанное с учетом электролиза раствора NaCl; б – предельное значение pH, рассчитанное с учетом электролиза хлоридных, серосодержащих растворов.

Сопоставление результатов эксперимента с расчетными значениями предельно-достижимых значений pH в различных условиях электролиза показывает их соответствие с результатами исследований на модельной воде. Одновременно, качественная сходимость расчетных и экспериментальных значений измеренных параметров подтверждает правильность выбранной методики расчета pH обрабатываемых водных систем и справедливость сделанных допущений. Полученные результаты свидетельствуют о применимости уравнений 4.11 и 4.18 для прогнозирования результатов бездифрагментной электрохимической обработки.

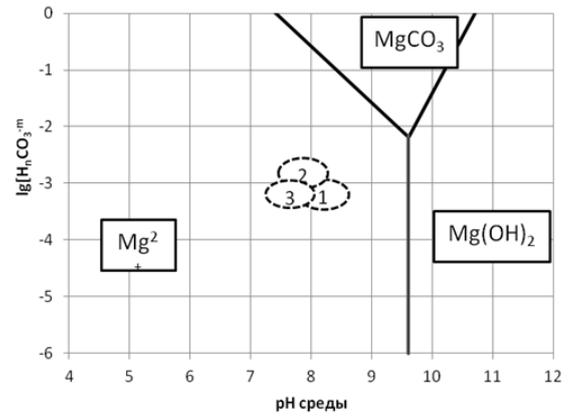
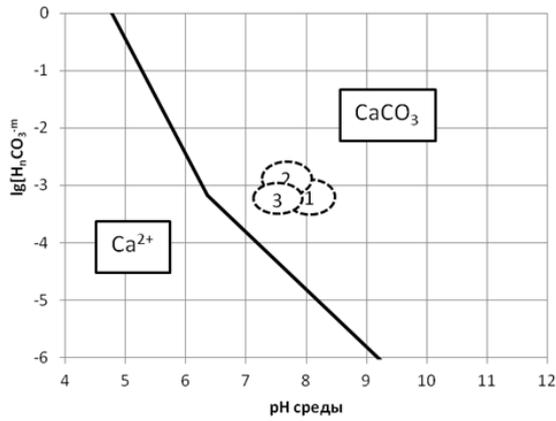
Изменение концентрации ионов хлора (Таблица 4.14) характеризуется плавным уменьшением концентраций в процессе электролиза и при увеличении количества пропущенного электричества. Результаты исследований подтверждено, что важным параметром процесса электрохимического бездифрагментного кондиционирования хлоридных оборотных вод является плотность тока на электродах, причем увеличение плотности тока свыше 150 А/м² приводит к снижению интенсивности образования газообразного хлора (Таблица 4.14).

Полученные результаты соответствуют данным лабораторных опытов, показавших, что причиной снижения эффективности кондиционирования при высоких плотностях тока на рабочих электродах является значительное возрастание интенсивности восстановления

газообразного хлора в хлоридные ионы, а также удаление хлора в виде крупных пузырьков в атмосферу.

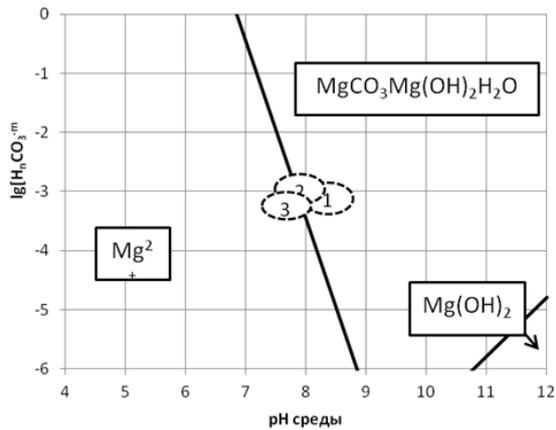
4.4. Обоснование рациональных режимов, ионного состава и физико-химических свойств продуктов электролиза бездиафрагменной электрохимической обработки исследуемых минерализованных хлоридсодержащих водных систем

Полученные результаты исследований о влиянии бездиафрагменной обработки на ионно-молекулярный состав оборотной воды указывают на возможность удаления осадкообразующих ионов и создания условий для растворения гидрофилизующих пленок на поверхности алмазов. Такие изменения видны из результатов оценки характера изменения возможности образования/растворения гидрофилизующих техногенных пленок под воздействием растворенных веществ в жидкой фазе пульпы в основных технологических операциях и оборотной воды после бездиафрагменного электрохимического кондиционирования. Поскольку применение бездиафрагменной обработки оборотной воды ведет к снижению концентрации ионов кальция и бикарбонат-иона на 30 - 40%, водная фаза становится менее пересыщенной по отношению к образованию карбоната кальция. Как видно из рисунка 4.18 для рассматриваемых карбонатных и гидроксидокарбонатных минералов кальция и магния проведение операции бездиафрагменной электрохимической обработки приближает состав воды к условиям растворения данных минералов. Аналогичные результаты получены и для системы гидроксиды – карбонаты железа.

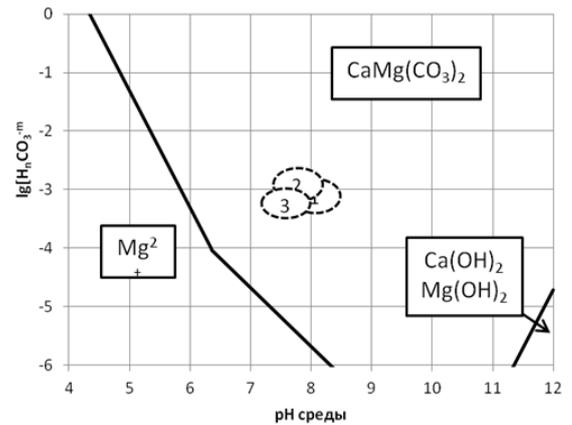


а

б



в



г

Рисунок 4.18 – Диаграмма термодинамической стабильности соединений кальция и магния в жидкой фазе основных технологических переделов: 1 – операция самоизмельчения; 2 – операции пенной и липкостной сепарации; 3 – там же при использовании электрохимически обработанной оборотной воды

Однако, использованная методика термодинамического анализа позволяет в целом оценить характер достигаемых изменений в рассматриваемой системе, но не может быть использована для оценки технологических свойств оборотной воды в каждом отдельном случае.

Важной задачей исследований был выбор критерия технологических свойств оборотной воды применительно к процессам очистки алмазов от гидрофилизующих пленок. В качестве критерия оценки склонности оборотной воды к осаждению и растворению пленок карбонатных минералов был использован рН - ориентированный критерий - индекс стабильности (индекс Ризнера) JS_t [237]:

$$JS_t = 2 \cdot pH_s - pH \quad (4.20)$$

Этот критерий сравнивает рН среды с равновесной рН реакции образования карбоната кальция (pH_s), рассчитываемой по уравнению:

$$pH_s = pK_2 - pPP_{CaCO_3} - \lg[Ca^{2+}] - \lg\text{Щ}_o + 2,5\sqrt{I}, \quad (4.21)$$

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

Выбор данного критерия обусловлен его термодинамической обоснованностью, учетом температуры и ионной силы раствора. Данный критерий имеет самое широкое применение в теплоэнергетике и нефтехимии [84, 93, 108]. Для оценки свойств технологических свойств оборотных вод этот критерий был впервые применен в исследованиях, проведенных при участии автора и описанных в диссертации Е.Г. Коваленко, и совместных статьях [85-87].

В частности, в результате проведенных исследований было показано, что оборотные воды алмазоизвлекающих фабрик имеют склонность к осадкообразованию. Также было показано, что тепловое кондиционирование оборотной воды ведет к снижению склонности к образованию карбонатных осадков.

Согласно значениям критерия Ризнера все водные среды можно классифицировать по их склонности растворять или осаждать карбонат кальция [237].

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

Критерий Ризнера был использован нами для оценки воздействия бездиафрагменной электрохимической обработки на технологические свойства воды, представленной двумя пробами, отобранными из технической и оборотной воды (Таблица 4.15).

Результаты оценки влияния бездиафрагменной обработки показали, что при бездиафрагменной электрохимической обработке оборотной воды в закрытом от воздушной среды электролизере достигается уменьшение pH, концентрации ионов кальция и общей углекислоты, которые обеспечивают снижение склонности к отложению осадков $CaCO_3$ и других карбонатных минералов.

Согласно значениям индекса стабильности JS_t (Таблица 4.15) обработанная вода пробы 1 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 оборотной воды пробы 2, которая может быть отнесена к разряду более склонной к выделению карбонатных осадков ($JS_t = 6,1$, таблица 4.15).

Таблица 4.15. – Изменение ионного состава и индексов карбонатного равновесия при бездиафрагменной обработке проб оборотной воды 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-*}	S ₁	pH _s	JS _t
Для пробы 1 (техническая вода)							
Без обработки	7,6	2389	61,2	0,11	17,00	7,12	6,52
0,3	7,5	2302	62,4	0,091	13,35	7,15	6,82
0,5	7,2	2120	46,5	0,034	4,61	7,10	6,90
1,0	7,1	1833	44,2	0,026	3,04	7,05	7,00
1,5	6,9	1645	41,5	0,015	1,59	7,11	7,33
2,0	6,7	1455	31,5	0,0073	0,73	7,04	7,80
Для пробы 2 (оборотная вода пенной сепарации)							
Без обработки	8	2900	32	0,33	27,11	7,41	6,13
0,3	7,9	2880	28	0,25	18,82	7,47	6,28
0,5	7,7	2650	26	0,16	10,18	7,31	6,47
1,0	7,5	2500	21	0,074	3,93	7,31	6,87
1,5	7,3	2355	14	0,031	1,64	7,50	6,94
2,0	6,9	2289	10	0,011	0,56	7,46	7,43

При оценке характера влияния бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды на изменение ее ионного состава и физико-химических характеристик были изучены закономерности электролиза как в «закрытом режиме», без контакта обрабатываемой воды с атмосферой, так и в «открытом режиме» при наличии контакта обрабатываемой воды с атмосферой.

При проведении электролиза в «закрытом режиме» в конечном итоге происходит окисление воды хлором и смещение рН в кислую область (Таблица 4.15).

При проведении электролиза в «открытом режиме» происходит переход растворенных газов, включая хлор, из раствора в атмосферу и обуславливает интенсификацию реакции электрохимического разложения хлоридов натрия и кальция с подщелачиванием среды (до рН 10,2-10,8) и осаждением карбонатных минералов.

Полученные кривые зависимостей индекса стабильности Ризнера от расхода электроэнергии при электролизе исследованных типов оборотных вод (Рисунок 4.19) подтверждают увеличение растворяющей способности (агрессивности) по отношению к карбонатным минералам высокоминерализованной оборотной воды, прошедшей бездиафрагменную электрохимическую обработку в «закрытом режиме», так и увеличение склонности оборотной воды к отложению осадков при обработке в «открытом» режиме.

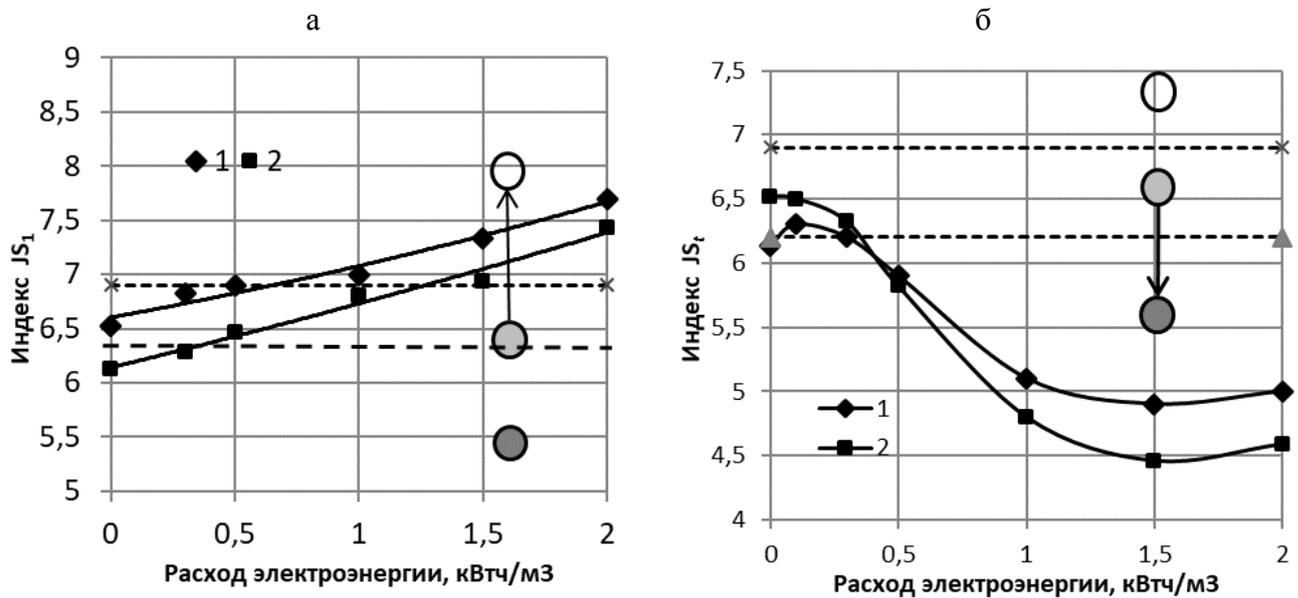


Рисунок 4.19 – Изменение индекса Ризнера при бездиафрагменной электрохимической обработке оборотной воды: а) в изолированном электролизере; б) в открытом электролизере: 1 – проба технической воды; 2 – проба оборотной воды; пунктирные линии – границы перехода от воды склонной к образованию осадка (●) к нейтральной воде (◐) и воде склонной к растворению осадка (○).

Установленные закономерности изменения свойств водных систем в различных режимах электрохимической обработки создают предпосылки для научно-обоснованного выбора параметров обработки и конструкции аппарата для реализации технологии электрохимического кондиционирования высокоминерализованных хлоридсодержащих водных систем в условиях алмазоизвлекающих фабрик, перерабатывающих труднообогатимые кимберлитовые руды исследуемых месторождений.

Выводы по главе 4

1. На основе термодинамических расчетов получены следующие результаты:
 - в оборотной воде и жидкой фазе пульпы вероятно образование карбоната кальция, магния, тригидрогидрокарбоната магния ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$), карбоната железа (+2);
 - процесс техногенной гидрофилизации алмазов может протекать в течение всего технологического процесса и может быть замедлен за счет снижения концентраций кальция, бикарбонат - иона и снижения значений pH;
 - разложение (растворение) карбонатных и гидроксидкарбонатных осадков достигается при снижении концентрации бикарбонатных и кальциевых ионов и смещении pH в кислую область.

2. Спектральный анализ техногенных вод подтвердил образование в жидкой фазе пульпы осадков, состоящих преимущественно из кальцита и гидрогидроксиокарбоната магния ($\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$), причем в осадках, образовавшихся в насыщенном хлоридами растворе, преобладает кальцит. При кристаллизации из растворов с добавками солей железа кристаллизующийся осадок содержит заметные концентрации железа (2,5 - 3,4%). В присутствии ионов железа интенсивность кристаллизации карбонатных минералов возрастает, и процесс может происходить в более кислых средах и менее пересыщенных растворах.

3. Экспериментально установлено, что при бездиафрагменной обработке хлоридных модельных растворов и оборотных вод в жидкой фазе в 2,5 – 7 раз увеличивается концентрация кислорода и хлора, а измеренные значения E_h среды (до +480 мВ) становятся существенно положительнее, чем электродные потенциалы реакций окисления гидросернистых $-120 \div -180$ мВ и тиосульфатных $-140 \div -235$ мВ ионов, что создает условия для протекания окислительных процессов с участием серосодержащих ионов.

4. Экспериментально получены зависимости насыщения электролита хлором и кислородом и показано, что повышение плотности тока ведет к увеличению концентрации газообразных продуктов электролиза в водной системе. Увеличение продолжительности электролиза более 2 мин и плотности тока свыше 200 А/м^2 не приводит к существенному повышению концентрации хлора и кислорода в водной среде вследствие протекания обратного процесса их восстановления в ионную форму и удаления в виде пузырьков.

5. Бездиафрагменная обработка электролитов, содержащих хлориды и сульфокислоты, приводит к протеканию двух противоположных процессов: подщелачиванию жидкой фазы за счет электролиза хлористого натрия и подкислению жидкой фазы вследствие окисления серосодержащих слабых кислот. Суммарное направление изменения рН среды определяется соотношением концентраций ионов хлора, гидросульфидных и тиосульфатных ионов.

Установлен эффект смещения щелочности в область нейтральных и слабо кислых значений рН (на 1 - 1,5 ед.) и уменьшения концентрации молекулярного хлора при отстаивании растворов электролитов, прошедших обработку в бездиафрагменном электролизере изолированного типа. Показано, что смещение рН в кислую область обусловлено протеканием реакций восстановления молекулярного хлора и диспропорционирования хлоркислородных кислот в щелочной и нейтральной среде с образованием хлористоводородной кислоты.

6. Электролиз высокоминерализованной оборотной воды в закрытом режиме (без контакта с атмосферой) обеспечивает снижение концентрации карбонатных и кальциевых ионов и релаксационное смещение рН в кислую область за счет окисления воды газообразным хлором, обеспечивая увеличение растворяющей способности водной среды по отношению к карбонатным минералам. Вероятность растворения карбонатных минералов достоверно оценивается по величине критерия Ризнера и подтверждается эффективность растворения карбонатов с увеличением значения критерия более 6,9.

7. Экспериментально установлено, что при бездиафрагменной обработке модельных хлоридно-карбонатных растворов в открытом режиме (при контакте с атмосферой) за счет подщелачивания среды (рН более 10,5-10,8) создаются условия для осаждения карбонатных минералов кальция, магния и железа и достигается снижение концентрации ионов металлов и бикарбонатных ионов до 80% от исходного. Вероятность осаждения карбонатных минералов достоверно оценивается по величине критерия Ризнера и наблюдается при значениях критерия менее 6,4.

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ БЕЗДИАФРАГМЕННОЙ ОБРАБОТКИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ

Извлечение алмазов из кимберлитовых руд с использованием физико-химических сепарационных процессов основано на гидрофобности их поверхности.

Лабораторные и стендовые исследования, представленные в настоящей главе, предусматривали проведение экспериментов по оценке влияния продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных вод именно на гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности алмазов, оцениваемое измерением величины краевого угла смачивания и флотуемости кристаллов в условиях беспенной флотации и пенной сепарации.

С целью получения адекватных результатов и формирования обоснованных выводов в проводимых экспериментах выполнялся постоянный контроль гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазных кристаллов.

Экспериментальные исследования модификации гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазных кристаллов с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем выполнены в несколько следующих последовательных этапов:

- на отдельных алмазных кристаллах, поверхность которых содержала гидрофильные минеральные образования и степень гидрофобности которых оценивалась с использованием приборов, описанных в главе 2 диссертации;
- на коллекции гидрофильных алмазных кристаллов, степень гидрофобности поверхности которых оценивалась по их флотационной активности в условиях беспенной флотации;
- на коллекции гидрофильных алмазных кристаллов, степень гидрофобности поверхности которых оценивалась по их флотационной активности в условиях пенной сепарации.

Для решения поставленных задач первоначально был разработан аппаратно – методический комплекс, позволяющий выполнить экспериментальные исследования гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазных кристаллов в условиях применения электрохимически обработанных водных систем.

5.1. Разработка аппаратного комплекса для электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем с целью последующего их использования в экспериментальных исследованиях по модифицированию поверхности природных алмазов

Для регулирования физико-химических параметров и ионного состава жидкой фазы кимберлитовой рудной пульпы с целью создания в ней условий разрушения минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов и предупреждения их последующего образования, при участии автора, разработан аппаратный комплекс, включающий различной комплектации и производительности опытные модульные макеты схем электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем.

Применение разработанных макетов позволило в последующих экспериментах создать условия, соответствующие процессам кристаллизации минеральных образований на поверхности алмазов или их растворения, рассмотренным при моделировании электрохимического кондиционирования исследуемых водных систем (глава 4). Разработка конструкторской документации и изготовление макетных установок проводились в соответствии с нормативными документами, включая ГОСТы на проектно-конструкторские изыскания и документацию.

Созданный комплекс состоит из двух модулей: лабораторного макета и стендовой установки. Макет предназначен для обработки минерализованных водных систем в условиях лабораторных экспериментальных исследований, установка - для обработки водных систем, используемых в укрупненных лабораторных и стендовых испытаниях.

5.1.1. Характеристика лабораторного макета

С целью проведения испытаний по использованию водных систем, прошедших электрохимическую обработку, для гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов, извлекаемых физико-химическими методами сепарации, были разработаны схема, макет и исследовательский лабораторный модуль укомплектованный комплексом специально изготовленного лабораторного технологического и вспомогательного оборудования (Рисунок 5.1 Рисунок 5.2, Таблица 5.1).

На рисунке 5.1 представлена технологическая схема разработанного макета, положенная в основу лабораторной и стендовой установок, используемых для экспериментальных исследований минерализованных водных систем и продуктов их бехдиафрагменной

электрохимической обработки. Эксплуатационные характеристики представленного на схеме макетного оборудования приведены в таблице 5.1.

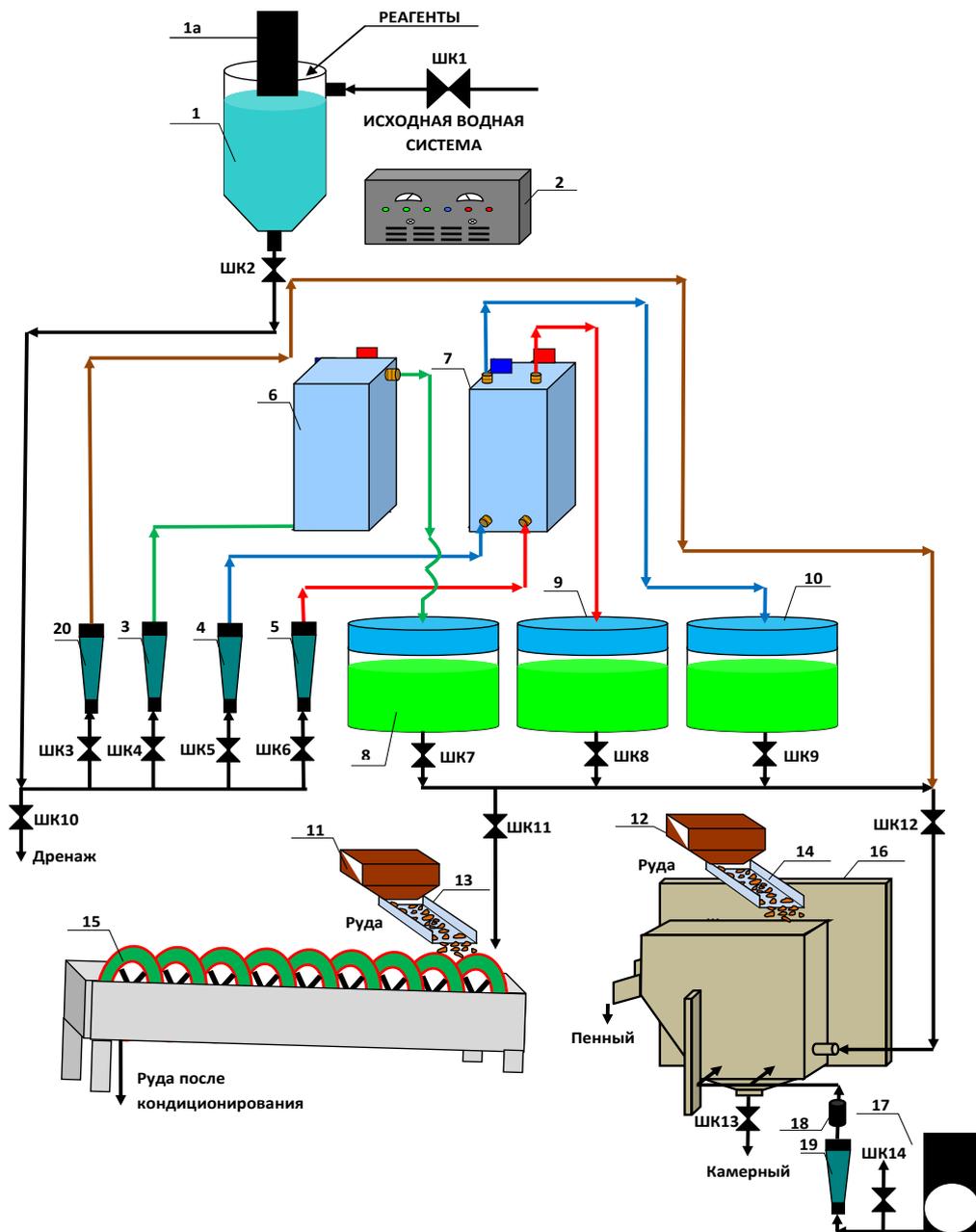


Рисунок 5.1 – Технологическая схема лабораторного макета для проведения исследований электрохимического кондиционирования водных систем, модификации и активации свойств минеральных компонентов (обозначения см. в табл. 5.1)

Данная технологическая схема послужила основанием для изготовления лабораторного стенда (Рисунок 5.2), на котором выполнены экспериментальные исследования процесса гидрофобизации алмазных кристаллов с применением электрохимически обработанных водных систем, характеризующихся параметрами, обеспечивающими растворение или предупреждение образования минеральных примесей на поверхности алмазов.

Таблица 5.1 - Эксплуатационные характеристики лабораторного оборудования

№	Наименование	L* B* H, мм
1	Емкость из нержавеющей стали объемом 5 л	Ø170×220
2	Источник питания постоянного тока с одним выходом на 600 Вт Extech 382276 (сила тока 20А, напряжение 30В)	200×210×90
3, 4, 5, 20	Ротаметр Д16, 4 ÷ 40 л/ч, корпус ПВХ, поплавков нержавеющей	Ø32×200
6	Бездиафрагменный электролизер производительностью 5÷40 л/ч	110×80×190
7	Диафрагменный электролизер	125×95×245
8, 9, 10	Промежуточная (буферная) емкость	Ø135×130
11, 12	Бункер подачи руды	100×100×70
13, 14	Лоток	150×70×30
15	Кондиционер руды	550×120×145
16	Пенный сепаратор (в сборе) камера	350×150×250 205×90×180
17	Компрессор MegaPower модель 03.14.001, 7 атм., Q = 35 л/мин	170×85×160
18	Обратный клапан	Ø12×20
19	Ротаметр Д016; 0,025 ÷ 0,25 м ³ /ч, корпус трогамид, поплавков ПП	Ø32×200
ШК1	Кран шаровой R1/2 промышленный с ВР, FPM (VKDFV015)	110×60×80



Рисунок 5.2 – Лабораторный макет для проведения исследований электрохимического кондиционирования водных систем в процессе пенной сепарации

В процессе создания лабораторного стенда были уточнены основные технологические и конструктивные параметры нестандартного оборудования для электрохимического кондиционирования исследуемых водных систем.

Система автоматизации, разработанная для лабораторного макета, позволяет в процессе выполнения исследований контролировать следующие параметры:

- линейный ток на выходе из источника постоянного тока (амперметр, точность $\pm 0,1$ А);
- напряжение на выходе из источника постоянного тока (вольтметр, точность $\pm 0,2$ В);
- величину рН водных систем (потенциометрический метод, точность $\pm 0,1$ ед.);
- значения ОВП водных систем (потенциометрический метод, точность $\pm 1,0$ мВ);
- концентрацию растворенного кислорода в исследуемых водных системах (потенциометрический метод, точность $\pm 0,2$ мг/л);
- ионный состав исследуемых водных систем (титриметрический метод, точность ± 10 %).

5.1.2. Характеристика стендовой установки

С учетом опыта эксплуатации экспериментального лабораторного макета, описанного в предыдущей части, была разработана укрупненная стендовая установка для электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем алмазоизвлекающих фабрик.

Принципиальная схема стендовой установки приведена на рисунке 5.3.

Комплекс оборудования стендовой установки включает:

- диафрагменный электролизер с рабочей площадью электродов $0,01$ м² и производительностью до 50 л/ч по каждому продукту (католиту и анолиту);
- бездиафрагменный электролизер производительностью до 40 л/ч с рабочей площадью электродов $0,02$ м²;
- бездиафрагменный электролизер производительностью до 100 л/ч с рабочей площадью электродов $0,03$ м²;
- кондиционеры с перемешивающим устройством импеллерного типа;
- источники постоянного тока Extech 382276 (20 А, 30 В) с датчиками величины напряжения и силы электрического тока;
- водяной перекачивающий насос производительностью до 100 л/ч;
- насос – дозатор;
- буферная емкость объемом 10 л;
- ротаметр для воды Д16 ($Q = 0,025 - 0,25$ м³/ч);

- ротаметр для воздуха Д16 ($Q = 4 - 40$ л/ч);
- компрессор MegaPower, модель 03.14.001, давление до 7 ат, расход воздуха от 0 до 35 л/мин.

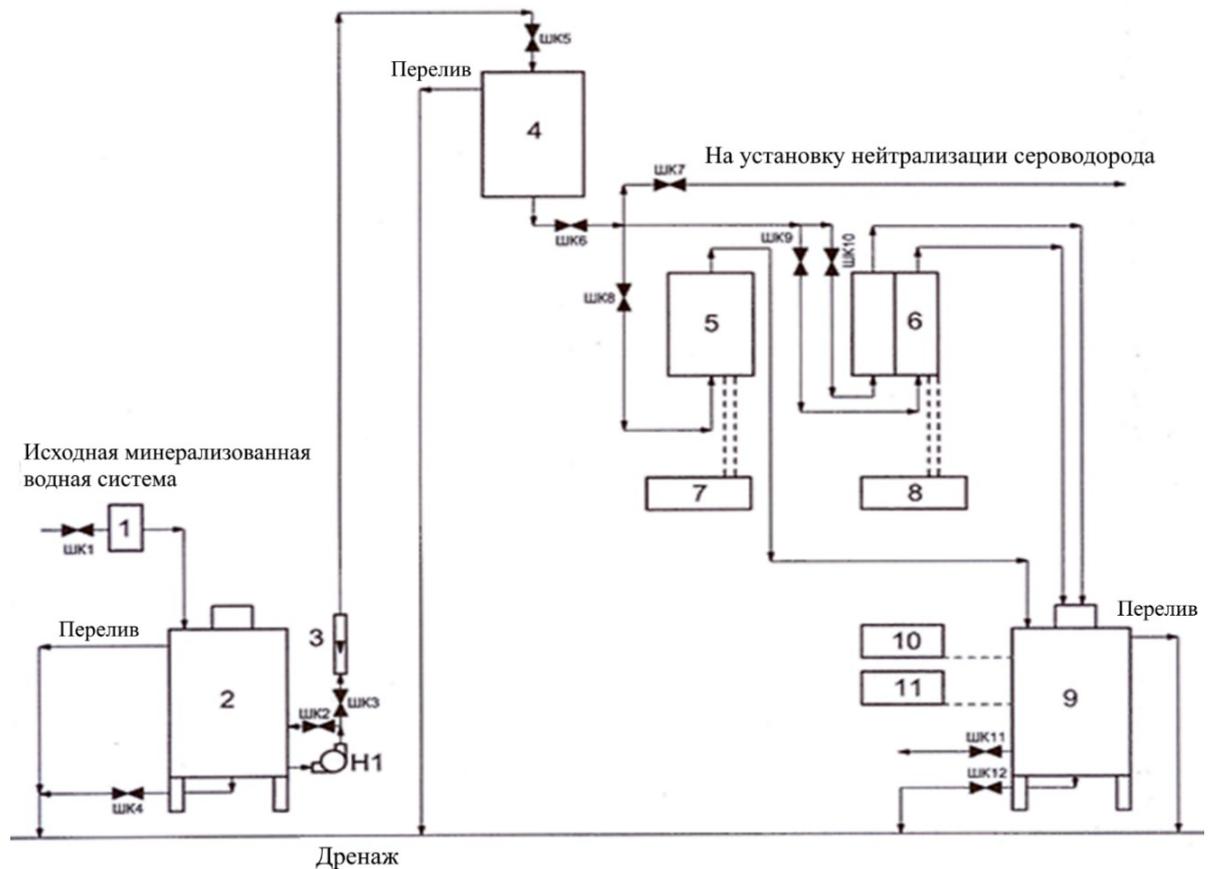


Рисунок 5.3 – Принципиальная схема установки для электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем: 1 - механический фильтр; 2 – емкость для обрабатываемого раствора; 3 – расходомер; 4 – напорная емкость подачи минерализованной водной среды; 5 – бездиафрагменный электролизер; 6 - диафрагменный электролизер; 7,8 – источники постоянного тока; 9 – накопительная емкость; 10 – кислородомер; 11 – рН, Eh – метр; Н1 – насос подачи исходной воды; ШК – шаровый кран

Внешний вид установки представлен на рисунке 5.4. Установка реализует электрохимический метод обработки (кондиционирование) минерализованных водных систем для целенаправленного регулирования их ионного и газового составов, кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств за счет протекания электрохимических процессов (реакций) как на электродах, так и в объеме электролизеров.



Рисунок 5.4 – Стендовая установка для проведения исследований процесса электрохимического кондиционирования водных систем, модификации и активации свойств минеральных компонентов

Принципиальными особенностями разработанной установки являются расширенные возможности по выбору и контролю режимов электрохимической обработки водных сред, в т.ч.:

- возможность исследования технологических процессов обогащения с использованием продуктов электролиза водных систем, полученных обработкой в непрерывном (проточном) режиме, позволяющем поддерживать постоянные значения их физико-химических параметров;
- возможность комплексного контроля параметров процесса электрохимического кондиционирования технологических вод, включая регулирование расхода воды и электроэнергии, плотности тока на электродах и температуры процесса электролиза.

Как было установлено результатами исследований (Глава 4), электрохимическая обработка исследуемых хлорид-сульфатных минерализованных водных систем

рассматриваемого ионного состава (Таблица.4.8, Глава 4) характеризуется тем, что на аноде происходят реакции не только с образованием кислорода, но и с выделением газообразного хлора, а на катоде возможно образование газообразного водорода.

Общий баланс напряжения электролитической ячейки складывается из суммы перенапряжений электродных процессов, концентрационной и диффузионной поляризации, омических потерь в объеме электролита [100]:

$$E = \eta_k + \eta_a + e_{\text{кп}} + e_d + IR_{\text{э}} + IR_{\text{д}} + IR_{\text{м}}, \quad (5.1)$$

где: η_k и η_a – перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде;

$e_{\text{кп}}$ и e_d – величины концентрационной и диффузионной поляризации;

I – сила тока;

$R_{\text{э}}$, $R_{\text{д}}$ и $R_{\text{м}}$ – сопротивление электролита, диафрагмы, металлических проводников и контактов в ячейке.

Сложная зависимость величины падения потенциала на электродах от совокупности перечисленных факторов требует проведения дополнительных исследований для выбора конкретных условий электролиза исследуемых водных систем.

Наиболее важных технических проблем прикладной электрохимии является правильный выбор материала и конструкции электродов, плотности тока, от которых зависит направление и селективность протекания электродных реакций. В зависимости от параметров электролиза. К примеру, на графитовых анодах могут протекать процессы окисления водных растворов хлоридов щелочных металлов до элементарного хлора, гипохлоритов и хлоратов, однако, невозможно окисление хлоратов до перхлоратов. В то же время на платиновых анодах с высоким перенапряжением выделения кислорода электрохимический синтез перхлоратов протекает с хорошим выходом по току, но на платиновых электродах невозможно достичь высокой степени окисления хлорида до хлората без параллельно протекающего при этом процесса синтеза перхлората (в той или иной степени).

Таким образом, изменяя состав, температуру электролита; выбирая тип электродного покрытия и условия, определяющие величину перенапряжения на электродах (прежде всего материал анода), можно интенсифицировать протекание электродных процессов в требуемом направлении.

Данная возможность осуществлена в разработанной установке и позволяет целенаправленно изменять кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства, ионный и газовый состав исследуемых обрабатываемых водных систем, обеспечивающих в

свою очередь модификацию свойств поверхности контактирующих с ними алмазных кристаллов в требуемом направлении.

Входящие в комплект установки электрохимические кондиционеры воды обеспечивают следующие интервалы изменения физико-химических свойств и ионного состава минерализованных водных систем в процессе их обработки:

электролизер типа ЭКВД (электрохимический кондиционер воды диафрагменный) с нерастворимыми электродами позволяет получить два продукта электролиза:

- щелочной - католит, характеризующийся изменением величины рН от 8 до 12, обладающий восстановительными свойствами (значения E_h составляют от -700 до -10 мВ) и содержащий растворенный кислород в концентрациях от 0 до 1 мг/дм³;

-кислый - анолит, характеризующийся изменением величины рН от 2 до 6, обладающий окислительными свойствами (E_h от +220 до +1100 мВ) и содержащий растворенный кислород в концентрациях от 10 до 17 мг/дм³;

электролизер типа ЭКВБ (электрохимический кондиционер воды бездиафрагменный) с тремя комплектами электродов (Сталь 3, нержавеющая сталь, ОИРТА) позволяет получить продукты электролиза минерализованных вод с различными окислительно-восстановительными свойствами (E_h от -700 до +1000 мВ), содержащие растворенный кислород в концентрациях от 0 до 17 мг/дм³, при этом концентрация ионов активного хлора в них изменяется от 0 до 500 мг/дм³.

Применение растворимых электродов из стали марки Ст.3 в процессе электрохимической обработки воды придает ей восстановительные свойства за счет выделения водорода (восстановитель) на катоде и растворения анодов по реакции:



Использование малорастворимых электродов из нержавеющей стали в зависимости от состава обрабатываемой воды и режимов ее электрохимической обработки может придавать воде как восстановительные, так окислительные свойства. В первом случае на аноде будет преобладать реакция выделения ионов двухвалентного железа, во втором – атомарного кислорода.

Применение нерастворимых анодов ОИРТА (титановая основа с покрытием из смеси оксидов иридия и рутения) при обработке вод натрий-хлоридного типа обеспечивает получение растворов гипохлорит – ионов.

Кроме вышеперечисленного оборудования в состав установки включены следующие измерительные приборы:

- кислородомер стационарный МАРК-404 для непрерывного измерения концентрации растворенного кислорода исследуемых водных сред и передачи результатов по унифицированным токовым выходам;

- стационарный рН-метр-милливольтметр МАРК-902 для измерения контролируемых параметров водных систем: температуры в диапазоне от +5 до +50⁰С, активности ионов водорода в диапазоне от 1 до 12 рН и электродвижущей силы рН-электродов в диапазоне от -1000 до +1000 мВ;

- стационарный датчик контроля сероводорода в исследуемых водах;

- ротаметр для контроля объемного расхода жидкости через электродное пространство кондиционера до 100 дм³/ч.

Согласно представленной на рисунке 5.3 схеме, электрохимическая обработка исследуемых минерализованных хлорид - сульфатных водных систем осуществляется следующим образом:

- исходная минерализованная водная система по напорному водоводу поступает через механический фильтр грубой очистки в емкость, из которой расход воды регулируется шаровым краном. Фильтр препятствует проникновению в магистрали установки инородных тел. Емкость объемом 60 дм³ применяется для усреднения и подачи исходных водных систем в схему установки.

Минерализованная вода из емкости с помощью насоса Н1 в объеме до 50 дм³/ч подается в напорный бак, откуда может распределяться по 2-м схемам:

- в бездиафрагменный электролизер типа ЭКВБ, в котором подвергается электрохимическому воздействию между анодами и катодами с подведенным постоянным током от источника, обеспечивающего получение целевого продукта - обработанной воды с рН = 5 – 10, E_h = -600 + 1000 мВ;

- в диафрагменный электролизер типа ЭКВД, в котором вода подвергается электрохимическому воздействию между нерастворимыми анодом и катодом с подведенным от источника постоянным током, обеспечивающего получение кислых и щелочных продуктов электролиза с рН = 12 – 2, E_h = -800 + 1200 мВ.

Контроль количества поступающей воды на обработку контролируется с помощью водного ротаметра.

Далее электрохимически обработанная вода самотеком поступает в накопительную емкость, где с помощью встроенных кислородомера и рН-метр-милливольтметра измеряются окислительно-восстановительные, кислотно-основные свойства и концентрация кислорода в конечных продуктах электролиза, исследуемых минерализованных водных систем.

Рекомендуемая величина тока, подаваемого в бездиафрагменный электролизер при использовании электродов ОИРТА составляет 3,5-17,5 А (что соответствует анодной плотности тока на электродах 50 – 250 А/м²); из нержавеющей стали – 1,75-10,5 А (что соответствует анодной плотности тока на электродах 25 – 150 А/м²); из стали марки Ст.3 – 1,75-4,2 А (что соответствует анодной плотности тока на электродах 25 – 60 А/м²).

Рекомендуемая величина тока, подаваемого в диафрагменный электролизер с сетчатыми (из просечно-вытяжного листа) электродами ОИРТА составляет 0,75-3 А (что соответствует анодной плотности тока на электродах 50 – 200 А/м²).

Таким образом, возможности разработанных установок позволили реализовать в последующих экспериментальных исследованиях условия для создания параметров жидкой фазы пульпы, обеспечивающих растворение минеральных образований на поверхности алмазов в физико-химических процессах их извлечения.

5.2. Экспериментальные исследования процессов гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов применением электрохимически обработанных водных систем

Исследование модифицирования свойств поверхности алмазных кристаллов в условиях применения электрохимически обработанных минерализованных водных систем проводилось согласно разработанным и утвержденным методикам с использованием вышеописанных экспериментальных установок.

Для установления связей между гидрофобностью алмазов и химическим составом образований на их поверхности были использованы результаты рентгеноспектральных исследований. В качестве параметров состава поверхности кристаллов использовались фиксируемые массовые доли основных наиболее часто диагностируемых в предыдущих исследованиях элементов: углерода, кислорода, кальция, магния, натрия.

В качестве характеристик гидрофобности алмазной поверхности были выбраны краевой угол смачивания, а также извлечение кристаллов в условиях беспенной флотации и пенной сепарации.

Выбор метода измерения трехфазного краевого угла смачивания с использованием методики нанесения микрокапли на грань кристалла алмаза для оценки гидрофобности поверхности алмаза был обусловлен возможностью достаточно точного сопоставления результатов измерений химического состава поверхности с величиной краевого угла смачивания, фиксируемых непосредственно в области проводимых исследований.

Применение метода беспенной флотации на фиксированной фракции (коллекции) алмазных кристаллов позволяло получить хорошо воспроизводимые результаты на начальной стадии лабораторных исследований.

Технологическая эффективность применения электрохимически обработанных водных систем оценивалась величиной извлечения алмазных кристаллов в лабораторных аппаратах пенной и липкостной сепарации.

5.2.1. Изменение гидрофобных свойств алмазных кристаллов в зависимости от химического состава образований на их поверхности

Эксперименты выполнены в лабораториях ИПКОН РАН, института Якутнипроалмаз и НИГП АК «АЛРОСА» с использованием методики математической обработки полученных результатов и построением соответствующих графических зависимостей.

Основные положения методики экспериментальных работ заключались в следующем:

- на исследуемом алмазном кристалле выбирался и фиксировался фотографией под микроскопом участок поверхности с характерной примесной пленкой;

- оценивалась степень гидрофильности выделенной поверхности по величине краевого угла смачивания, определяемого методом микрокапли, наносимой микрошприцем на фиксированный участок поверхности алмаза. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Краевой угол смачивания рассчитывался как среднее значение из не менее 3 результатов измерений, отличающихся не более чем на 5%.

Для последующих исследований отбирались кристаллы, значения углов смачивания которых не превышали 30-35 град. Гидрофильный участок поверхности, содержащий поверхностные минеральные образования, проходил стадии исследования с использованием методов, приведенных в главе 2 диссертации.

Первый этап экспериментальных работ по исследованию алмазов указанных групп выполнен с использованием растрового электронного микроскопа Jeol-5610 с анализатором INCA. Результаты подтвердили ранее полученные в аналогичных исследованиях данные (глава 3) о том, что гидрофильные участки поверхности кристаллов алмаза несовершенны по форме, имеют сколы и полости, в которых концентрируются полиминеральные образования. Значения угла смачивания на гидрофильных участках алмаза составляли в среднем 25-30 град.

На рисунке 5.5 представлены фотографии отдельных кристаллов алмазов и гидрофильных участков их поверхности. Для измерения краевого угла смачивания и состава поверхности использованы кристаллы алмазов с выраженными гранями, на которых свободно размещались микрокапли воды.

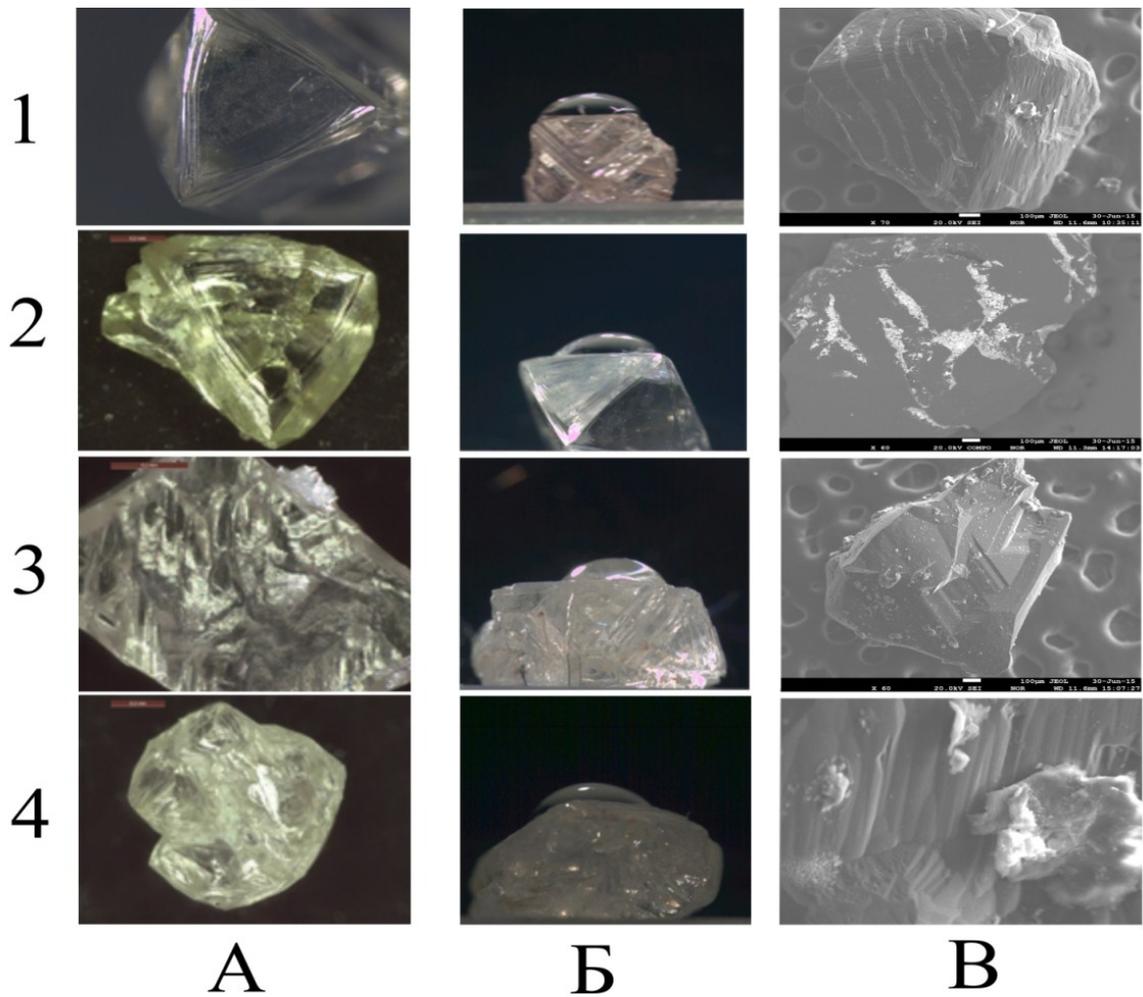


Рисунок 5.5 – Алмазные кристаллы (А), гидрофильные участки на отдельных гранях (Б) и минеральные образования на их поверхности (В)

С использованием специальной программы анализатора INCA было изучено распределение элементов в минеральных образованиях. На рисунке 5.6 представлены изображения (карты) распределения элементов - примесей для характерного рельефного минерального образования на поверхности алмаза, внешний вид которых приведен на рисунке 5.5 (3В).

Полученные результаты элементного анализа позволяют определить состав данного минерального образования как преимущественно алюмосиликат с высоким содержанием магния, калия и железа. Такой состав характерен для фрагментов кимберлитовых пород, закрепившихся на алмазах при протекании гипергенных процессов непосредственно в рудном теле.

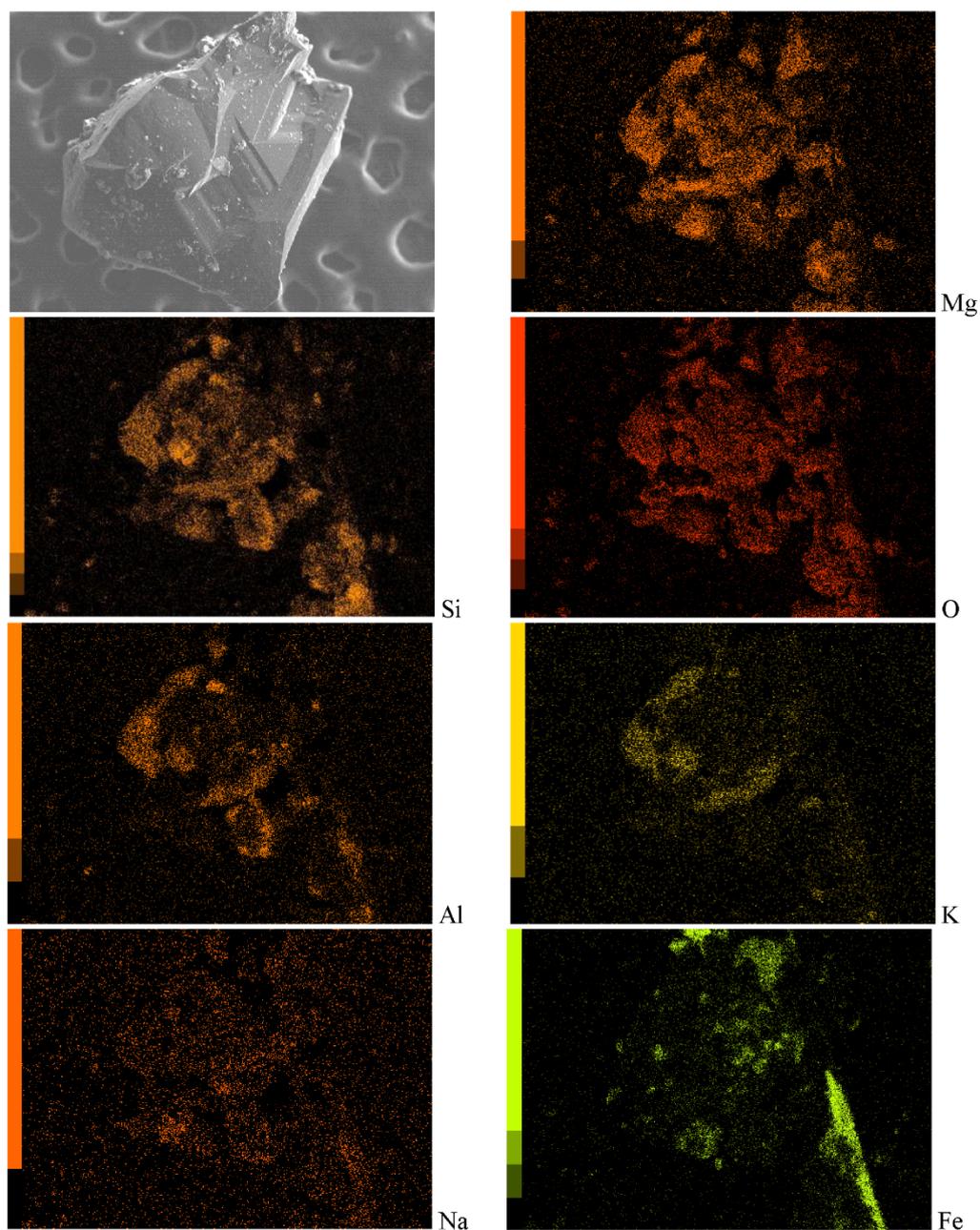


Рисунок 5.6 – Пример изображения распределения элементов (Mg, Si, O, Al, K, Na, Fe) исследуемого минерального образования на поверхности алмаза

Исследование состава вторичных минеральных образований на поверхности алмазов проводилось также путем сравнения эталонных инфракрасных спектров пропускания карбонатных и силикатных минералов со спектрами поглощения минеральных образований на алмазах. Химический состав примесей определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора JXA-8800R в ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА».

На основе анализа полученных данных была установлена идентичность составов диагностированных минеральных образований и исследованных в предыдущих аналогичных экспериментах (глава 3). Диагностированы карбонаты и силикаты, аналогичные тальку, а

методом рентгеноспектрального анализа, выполненного на микроанализаторе Superprobe JXA–8800-R, выявлено увеличенное содержание кислорода по сравнению со справочными данными.

Для оценки степени влияния параметров состава поверхности на гидрофобность алмаза был проведен регрессионный анализ данных поверхностной концентрации углерода, кислорода, кальция, магния с одной стороны и краевого угла смачивания на исследуемом участке поверхности алмазного кристалла, с другой стороны, показавший, что в исследованном диапазоне наблюдается линейная связь между исследуемыми параметрами с высоким коэффициентом парной корреляции (0,79 – 0,85).

На первой стадии экспериментов в качестве предметов исследований были изучены алмазные кристаллы трубки «Интернациональная».

Результаты обработки экспериментальных данных показали, что увеличение массовой доли углерода прямо пропорционально росту гидрофобности поверхности алмаза (Рисунок 5.7).

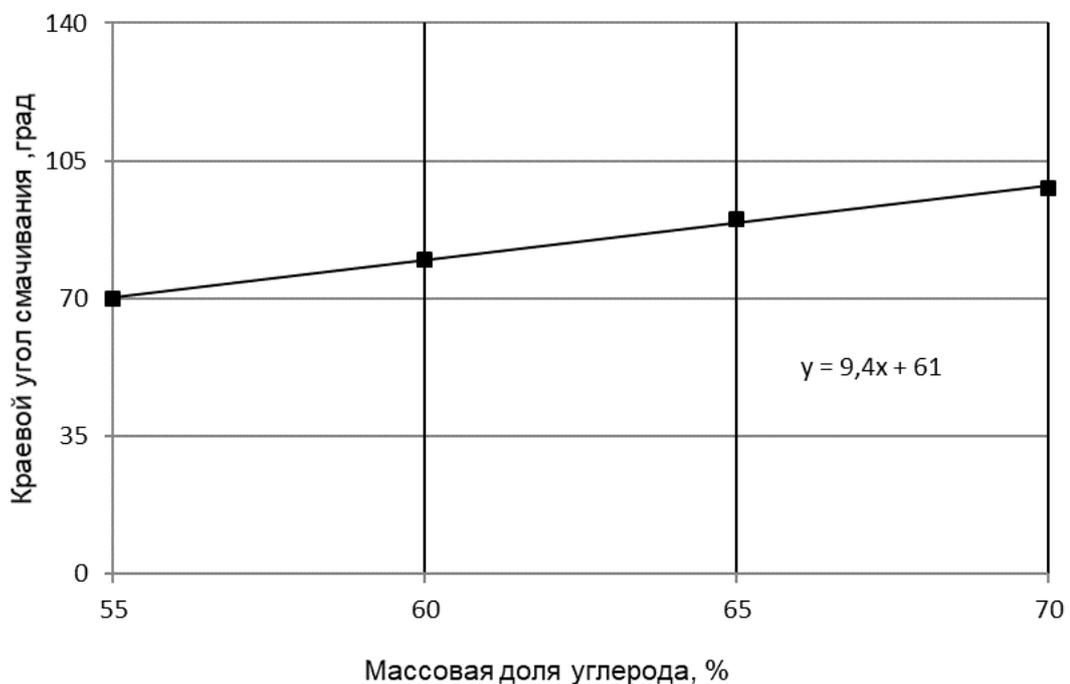


Рисунок 5.7 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности алмазов трубки «Интернациональная» от массовой доли диагностированного на ней углерода

Напротив, увеличение массовой доли кислорода (содержащегося в кислотных остатках и окислах металлов) сопровождается снижением краевого угла смачивания в пределах интервала измерений (Рисунок 5.8).

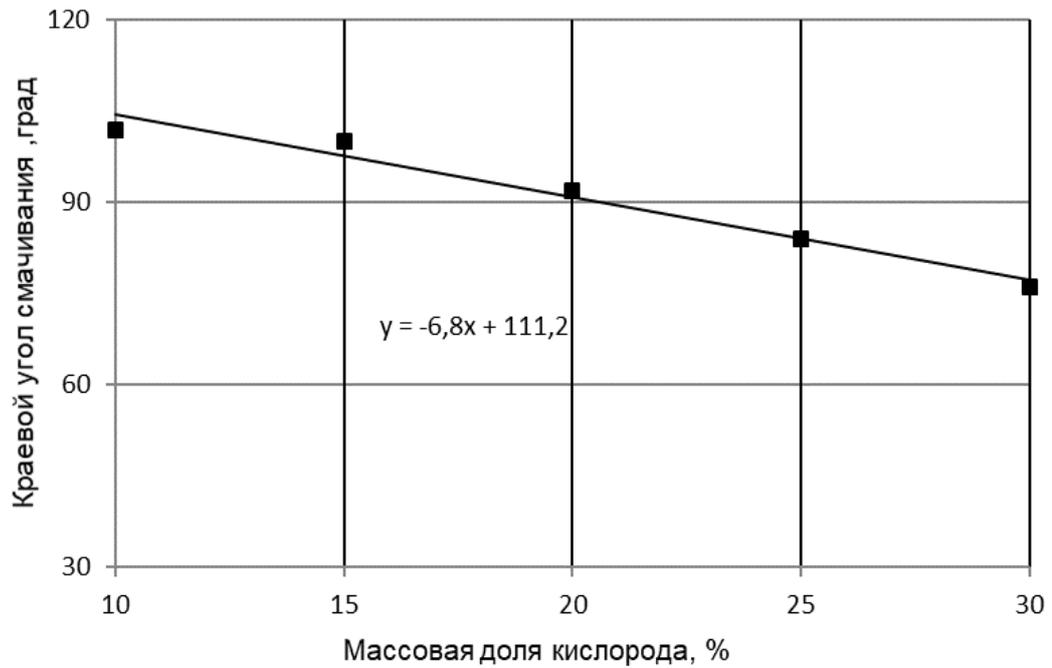


Рисунок 5.8 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности алмазов трубки «Интернациональная» от массовой доли диагностированного на ней кислорода

Повышение общей минерализации поверхности алмаза увеличивает общую массовую долю примесей на поверхности алмаза, что сопровождается уменьшением доли углерода и существенным снижением краевого угла смачивания (Рисунок 5.9).

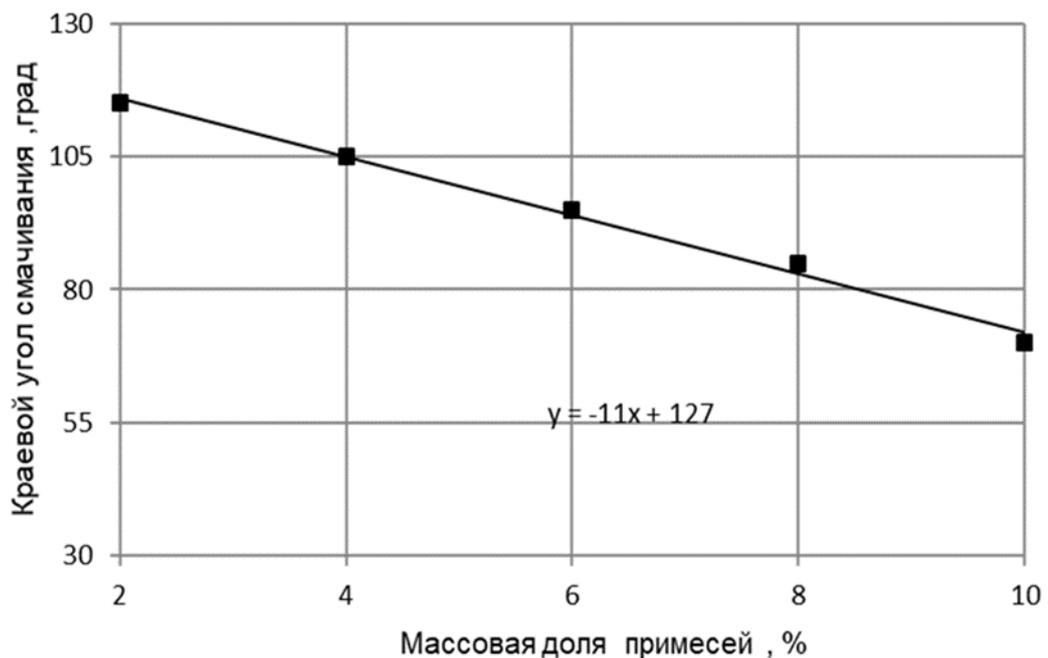


Рисунок 5.9 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности алмазов трубки «Интернациональная» от суммарной массовой доли диагностированных на ней примесей

На основе анализа массива полученных данных было установлено, что измеряемые параметры состава поверхности прямо или обратно пропорционально зависимы между собой и коррелируют с общей долей поверхностных образований на алмазе. Для выбора наиболее значимых параметров был использован аппарат определения коэффициентов парной корреляции.

В наименьшей мере прослеживается корреляция степени гидрофобности, отождествляемой с величиной краевого угла смачивания, с массовой долей кислорода (коэффициент парной корреляции КПК = -0,35), Рисунок 5.8).

Это обусловлено тем, что на чистой поверхности алмаза содержится заметное количество адсорбированного кислорода. Поэтому зарастание поверхности с одной стороны увеличивает долю кислородсодержащих соединений, а с другой стороны – уменьшает долю адсорбированного кислорода. Поэтому массовая доля кислорода в меньшей степени коррелирует с величиной краевого угла смачивания и не может быть использована в качестве критерия состояния поверхности алмаза.

В наибольшей мере прослеживается корреляция степени гидрофобности, отождествляемой с величиной краевого угла смачивания поверхности кристаллов, с общим количеством диагностированных на ней примесей (КПК = -0,76, Рисунок 5.9), и с массовой долей диагностированного углерода (КПК = 0,69, Рисунок 5.7).

С целью установления идентичности выявленных закономерностей для алмазов различных месторождений был выполнен второй этап аналогичных исследований с использованием кристаллов трубки «Мир».

Результаты экспериментов показали, что закономерности изменения гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазов трубки «Интернациональная» и трубки «Мир» в исследуемых условиях существенно сходны и зависят от степени дисперсности и площади распространения минеральных образований на поверхности кристаллов.

Аналогично предыдущим результатам установлена высокая корреляция (КПК=0,67, Рисунок 5.10) величины краевого угла смачивания поверхности алмазов с массовой долей диагностированного на ней углерода. При этом наиболее ярко выражена зависимость краевого угла смачивания алмазной поверхности от массовой доли диагностированных на ней минеральных примесей (Si, Ca, Mg, Fe) (КПК = -0,73, Рисунок 5.11).

Корреляция степени гидрофобности, отождествляемой с величиной краевого угла смачивания с массовой долей диагностированного углерода достаточно велика (КПК = 0,67, Рисунок 5.7).

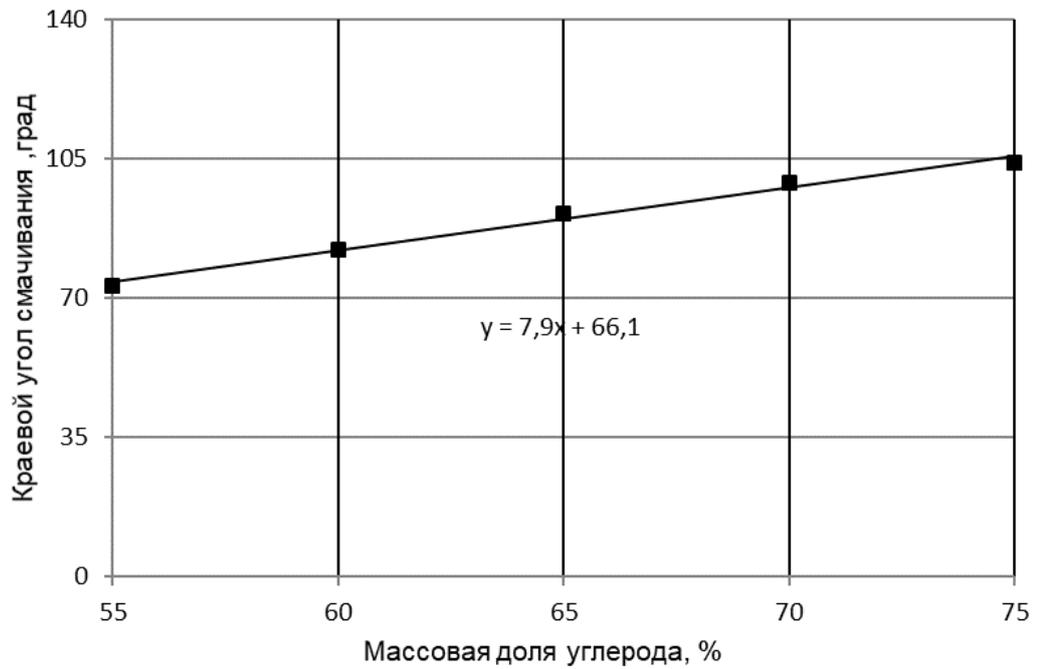


Рисунок 5.10 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности алмазов трубки «Мир» от массовой доли диагностированного на ней углерода

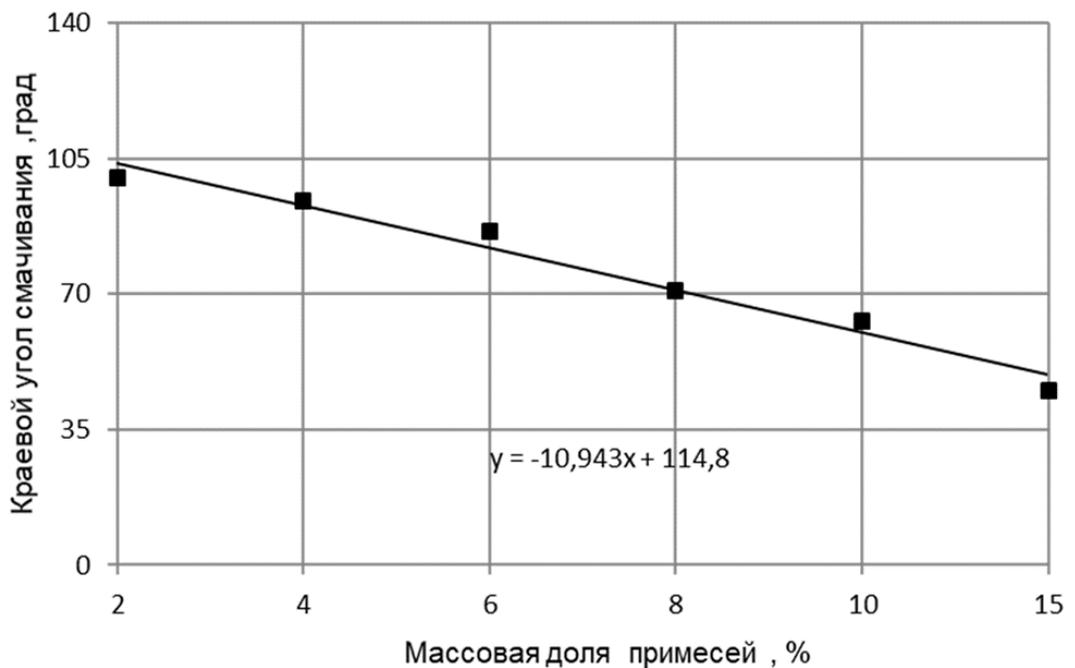


Рисунок 5.11 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности алмазов трубки «Мир» от массовой доли суммы диагностированных на ней примесей Si, Ca, Mg, Fe

Анализ многопараметрической связи гидрофобности поверхности алмазов с совокупностью исследуемых на ней факторов (Рисунок 5.12), сформированной в виде групп «гидрофобные», «техногенно-гидрофильные» и «гидрофильные» алмазы, показал, что

максимальное увеличение краевого угла смачивания в исследуемых условиях ($105-110^{\circ}$) достигается:

- при максимальном увеличении на поверхности кристалла массовой доли углерода (до 75%);
- при минимальном содержании на поверхности кристалла кислорода (менее 15%);
- при минимальном содержании на поверхности кристалла примесей (менее 5%,) и пленок (менее 15%).

Таким образом, с использованием коллекции природных алмазов труднообогатимых кимберлитов трубок «Интернациональная» и «Мир» выявлены значимые корреляционные связи между гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности кристаллов и суммой компонентов примесей на их поверхности, а также достоверные математические зависимости гидрофильно-гидрофобного состояния поверхности алмазов от состава диагностируемых на ней образований.

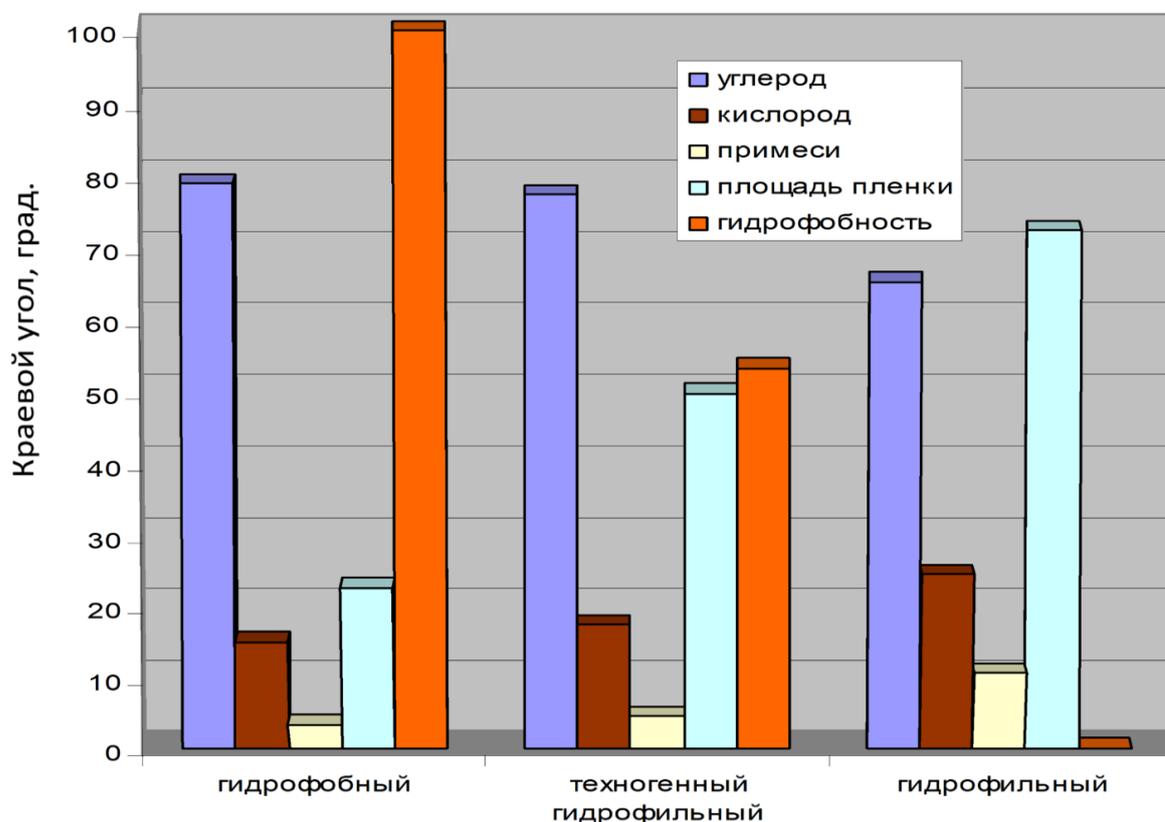


Рисунок 5.12 – Характеристики поверхности основных технологических групп алмазов, обусловленные суммарным количеством диагностированных на них образований

5.2.2. Лабораторные исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов с использованием метода измерения краевого угла смачивания

С применением метода измерения краевого угла смачивания было исследовано влияние электрохимически обработанной воды на восстановление гидрофобных свойств поверхности алмазов, методика исследований и внешний вид коллекции которых приведены в части 5.2.1.

Для исследований были подготовлены образцы природно-гидрофильных алмазов, на поверхности которых диагностируются скопления рельефных минеральных образований, техногенно-гидрофильных алмазов, поверхностные образования на которых связаны с тонкими пленками, образовавшимися в ходе технологического процесса, и природно-гидрофобных алмазов.

В экспериментах использована минерализованная вода обогатительной фабрики и продукты ее электролиза в аппарате бездиафрагменного типа, электродный блок которого представлен нерастворимыми электродами, изготовленными из титана с напылением иридия и платины (Рисунок 5.13).

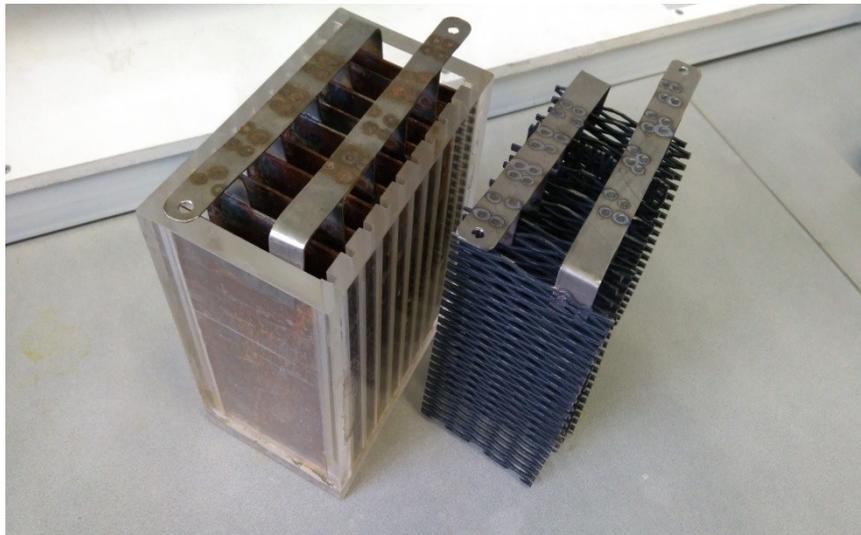


Рисунок 5.13 – Образцы электродных блоков, используемых в экспериментах

Для каждого эксперимента проводилась серия обработки исходной водной системы при различных параметрах ее электролиза, изменяемых в пределах, установленных результатами моделирования (глава 4). Отбирались только те продукты электролиза минерализованной воды, физико-химические характеристики и ионный состав которых в наибольшей степени соответствовали значениям, установленным в процессе термодинамического анализа и моделирования для заданных условий.

На основе анализа всего массива полученных данных установлено, что обработка гидрофильной поверхности алмазных кристаллов продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной воды приводит к росту степени ее гидрофобности в условиях всех серий проведенных экспериментов.

Как видно из рисунка 5.14, прирост краевого угла смачивания природно-гидрофильных алмазов составляет около 23%, техногенно-гидрофильных – около 27%, а для природно-гидрофобных алмазов, содержащих минеральные примеси в минимальном количестве, прирост угла смачивания минимален и составляет 8-10%.

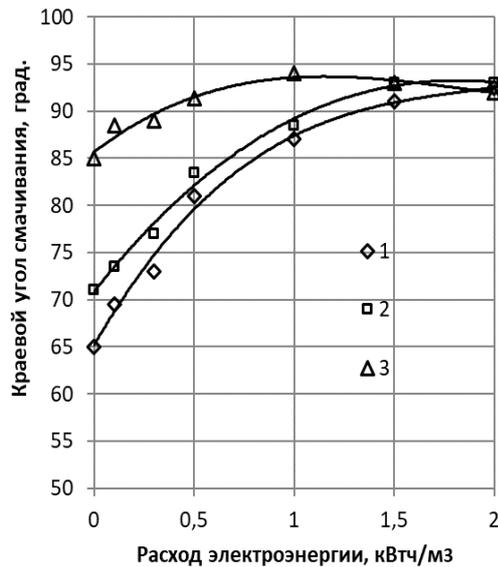


Рисунок 5.14 – Изменение краевого угла смачивания поверхности алмазов от расхода электроэнергии в условиях взаимодействия с продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной воды: 1 – техногенно-гидрофильные кристаллы; 2 – природно-гидрофильные кристаллы; 3 – природно-гидрофобные кристаллы

Необходимо отметить, что природно-гидрофобные алмазы также содержат на поверхности небольшое количество минеральных образований. Увеличение гидрофобности этих кристаллов, представленное на рисунке 5.14, также может быть связано с растворением примесей на их поверхности.

В качестве дополнительного метода для оценки поверхности алмазных кристаллов в условиях проведения экспериментов использована растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализатором.

На нижеприведенном рисунке 5.15 в качестве примера представлены изображения одного из исследуемых алмазов, спектры участка гидрофильной поверхности которого до и после обработки продуктом бездиафрагменного электролиза минерализованной воды

подтверждают эффективность применения данного метода для удаления минеральных примесей и восстановления природных гидрофобных свойств алмазных кристаллов.

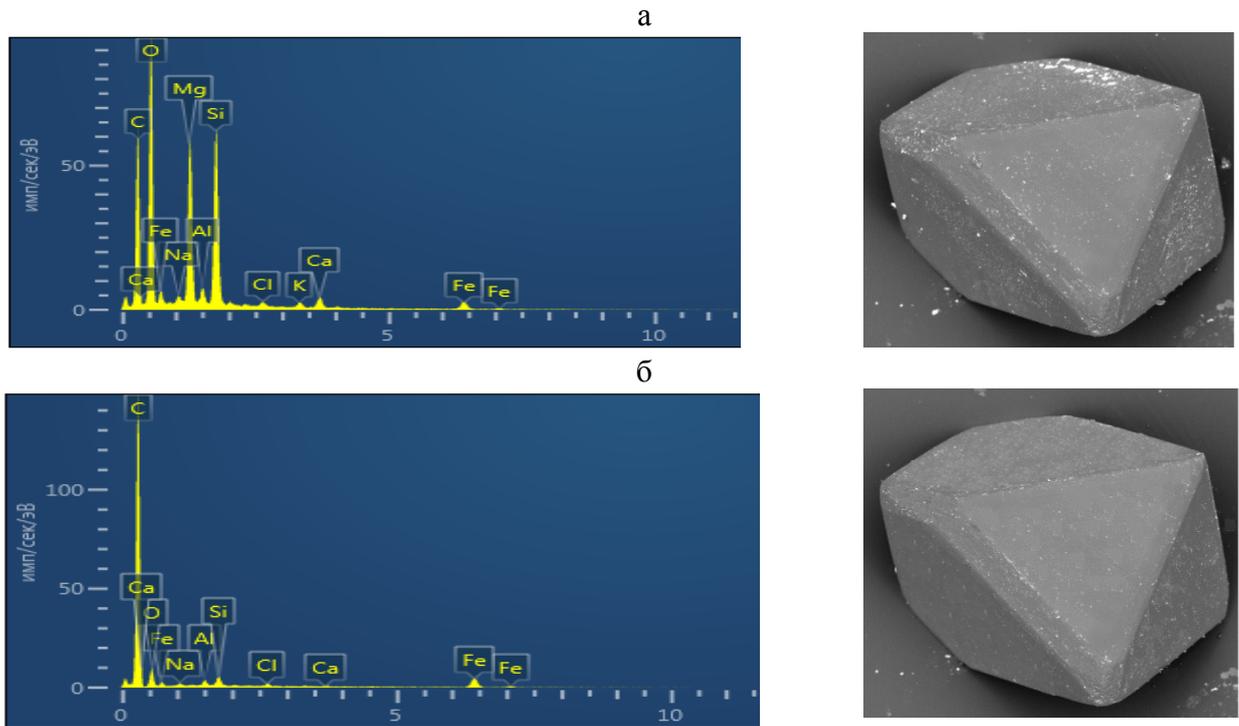


Рисунок 5.15 – Спектр и электронное изображение исследуемого кристалла алмаза: а –до обработки; б –после обработки

На рисунке 5.16 приведены фото капли воды на гидрофильном участке поверхности алмаза до и после его обработки продуктом бездиафрагменного электролиза минерализованной водной системы.

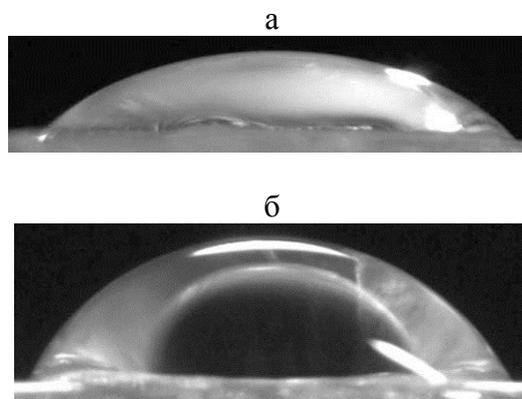


Рисунок 5.16 – Изображение микрокапли воды на гидрофильном участке поверхности алмаза до (а) и после (б) его обработки продуктом бездиафрагменного электролиза минерализованной ВОДЫ

Гидрофобизация поверхности алмазного кристалла подтверждается увеличением краевого угла смачивания в условиях проведения эксперимента.

Для определения основного фактора гидрофобизации алмазов в исследуемых условиях во всех экспериментах измерялись характеристики ионного состава применяемой водной системы, исходный состав которой соответствовал ионному составу минерализованной оборотной воды физико-химических сепарационных процессов обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа.

Анализ изменения характеристик оборотной воды, приведенных в таблице 5.3, показывает, что при параметрах электролиза водной системы, соответствующих плотности тока 100 А/м^2 и выше, расходу электричества $1,0 \text{ кВт*ч/м}^3$ и выше, возможно получение целевого продукта, характеризующегося растворяющей способностью по отношению к карбонатным осадкам ($JS_t \geq 6,9$, раздел 4.4).

Таблица 5.3 – Средняя характеристика продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды, используемых в экспериментах

Плотность тока, А/м^2	Расход эл. энергии, кВт*ч/м^3	Параметры продуктов электролиза водной системы						
		pH	Eh, мВ	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{CO}_3^{2-*}]$	S_1	JS_t
Без обработки		8,3	+265	2880	35	0,34	25,5	6,18
50	0,5	7,8	+710	2670	28	0,18	8,33	6,40
100	1,0	7,6	+720	2580	21	0,09	3,22	6,89
150	1,5	7,5	+710	2455	12	0,03	0,84	6,98
0	2,0	7,4	+720	2289	8,5	0,01	0,51	7,26

Представленные данные показывают, что при обработке гидрофильных алмазов продуктами бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной воды, полученных в аппарате закрытого типа, достигается высокая степень удаления минеральных компонентов с поверхности кристаллов. Характерно, что в исследуемых условиях проведения экспериментов массовые доли компонентов удаляются с поверхности алмаза в близких пропорциях (на 65-85%) независимо от параметров процесса получения продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды (Таблица 5.4).

При этом в наибольшей мере удаляются с поверхности алмазов соединения кальция и магния, что соответствует данным термодинамических расчетов и обусловлено близостью значений показателей продуктов обработки модельных и реальных водных систем в условиях бездиафрагменного электролиза при параметрах, обоснованных при моделировании (раздел 4.4).

Продукт бездиафрагменной обработки исследуемой водной системы при плотности тока 100 А/м^2 и расходе электричества $1,0 \text{ кВт*ч/м}^3$ обладает более слабой по сравнению с

последующими режимами обработки растворяющей способностью по отношению к карбонату кальция (область стабильного раствора, $6,9 \geq JS_t \geq 6,4$) [237], но, однако, в нем, согласно нашим расчетам (раздел 4.4), возможно растворение гидроксидкарбонатов магния.

В таблице 5.4 представлены результаты измерений состава минеральных образований на участках поверхности гидрофильных алмазных кристаллов после их обработки продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной воды, полученных в электролизере проточного (закрытого) типа при различных расходах электроэнергии (плотности тока), задаваемых величиной линейной токовой нагрузки при постоянной скорости протекания обрабатываемой водной системы через аппарат.

Таблица 5.4. – Изменение состава поверхности алмазов после взаимодействия с продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной воды в электролизере проточного (закрытого) типа

Элемент	Массовые доли элементов, %			
	До обработки	При расходе электроэнергии, кВт*ч/м ³ (плотности тока, А/м ³)		
		0,5 (50)	1 (100)	1.5 (150)
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

Обобщение результатов выполненных экспериментов и анализ связи состава поверхности алмазов с их гидрофобностью позволило установить основную закономерность восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазов при их обработке продуктами бездиафрагменной обработки минерализованной оборотной воды, заключающуюся в снижении в 2-4 раза площади распространения и массовой доли элементов гидрофильных образований на алмазах, и повышении краевого угла смачивания до уровня, близкого к природной гидрофобной поверхности.

Выявленная закономерность подтверждается данными таблицы 5.5, характеризующими распространение и состав минеральных образований на гидрофильных кристаллах до и после их обработки продуктами электролиза минерализованной воды, а также приведено усредненное значение степени восстановления гидрофобности поверхности алмазных кристаллов, рассчитываемой как отношение измеренного краевого угла смачивания ($43,3^{\circ}$ и $93,8^{\circ}$) к его среднему значению для природно гидрофобного алмаза (94°).

Таблица 5.5. – Изменение состава гидрофильных поверхностных образований различного типа (усредненные данные) на алмазах после обработки продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной воды, полученными в аппарате проточного (закрытого) типа

Содержание (С), % атомн.					$\frac{\sum C_{Si, Mg, Fe}}{C_c}$	C_o/C_c	Распространение пленки на поверхности, %	Краевой угол смачивания, ⁰ (степень восстановления гидрофобности, %)
C	Si	Fe	Mg	O				
I – гидрофильная поверхность алмазов (до обработки продуктами электролиза минерализованной воды)								
63,5	3,3	4,25	4,5	35,1	0,19	0,56	73	43,3 (45,5)
II – гидрофобная поверхность алмазов (после обработки продуктами бездиафрагменной обработки минерализованной воды)								
80,1	1,4	0,7	2,3	15	0,054	0,18	19,9	93,8 (99,8)

Таким образом, эксперименты подтвердили наш вывод, что обработка минерализованной водой, прошедшей электрохимическое кондиционирование в бездиафрагменном электролизере проточного (закрытого) типа до показателей, определяющих (глава 4) условия разрушения и повторного формирования минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, в исследуемых условиях практически полностью восстанавливает природную гидрофобность алмазов. При этом доля площади пленки минеральных образований, которая «бронирует» чистую углеродную поверхность, относительно поверхности алмаза составляет не более 20%; а доля алмазного углерода на поверхности повышается до 80 % и более.

Полученные результаты обосновывают целесообразность применения бездиафрагменного метода обработки исследуемых минерализованных хлорид содержащих водных систем в физико-химических сепарационных процессах кимберлитовых руд с целью создания в рудной пульпе условий, при которых происходит растворение минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов и восстановление их флотационной активности.

5.2.3. Лабораторные исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов с использованием метода беспенной флотации

На последующих этапах исследований процесс восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазов и повышения их флотуемости изучен с использованием метода беспенной флотации навесок кристаллов определенного класса крупности в условиях применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем.

Наиболее важным преимуществом аппаратов такого типа является возможность проведения на нем серии опытов на одной навеске минерала, не извлекая ее из воды для переноса в зону агитации и флотации. Условия и методика выполнения экспериментов с использованием беспенной флотации позволяют подтвердить выявленную на отдельных кристаллах закономерность восстановления гидрофобных свойств алмазных кристаллов в условиях их извлечения из кимберлитовых пород с применением в качестве активаторов продуктов бездиафрагменного электролиза исследуемых минерализованных водных систем.

В лабораторных экспериментах с применением метода беспенной флотации использованы коллекции алмазных кристаллов крупностью -1 мм, отобранные из рудного питания пенной сепарации труднообогатимых кимберлитов.

Как и в предыдущих экспериментах, переменным фактором в настоящих исследованиях служила интенсивность процесса электрохимического кондиционирования оборотной воды, оцениваемая расходом электричества. В процессе экспериментальных исследований бездиафрагменная электрохимическая обработка водных систем проводилась как в стационарном режиме (аппарате открытого типа), так и в проточном электролизере закрытого типа.

В исследованиях использованы минерализованные водные вытяжки из труднообогатимых кимберлитов, приготовленные по методике института «Якутнiproалмаз», основные операции которой заключаются в следующем:

- навеска исследуемой руды перемешивается с исследуемой минерализованной водной средой при соотношении: Т: Ж= 1:10;
- образованная рудная пульпа выдерживается в течение 6 суток при периодическом перемешивании;
- осветленный слив используется в качестве исследуемой водной системы для экспериментов по беспенной флотации алмазных кристаллов.

В качестве исходной минерализованной водной среды использовалась оборотная вода ОФ№3 Мирнинского ГОКа, в схеме которой перерабатываются исследуемые труднообогатимые рудные блоки трубок «Интернациональная» и «Мир».

В таблице 5.6 приведены характеристики минерализованной вытяжки, полученной по вышеприведенной методике с использованием пробы труднообогатимых рудных блоков трубки «Интернациональная» и оборотной воды ОФ№3 Мирнинского ГОКа. В таблице 5.7 приведены характеристики продуктов ее бездиафрагменного электролиза в различных режимах и показатели опытов по беспенной флотации алмазов с их применением.

Согласно используемому при оценке технологических свойств воды критерию Ризнера (JS_t), рассмотренному в разделе 4.4., выделяют три области: при JS более 6,9 вода агрессивная,

осадок CaCO_3 растворяется; при JS_t от 6,4 до 6,9 вода стабильная осадок CaCO_3 не образуется; при JS меньше 6,4 осадок CaCO_3 образуется [237].

Анализ технологических свойств изученных водных систем с использованием критерия Ризнера (таблица 5.6) позволяет характеризовать их как склонные к образованию карбонатных осадков в исследуемых условиях ($JS_t = 5,74$).

Таблица 5.6 – Физико-химическая характеристика и ионный состав среднеминерализованной водной вытяжки из кимберлита трубки «Интернациональная»

Значение	pH	Eh, мВ	$\Sigma_{жк}$, мгэкв/л	Концентрация в жидкой фазе, мг/л						Критерий Ризнера JS_t
				Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	
Минимальное	7,8	266	29,5	685	196	320	1125	20	1360	6,26
Максимальное	8,5	312	47,5	1145	281	442	1830	28	2300	5,25
Среднее	8,1	286	39,2	975	237	390,8	1455	24,4	1921	5,74

В первой серии экспериментов бездиафрагменная обработка минерализованных водных вытяжек проводилась в открытом электролизере и сопровождалась удалением газообразных продуктов электролиза в атмосферу. Представленные в таблице 5.7 физико-химические характеристики продуктов электрохимической обработки минерализованной водной вытяжки в открытом электролизере характеризуются смещением окислительно-восстановительного потенциала в положительную область и небольшим изменением pH в щелочную область.

Таблица 5.7 – Характеристики продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной вытяжки в электролизере открытого типа и результаты беспенной флотации алмазов трубки «Интернациональная» с их использованием

№ опыта	Расход электроэнергии, А·ч/л	pH	Eh, мВ	Извлечение (ϵ), %	
				без собирателя	с собирателем
1	Без обработки	8,1	280	0,0	11,17
2	0,085	8,2	324	18,8	22,5
3	0,13	8,2	700	17,6	28,5
4	0,17	8,3	770	13,6	27,6
5	0,25	8,3	820	22,7	31,8

Полученные характеристики изменения pH (увеличение на 0,2 ед.) и Eh (увеличение на 540 мВ) полностью соответствуют результатам моделирования процесса электролиза

среднеминерализованных оборотных вод в открытом аппарате, представленных в главе 4 диссертации.

Из представленных в таблице 5.7 результатов видно, что при использовании минерализованной водной системы без добавления реагентов гидрофилизированные алмазы в процессе беспенной флотации не извлекаются (опыт 1).

Использование в процессе беспенной флотации алмазов трубки «Интернациональная» продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной водной системы позволяет без применения дополнительных реагентов повысить извлечение кристаллов до 22,7% (в условиях естественной флотируемости), а при введении реагентов собирателей (мазут – 300 г/т; аэрофлот – 10 мг/л) извлечение алмазов повышается до 31,8% (на 23,5%).

Во второй серии экспериментов бездиафрагменная обработка минерализованной воды проводилась в закрытом электролизере и не сопровождалась удалением газообразных продуктов электролиза в атмосферу.

Представленные в таблице 5.8 физико-химические характеристики используемых водных систем, полученных бездиафрагменным электролизом минерализованной водной вытяжки в аппарате закрытого типа, характеризуются смещением окислительно-восстановительного потенциала в положительную область и сдвигом значений рН в кислую область.

Таблица 5.8 – Характеристики продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной вытяжки в электролизере закрытого типа и результаты беспенной флотации алмазов трубки «Интернациональная» с их использованием

№ опыта	Расход электроэнергии, А·ч/л	Параметры ионного состава водной системы				Параметры поверхности, средняя конц., %		Извлечение алмазов, %
		рН	Eh, мВ	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	С	Ca, Mg, Al, Fe	
1	0	8,5	+255	420	390	79,1	9,6	12,7
2	0,15	8,3	+480	405	375	80,1	8,7	21,5
3	0,3	8,1	+580	390	360	80,5	8,2	26,9
4	0,45	7,9	+720	370	355	80,9	7,9	30,2
5	0,5	7,8	+720	350	340	82,0	6,8	36,2

Полученные характеристики изменения рН (уменьшение на 0,7 ед.) и Eh (увеличение на 465 мВ) полностью соответствуют результатам моделирования процесса электролиза среднеминерализованных оборотных вод, рассмотренных в главе 4 диссертации для заданных условий.

Анализ результатов опытов по беспенной флотации (Таблица 5.8) показал, что активирующее действие продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем на гидрофилизированные алмазы обусловлено снижением концентраций ионов кальция и магния на поверхности извлекаемых кристаллов.

Сопоставление результатов двух серий опытов показывает, что применение продуктов бездиафрагменной обработки минерализованных вод в процессе беспенной флотации позволяет стабильно повысить извлечение алмазов в соответствующий концентрат в условиях проведения экспериментов. В обоих случаях важным фактором является повышение газонасыщения электролита продуктами электролиза, в первую очередь хлором и кислородом. Такое насыщение имеет место как при проведении электролиза в аппаратах как закрытого, так и открытого типов. В первую очередь повышение газонасыщения положительно сказывается на флотируемости природно гидрофобных алмазов. Однако, в случае применения продуктов бездиафрагменной обработки минерализованной воды, полученных в электролизере закрытого типа, дополнительно к повышению газонасыщения проявляется эффект очистки и восстановления гидрофобности гидрофилизированных алмазов. Об этом свидетельствуют результаты исследования состава поверхности алмазов и относительно более высокий прирост извлечения в опытах по беспенной флотации алмазов.

Относительно невысокий уровень извлечения алмазов в концентрат беспенной флотации в условиях проведения экспериментов обусловлен сильной исходной гидрофлизацией алмазов и трудностью извлечения крупных кристаллов на мелких пузырьках применяемого аппарата. Однако, применение метода беспенной флотации дает отчетливую картину влияния продуктов электролиза минерализованных вод на протекание начальных актов флотации и влияния на них изменяющихся условий эксперимента, в частности, дозирования флотационных реагентов и состава используемых водных систем. Полученные результаты исследований свидетельствуют о необходимости применения дополнительных флотационных технологий для исследования процесса сепарации крупного материала – в данном случае пенной сепарации.

5.2.4. Стендовые исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов пенной сепарацией с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем

Результаты флотационных экспериментов с использованием установки беспенной флотации позволили установить, что гидрофилизированные алмазы частично восстанавливают флотационную активность в условиях активации продуктами бездиафрагменного электролиза используемых водных систем.

Однако достигнутый в экспериментах по беспенной флотации уровень извлечения существенно отличается от наблюдаемого в промышленном процессе (70-90%), что объясняется принципиальным несоответствием условий беспенной флотации и пенной сепарации и обосновывает необходимость получения подтверждения полученных результатов в условиях, максимально приближенных к промышленным. Для достижения поставленной задачи была применена разработанная и описанная в разделе 5.1 установка для кондиционирования водных систем и методика проведения стендовых исследований с использованием пенной сепарации.

В качестве предметов исследований изучены гидрофилизированные алмазы из труднообогатимых рудных блоков трубок «Интернациональная» и «Мир», теряемые в процессе пенной сепарации. Основной решаемой задачей было определение оптимальных условий восстановления их флотационной активности.

С целью оценки эффективности и выбора наилучшего режима электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем с целью придания им способности для активирующего воздействия на поверхность алмазов в условиях, приближенным к промышленным, была проведена серия экспериментов по флотации исследуемых алмазных кристаллов в минерализованной воде и продуктах ее бездиафрагменной обработки. Стендовые испытания процесса пенной сепарации исследуемых минеральных объектов проведены в лаборатории института «Якутнипроалмаз» на опытной установке, которая включала такие узлы подготовки проб, как оттирка, обесшламливание, активация, агитация с реагентами и последующая сепарации (Рисунки 5.17, 5.18).

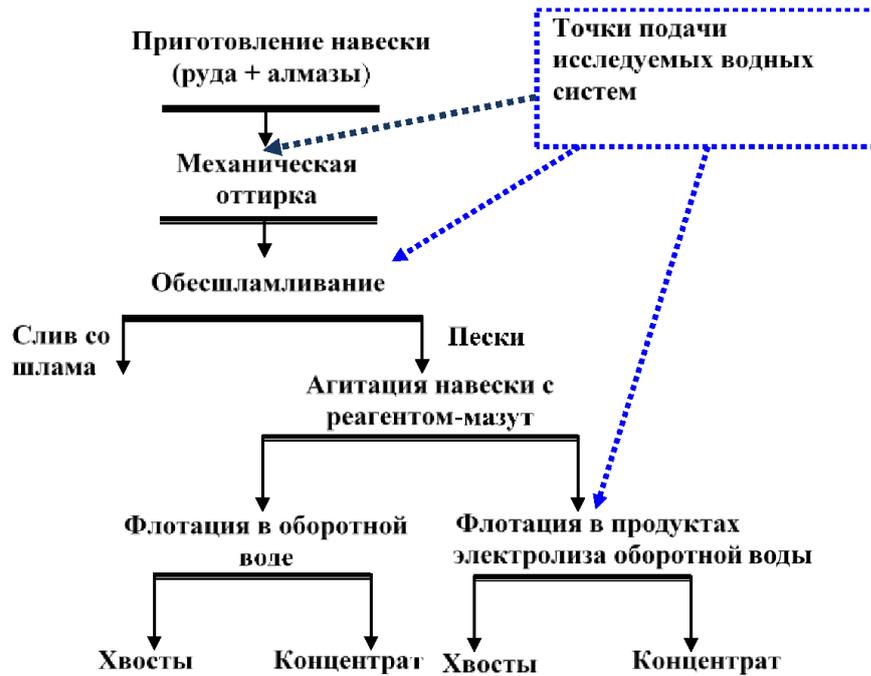


Рисунок 5.17 – Схема исследований процесса пенной separации алмазосодержащего сырья

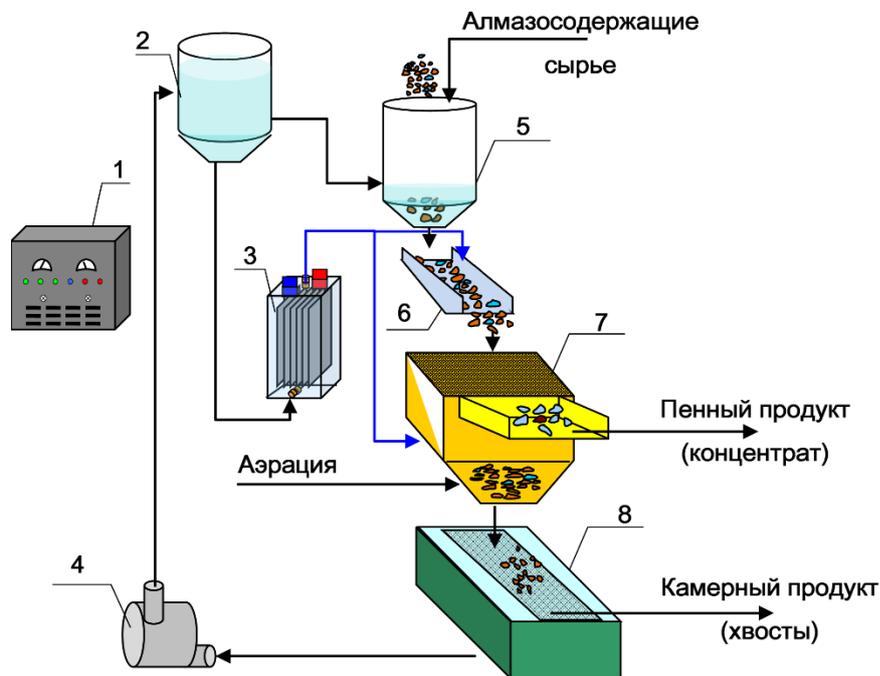


Рисунок 5.18 – Принципиальная схема цепи аппаратов установки для стендовых испытаний процесса пенной separация алмазосодержащего сырья

Для проведения запланированных экспериментов и последующей оценки их результатов была использована методика, разработанная институтом Якутнипроалмаз и ИПКОН РАН при участии автора.

Согласно разработанной методике исходный материал отбирают ручным способом из промышленного процесса (питание пенной сепарации) до обработки реагентами. Отобранные пробы высушивают естественным образом без подогрева и рассеивают на ситах с размером отверстий 1 и 0,5 мм. Из полученного материала на рентгенолюминесцентном аппарате «Кристалл» извлекают алмазы. Подготовленные безалмазные пробы поступают для проведения лабораторных исследований.

Непосредственно перед проведением эксперимента подготавливается навеска из 30 шт. кристаллов исследуемых алмазов и 30 г руды. В подготовленную навеску добавляют 100 мл исследуемой воды и оттирают пульпу в течение 10 мин импеллером лабораторной флотационной машины.

В навеску добавляют 100 мл исследуемой воды, перемешивают, проводят процесс обесшламливания. После обесшламливания в навеску подают мазут (каплями из шприца) и агитируют навеску с мазутом 2 мин.

Подготовленную навеску равномерно подают на лоток опытного пенного сепаратора, откуда она транспортируется на подготовленный пенный слой. Полученный в процессе сепарации пенный продукт (концентрат) поступает через переливной карман на сито, камерный продукт (хвосты) идут в приемник. Концентрат и хвосты пенной сепарации высушиваются и анализируются на содержание алмазов в каждом продукте.

На первом этапе стендовых испытаний с целью оценки воспроизводимости разработанной методики были выполнены пять параллельных экспериментов в стандартных условиях пенной сепарации без использования продуктов электролиза минерализованной воды.

Воспроизводимость опытов оценивалась по величине среднего квадратичного отклонения σ извлечения алмазов, рассчитанного по формуле 5.3, составила 15,05%.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X)^2}{n-1}}, \quad (5.3)$$

где, X_i – извлечение алмазов в i -ом опыте, %;

\bar{X} – среднее извлечение алмазов, %;

n – количество опытов.

Оценка сходимости результатов проведена на основании обработки данных пяти параллельных опытов, поставленных в известных заданных режимах, и показала высокую воспроизводимость (Таблицы 5.10, 5.11). Величина среднеквадратичного отклонения (СКО) для 5-ти параллельных опытов при варьировании расхода собирателя составила от 5 до 8 %

(Таблица 5.10). Значения среднеквадратичного отклонения по пяти параллельным опытам при варьировании расхода полифосфата натрия и составило от 6 до 8 % (таблица 5.11).

Зафиксированный уровень погрешности достаточен для получения достоверных результатов в пределах доверительного интервала (2σ) при 95%-ном уровне критерия Стьюдента [90].

Таким образом, полученные данные позволили дать положительную оценку точности и достоверности разработанной методики исследований состава и свойств поверхности алмазов, включая их флотуемость, подготовку исходного питания, оборотной воды и продуктов ее электролиза, схемы проведения экспериментов и оценку полученных результатов.

Таблица 5.10 – Извлечение алмазов в концентрат пенной сепарации и среднеквадратичное отклонение (σ) по пяти параллельным опытам при варьировании расхода мазута флотского Ф-5

Наименование сырья	Извлечение алмазов в концентрат, % / (σ , %) при расходе мазута флотского (г/т)							
	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Руда трубки «Интернациональная»	41,6/7,7	54,2/7,1	72,0/6,5	80,0/6,4	86,8/6,0	94,3/5,5	91,2/5,5	89,0/5,4
Руда трубки «Мир»	46,3/7,5	72,0/7,2	86,2/7,0	94,3/6,5	96,0/6,7	98,0/6,5	98,0/6,0	96,5/6,3

Таблица 5.11 – Извлечение алмазов в концентрат пенной сепарации и среднеквадратичное отклонение (σ) по пяти параллельным опытам при варьировании расхода полифосфата натрия

Наименование сырья	Расход мазута, г/т	Извлечение алмазов в концентрат, % / (σ , %) при расходе полифосфата натрия (г/т)			
		0	20	40	60
Руда трубки «Интернациональная»	1250	86,8/6,0	94,3/6,5	99,6/7,0	91,6/7,1
Руда трубки «Мир»	1250	96,0/6,7	98,6/7,2	99,4/7,2	96,0/7,5

В экспериментальных исследованиях, согласно основным положениям разработанной методики, были выполнены стендовые испытания извлечения алмазных кристаллов пенной сепарацией в условиях использования продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем

При проведении данной серии экспериментов обработка минерализованной воды проводилась в бездиафрагменном электролизере разработанной стендовой установки (часть 5.1). Процесс пенной сепарации проводился на опытном сепараторе в лаборатории института Якутнипроалмаз и предусматривал подачу исходного питания на заранее сформированный слой пены (Рисунки 5.17, 5.18).

Навеска кристаллов алмазов в количестве 30 шт. помещалась в рудный материал и перемешивалась с исследуемой водной системой в течение 10 мин. при помощи импеллера лабораторной флотационной машины. После обесшламливания с использованием сита в пробу добавляли флотский мазут (из расчета 200 г/т) и проводили кондиционирование в течение 2-х минут с использованием перемешивающего устройства. Подготовленная проба поступала в питающий бак, из которого при помощи регулировочного распределяющего устройства равномерным тонким слоем подавалась на лоток и далее на пенный слой пенного сепаратора. Предварительно в объём сепаратора подается обратная минерализованная вода (или продукты ее электролиза) и вспениватель ОПСБ (15 г/т); аэрация (газонасыщение) водной фазы в сепараторе обеспечивается компрессором и аэраторами, установленными на дне машины. Циркуляция воды в машине осуществляется водяным насосом производительностью до 100 л/ч.

В процессе пенной сепарации, продолжительность которой составляла 1 мин., выделялся алмазный концентрат и хвосты сепарации.

В процессе экспериментальных исследований обратная вода, прошедшая электрохимическую обработку, согласно разработанной методике одновременно или по циклам подавалась в операции механической оттирки, обесшламливания исходного питания или непосредственно в объём пенного сепаратора под пенный слой. В таблицах 5.12 и 5.13 представлены результаты пенной сепарации исследуемых минеральных объектов, данные о параметрах процесса бездиафрагменного электролиза водных систем, ионном составе и физико-химических параметрах используемой жидкой фазы рудной пульпы.

Анализ результатов флотационных экспериментов с использованием алмазов и рудного материала труднообогатимых блоков трубки «Мир» (таблице 5.12) показал, что применение продукта бездиафрагменной обработки обратной воды приводит к снижению рН и росту ОВП жидкой фазы пульпы при повышении извлечения алмазных кристаллов в концентрат пенной сепарации.

Таблица 5.12. – Результаты пенной сепарации алмазов из рудного материала трубки «Мир» при использовании продукта бездиафрагменной обработки минерализованной воды

№	Условия обработки обратной воды				Параметры воды		Распределение алмазов по продуктам, шт.			Извлечение, %
	I, А	U, В	τ , с	Q, А*ч/л	рН	Eh, мВ	Исх.	Конц.	Хвосты.	
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

Результатами выполненных экспериментов установлено, что при пенной сепарации гидрофилизированных алмазов с использованием продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды с рН 7,83 и менее, $E_h = 720-775$ мВ достигается эффективная гидрофобизация поверхности кристаллов и повышение их флотуемости на 26,7% (с 33,3% до 60%). Следует отметить, что скачкообразное повышение E_h происходит уже в первые секунды электрохимической обработки минерализованной воды, однако увеличение флотуемости алмазов при этом составляет лишь 6,7%. Основной прирост извлечения наблюдается при большей продолжительности кондиционирования, когда происходит изменение рН среды, что говорит о преимуществе данного фактора очистки поверхности алмазов, как основного условия восстановления их гидрофобности и флотуемости.

Аналогичные эксперименты с использованием алмазов из рудного материала труднообогатимых блоков трубки «Интернациональная» (Таблица 5.13) показали, что как и в предыдущем случае, применение продукта бездиафрагменной обработки оборотной воды приводит к снижению рН и росту ОВП жидкой фазы рудной пульпы.

Кроме того, установлено, что, аналогично вышеприведенным результатам, при пенной сепарации гидрофилизированных алмазов трубки «Интернациональная» с использованием продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды с рН 8,0 и менее достигается эффективная гидрофобизация поверхности кристаллов и повышение их флотуемости на 36,7% (с 33,3% до 70%).

Таблица 5.13 – Результаты пенной сепарации алмазов из рудного материала трубки «Интернациональная» при использовании продукта бездиафрагменной обработки минерализованной воды

№	Условия обработки воды				Характеристика воды		Распределение алмазов по продуктам, шт.			Извлечение, %
	I, А	U, В	τ , с	Q, А·ч/л	рН	E_h , мВ	Исх.	Конц.	Хвосты	
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

Следует отметить, что скачкообразное повышение E_h , как и в предыдущих экспериментах, происходит уже в первые секунды обработки минерализованной воды, однако увеличение флотуемости алмазов при этом невелико. Основной прирост извлечения так же наблюдается при смещении рН среды в кислую область, что еще раз подтверждает важность данного фактора очистки поверхности алмазов, как условия восстановления их флотуемости.

Расход электроэнергии на кондиционирование воды в обеих сериях экспериментов, при котором достигается заметный технологический эффект, составил от 0,1 до 0,3 А*ч на 1 л воды.

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось установить наиболее эффективный расход электроэнергии на процесс бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованных вод, составляющий от 0,1 до 0,3 А*ч/л.

Установленный режим электролиза минерализованной оборотной воды обеспечивает в рудной пульпе необходимые условия для разрушения минеральных образований на поверхности алмазов и, соответственно, максимальную степень восстановления гидрофобности и флотуруемости кристаллов в заданных условиях.

При проведении исследований одна из основных задач состояла в выборе параметров электролиза минерализованной оборотной воды, обеспечивающих параметры пульпы, соответствующие установленным (Глава 4) условиям разрушения и предупреждения образования минеральных примесей на поверхности алмазных кристаллов.

Однако при этом также необходимо было экспериментально обосновать наилучшие условия воздействия электрохимически обработанных водных систем с алмазными кристаллами в технологических циклах сепарации алмазосодержащего материала, обуславливающие максимальный прирост извлечения алмазов.

На данном этапе исследований для решения поставленной задачи в соответствии с разработанной методикой были выполнены дополнительные эксперименты по изучению трех основных, возможных реализоваться в промышленных условиях, вариантов подачи продуктов электролиза минерализованных вод в процесс пенной сепарации труднообогатимых алмазосодержащих руд.

Первый вариант предусматривает использование исходной оборотной воды в операциях оттирки и пенной сепарации. Второй вариант предусматривает подачу продукта бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной оборотной воды в камеру пенного сепаратора. При этом в операции обесшламливания используется оборотная вода без обработки. Третий вариант предусматривает подачу электрохимически обработанной в бездиафрагменном аппарате оборотной воды в процесс обесшламливания пробы перед операцией агитации с собирателем «флотский мазут». В операции пенной сепарации используется исходная оборотная вода.

Основные параметры электрохимической обработки оборотной воды в стендовом бездиафрагменном аппарате выбраны на основе ранее проведенных исследований и составляли:

- плотность тока на электродах – 100 А/м²;
- объемный расход электроэнергии – 0,2 А*ч/л;
- объемная плотность тока – 10 А/л;

- время обработки воды – 12 с.

Данные параметры электрохимической бездиафрагменной обработки воды позволили в заданных условиях обеспечить низкий удельный расход электроэнергии – 0,13 кВт*ч/м³. При этом рН воды поддерживалось на уровне 7,8 – 8,1, а окислительно-восстановительный потенциал в процессе обработки воды возрастал с +180÷230 мВ до +630÷780 мВ.

Извлечение алмазов по результатам 13 базовых опытов пенной сепарации алмазосодержащего материала без использования продуктов электролиза оборотной воды составило в среднем составило 40,26%. Среднее квадратичное отклонение σ извлечения алмазов, рассчитанного по формуле 5.3, составило 4,15%.

Точность оценки δ , определенная по формуле 5.4, составила 8,19%.

$$\delta = \frac{t \cdot \sigma}{\sqrt{n}}, \quad (5.4)$$

где t – аргумент равный 1,96, которому соответствует значение функции Лапласа, равное $\frac{\gamma}{2}$.

Коэффициент вариации, характеризующий отношение среднеквадратичного отклонения к средней величине в долях единиц ($K_v = \frac{\sigma}{\bar{X}}$), составил 0,37.

Результаты опытов по второму варианту экспериментальных исследований процесса пенной сепарации алмазосодержащего материала, когда в отличие от базового варианта в камеру пенного сепаратора подается продукт электрохимической обработки минерализованной оборотной воды, полученный в бездиафрагменном аппарате показал, что при подаче электрохимически обработанной воды в объёме пенного сепаратора среднее извлечение ценных кристаллов в концентрат увеличивается до 57,34%.

При этом величина среднего квадратичного отклонения σ извлечения алмазов составила 3,13%. Кроме того, по полученным результатам при выборе надежности оценки $\gamma = 0,95$, как и в базовых опытах, был выполнен расчет точности оценки экспериментов с последующим определением доверительного интервала. Коэффициент вариации составил 0,18.

Результаты экспериментальных исследований процесса пенной сепарации алмазосодержащего материала с использованием электрохимически обработанной воды по третьему варианту, когда в отличие от базового варианта в процесс обесшламливания рудной навески подаются продукты электрохимической обработки минерализованной оборотной воды

показали, что извлечение алмазных кристаллов по сравнению с базовым опытом неувеличилось.

Сравнение полученных результатов показало, что, наилучшим является второй вариант, когда извлечение алмазов в процессе пенной сепарации с вероятностью 95% в среднем выше на 17% в сравнении с базовым вариантом.

Таким образом, в результате проведения на данном этапе исследований процесса пенной сепарации алмазосодержащего материала в условиях использования продуктов электрохимического кондиционирования минерализованных вод установлено, что наиболее эффективна схема подачи электрохимически обработанной оборотной воды в камеру пенного сепаратора. С применением методов математической статистики показано, что разработанная технологическая схема в заданных условиях стабильно обеспечивает увеличение извлечения алмазов в концентрат с 40 до 57%.

5.2.5. Стендовые исследования процесса гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов с использованием метода липкостной сепарации в условиях применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем

С целью подтверждения технологической эффективности применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод для восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах их извлечения методами физико-химической сепарации алмазосодержащих кимберлитов были выполнены стендовые испытания липкостной сепарации, аналогичные вышеприведенным испытаниям пенной сепарации.

Стендовые эксперименты проведены в лаборатории института Якутнипроалмаз АК АЛРОСА в условиях, приближенных к реальным, что обеспечивалось использованием опытного сепаратора типа ЛС, схема которого приведена на рисунке 5.19.

Жировой сепаратор ленточного типа состоит из бесконечной ленты, натянутой на два барабана, которые укреплены на раме. Рама совершает колебания в вертикальной плоскости. Пульпа поступает на ленту по всей её ширине с одного конца и сливается на другом конце. Специальным устройством лента покрывается жировой мазью. Слой мази с прилипшими к нему алмазами снимается скребком с разгрузочного барабана.

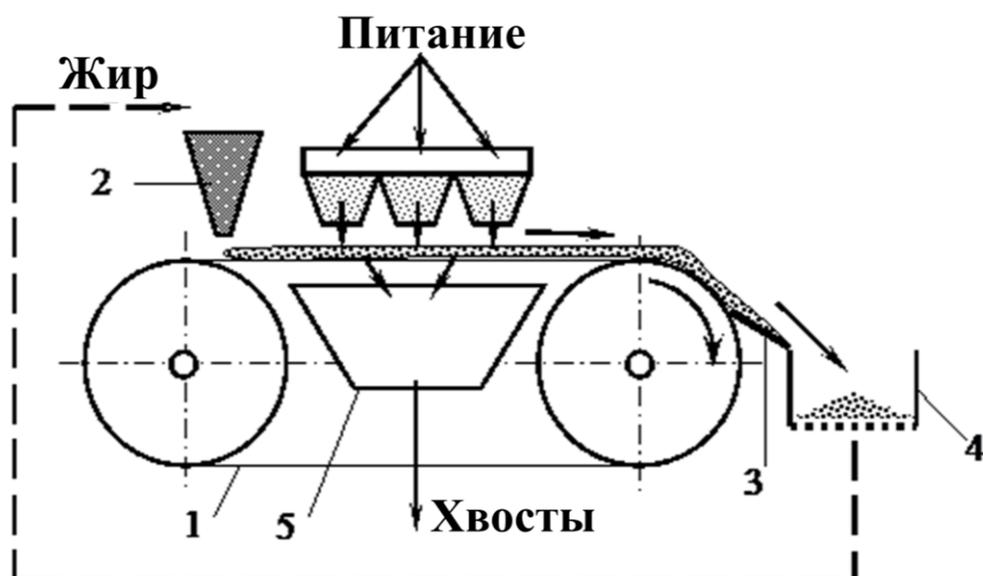


Рисунок 5.19 – Принципиальная схема жирового сепаратора для стендовых испытаний процесса липкостной сепарации алмазосодержащего сырья: 1 – резиновая лента; 2 – питатель жировой массы; 3 – скребок; 4 – сборник алмазов; 5 – «хвостовой» лоток

Жировая мазь (плотность 0,9 г/см³), применяемая в экспериментах, состояла из следующих компонентов: петролатум – 59%, октол – 12,3%, индустриальное масло И-40 – 28,7%.

В процессе экспериментальных исследований навеска руды, содержащая партию алмазов в количестве 93 шт. крупностью –4 +3 мм подавалась в приемный бункер сепаратора, откуда по наклонному лотку поступала на ленту, покрытую слоем липкого состава.

Для восстановления исходного состояния поверхности алмазов используемой навески использовалась методика института «Якутнипроалмаз», которая состояла из следующих этапов их обработки: кипячение в воде - 1 мин., кипячение в растворе Калоша - 1 мин., кипячение в воде - 1 мин., кипячения в ацетоне - 1 мин., кипячение в воде – 1 мин., кипячение в спирте - 1 мин., кипячение в воде - 1 мин., агитация (оттирка) в планетарной мельнице с рудой при Т:Ж= 1:0,6 в течение 20 мин.

При проведении экспериментов обработка оборотной воды проводилась в стендовом бездиафрагменном электролизере изолированного типа, представленном на вышеописанном опытном стенде.

Из таблицы 5.16, в которой представлены основные результаты эксперимента, видно, что бездиафрагменная электрохимическая обработка оборотной воды в установленных режимах электролиза снижает в ней концентрацию ионов, ответственных за образование нерастворимых солей кальция и магния на 30-50%, обеспечивая таким образом снижение склонности

оборотной воды к осадкообразованию и ее переход в разряд агрессивных (склонных к растворению) по отношению к карбонату кальция (кальциту).

Таблица 5.16. - Физико-химические характеристики оборотной водной системы и продуктов ее бездиафрагменного электролиза

Плотность тока, А/м ²	Q, А·ч/л	рН	Ионный состав жидкой фазы, мг/л						Критерий Ризнера S _t
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	ClO ⁻ + ClO ₂ ⁻	O ₂	
Без обработки		8,0	312	462	1980	375	-	4,2	6,30
25	0,1	7,9	320	370	1870	349	11	4,8	6,45
50	0,2	7,8	298	327	1820	257	45	10,3	6,64
100	0,4	7,6	277	280	1750	232	80	12,5	6,93
150	0,6	7,5	250	236	1720	175	87	12,8	7,13
200	0,8	7,5	235	210	1655	175	90	16,0	7,25

Такое изменение ионного состава водной системы, используемой в процессе липкостной сепарации, приводит к существенному росту извлечения алмазов в соответствующий концентрат, что видно из данных, представленных в таблице 5.17.

Таблица 5.17. – Результаты экспериментальных исследований по использованию в процессе липкостной сепарации продукта бездиафрагменной обработки оборотной воды

Плотность тока	Q, А·ч/л	Характеристика продукта электролиза оборотной воды		Извлечение в концентрат, %
		рН	Eh, мВ	
Без обработки		8,0	+265	50,0
25	0,1	7,9	+730	54,9
50	0,2	7,8	+710	55,1
100	0,4	7,6	+720	65,0
150	0,6	7,5	+710	72,1
200	0,8	7,5	+720	72,4

Необходимо отметить, что устойчивый эффект гидрофобизации поверхности алмазов достигается при расходе электричества 0,3 - 0,4 А·ч/л.

Аналогично результатам исследований процесса пенной сепарации при расходе электричества более 0,1 А·ч/л уже наблюдается существенный рост окислительно-восстановительного потенциала. Однако в этих условиях не отмечено существенного прироста извлечения алмазов.

Анализ данных по результатам липкостной сепарации в условиях применения оборотной воды, прошедшей обработку в бездиафрагменном электролизере, показал существенное увеличение извлечения алмазов в концентрат липкостной сепарации (на 22,4 %) и полное соответствие результатов опытов характеру изменения свойств оборотной воды, оцениваемых

при помощи критерия Ризнера, и заключающихся в переходе воды из «склонной к отложению осадков» ($S_t \leq 6,4$) к «нейтральной» ($6,4 \leq S_t \leq 6,9$) и склонной к растворению осадков ($S_t \geq 6,9$).

Таким образом, результаты лабораторных и стендовых испытаний определили рациональные параметры проведения операций электрохимического кондиционирования оборотной воды и, собственно, технологических процессов физико-химической сепарации кимберлитовых алмазосодержащих руд с ее использованием.

Обязательным условием эффективного применения полученных экспериментальных данных на практике является их проверка и корректировка на аппаратуре опытно-промышленного и промышленного уровня, осуществленная испытаниями в реальных технологических схемах обогащения исследуемого алмазосодержащего сырья.

Результаты решения данной задачи представлены в следующей главе диссертации.

Выводы по главе 5

1. Разработаны исследовательский лабораторный модуль и укрупненная стендовая экспериментальная установка для электрохимического кондиционирования минерализованных водных систем алмазоизвлекающих фабрик, укомплектованные комплексом специально изготовленного лабораторного технологического и вспомогательного оборудования и обеспечивающие проведение испытаний по использованию водных систем, прошедших электрохимическую обработку, для гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов, извлекаемых физико-химическими методами пенной и липкостной сепарации.

2. Совокупностью спектральных и физико-химических исследований выявлены значимые корреляционные связи между гидрофобными свойствами алмазов трубки «Мир» и «Интернациональная» с концентрацией химических элементов, образующих минеральные образования на их поверхности. Показано, что в наибольшей мере величина краевого угла смачивания коррелируется общей долей Si, Ca, Mg и Fe ($K_{ПК} = -0,69 \div -0,76$) и с массовой долей углерода ($K = 0,67 - 0,69$). Показано, что максимальная гидрофобность поверхности алмазов наблюдается при массовой доли углерода более 75% и минимальном содержании кислорода и примесей.

3. Установлена закономерность восстановления поверхностных свойств природно- и техногенно-гидрофилизированных алмазов при обработке продуктом бездиафрагменного электролиза минерализованной оборотной воды, заключающаяся в снижении в 2-4 раза толщины и площади распространения поверхностных образований, а также концентрации элементов, составляющих эти образования на поверхности алмаза при увеличении ее

гидрофобности (трехфазного краевого угла смачивания) до уровня, характерного для природно гидрофобной алмазной поверхности.

4. С применением метода беспенной флотации и измерения краевого угла смачивания, установлено, что эффективное восстановление гидрофобности и флотируемости техногенно-гидрофилизированных алмазов достигается за счет активирующего действия продуктов бездиафрагменной электрохимической обработки минерализованной водной среды. Показана наибольшая эффективность бездиафрагменной обработки минерализованной воды в электролизере закрытого типа, которая сопровождается уменьшением в жидкой фазе концентраций ионов кальция и магния, карбонатных ионов, смещением рН продукта электролиза в кислую область, снижением способности оборотной воды к осаждению карбонатных соединений. что обеспечивает условия растворения гидрофильных минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов и повышение их извлечения на 29,6 %.

5. На основе проведения укрупненных испытаний процесса пенной сепарации алмазосодержащих руд по трем технологическим схемам в условиях применения технологии бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды установлено, что наилучшие технологические показатели достигаются при использовании схемы с подачей продуктов электролиза оборотной воды непосредственно в камеру пенного сепаратора, обеспечивающей в условиях эксперимента прирост извлечения труднофлотируемых алмазов в концентрат на 17%.

6. Стендовые испытания с использованием продуктов электролиза воды в процессе липкостной сепарации подтвердили снижение осадкообразования в оборотной воде за счет уменьшения рН и снижения концентраций ионов, ответственных за образование нерастворимых солей кальция и магния на 30-50%, что обеспечивает растворение гидрофильных образований на поверхности алмазной поверхности и существенное увеличение извлечения алмазов в концентрат липкостной сепарации (на 22,4%).

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНОГО КОМПЛЕКСА И ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ МЕТОДА БЕЗДИАФРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД

Результаты лабораторных и стендовых испытаний с достаточной степенью точности определили режимы бездиафрагменного электролиза исследуемых минерализованных водных систем, обеспечивающие модификацию их свойств до параметров, обуславливающих необходимые условия разрушения и предупреждения образования минеральных пленок на поверхности природных алмазов в рудной пульпе физико-химических процессов сепарации кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений.

Разработка и применение модульных макетов основного и вспомогательного оборудования позволили провести первоначальные циклы испытаний с использованием реальных технологических водных систем и сравнить полученные результаты в условиях изменяющегося состава алмазосодержащего сырья. Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований подтвердили высокую эффективность электрохимического метода водоподготовки в процессах физико-химической сепарации алмазосодержащего сырья.

Однако, как указывалось в предыдущей главе диссертации, обязательным условием достижения максимальных положительных результатов на практике является проверка и корректировка данных лабораторных и стендовых исследований с использованием аппаратуры опытно-промышленного и промышленного уровня.

Поэтому, для окончательного решения вопроса о целесообразности применения в технологии глубокого обогащения труднообогащаемых кимберлитов продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем необходимо было разработать электрохимические кондиционеры воды применительно к рассматриваемым условиям и выполнить сравнительные промышленные испытания процессов пенной и липкостной сепараций, методики проведения которых и полученные результаты представлены в настоящей главе диссертации.

Дальнейшие исследования включали следующие основные этапы:

- создание оборудования для реализации бездиафрагменного электрохимического метода водоподготовки в исследуемых условиях;
- промышленная апробация разработанных модулей аппаратов бездиафрагменного типа для модификации свойств исследуемых водных систем до заданных параметров;

- промышленная апробация продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод для гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов в процессах глубокой переработки исследуемых труднообогатимых кимберлитовых руд.

В качестве объектов исследований на данном этапе изучены следующие процессы:

- электрохимическое кондиционирование минерализованных водных систем физико-химических процессов сепарации кимберлитовых руд в промышленных условиях технологических схем алмазоизвлекающих обогатительных фабрик, перерабатывающих исследуемые руды;

- пенная и липкостная сепарация алмазосодержащего материала в исследуемых условиях переработки труднообогатимых кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений.

В качестве предметов исследований были приняты:

- технологические и эксплуатационные свойства электродных блоков электрохимических кондиционеров воды, разрабатываемых для условий переработки труднообогатимых кимберлитовых руд в заданных условиях;

- свойства продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных водных систем промышленных физико-химических процессов сепарации исследуемых кимберлитовых руд с использованием разработанных электрохимических кондиционеров воды бездиафрагменного типа (ЭКВБ);

- качество и состав продуктов обогащения пенной и липкостной сепараций алмазосодержащего материала в условиях переработки труднообогатимых кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод, полученных их обработкой в аппаратах типа ЭКВБ.

6.1. Обоснование эксплуатационных параметров электрохимических кондиционеров для бездиафрагменной обработки оборотной воды в технологических схемах физико-химических процессов сепарации кимберлитовых руд

Разработка эксплуатационных параметров аппаратно-технического комплекса, предназначенного для технологической оценки эффективности применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод с целью восстановления гидрофобных свойств алмазных кристаллов в физико-химических процессах их извлечения из кимберлитовых руд, была выполнена для условий исследуемых процессов сепарации алмазосодержащих кимберлитов.

В качестве исходной водной системы для отработки режимных параметров разработанных аппаратов на данной стадии исследований использована минерализованная

хлоридсодержащая оборотная вода алмазоизвлекающей обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа АК «АЛРОСА», перерабатывающей наиболее измененные кимберлитовые руды трубок «Мир» и «Интернациональная» с применением в технологической схеме процессов липкостной и пенной сепараций. Полная характеристика указанной водной системы была представлена в таблице 4.8 (глава 4). Значения отдельных показателей исходной водной системы и продуктов ее бездиафрагменного электролиза приводятся в соответствующих частях диссертации при конкретных исследованиях и в конкретных условиях эксперимента.

6.1.1. Экспериментальное обоснование материала электродных блоков для условий обработки технологических минерализованных хлоридсодержащих водных систем

Основной задачей выполняемых на данном этапе экспериментов являлась оценка работоспособности материала электродов в условиях выбора рабочих параметров электрохимических кондиционеров водных систем (плотности тока на электродах, расхода электроэнергии, продолжительности электролиза водной системы).

В соответствии с необходимостью максимального приближения условий лабораторных и стендовых исследований к промышленным схемам в полупромышленных экспериментах использованы опытные модели электролизеров с относительно высокой производительностью $Q = 1,0 \text{ м}^3/\text{ч}$. В рассматриваемых аппаратах изучались рабочие параметры, используемые в последующем для промышленных конструкций электрохимических кондиционеров воды бездиафрагменного типа (ЭКВБ).

На рисунках 6.1 – 6.3 представлены схемы и общий вид используемых в экспериментальных полупромышленных испытаниях бездиафрагменных электролизеров.

Подвод исходной воды в электродные камеры представленных аппаратов осуществляется с нижнего торца корпуса, отвод конечного продукта электролиза – через верхний патрубок. Электролизеры снабжены съемными электродными блоками, которые подключаются к выпрямителю. Необходимо отметить, что электролизеры представленной конструкции не являются аналогами стандартных диафрагменных аппаратов, применяемых в химических технологиях.

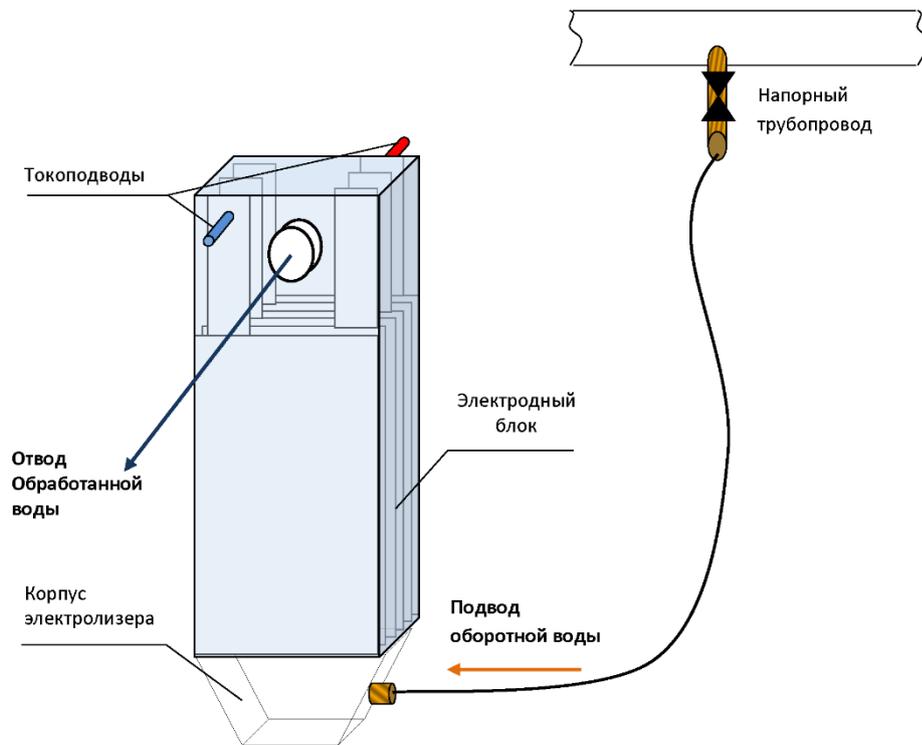


Рисунок 6.1 – Принципиальная схема бездиафрагменного электролизера

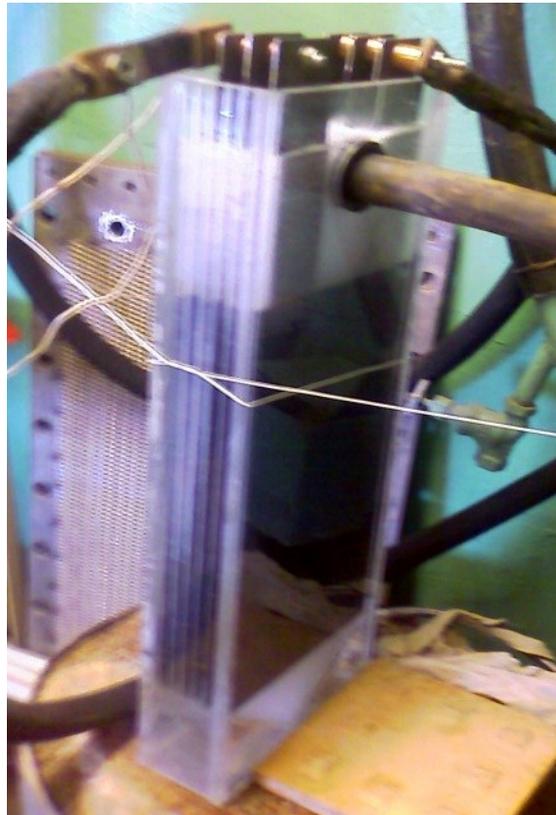


Рисунок 6.2 – Бездиафрагменный электролизер с одним электродным блоком



Рисунок 6.3 – Бездиафрагменный электролизер с двумя электродными блоками

Рассматриваемые аппараты представляют собой техническое решение и практическую реализацию значительного числа технологических исследований на различных объектах [50-53, 69, 123, 174, 194, 195], в результате которых было установлено, что одним из основных факторов, влияющих на эффективность электрохимического кондиционирования водных систем, является выбор материала электродов.

При выборе конструкции, материала и основных рабочих параметров электродных блоков аппаратов для проведения процесса электрохимического кондиционирования минерализованной оборотной воды были учтены ионный состав, высокая коррозионная активность исследуемых водных систем и результаты проведенных с их использованием испытаний лабораторных и стендовых аппаратов, представленных в главах 4 и 5. Учитывая, что закономерности изменения физико-химической характеристики и ионного состава исследуемых водных систем для заданных условий установлены в главах 4 и 5, основная задача экспериментов данного этапа состояла в определении скорости образования и состава образующихся катодных осадков, а также в установлении способов очистки от них электродной поверхности в заданных условиях.

С учетом вышеизложенных фактов и опыта лабораторных испытаний в рассматриваемом направлении для экспериментальной апробации в качестве объектов исследований приняты малорастворимые электроды трех типов:

- титан с покрытием оксида рутения (ОРТА);
- титан с иридий - рутениевым покрытием (ОИРТА);
- титан с платинированным покрытием (ПТА).

В качестве критериев выбора приняты устойчивость материала к знакопеременным токовым нагрузкам в присутствии ионов хлора, склонность электродов к зарастанию, величина перенапряжения реакции окисления хлоридных ионов, возможность эксплуатации в режиме под давлением.

Малостойкие стальные электроды (катоды и аноды) в данных испытаниях не использовались, так как они на стадии лабораторных исследований не показали устойчивых результатов, особенно в части надежности и долговечности. Так же из рассматриваемых вариантов были исключены графитовые электроды, поскольку результатами предыдущих исследований, проведенных в ИПКОН РАН [173, 195], была установлена низкая эффективность применения графитовых анодов, выражающаяся в достаточно быстром износе и нестабильности конечных технологических показателей процесса. В таблице 6.1 представлены основные характеристики используемых в экспериментальных полупромышленных испытаниях бездиафрагменных электролизеров, прошедших испытания на средне и сильноминерализованных оборотных водах Мирнинского ГОКа.

Таблица 6.1 – Характеристика экспериментальных бездиафрагменных электролизеров

Параметр	Ед. изм.	Электролизер с рутениевым и рутениево-иридиевым напылением электродов	Электролизер с платинированным напылением электродов
Производительность	м ³ /ч	0,1-1,0	0,25 – 1,0
Рабочая плотность тока на электродах	А/м ²	100 – 400	100 – 500
Количество электродов	шт.	6	10
Рабочая площадь электродов	м ²	0,4	0,4
Расстояние между электродами	мм	8	8
Температура электролиза	°С	2 – 40	2 – 40
Количество электродных блоков	шт.	1	2
Соединение электродных блоков		нет	последовательное
Тип электродов		титан с напылением рутения и смеси иридия – рутения (10 мкм)	титан с напылением платины (5 мкм)

Результаты обработки экспериментальных данных служили основанием при выборе типа и параметров промышленных электродных блоков для электрохимических кондиционеров типа ЭКВБ, принятых к включению в экспериментальные схемы водоподготовки процессов переработки исследуемых труднообогатимых кимберлитовых руд. Средний состав пробы

рабочих значений ($I_s=100-150 \text{ A/m}^2$) происходит в интервале значений напряжений, не превышающих 4 – 6 В, при этом увеличение токовой нагрузки свыше 250 A/m^2 не вызывает резкого изменения электродных потенциалов, что позволяет классифицировать технологический процесс обработки воды как относительно безопасный.

На данном этапе испытаний экспериментально определена также скорость образования катодных отложений и установлены способы их удаления для последующей реализации в условиях промышленной эксплуатации аппаратов типа ЭКВБ.

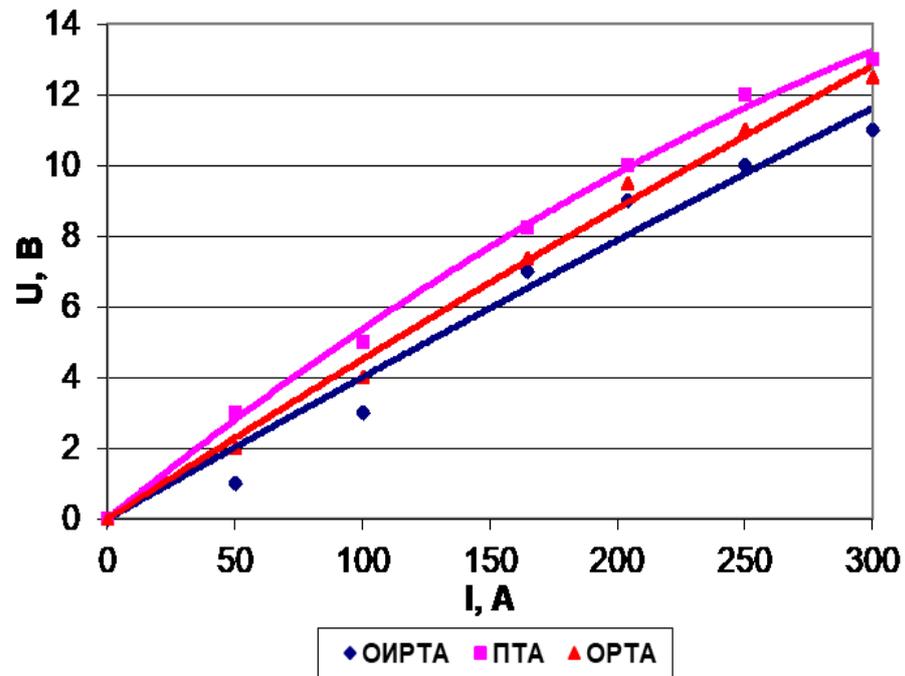


Рисунок 6.5 – Вольтамперные характеристики различных типов электродов

В проведенных экспериментах исследовались поверхности электродных материалов, из которых изготовлены опытно-промышленные блоки. На первом этапе изменялось время контакта обрабатываемой водной системы с исследуемой поверхностью с контролем изменения при этом величины напряжения на электродах.

Из представленных данных (Рисунок 6.6) видно, что в одинаковых условиях поляризации электродная поверхность исследуемых катодов подвергается зарастанию солями жесткости через 5-10 часов эксплуатации, о чем свидетельствует повышение напряжения на электродах с 3 до 6 В.

При этом с увеличением времени контакта до 72 часов величина напряжения достигает 10-12 В. Характер изменения кривых 1,2, представленных на рисунке 6.6, близок, что подтверждает близость электрических свойств малорастворимых электродов типа ПТА, и ОИРТА.

Из сравнения приведенных на рисунке кривых видно, что изменение скорости зарастания поверхности рассматриваемых электродных материалов, принятых к испытаниям, в одинаковых условиях поляризации характеризуется идентичными закономерностями, за исключением электрода ОРТА (кривая 3), зарастание которого максимально в начальный отрезок времени (0-6 часов). С учетом данного факта электрод типа ОРТА в качестве катодов в дальнейших испытаниях не применялся.

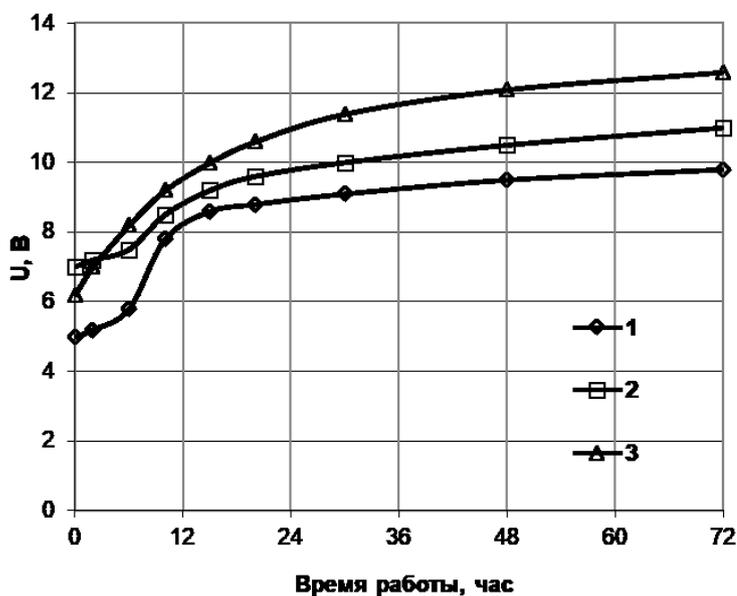


Рисунок 6.6 – Зависимость изменения напряжения от времени контакта электродного покрытия с минерализованной водной системой при плотности тока 150 A/m^2 : 1 - ОИРТА; 2 - ПТА; 3 – ОРТА

На данном этапе испытаний был так же апробирован способ «смены полярности электродов» (переполюсовка) для удаления катодных отложений с поверхности электродов в сравнении с их растворением методом кислотной обработки.

Результатами проведенных экспериментов установлено:

- катодные отложения кислотной промывкой удаляются достаточно сложно, с многократным промывом и дополнительным применением механических способов удаления осадка, что приводит к нарушению электродного покрытия;
- метод переполюсовки позволяет качественно и быстро очистить катодную поверхность электродов в условиях непрерывного процесса.

Приведенные в таблице 6.2 технологические характеристики электродов, определенные на данном этапе исследований, послужили основанием для выбора и рекомендации типа электродного блока к последующим промышленным испытаниям.

Таким образом, учитывая технологические характеристики исследуемых электродных материалов, приведенные в таблице 6.2, результаты проведенных экспериментов, а также с учетом стоимости материала напыления, к дальнейшим испытаниям с целью отработки промышленных режимов кондиционирования минерализованной оборотной воды в схемах липкостной и пенной сепараций принят электродный блок с малорастворимым покрытием типа ОИРТА, и последующие эксперименты выполнены с применением данного электродного блока.

Таблица 6.2 – Типы и технологическая характеристика электродов

Технологическая характеристика	Тип электродов		
	ОРТА	ПТА	ОИРТА
Устойчивость анода	устойчив	устойчив	устойчив
Устойчивость в процессах очистки от катодных отложений			
Кислотная промывка	устойчив	устойчив	устойчив
Механическое удаление	устойчив	устойчив	устойчив
Возможность перемены полярности	есть	есть	есть
Ожидаемый срок службы анодов	1 год	3-5 лет	1 год
Устойчивость при перемене полярности	разрушается	устойчив	

6.1.2. Экспериментальное обоснование режимов эксплуатации электродных блоков в условиях электролиза минерализованных водных систем процессов сепарации кимберлитовых руд

Электроды ОИРТА представляют собой титан марки ВТ-1-0, на который нанесена подложка из иридия; на подложку нанесен сплав оксидов иридия (80%) с рутением (20%). Электроды устанавливаются в проточный бездиафрагменный электролизер (Рисунки 6.2, 6.3), через который под напором подается обрабатываемая минерализованная водная система. Схема испытаний и отбора проб также представлена выше на рисунке 6.4.

Производительность аппарата в период испытаний составляла 800-1000 л/ч, плотность тока на электродах 100 – 250 А/м².

Средние значения рН и Eh обработанной воды в период испытаний составили 7,9 и +740 мВ соответственно.

В процессе испытаний экспериментально установлено, что образование катодных отложений, вызывающих повышение напряжения на электродном блоке, наблюдаются через 5 – 7 часов эксплуатации в условиях проведения эксперимента (Рисунок 6.7).

Кривая зависимости напряжения на электродах от продолжительности электролиза в заданных условиях характеризует относительно устойчивый режим работы аппарата в продолжении 5 часов непрерывной эксплуатации.

На основании полученных данных обусловлен выбор интервала перемены полярности на электродном блоке продолжительностью 5 часов с целью предупреждения зарастания катодов в условиях длительных непрерывных испытаний.

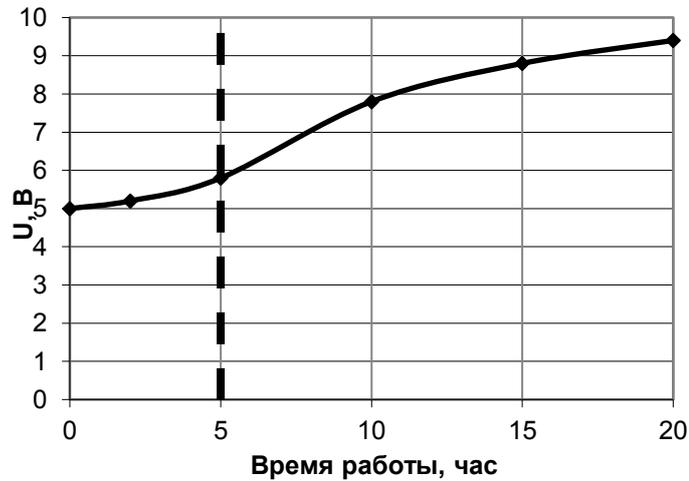


Рисунок 6.7 – Зависимость изменения напряжения на электродах от времени работы электролизера с электродами ОИРТА в амперстатическом режиме (150 A/m^2). Пунктиром ограничен интервал времени относительно устойчивой работы (0-5 час)

В процессе полупромышленных испытаний также была исследована устойчивость показателей процесса электролиза водной системы в проточном режиме аппарата без применения операций очистки. Установлено, что рост напряжения до 12 В, который наблюдается через 120 часов непрерывной работы, ведет к снижению эффективности работы аппарата (Таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Динамика изменения рабочих параметров электролизера в амперстатическом режиме его испытаний.

Продолжительность работы электролизера, час	Контролируемые параметры				
	$I_s, \text{ A/m}^2$	$I, \text{ A}$	$U, \text{ B}$	pH	$E_h, \text{ мВ}$
0	-	-	-	8,0	212
2	250	125	5,1	8,1	430
5	250	125	5,2	8,4	680
10	250	125	5,8	8,1	700
15	250	125	8,7	7,9	700
20	250	125	8,9	8,3	720
30	250	125	9,1	8,0	700
40	250	125	9,5	8,1	700
60	250	125	10,2	7,7	720
120	250	125	12	7,7	700

При этом происходит практически полное зарастание катодов, что было зафиксировано анализом фотографий электродов при их обследовании (Рисунок 6.8, фото).

На данном этапе испытаний с целью очистки катодов от осадка был апробирован режим периодического изменения полярности электродов через 6 часов их работы, предполагающий изменение направления протекания электрического тока в электролизере. В процессе переполюсовки электроды циклически изменяли свои электрохимические функции от анода к катоду.



Рисунок 6.8 – Внешний вид электродов (слева направо): 1-анод, 2-4 –катоды

Результаты визуального анализа показали, что через 30 мин электролиза после смены режима работы аппарата электроды (первоначально катоды, после перемены полярности - аноды) были полностью очищены от осадка (Рисунок 6.9).

После перемены полярности электродов происходит снижение падения напряжения на электролизере практически до первоначального уровня (5,2 В). В дальнейшем характер зависимости напряжения на электролизере от продолжительности электролиза полностью повторяет первоначальную зависимость, представленную выше на рисунке 6.7.

С целью повышения эффективности очистки катода от зарастания был проведен анализ образованных осадков. Последовательность проведения экспериментов заключалась в следующем: электродный блок с рабочей площадью $0,4 \text{ м}^2$ находился в работе в проточном режиме 72 часа при плотности тока 150 А/м^2 .

Выделившийся за этот период осадок растворяли в определенном объеме соляной кислоты. Полученный раствор подвергался химическому анализу.

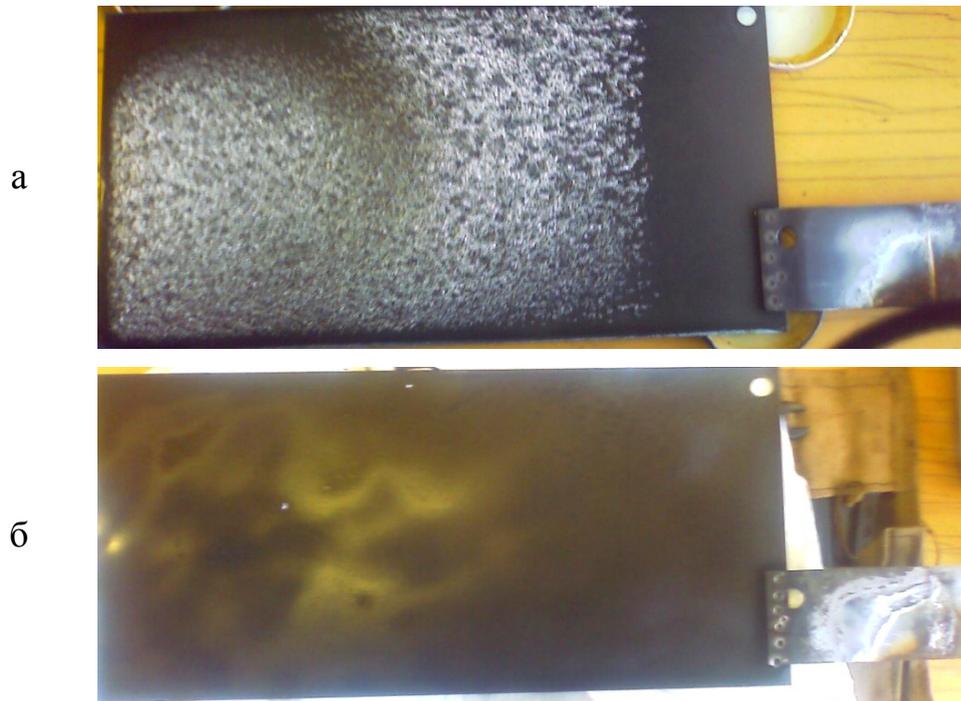


Рисунок 6.9 – Вид электродов ОИРТА после 10 час работы в режиме катода (а) и после 30 мин работы в режиме анода (после перемены полярности) (б)

В результате проведенных экспериментов было установлено, что основная масса осадка содержит элементы кальция (до 30%), магний, натрий, калий и железо, из кислотных остатков присутствуют карбонаты, сульфаты и хлориды.

Состав осадков подтвердил, что, как указывалось выше, вероятным способом их удаления, кроме переплюсовки, является кислотное растворение солей кальция, магния и натрия. Однако сложность реализации этого метода в реальных промышленных условиях ограничивает возможность его применения.

Заключительная серия экспериментов на данном этапе испытаний была посвящена установлению временного интервала, определяющего длительность процесса переплюсовки электродов типа ОИРТА, для условий их промышленной эксплуатации в аппаратах типа ЭКВБ.

При проведении исследований электродный блок находился в работе 25 часов, при этом обратная вода обрабатывалась при плотности тока 100-250 А/м², производительность электролизера составляла 800-1000 л/ч. В процессе экспериментов полярность на электродах меняли каждые 5 часов.

Во время экспериментов фиксировалось изменение напряжения на электродах, время контакта, физико-химические параметры обрабатываемой воды, внешний вид электродов. Результаты проведенных экспериментов, представленные на рисунке 6.10 и в таблице 6.3, показали удовлетворительную устойчивость электродов в выбранном режиме на двух типах вод (циклы 2,4 и 1,3, 5).

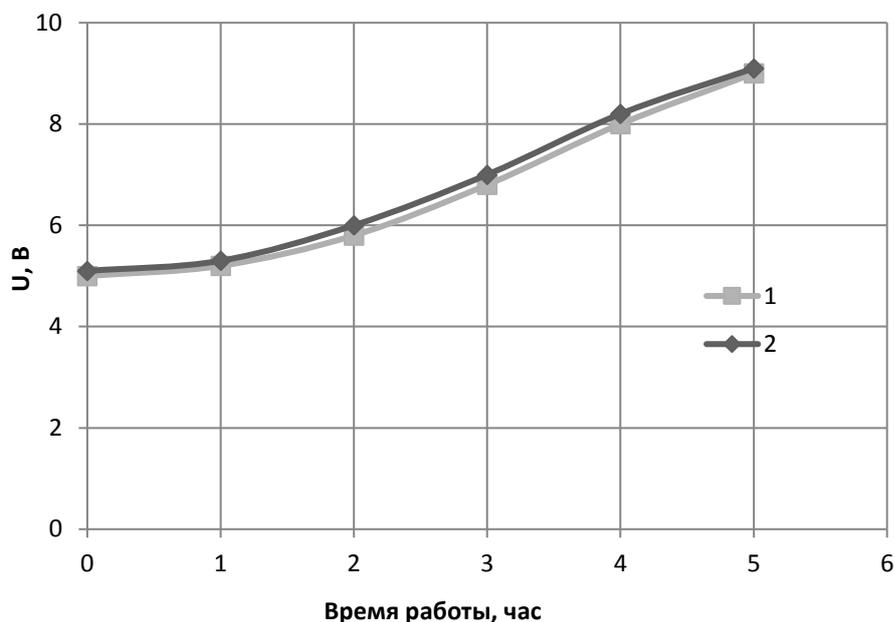


Рисунок 6.10 – Изменение напряжения на электродах по циклам переполюсовки:

1 – циклы 1,3,5; 2 – циклы 2,4 (таблица 6.3)

Таблица 6.3 – Физико-химические характеристики продуктов электролиза оборотной воды при работе аппарата в режиме периодической перемены полярности на электродах

Режим	Продолжительность цикла, час	I_s , А/м ²	I, А	U, В	pH	Eh, мВ
Перемена полярности цикл 1	0	250	125	5,0	7,6	720
	3	250	125	7,8	7,7	710
	5	250	125	9,1	7,8	700
Перемена полярности цикл 2	0	250	125	5,1	8,1	720
	3	250	125	7,8	8,2	710
	5	250	125	9,0	8,0	700
Перемена полярности цикл 3	0	250	125	5,2	7,8	730
	3	250	125	7,7	7,8	720
	5	250	125	9,0	7,8	720
Перемена полярности цикл 4	0	250	125	5,3	8,0	730
	3	250	125	7,6	8,1	720
	5	250	125	8,8	8,2	720
Перемена полярности цикл 5	0	250	125	5,5	8,8	750
	3	250	125	7,8	8,2	740
	5	250	125	8,9	7,9	740

В результате циклических испытаний с применением очистки электродов способом переменной полярности показано, что за 5 часов работы каждого цикла, напряжение на электродах поднимается с 5 до 9 В, а затем при изменении полярности напряжение на электродах снижается до 5,1 – 5,5 В, и вновь в течение 5 часов следующего цикла повышается в среднем до 9 В.

Таким образом, в промышленных условиях экспериментально подтверждено, что напряжение на электродах при электролизе минерализованной оборотной воды скачкообразно повышается после 5-6 часов работы аппарата с исследуемым блоком, что свидетельствует о начале образования структурированных катодных осадков, препятствующих процессу электролиза водной системы.

Подтверждена возможность удаления осадка методом периодического изменения полярности на рабочих электродах. На фотографиях (Рисунок 6.11) представлены катоды после 5 циклов их работы в режиме периодической переполюсовки. На фотографиях отчетливо видно полное отсутствие отложения солей на электродной поверхности.



Рисунок 6.11 – Внешний вид катодов в процессе их эксплуатации с периодической переполюсовкой

С учетом полученных результатов, в дальнейших экспериментах с целью предотвращения образования катодных отложений интервал перемены полярности электродов был окончательно принят равным 5-ти часам. При создании системы автоматического управления режимом работы электролизера, упрощающего изменение параметров процесса электролиза, возможно дальнейшее сокращение интервалов смены полярности электродов и, соответственно, сокращение энергозатрат на кондиционирование оборотной воды.

Таким образом, к последующим длительным промышленным испытаниям в условиях физико-химических процессов сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд для восстановления гидрофобных свойств поверхности извлекаемых алмазов были рекомендованы продукты бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем, полученные их

обработкой в аппарате типа ЭКВБ с электродным блоком ОИРТА и автоматической системой переполюсовки в интервале 4,5 – 5 часов.

6.1.3. Основные эксплуатационные характеристики электрохимических кондиционеров для модифицирования свойств водных систем в условиях липкостной и пенной сепарации кимберлитовых руд

Результатами предыдущих экспериментов установлены материал электродов и основные режимные параметры их эксплуатации, позволяющие осуществлять модификацию свойств исследуемых водных систем до заданных значений.

В технических проектах электрохимических кондиционеров воды типа ЭКВБ за основу разработки принята вертикальная конструкция аппарата с определенной рабочей поверхностью электродов как наиболее соответствующая требованиям технологического процесса и обеспечивающая удобство монтажа электродной станции кондиционера при его эксплуатации.

В качестве примера на рисунке 6.12 представлен образец модуля конструкции экспериментального образца промышленного аппарата бездиафрагменного типа ЭКВБ, разработанной для электрохимического кондиционирования исследуемых оборотных водных систем в схемах липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья.

Аппарат предназначен для направленного регулирования окислительно-восстановительных свойств, ионного состава и газонасыщения минерализованной оборотной воды перед подачей в физико-химические процессы сепарации алмазосодержащего сырья.

Аппарат обрабатывает минерализованные водные системы путем пропускания постоянного тока при определенном потенциале на электродах на проходящий через аппарат поток воды. Аппараты ЭКВБ разработанной конструкции (Рисунок 6.12) состоят из следующих основных частей:

- корпуса, снабженного 1 или 2-мя съемными боковыми крышками;
- съемных крышек с анодным и катодным токоподводами;
- наборной электродной станции, состоящей из комплекта электродов (катодов и анодов), собранных в пакет и соединенных с соответствующими токоподводами.

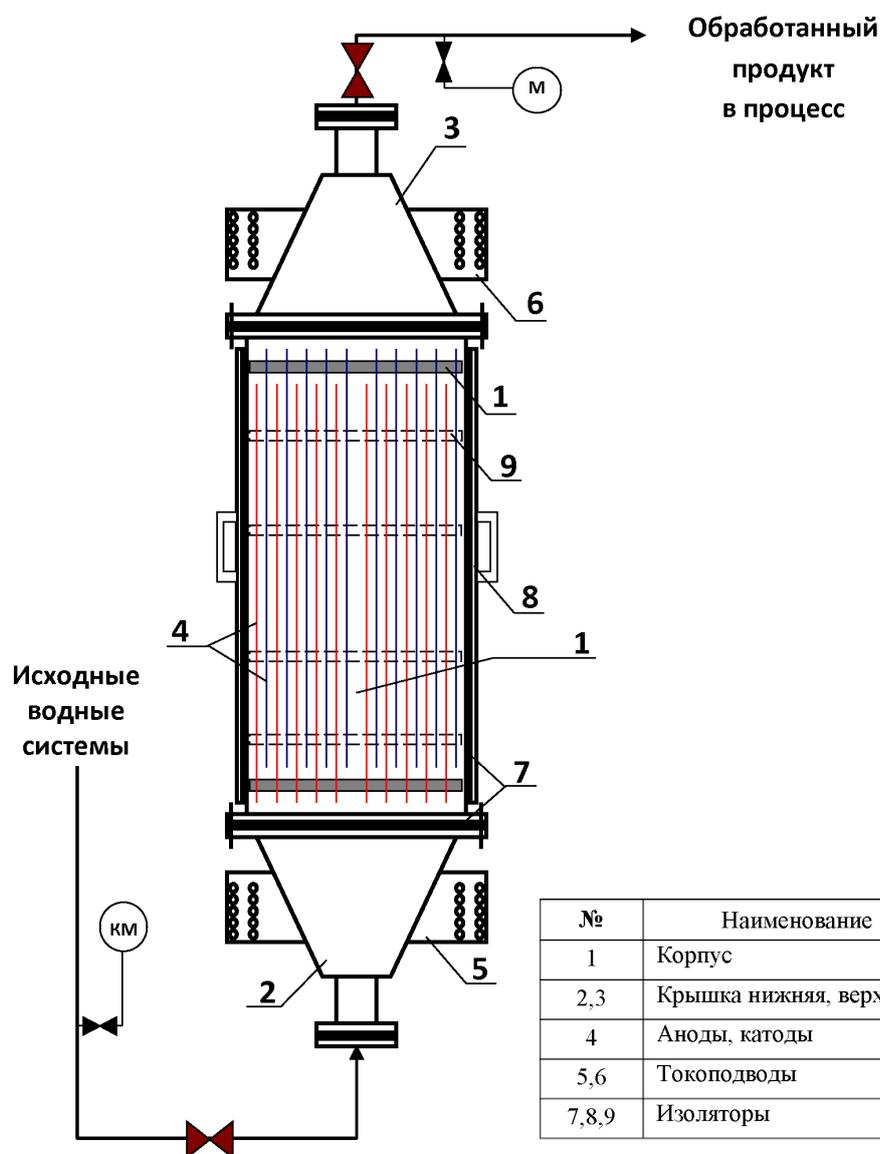


Рисунок 6.12 – Принципиальная схема электрохимического кондиционера воды типа ЭКВБ

Корпус аппарата выполняется вытянутым вертикально, прямоугольного сечения, из стали марки СТ.3 или 12Х18Н10Т. Крышки корпуса позволяют проводить монтаж и демонтаж электродной станции. На плоских стенках корпуса и крышек предусмотрены ребра жесткости. Корпус аппарата снабжен опорными лапами. В нижней и верхней частях корпуса имеются прямоугольные фланцы для соединения со съемными крышками, которые изолированы от корпуса аппарата и присоединяются к нему с помощью фланцевого соединения. Нижняя часть кондиционера имеет входной патрубок, обеспечивающий поступление исходной водной системы в объём аппарата. В верхней части кондиционера смонтирован выходной патрубок для отвода обработанной воды.

Электродная станция разработанных конструкций аппаратов типа ЭКВБ состоит из набора электродов (анодов и катодов), собранных в пакет и соединенных с соответствующими

токоподводами. Катоды выполняются из листового титана толщиной 2 мм с покрытием из смеси оксидов иридия и рутения при толщине напыления 8-10 мкм. Аноды - по размерам конструкции и материалу аналогичны катодам.

Работа аппарата обеспечивается источником постоянного тока – выпрямительным агрегатом типа ТВ2 12500/12 с возможностью временного изменения полярности на электродах (режим переполюсовки).

Вовлечение в процесс кондиционирования минерализованных водных систем различного состава и с различной физико-химической характеристикой ввиду изменения вещественного состава кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений требует корректировки режимных параметров процесса электролиза для обеспечения стабильных заданных показателей конечного продукта, т.е. электрохимически обработанной водной системы.

Для решения поставленной задачи разработана система автоматического контроля параметров обработанной воды и схема управления режимом ее электролиза за счет регулирования плотности тока на электродах и времени нахождения обрабатываемой водной системы в объеме электродного пространства аппарата. Работа аппарата в автоматическом режиме обеспечивается путем установки на выпрямительном агрегате режима стабилизации тока после предварительной его настройки на заданную величину.

Контроль режимных параметров процесса электролиза и показателей обработанной воды осуществляется специальными датчиками и соответствующими приборами на щите КИП и А, обеспечивающих замер показателей линейной токовой нагрузки и напряжения на электродном блоке, замеры водородного показателя и потенциала водной фазы (на входе и выходе из аппарата).

В процессе работы аппарата исходная минерализованная вода подается через нижний входной патрубок аппарата, проходит вверх внутри корпуса; при проходе через включенную электродную станцию, размещенную внутри корпуса, вода подвергается электрохимической обработке (кондиционированию). Кондиционированная вода с заданными свойствами выводится из аппарата через верхний выходной патрубок аппарата и по трубопроводу подается в процесс.

Безопасность работы аппарата обеспечивается контролем расхода воды, а также температуры и давления жидкости внутри аппарата (Рисунок 6.13).

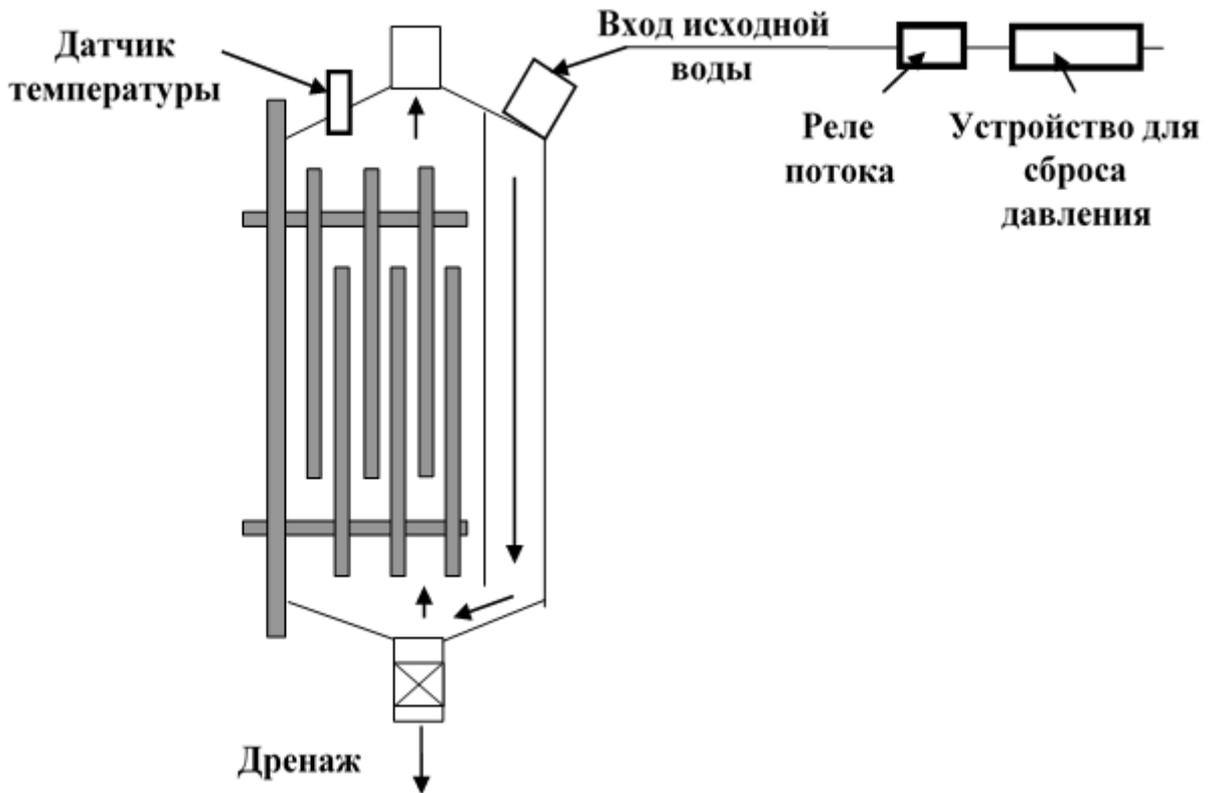


Рисунок 6.13 – Схема контроля параметров безаварийной работы аппарата типа ЭКВБ

Конструкция разработанных модулей предусматривает возможность их как последовательного, так и параллельного соединения в соответствии с условиями эксплуатации в технологических процессах переработки алмазосодержащих кимберлитов.

Таким образом, промышленная реализация процесса обработки минерализованных оборотных вод в технологических переделах переработки исследуемых кимберлитовых руд в последующих испытаниях запланирована с использованием электрохимических кондиционеров воды бездиафрагменного типа (ЭКВБ), разработанных в ИПКОН РАН с участием автора, и предусматривающих использование в качестве электродной системы тип электродного блока (ОИРТА), эксплуатационные характеристики которого обоснованы результатами экспериментов, приведенных выше (раздел 6.1.1 и 6.1.2).

В таблице 6.4. приведены эксплуатационные характеристики основных промышленных экспериментальных модулей типа ЭКВБ, принятых для реализации процессов электрохимического кондиционирования, исследуемых минерализованных водных систем.

Таблица 6.4 – Основные параметры разработанных электрохимических кондиционеров воды типа ЭКВБ

Наименование параметра	Норма для типа размера		
	ЭКВБ-0,2	ЭКВБ-1,5	ЭКВБ-50
Режим работы	непрерывный	непрерывный	непрерывный
Номинальная производительность, м ³ /ч	0,2	1,5	50
Эффективный объем (рабочая зона), л	3	12	200
Рабочее давление в аппарате, МПа	0,07 ÷ 0,2	0,07 ÷ 0,2	0,07 ÷ 0,2
Нагрузка линейная, А до	75	500	5500
Объемная плотность тока, А/л до	25	41,7	27,5
Максимальное количество выделяемого водорода, м ³ /ч	0,03	0,2	2,2
Напряжение, В не более	48	48	48
Анодная плотность тока, А/м ² до	250	250	250
Межэлектродное расстояние, мм не более	10	10	10
Рабочая поверхность электродов, м ²	~0,3	~2,0	~22
Число рабочих ячеек (в зависимости от толщины электродов (6, 4 и 2 мм))	6 ÷ 7	7 ÷ 10	43
Число электродов	7 ÷ 8	8 ÷ 11	44
Поверхность одного электрода, м ²	0,046	0,24	0,49
Размеры электрода, мм	160×290	300×800	400×1225
Материал электродов	В зависимости от назначения		
Требования к исходным водным системам:			
рабочая температура, °С	3 ÷ 30	3 ÷ 30	3 ÷ 30
исходн. рН (согласовывается)	3 ÷ 11	3 ÷ 11	3 ÷ 11
исходн. Eh, мВ	-450 ÷ +600	-450 ÷ +600	-450 ÷ +600
общая минерализация, г/л	0,3 ÷ 50	0,3 ÷ 50	0,3 ÷ 50
Общая жесткость, мг-экв/л, не более	100	100	100
Параметры питающей сети:			
Напряжение, В	380	380	380
число фаз	3	3	3
Частота, Гц	50	50	50
Габаритные размеры (для справок):			
Длина, мм	258	550	920
Ширина, мм	320	358	880
Высота, мм	529	1450	2300
Масса аппарата, кг	19 ÷ 32	133 ÷ 150	950 ÷ 1050

Примечание – в соответствии с требованиями технологических процессов в зависимости от назначения электролизера материал корпуса, материал и толщина электродов, а также расстояние между ними могут быть изменены.

В технической документации, разработанной на промышленные модули аппаратов ЭКВБ, предусмотрена возможность их применения в различных по объёму водопотребления технологических процессах переработки кимберлитовых руд.

Для обеспечения требований промышленной безопасности в условиях последующей практической реализации согласно утвержденной программе и методике, разработанных ЗАО «Российский центр «Хлорбезопасность» в соответствии с ПБ 09-540-03, ГОСТ 15.309-98, ГОСТ 15.201-2000, выполнены приемочные испытания электрохимических кондиционеров воды бездиафрагменных (ЭКВБ) в технологической схеме ОФ№3 Мирнинского ГОКа.

Типоразмерный ряд ЭКВБ представлен блоками, имеющими идентичную конструкцию, и отличающихся производительностью, материалом и толщиной электродов. Разработанные промышленные экспериментальные модули аппаратов типа ЭКВБ испытаны на водных системах, используемых в схемах переработки алмазосодержащих кимберлитов рассматриваемых месторождений.

Цель испытаний заключалась:

- в оценке и контроле соответствия качества изготовленных опытных электролизеров требованиям технических условий и технического задания, техническим характеристикам и параметрам;
- в определении соответствия требованиям промышленной безопасности, санитарным нормам, экологическим требованиям;
- в установлении возможности использования электролизеров по назначению (эксплуатации) для электрохимического кондиционирования исследуемых водных систем.

Приемочные испытания проведены комиссией, назначенной соответствующим приказом по Мирнинскому ГОКу на месте основной эксплуатации разработанных электрохимических кондиционеров в технологической схеме ОФ№3.

Приемочные испытания были проведены в 2 этапа:

- рассмотрение и проверка качества технической и эксплуатационной документации,
- специальные испытания.

Результаты приемочных испытаний зафиксированы актом с оформлением протокола приемочных испытаний. На основании полученных результатов оформлен комплект соответствующих документов для получения разрешения Ростехнадзора на применение разработанных модулей электрохимических кондиционеров водных систем в технологических процессах рассматриваемых производственных объектов, содержащий:

- технические условия ТУ 3820-001-04683349-2011 на электрохимические кондиционеры воды бездиафрагменные (ЭКВБ), в дальнейшем – электролизеры, предназначенные для электрохимического кондиционирования исследуемых водных систем;
- паспорт 111.00.001 ПС на аппараты электрохимического кондиционирования воды бездиафрагменного типа ЭКВБ-50-1-2;
- руководство по эксплуатации 111.00.000 РЭ.

Вышеприведенный комплект документов послужил основанием для оформления и получения сертификата соответствия ЭКВБ ТР 0976343 № С-RU.НО.10. В.00002 (Приложение А), который позволил включить разработанные электрохимические кондиционеры воды типа ЭКВБ в промышленные схемы водоподготовки циклов переработки рассматриваемых алмазосодержащих кимберлитовых руд для проведения запланированных технологических испытаний.

6.2. Промышленная апробация электрохимических кондиционеров ЭКВБ для модифицирования свойств минерализованных водных систем липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов

В качестве объектов исследований на данном этапе рассмотрены процессы бездиафрагменного электролиза водных систем, используемых в циклах липкостной и пенной сепараций. В качестве предметов исследований приняты минерализованная оборотная вода ОФ №3 Мирнинского ГОКа, используемая в технологиях липкостной и пенной сепараций труднообогатимых кимберлитов, и продукты ее электрохимической обработки в рассматриваемых модульных аппаратах ЭКВБ.

С целью определения оптимальных режимов электрохимической обработки минерализованной воды в аппарате бездиафрагменного типа для условий последующих технологических промышленных испытаний апробированы идентичные по конструкции опытно-промышленные электролизеры с производительностью, соответствующей расходу оборотной воды в отдельных пределах циклов липкостной и пенной сепараций.

Производительность экспериментальных модулей при их промышленной апробации в условиях технологических процессов липкостной и пенной сепараций алмазосодержащих кимберлитов рассматриваемых месторождений составляла 1,5 (ЭКВБ-1,5) и 50 (ЭКВБ-50) м³/ч, соответственно. В случае необходимости изменения расхода обрабатываемой воды производилась модернизация вышеуказанных аппаратов или схемы их взаимного соединения.

Конструктивные элементы рассматриваемых аппаратов дорабатывались в процессе их промышленного использования применительно к условиям и требованиям исследуемого процесса переработки кимберлитовых руд. Однако при этом эксплуатационные характеристики электродного блока оставались практически неизменными, что обеспечивало стабильные показатели продукта электролиза водной системы в процессе ее обработки в рассматриваемых кондиционерах. Перечень технологических параметров, подлежащих контролю, с указанием их регламентных значений приведен в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Перечень контролируемых технологических параметров кондиционеров

Параметр процесса	Единица измерения	Регламентное значение
1. Производительность (в зависимости от типа ЭКВБ, см. выше табл. 6.4)	м ³ /ч	0,2 ±1 1,5 ±1 50 ±1
2. Температура корпуса	°С	Не более 45
3. Температура воды в электролизере	°С	Не более 35
4. Давление воды - на входе - на выходе	Па	70000 ÷ 200000 ±5000 50000 ÷ 180000 ±5000
5. Физико-химические характеристики:		
5.1. рН	ед. рН	
- исходная вода		3 ÷ 11 ±0,1
- обработанная вода		2,5 ÷ 11 ±0,1
5.2. Eh потенциал	мВ	
- исходная вода		-450 ÷ +600 ±20
- обработанная вода		-750 ÷ +900 ±20

Основная задача настоящих экспериментальных исследований состояла в оценке возможности изменения физико-химических свойств исследуемых водных систем в заданных интервалах параметров электролиза с целью определения их оптимальных значений для последующих технологических испытаний.

При этом, в каждой серии экспериментов определялись и представлялись графической зависимостью $U = f(I)$ вольтамперные характеристики электролиза исследуемой водной системы в аппарате принятой конструкции, что позволяло оценить характеристики и тип выпрямительных агрегатов, необходимых для обеспечения электролизных установок заданными электрическими параметрами (сила тока, напряжение, мощность) в условиях последующих технологических испытаний.

В промышленных условиях определены оптимальные режимы электрохимической обработки оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа и испытаны идентичные по конструкции аппараты типа ЭКВБ-1,5 с производительностью 1,5 м³/ч и ЭКВБ-50 с производительностью 50 м³/ч.

При обработке оборотной воды в опытно-промышленном аппарате ЭКВБ-1,5 (Рисунок 6.14) за контрольные параметры изменения ее характеристик были приняты: рН, Eh, t°С, концентрация активного хлора (сумма ионов ClO⁻ + ClO²⁻) и растворенного кислорода.



Рисунок 6.14 – Проточный опытно-промышленный электролизер ЭКВБ-1,5 (фото)

Сводные результаты выполненного этапа испытаний представлены в таблице 6.6.

Результаты измерений показали, что обработка исследуемой оборотной воды в рассматриваемом опытно-промышленном аппарате изменяет ее параметры в следующих пределах: рН - от 8,0 до 6,5; Eh - от 230 до 800 мВ, температуру от - 2 до 5⁰С, а также концентрации активного хлора - от 30 до 45,5 мг/л, растворенного кислорода - от 14 до 19 мг/л.

Таблица 6.6 – Изменение характеристики оборотной воды при ее обработке в опытно-промышленном электролизере ЭКВБ-1,5

№ п/п	Режим обработки				Контролируемые параметры			
	Q, л/ч	I, А	U, В	i_s , А/м ²	ClO ⁻ ClO ₂ ⁻ , мг/л	O ₂ , мг/л	pH	Eh, мВ
1	-	0	0	0	0	6,3	8,3	230
2	2500	50	1	50	1,43	12,3	6,0	570
3	2500	100	2	100	4,64	14,0	6,4	720
4	2500	150	4	150	7,59	17,0	6,7	740
5	2500	200	5	200	10,8	17,4	6,8	750
6	2000	50	1	50	2,7	9,0	6,8	590
7	2000	100	2	100	6,24	14,6	7,0	690
8	2000	150	3	150	9,61	16,1	7,3	730
9	2000	200	5	200	15,17	17,4	7,2	740
10	1500	50	1	50	4,04	12,0	6,3	670
11	1500	100	2	10	8,1	14,0	6,7	730
12	1500	150	3	150	12,3	16,1	7,2	740
13	1500	200	5	200	16,8	18,0	7,2	760
14	1000	50	1	50	5,73	16,6	7,8	700
15	1000	100	2	100	14,0	17,3	7,2	760
16	1000	150	2,5	150	23,3	17,9	6,8	770
17	1000	200	3,5	200	29,0	18,4	7,0	770
18	500	50	1	50	9,8	12,4	7,6	720
19	500	100	1,5	10	18,6	15,0	6,7	770
20	500	150	2	150	34,9	18,0	6,6	780
21	500	200	3,5	200	45,52	19,0	6,7	790

Ниже (Рисунки 6.15 - 6.17) представлены данные по изменению контролируемых параметров исследуемой минерализованной оборотной воды в зависимости от режимов ее электрохимической обработки в опытно-промышленном аппарате: плотности тока на электродах (i_s), производительности (Q), удельного расхода электроэнергии (q).

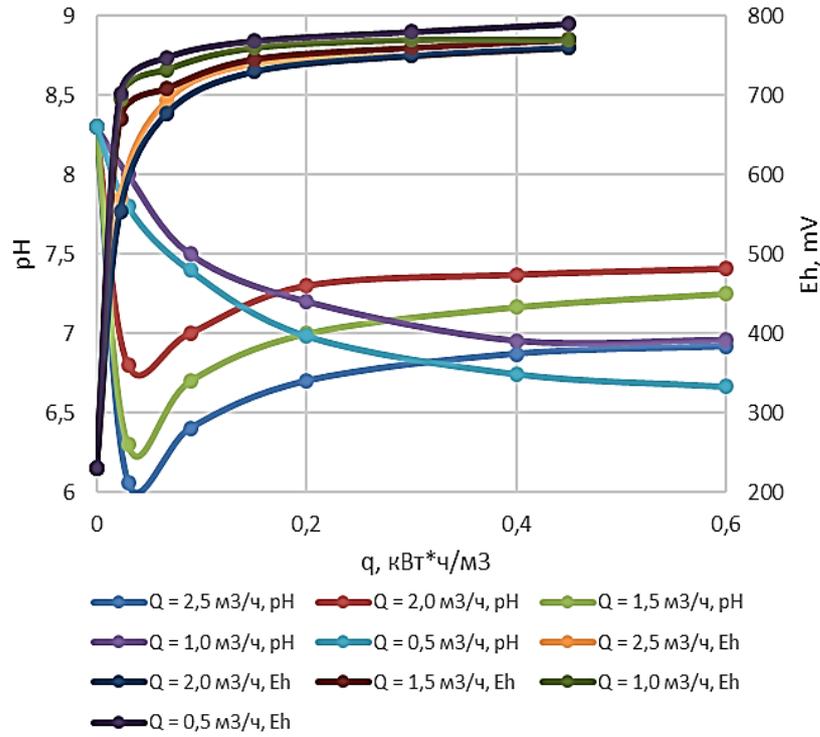


Рисунок 6.15 – Изменение значений величины pH и Eh оборотной воды в зависимости от удельных затрат электроэнергии при ее бездиафрагменной электрохимической обработке в аппарате ЭКВБ-1,5

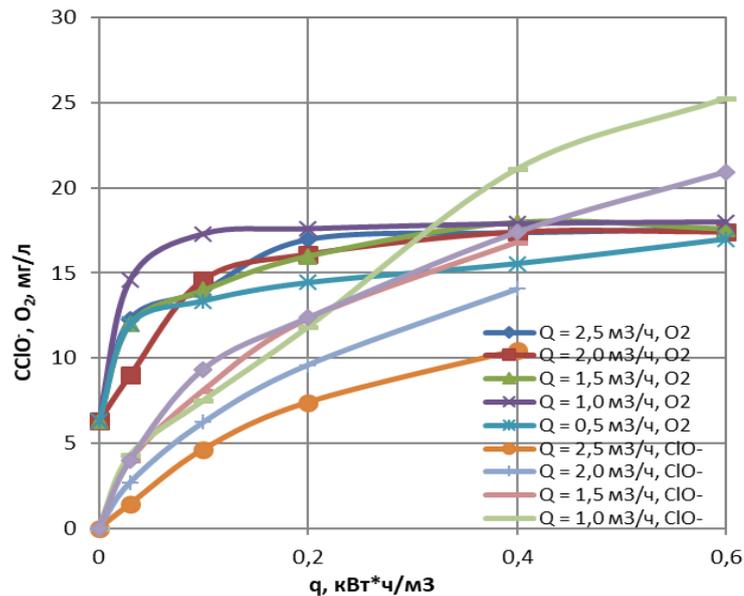


Рисунок 6.16 – Изменение концентраций растворенного кислорода и активного хлора в оборотной воде в зависимости от удельных затрат электроэнергии при ее бездиафрагменной электрохимической обработке в аппарате ЭКВБ-1,5

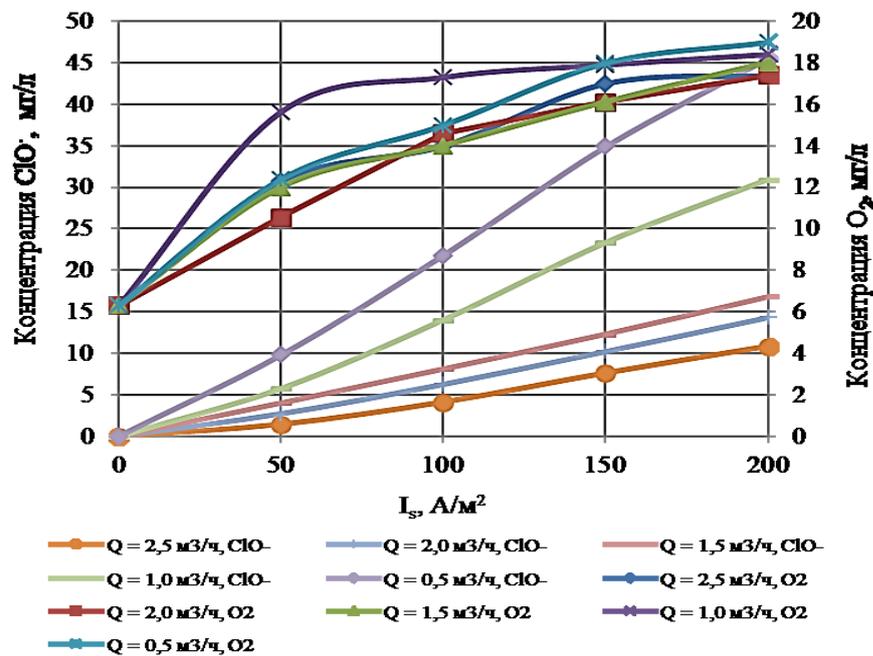


Рисунок 6.17 – Изменение концентраций растворенного кислорода и активного хлора в оборотной воде в зависимости от плотности тока на электродах при ее бездиафрагменной электрохимической обработке в аппарате ЭКВБ-1,5

В результате проведенных испытаний установлено, что при удельных затратах электроэнергии от 0,2 до 0,4 кВт*ч/м³ оборотной воды (плотность тока на электродах 100 ÷ 150 А/м²) происходит изменение величины рН с 8,4 до 6,0 ÷ 7,3, Ен с 220 до 750 ÷ 780 мВ (Рисунок 6.15). Одновременно в продукте бездиафрагменного электролиза исходной оборотной воды происходит увеличение концентрации растворенного кислорода с 6,3 до 15 ÷ 18 мг/л и концентрации активного хлора с 0 до 45 мг/л пропорционально удельным затратам электроэнергии (Рисунок 6.16) и величине плотности тока на электродах (Рисунок 6.17).

На втором этапе промышленных испытаний по определению оптимальных режимов электрохимической обработки оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа был апробирован высокопроизводительный аппарат ЭКВБ-50 (Рисунок 6.18) производительностью 50 м³/ч, идентичный по конструкции промышленному аппарату ЭКВБ-1,5, результаты апробации которого приведены выше.

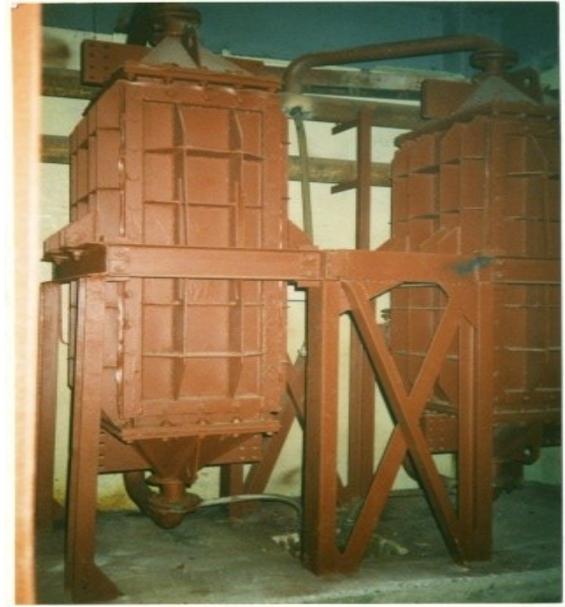


Рисунок 6.18 – Промышленный экспериментальный аппарат ЭКВБ-50 (фото)

Испытания выполнены при следующих интервалах изменения параметров работы установки ЭКВБ-50: рабочая плотность тока на электродах – 150, 200, 250 А/м²; рабочее напряжение – 8 ÷ 12 В, линейный ток – 3000 А, 4000А, 5000А, производительность – 50 м³/ч. При этом удельные значения параметров электрохимического воздействия на обрабатываемые водные системы соответствовали их показаниям в условиях испытаний аппарата ЭКВБ-1,5.

Сводные результаты выполненного цикла промышленных испытаний представлены в таблице 6.7.

Контролируемые значения продуктов электролиза оборотной воды в период испытаний в зависимости от режимов ее электрохимической обработки (плотность тока на электродах (i_s), производительность, удельный расход электроэнергии) в промышленном аппарате ЭКВБ-50 представлены на рисунках 6.19. – 6.22.

Таблица 6.7. – Изменение характеристики оборотной воды при ее обработке в промышленном электролизере ЭКВБ-50

№ опыта	Режим обработки		Контролируемые параметры				
	I_s , А/м ²	I, А	U, В	pH	Eh, мВ	ClO^- ClO_2^- , мг/л	O ₂ , мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
Исходная вода без обработки	0	0	0	8,4	220	0	6,3
1	150	3000	8	7,1	600	2,3	12,6
2	150	3000	8	7,1	600	2,3	12,5
3	150	3000	8	7,6	670	7,0	12,3
4	150	3000	8	7,6	700	7,3	12,7
5	150	3000	8	7,1	650	4,7	12,6
6	150	3000	8	7,6	630	5,0	12,6
7	150	3000	8	7,6	610	4,0	12,6
8	150	3000	8	8,0	600	3,5	13,5
9	150	3000	8	7,5	670	7,0	13,6
10	150	3000	8	8,0	680	8,0	14,0
11	150	3000	8	7,6	600	5,0	13,9
12	150	3000	8	7,5	690	7,0	14,5
13	150	3000	8	7,5	690	8,0	13,8
14	150	3000	8	7,7	680	8,0	12,9
15	150	3000	8	7,5	650	7,5	13,5
16	150	3000	8	7,4	700	7,6	14,2
17	150	3000	8	7,6	680	8,0	13,5
18	150	3000	8	7,1	520	8,0	14,2
19	200	4000	10	7,4	620	10,0	14,3
20	200	4000	10	7,9	620	9,7	15,5
21	200	4000	10	7,8	640	9,5	15,0
22	200	4000	10	8,0	700	10,0	14,9
23	200	4000	10	8,0	700	10,0	16,0
24	250	5000	12	7,9	700	12,5	15,9
25	250	5000	12	7,9	710	14,0	17,3
26	250	5000	12	7,9	700	14,0	18,0
27	250	5000	12	7,9	700	13,0	14,6
28	250	5000	12	7,9	700	14,0	16,8
29	250	5000	12	7,8	680	13,5	15,9
30	250	5000	12	7,9	680	14,0	16,5
31	250	5000	12	7,8	670	14,0	17,0
32	200	4000	10	7,8	670	10,0	15,5
33	200	4000	10	7,7	660	9,5	16,3
34	200	4000	10	7,9	680	9,5	14,9
35	200	4000	10	7,8	650	9,0	15,3

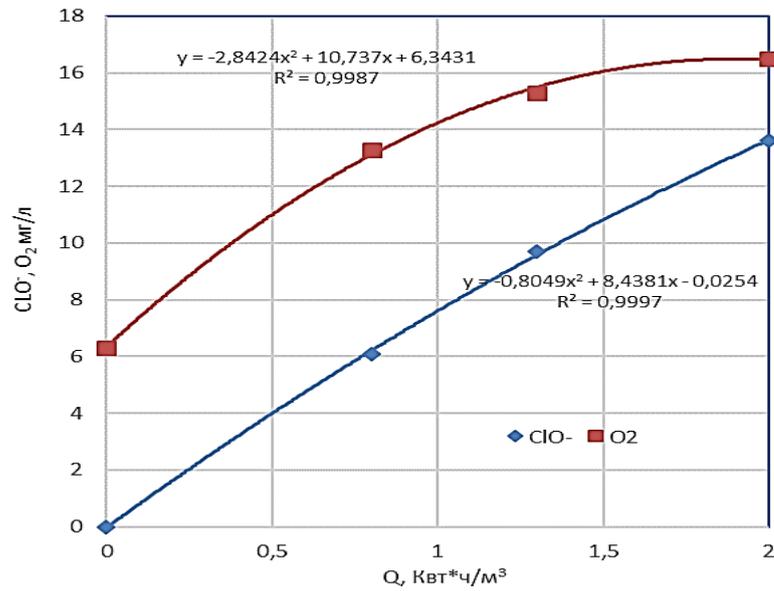


Рисунок 6.19 – Изменение концентраций растворенного кислорода и активного хлора в оборотной воде в зависимости от удельных затрат электроэнергии при ее бездиафрагменной электрохимической обработке в аппарате ЭКВБ-50

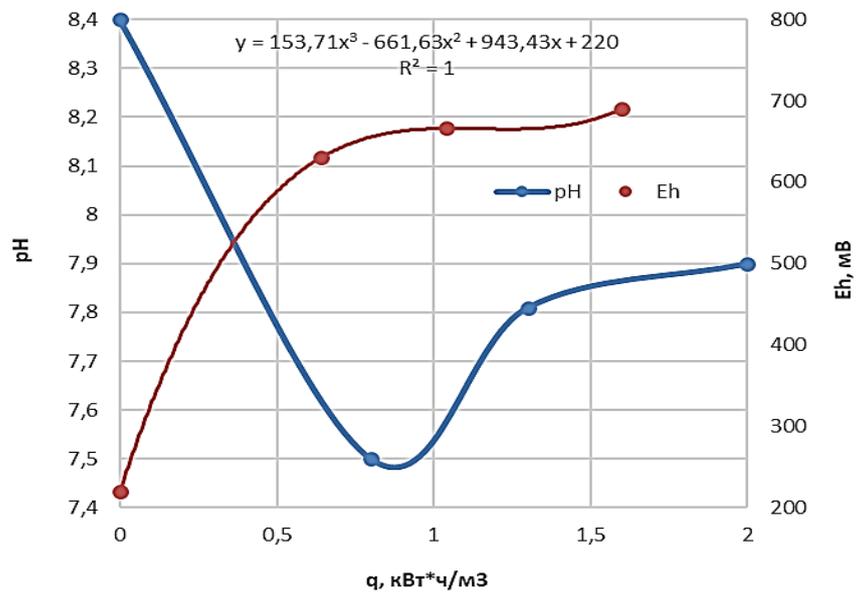


Рисунок 6.20 – Изменение значений величины pH и Eh оборотной воды в зависимости от удельных затрат электроэнергии при ее электрохимической обработке в ЭКВБ-50

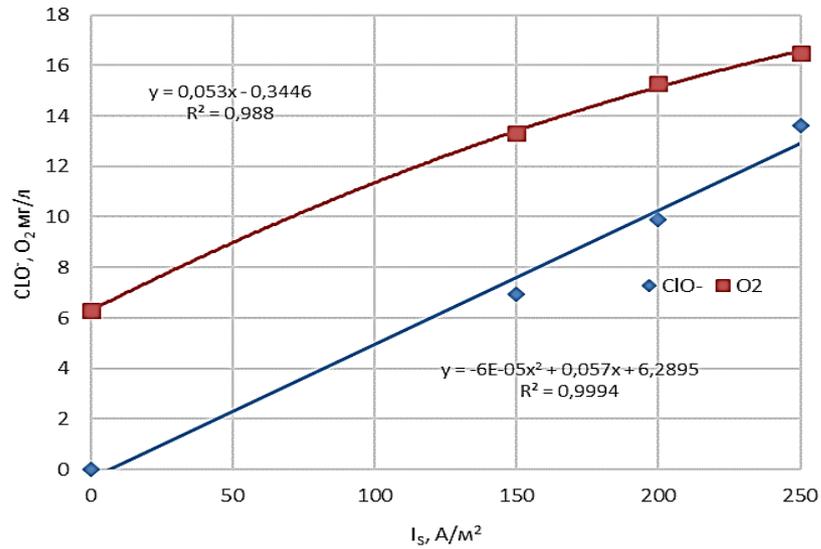


Рисунок 6.21 – Изменение концентраций растворенного кислорода и активного хлора в оборотной воде в зависимости от плотности тока на электродах при ее электрохимической обработке в ЭКВБ-50

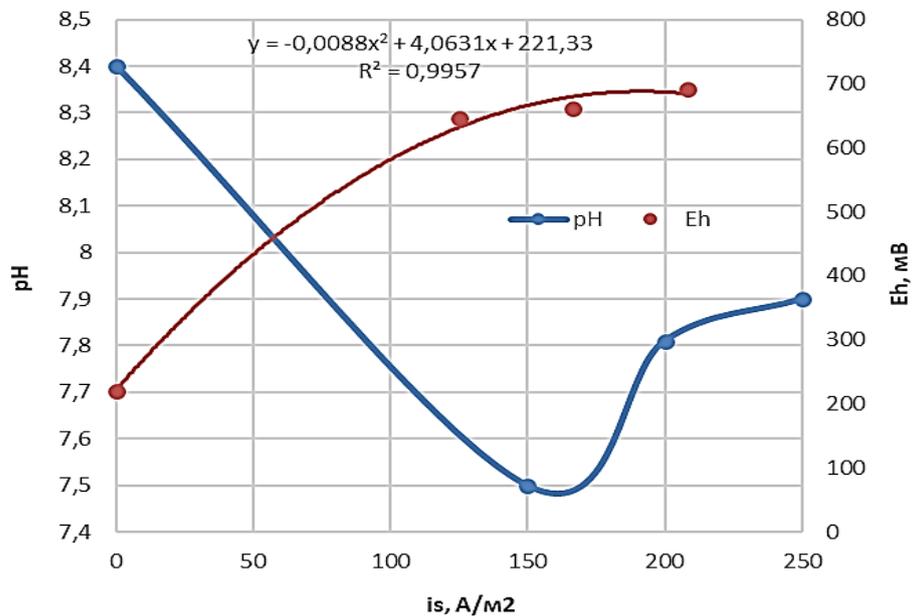


Рисунок 6.22 – Изменение значений величины pH и Eh оборотной воды в зависимости от плотности тока на электродах при ее электрохимической обработке в ЭКВБ-50

В результате проведенных промышленных испытаний с использованием оборотной минерализованной воды ОФ№3 Мирнинского ГОКа установлены следующие интервалы изменения ее параметров в заданных условиях:

- основные изменения величин рН с 8,4 до 7,5 ÷ 7,9 и Eh с 220 до 650 ÷ 700 мВ происходят при удельных затратах электроэнергии от 1,2 до 1,5 кВт*ч/м³ оборотной воды и плотности тока на электродах 100 ÷ 150 А/м²;

- увеличение концентрации растворенного кислорода с 6,3 до 14 ÷ 16 мг/л происходит при удельных затратах электроэнергии от 1,2 до 1,5 кВт*ч/м³ оборотной воды и плотности тока на электродах – 150 А/м²;

- концентрация активного хлора с 0 до 13,6 – 35 мг/л увеличивается прямо пропорционально удельным затратам электроэнергии и величине плотности тока на электродах.

Анализом результатов двух этапов испытаний по определению оптимальных режимов электрохимической обработки оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа с использованием электрохимических кондиционеров ЭКВБ-1,5 и ЭКВБ-50, обеспечивающих необходимые показатели модифицированных обработанных водных систем для условий липкостной и пенной сепараций труднообогатимых кимберлитовых пород, установлено, что полученные зависимости качественно совпадают с результатами аналогичных лабораторных исследований, приведенными в разделе 4.4.

Из представленных данных видно, что увеличение плотности тока свыше 200 А/м² и уменьшение производительности электролизера менее номинальной не приводит к значительному изменению контролируемых параметров. В процессе визуального контроля процесса в этих условиях отмечается интенсификация пузырькового режима выделения хлора при электролизе и его повышенный выход в атмосферу. Такой эффект нежелателен с позиции необходимости получения коррозионно-активной к поверхностным пленкам на алмазах оборотной воды, так как выделившийся в атмосферу газообразный хлор впоследствии не участвует в реакции окисления воды с необходимым подкислением реакционной среды и последующим увеличением ее коррозионной (растворяющей) активности по отношению к карбонатным минеральным образованиям на поверхности алмазов. Кроме того, интенсивное выделение хлора снижает безопасность процесса электрохимического кондиционирования водных систем.

Таким образом, исходя из необходимости достижения заданных параметров ионно-молекулярного состава жидкой фазы оборотной воды и пульпы, а также с учетом полученных результатов, для проведения технологических промышленных испытаний рекомендованы следующие режимы работы апробированных аппаратов ЭКВБ:

- производительность ЭКВБ-50 50 м³/час (соответствует производительности аппарата ЭКВБ-1,5 – 2,0 м³/час);

- линейная токовая нагрузка на электродный блок аппарата ЭКВБ-50 составила 5000 А (соответствует линейной токовой нагрузке аппарата ЭКВБ-1,5 в 150 А);

- плотность тока на электродах в обоих случаях 150 А/м².

В этих условиях наблюдается наибольшее смещение рН в кислую область (на 1,3-2,3 ед.) и наиболее положительный окислительно-восстановительный потенциал (740 ÷ 760 мВ), близкий к максимальному значению – 790 мВ.

В результате протекания рассмотренных процессов бездиафрагменной электрохимической обработки исследуемой высокоминерализованной технологической воды достигается уменьшение рН, концентрации ионов кальция и общей углекислоты, что обеспечивает снижение склонности оборотной воды к отложению осадков CaCO₃. Согласно рассчитанным значениям критерия Ризнера JS_t (Таблица 6.8) обработанная вода переходит из разряда склонной к отложению осадков CaCO₃ (JS_t ≤ 6,4) в разряд «стабильной» (практически не склонной к образованию осадков, 6,9 ≥ JS_t ≥ 6,4) и «среднеагрессивной» (способной растворять осадки, JS_t ≥ 6,9).

Таблица 6.8 – Изменение ионного состава, параметров карбонатного равновесия и индекса Ризнера для исследуемой минерализованной оборотной воды после ее бездиафрагменной обработки в аппаратах типа ЭКВБ.

Водная система	рН	Eh, мВ	Т°С	Концентрация ионов, мг/л			Значения критериев			
				Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ *	L _{CaCO₃} · 10 ⁻⁹	PP _{CaCO₃} · 10 ⁻⁹	S _t	JS _t
Без обработки	7,6	260	4	2389	61,2	0,11	5,25	89,26	17,0	5,72
При расходе эл. энергии 0,5 кВтч/м ³	6,7	720	6	2170	36,5	0,004	5,15	15,0	2,0	6,88
При расходе эл. энергии 1,0 кВтч/м ³	6,6	740	7,9	1789	23,1	0,002	4,8	6,5	0,86	8,24
При расходе эл. энергии 1,5 кВтч/м ³	6,8	760	9,0	1455	24,0	0,002	4,8	6,4	0,87	8,27

* Получено расчетным путем; L – константа реакции; PP – произведение растворимости

Необходимо отметить, что повышение коррозионной активности оборотной воды в отношении минеральных карбонатных образований, гидрофилизирующих природную гидрофобную поверхность алмазных кристаллов, достигается как в опытно-промышленных испытаниях, так и в ранее выполненных лабораторных и стендовых экспериментах, при расходе электроэнергии 1,0 кВт*ч/м³ (при расходе электричества 0,15-0,2 А*ч/л).

На основе анализа полученных результатов сделан вывод о возможности и целесообразности модификации свойств, исследуемых оборотных водных систем их бездиафрагменной обработкой в аппаратах типа ЭКВБ с получением продуктов электролиза с

физико-химическими свойствами необходимыми для очистки поверхности и гидрофобизации алмазов.

6.3. Промышленная апробация технологии бездиафрагменного кондиционирования минерализованных оборотных вод в процессах глубокой переработки труднообогатимых кимберлитовых руд

Промышленная апробация продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод для восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазных кристаллов выполнена в условиях липкостной и пенной сепараций, являющихся основными заключительными контрольными операциями в технологии глубокой переработки труднообогатимых алмазосодержащих кимберлитовых руд и обеспечивающих извлечение алмазных кристаллов крупностью менее 5мм и менее 2 мм соответственно.

Промышленные испытания выполнены на ОФ №3 Мирнинского ГОКа и на ОФ №12 Удачинского ГОКа, перерабатывающих кимберлитовые руды трубок «Интернациональная», «Мир» и «Удачная» различной степени измененности.

Цель исследований заключалась в экспериментальном обосновании технологической эффективности продуктов бездиафрагменного электрохимического кондиционирования высокоминерализованных оборотных вод для интенсификации процессов глубокой переработки труднообогатимых кимберлитовых руд.

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. Данная схема испытаний обусловлена необходимостью проверки применимости бездиафрагменной электрохимической технологии водоподготовки в схемах липкостной и пенной сепарации при переработке кимберлитовых руд различного вещественного состава как различных месторождений, так и интенсивно измененных кимберлитовых пород различных горизонтов рассматриваемых трубок.

Экспериментальные работы каждого этапа выполнены в соответствии с методиками, разработанными совместно институтами ИПКОН РАН и Якутнипроалмаз при участии автора и утвержденными соответствующими службами АК «АЛРОСА». Результаты выполненных циклов промышленной апробации электрохимической технологии водоподготовки в схемах липкостной и пенной сепараций алмазосодержащих кимберлитов исследуемых месторождений обсуждались на технических советах и подтверждались соответствующими протоколами и актами. Полученные данные служили основанием для разработки рекомендаций на внедрение

электрохимического бездиафрагменного метода кондиционирования оборотных вод в рассматриваемых физико-химических сепарационных процессах алмазосодержащего сырья.

6.3.1. Оценка технологической эффективности применения продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды в цикле липкостной сепарации алмазосодержащих кимберлитов

Положительные результаты проведенных стендовых исследований по применению продуктов бездиафрагменного продукта электролиза водных систем в процессе липкостной сепарации послужили основанием для реализации комплекса соответствующих промышленных испытаний на обогатительных фабриках, перерабатывающих кимберлитовые породы с различным содержанием измененных рудных блоков.

Принципиальная схема использования электрохимически обработанной оборотной воды в процессах липкостной сепарации представлена на рисунке 6.23.

По данному варианту оборотная вода обогатительной фабрики обрабатывается в бездиафрагменном электролизере типа ЭКВБ требуемой производительности и поступает в питающие бункеры для кондиционирования с рудной массой, а также в качестве орошающей (смывной) воды, подаваемой на липкостной сепаратор.

Такая схема обеспечивает достаточный интервал времени воздействия модифицированной оборотной воды на алмазы и создает необходимые условия для эффективной очистки их поверхности от гидрофильных минеральных пленок.

В рассматриваемой схеме предусмотрена подача электрохимически обработанной воды также и в приемный бункер контрольной рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС), что обеспечивает дополнительную обработку алмазных кристаллов в хвостах РЛС, поступающих далее в приемный бункер липкостной сепарации.

Окончательная компоновка оборудования в схеме подачи электрохимически обработанной воды в процесс липкостной сепарации определялась в промышленных условиях возможностями и требованиями действующей технологии переработки кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений.

В каждый период работы в том или ином режиме производился отбор проб и последующий анализ технологических показателей обогащения (выход концентрата липкостной сепарации и извлечение алмазов).

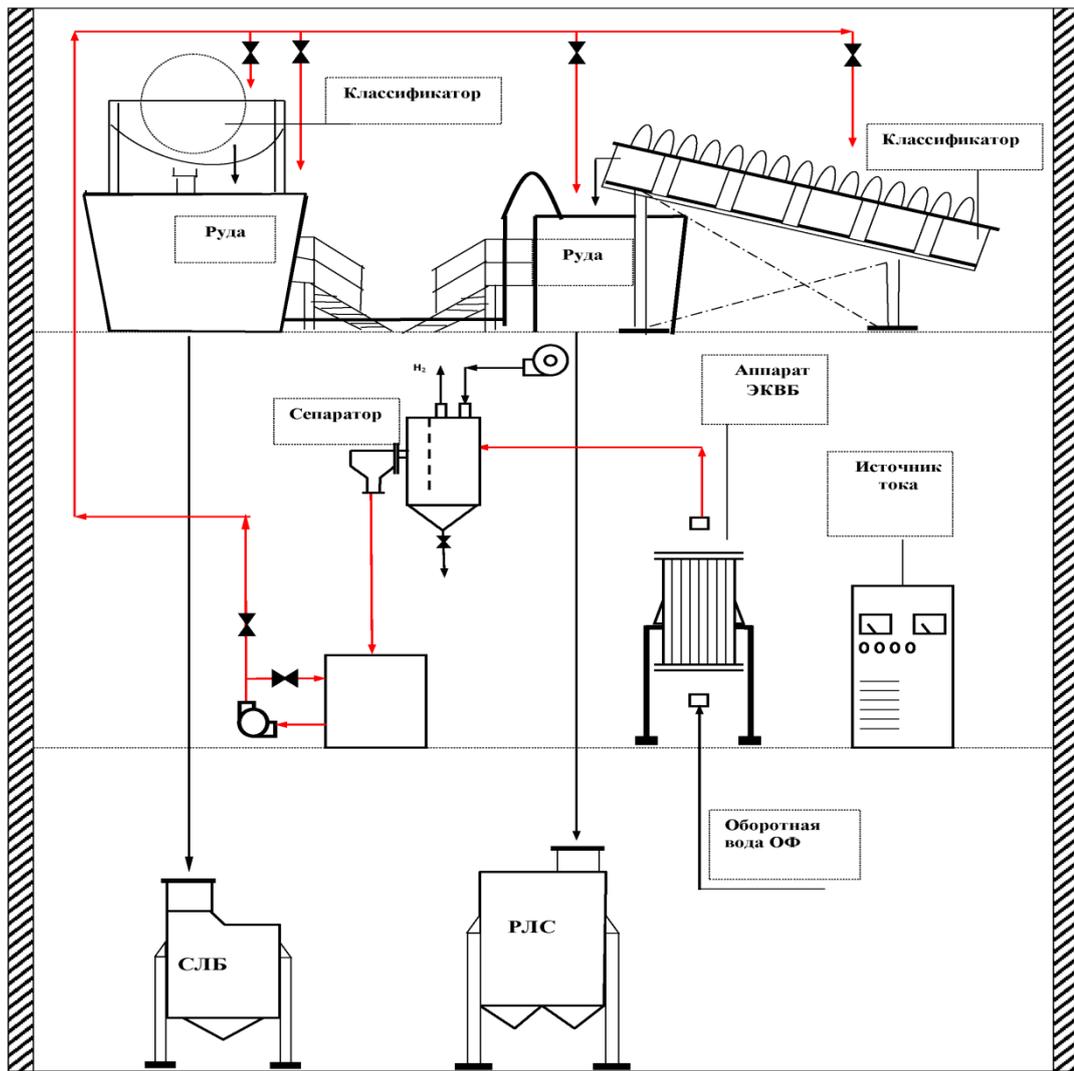


Рисунок 6.23 – Принципиальная схема передела липкостной сепарации кимберлитовых руд с использованием электрохимического кондиционирования оборотной воды

Испытания проведены в технологических схемах обогащения кимберлитовых руд трубок «Мир», «Интернациональная» и «Удачная» с использованием рассмотренных выше электрохимических кондиционеров водных систем типа ЭКВБ - 1,5 и промышленных барабанных липкостных сепараторов типа СЛБ-5 (Рисунок 6.24) непосредственно в цехах доводки обогатительных фабрик №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА».

В цехе доводки ОФ №3 Мирнинского ГОКа выполнены полупромышленные и промышленные испытания в период переработки кимберлитов месторождений трубок «Мир» и «Интернациональная».



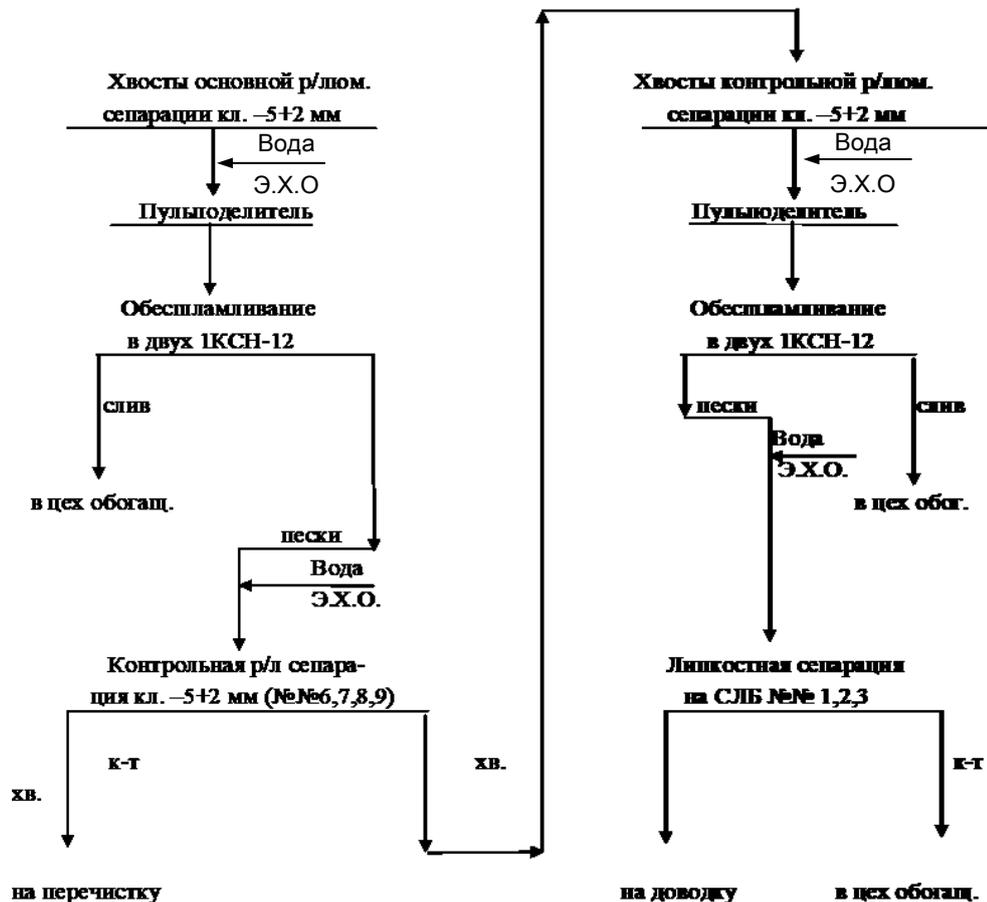
Рисунок 6.24 – Липкостной сепаратор СЛБ-5 (фото)

Особенности методики проведения полупромышленных испытаний заключались в следующем. В цикле липкостной сепарации каждые два часа изменяли качество технологической воды, поступающей в питающий бункер для транспортирования исходной рудной массы на сепарацию.

В первые 2 часа графика испытаний в технологическом процессе использовали обычную оборотную воду текущего поступления, а в последующие 2 часа - продукт ее электролиза в бездиафрагменном аппарате. Затем цикл испытаний повторялся.

Была проведена полупромышленная апробация трех различных вариантов применения электрохимически обработанной оборотной воды в цикле липкостной сепарации фабрики №3 Мирнинского ГОКа (Рисунок 6.25, Таблица 6.9).

По первой схеме технологическую воду после обработки в аппарате бездиафрагменного типа ЭКВБ-1,5 при плотности тока на электродах $30 \div 150 \text{ А/м}^2$ подавали в транспортную трубу для осуществления контакта с хвостами обогащения в течение 15 мин непосредственно перед подачей на липкостные сепараторы СЛБ-5 (до 200 л/ч на каждый сепаратор). Как показали результаты испытаний, такая схема обеспечивает прирост извлечения алмазов $2 \div 3\%$ по классу $-5+2\text{мм}$ (Таблица 6.9, схема 1).



Вода Э.Х.О. – оборотная вода, прошедшая электрохимическую обработку.

Рисунок 6.25 – Принципиальная технологическая схема полупромышленных испытаний извлечения алмазов класса -5 мм с применением электрохимического кондиционирования оборотной воды в операции липкостной сепарации

По второй схеме продукт электролиза оборотной воды, полученный в аппарате ЭКВБ-1,5, подавали в транспортную трубу с обезвоженным рудным сырьем, поступающим на липкостные сепараторы СЛБ-5 (расход воды на 1 сепаратор – $150 \div 200$ л/ч) и в общий питающий бункер люминесцентных сепараторов в качестве транспортной воды ($1,5 \div 2,3$ м³/час). Как показали результаты испытаний, схема обеспечивает прирост извлечения алмазов от 2 до 5% (Таблица 6.9, схема 2).

По третьей схеме оборотную воду после обработки в ЭКВБ-1,5 подавали в приемный бункер люминесцентных сепараторов ЛС-Д-4-03 комбинированной схемы цеха доводки, где происходил первый контакт продукта электролиза оборотной воды с рудным сырьем в течение $4 \div 8$ мин. с последующим поступлением хвостов люминесцентной сепарации вместе с электрохимически обработанной технической водой на обезвоживание в механические классификаторы, где происходил повторный контакт продукта электролиза с общей рудной

массой. Как показали результаты испытаний, такая схема обеспечивает прирост извлечения алмазов от 4,3 до 8,1% (Таблица 6.9, схема 3).

Таблица 6.9. – Средние показатели полупромышленных испытаний применения электрохимически обработанной оборотной воды в цикле липкостной сепарации

№ схемы	Плотность тока, А/м ²	Расход электричества, А*ч/л	Извлечение от операции, %
1	0	0	82,6
	30	0,06	84,6
	60	0,12	84,5
	90	0,18	84,3
	120	0,24	84,2
	150	0,3	85,6
2	0	0	82,6
	30 ²	0,06	84,7
	60	0,12	84,8
	90	0,18	86,3
	120	0,24	86,2
	150	0,3	87,6
3	0	0	82,6
	30	0,06	86,7
	60	0,12	87,5
	90	0,18	88,3
	120	0,24	92,2
	150	0,3	94,8

По результатам полупромышленных испытаний было рекомендовано выполнить промышленную апробацию третьей схемы применения технологии электрохимической бездиафрагменной обработки оборотной воды в цикле липкостной сепарации фабрики №3 Мирнинского ГОКа.

Схема промышленных испытаний принципиально не отличалась от схемы полупромышленных испытаний за исключением временного цикла опробования, измененного с 2-х часов на проведение в течение рабочей смены (8 часов). Затем, как и предыдущем случае, проводились необходимые контрольные замеры технологических показателей.

Результаты неоднократно проведенных серий промышленных испытаний (таблица 6.10) подтвердили эффективность применения электрохимически обработанной оборотной воды для кондиционирования алмазосодержащего сырья перед подачей на липкостные сепараторы.

Таблица 6.10 - Технологические показатели промышленных испытаний применения электрохимически обработанной оборотной воды в процессе липкостной сепарации ОФ №3 Мирнинского ГОКа

№№ серии	Общее извлечение алмазов по фабрике, % (по данным ОТК)		Прирост извлечения, % (по данным ОТК)
	Без использования электрохимической технологии водоподготовки	С использованием электрохимической технологии водоподготовки	
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

Внедрение и последующая эксплуатация третьего варианта схемы использования электрохимически обработанной воды в процессе липкостной сепарации обеспечили получение подтвержденного прироста извлечения алмазов класса $-5+2$ мм – 4 % (Приложение Б).

В цехе доводки ОФ №12 Удачинского ГОКа (Рисунок 6.26) были выполнены аналогичные испытания в периоды переработки кимберлитов трубки «Удачная» различных горизонтов.

В процессе испытаний исследована возможность применения минерализованной оборотной воды после бездиафрагменной электрохимической обработки для транспортировки питания РЛС комбинированной схемы и на орошение питания СЛБ доводки первой очереди ОФ №12 Удачинского ГОКа. Испытания выполнены с использованием нескольких аппаратов ЭКВБ-1.5, работающих параллельно в схеме водоподготовки цеха доводки и обеспечивающих необходимый расход воды в технологический процесс.

Согласно утвержденной методике испытания выполнены по циклам – кварталам с учетом специфики обработки результатов службой ОТК фабрики. В течение трех месяцев в схему липкостной сепарации подавалась исходная минерализованная вода, в последующие три месяца – продукт бездиафрагменного электролиза исходной воды в заданных условиях. Контроль за работой аппаратов, качеством обработанной воды и изменением технологических показателей осуществлялся совместно со службой ОТК ОФ №12 Удачинского ГОКа. Технологические показатели рассчитывались отдельно как непосредственно по циклу липкостной сепарации, так и в целом по фабрике.

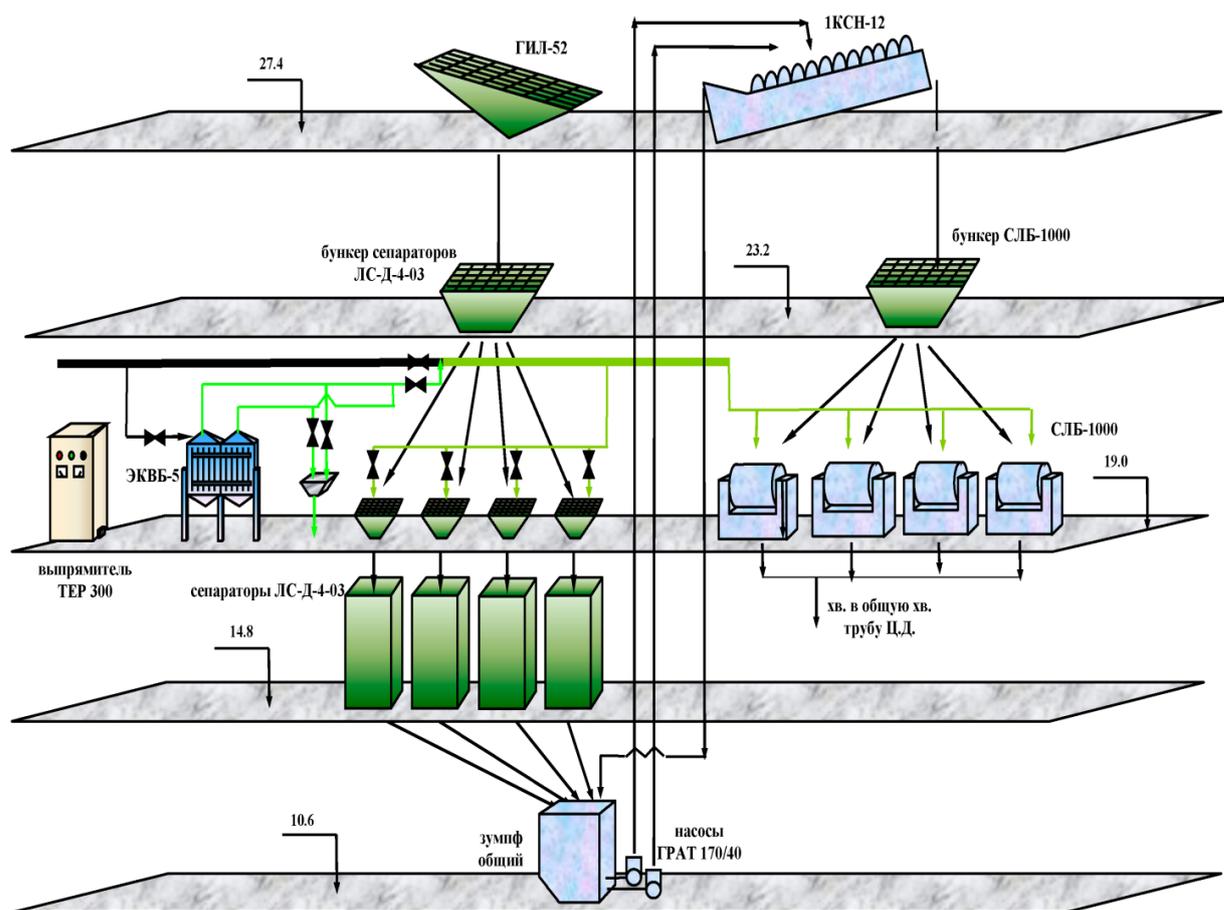


Рисунок 6.26 – Схема промышленных испытаний электрохимического метода водоподготовки в цикле липкостной сепарации цеха доводки ОФ №12 Удачнинского ГОКа

Из представленных в таблице 6.11 данных видно, что использование продуктов бездиафрагменной обработки минерализованной оборотной воды в цикле липкостной сепарации позволило повысить извлечение алмазов класса -5мм в среднем 4,4 %. Среднее извлечение по фабрике при этом за период испытаний увеличилось на 0,7% (Таблица 6.12).

Таблица 6.11. – Технологические показатели промышленных испытаний в процессе липкостной сепарации ОФ №12 Удачнинского ГОКа

№№ серии (циклы испытаний)	Извлечение алмазов в переделе липкостной сепарации, % (по данным ОТК)		Прирост извлечения алмазов, % (по данным ОТК)
	Без использования электрохимической технологии водоподготовки	С использованием электрохимической технологии водоподготовки	
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 6.12. – Общие по фабрике технологические показатели промышленных испытаний в схеме доводки ОФ №12 Удачинского ГОКа

№№ серии (циклы испытаний)	Общее извлечение алмазов по фабрике, % (по данным ОТК)		Прирост извлечения алмазов, % (по данным ОТК)
	Без использования электрохимической технологии водоподготовки	С использованием электрохимической технологии водоподготовки	
1	96,6	98,0	2,2
2	99,2	99,5	0,3
3	98,9	99,2	0,3
Среднее	98,9	98,2	0,7

Результаты проведенных испытаний показали, что электрохимическая обработка оборотной минерализованной воды перед подачей в операцию транспортирования питания РЛС и для орошения в операции липкостной сепарации позволила получить подтвержденный средний прирост общего извлечения алмазов класса -5 + 2 мм в схеме первой очереди фабрики на 0,7 %; при этом среднее извлечение алмазов в концентрат при использовании обработанной оборотной минерализованной воды составило 98,9%, а среднее извлечение алмазов при использовании исходной оборотной минерализованной воды – 98,2% (Приложение В).

Таким образом, на основании результатов выполненных испытаний в цехах доводки обогатительных фабрик №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа установлена технологическая эффективность использования бездиафрагменного метода электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных водных систем для восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах их извлечения методом липкостной сепарации.

6.3.2. Оценка технологической эффективности применения продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов

Промышленная апробация технологического режима пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов с применением продуктов бездиафрагменной обработки оборотной воды проведена в условиях ОФ №3 Мирнинского ГОКа в периоды переработки рудного материала различного вещественного состава.

Флотационные процессы обогащения алмазосодержащего материала являются заключительными в технологической схеме переработки алмазосодержащих кимберлитов на ОФ №3МГОКа и представлены следующим основным оборудованием (Рисунок 6.27):

1 - пневматическая флотационная машина ПФМ-10М;

- 2 - машина пленочной флотации МП-5Р для основной перерешетки концентрата;
- 3 - машина пленочной флотации МП-5Р для контрольной операции;
- 4 - классификатор гидравлический двух продуктовый КГД-0,7;
- 5- классификатор гидравлический конусный КГК-0,7;
- 6,7 - осветлители: ОФГ2-1,2М (6), ОФГ-1,6 (7).

Рекомендованные к испытанию в цикле пенной сепарации схемы использования электрохимически обработанной воды вписаны в действующую компоновочную схему отдельными технологическими узлами (Рисунок 6.28) и включают:

- подачу продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды в подпенный слой камеры сепаратора;
- подачу продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды в кондиционер алмазосодержащего материала с реагентами перед подачей на пенный слой сепаратора;
- подачу продукта бездиафрагменного электролиза минерализованной воды одновременно в подпенный слой камеры сепаратора и в кондиционер алмазосодержащего материала с реагентами перед подачей на пенный слой сепаратора.

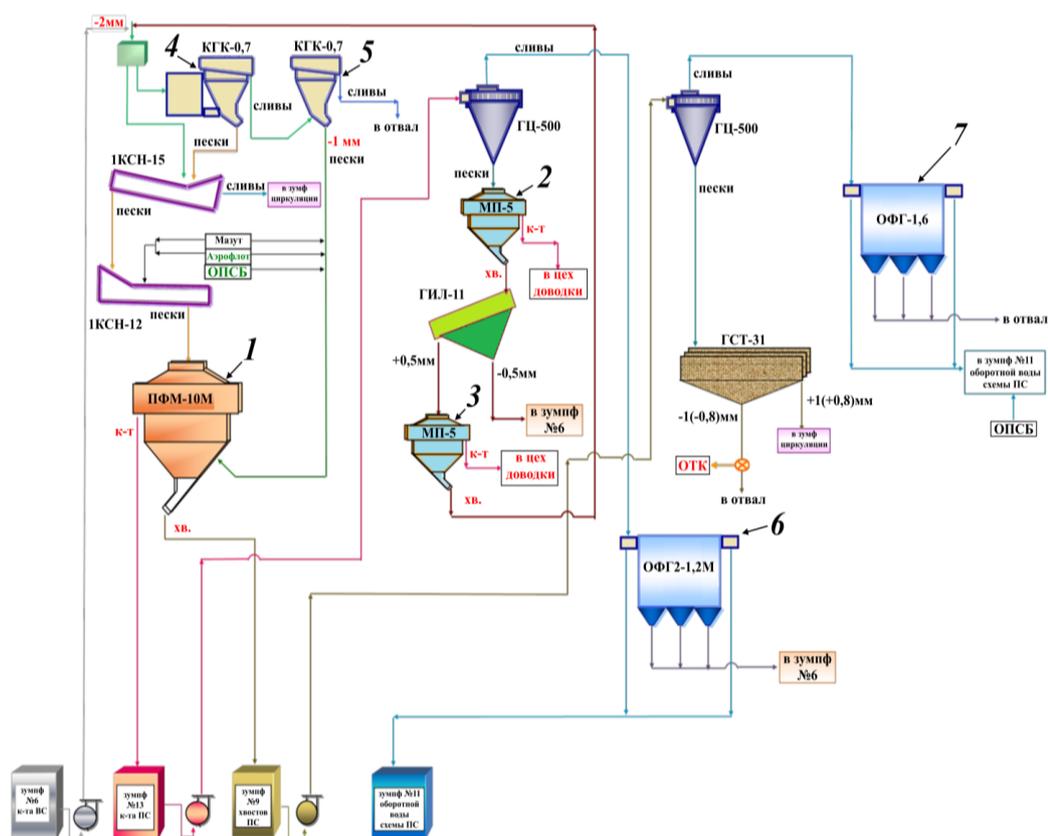


Рисунок 6.27 – Базовая схема флотационного обогащения алмазосодержащего материала класса -2 мм в технологии переработки кимберлитовых руд на ОФ №3 Мирнинского ГОКа

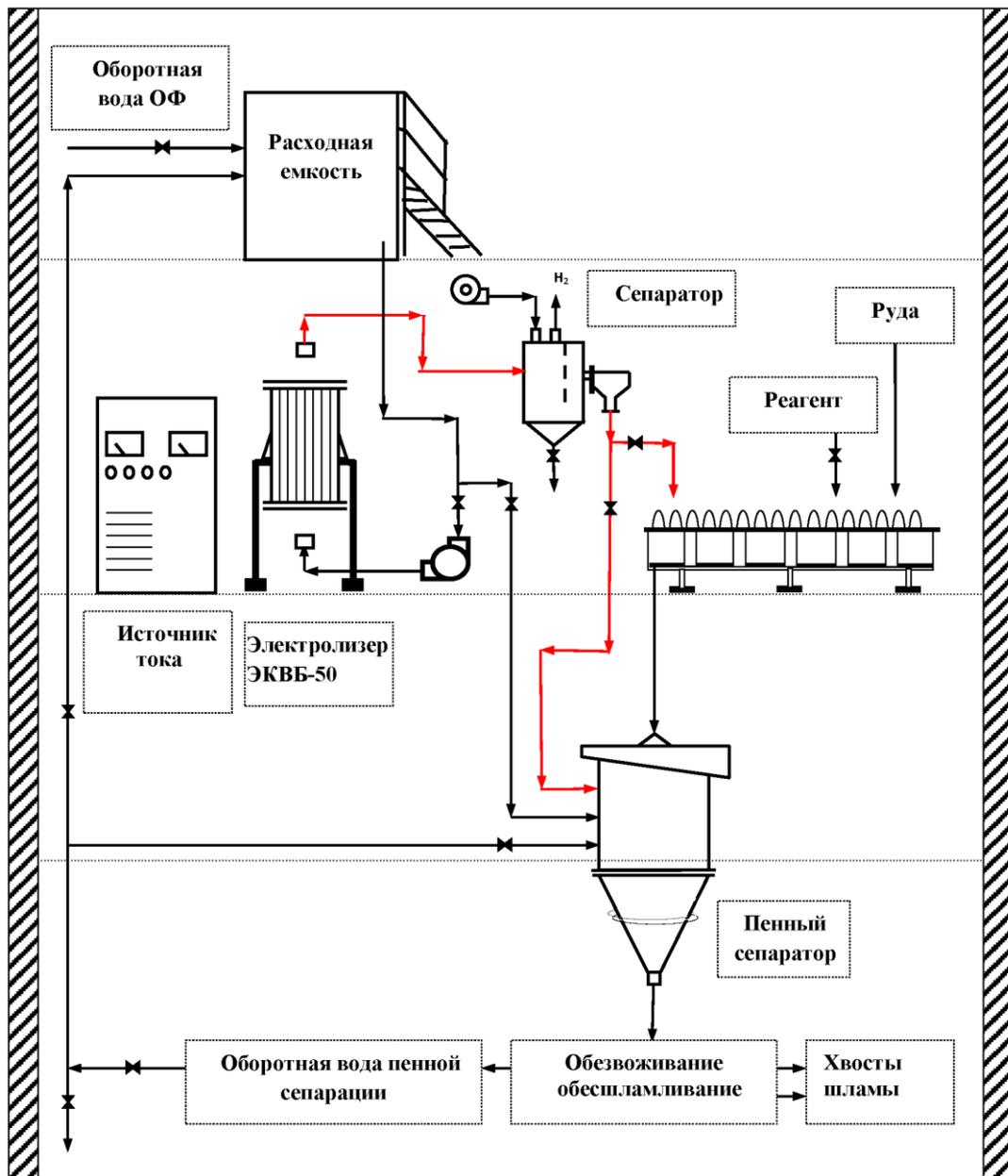


Рисунок 6.28 – Принципиальная схема передела пенной сепарации кимберлитовых руд с использованием электрохимического кондиционирования оборотной воды

Для выполнения электрохимического кондиционирования водных систем при реализации разработанных технических решений активации алмазосодержащего сырья перед флотационными процессами его сепарации в условиях ОФ №3 Мирнинского ГОКа была смонтирована промышленная установка, включающая электрохимический кондиционер ЭКВБ-50 и выпрямитель ТВР2-12 500/12 (Рисунок 6.29).

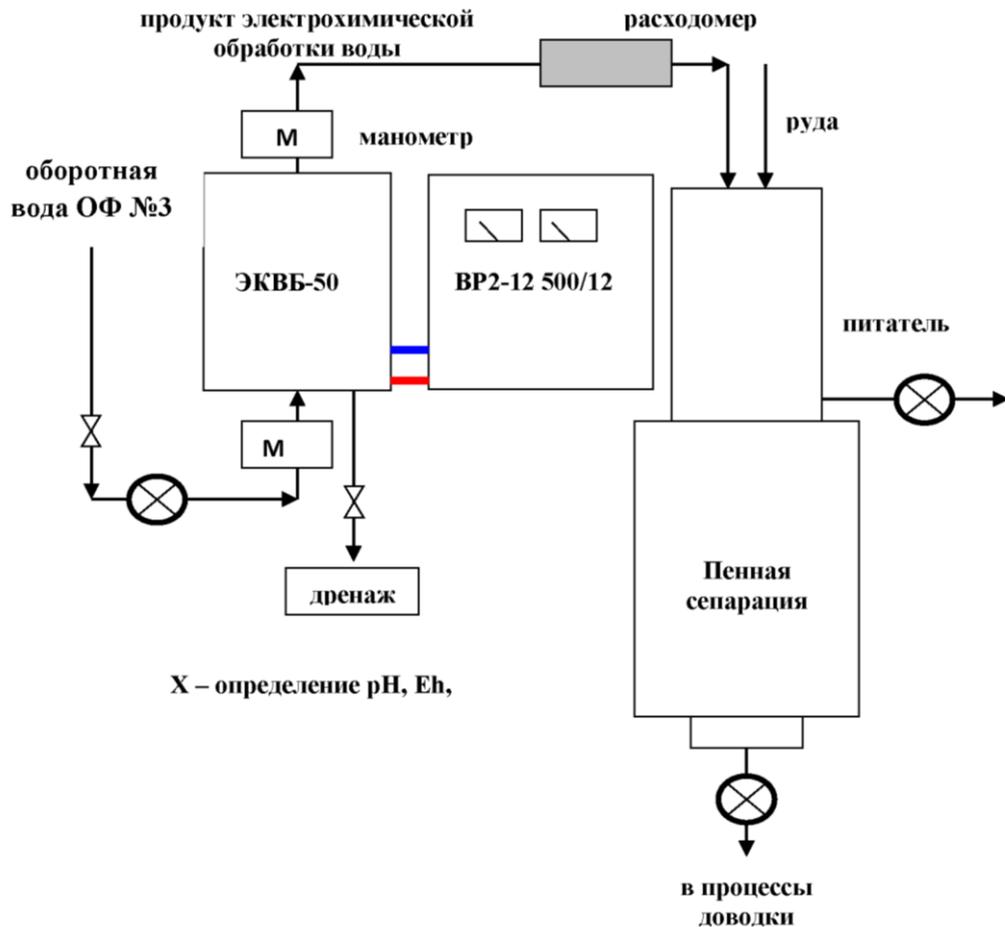


Рисунок 6.29 – Принципиальная схема промышленного узла бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды пенной сепарации

Согласно представленной схеме, исходная оборотная вода обогатительной фабрики или оборотная вода цикла пенной сепарации поступает в бездиафрагменный электролизер производительностью 50 м³/ч, в котором происходит ее электрохимическая обработка. В этом же узле при необходимости (с учетом вещественного состава поступающего в переработку сырья) проводится кондиционирование алмазосодержащего материала перед подачей в цикл пенной сепарации методами оттирки, тепловой обработки или их комбинирования.

Промышленная апробация электрохимической технологии кондиционирования оборотной воды в цикле пенной сепарации фабрики №3 Мирнинского ГОКа была проведена по схемам и режимам, описанным выше, с использованием машин пенной сепарации типа ПФМ, разработанных в институте Якутнипроалмаз под руководством д.т.н. Злобина М.Н. (Рисунок 6.30).

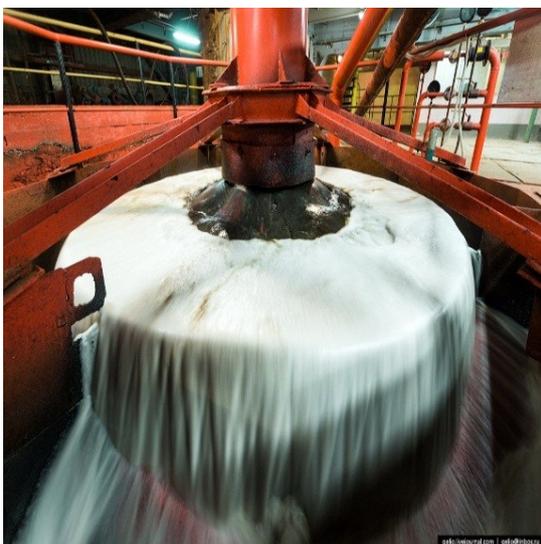


Рисунок 6.30. – Машины пенной сепарации (фото)

В основном варианте обработанная вода поступает в объем пенного сепаратора как можно ближе к пенному слою. Такая подача воды обеспечивает насыщение оборотной воды в рабочей зоне сепаратора тонкодисперсными газами электролиза (от 5 до 50 мкм), которые невозможно получить ни одним из известных механических способов. Дополнительно к основной схеме испытан вариант использования продукта бездиафрагменного электролиза оборотной водной системы, когда 5÷10% обработанной воды подается в разгрузку классификатора и обеспечивает модификацию поверхности алмазов в кондиционере перед разгрузкой питания на пенный слой во флотационной машине (Рисунок 6.31).

В кондиционере происходит взаимодействие реагентов с алмазами в оптимальных условиях, которое сопровождается непрерывным растворяющим действием компонентов оборотной воды и, в конечном итоге, очисткой поверхности загрязненных алмазов. В данном цикле возможно совмещение исследуемых методов активации или отдельное их использование в зависимости от типа перерабатываемого рудного сырья.

В результате протекания рассмотренных выше процессов при бездиафрагменной электрохимической обработке исследуемой высокоминерализованной технологической воды достигается уменьшение концентрации в ней ионов кальция и общей углекислоты, что обеспечивает снижение склонности оборотной воды к отложению осадков CaCO_3 . Согласно значениям критерия Ризнера JSt (Таблица 6.6) обработанная вода переходит из разряда склонной к отложению осадков CaCO_3 ($JSt \leq 6,4$) в разряд «стабильной» (практически не склонной к образованию осадков, $6,9 \geq JSt \geq 6,4$) и «среднеагрессивной» (способной растворять осадки, $JSt \geq 6,9$).

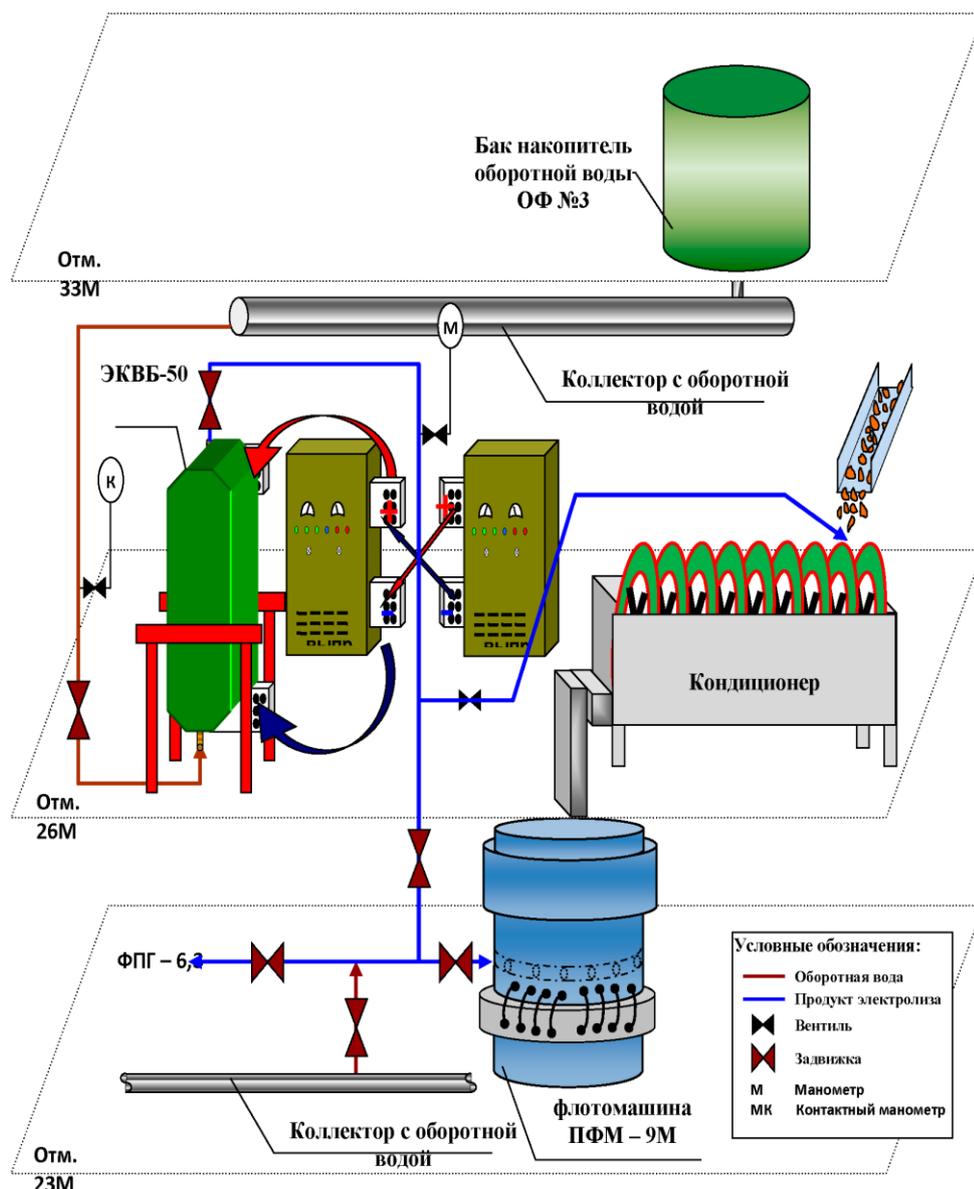


Рисунок 6.31. – Схема подачи электрохимически обработанных водных систем в цикле кондиционирования и пенной сепарации алмазосодержащего сырья

Испытания аппарата ЭКВБ-50 в цикле пенной сепарации проводились при переработке обогатительной фабрикой №3 кимберлитовых пород трубок «Мир» и «Интернациональная» в течение нескольких длительных временных этапов, связанных с периодическим поступлением в переработку рудных блоков интенсивно измененного вещественного состава. С учетом полученных на первых этапах испытаний результатов разрабатывались соответствующие методики для проведения контрольной промышленной апробации с целью выдачи рекомендаций на внедрение разработанной технологии восстановления гидрофобных свойств алмазных кристаллов в процессе пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд. Как указывалось выше, экспериментальные работы каждого этапа выполнены в соответствии с методиками, разработанными совместно институтами ИПКОН РАН и Якутнипроалмаз при

участии автора и утвержденными соответствующими службами АК «АЛРОСА». Полученные данные служили основанием для разработки рекомендаций на внедрение электрохимического бездиафрагменного метода кондиционирования оборотных вод в цикле пенной сепарации кимберлитовых алмазосодержащих руд.

Для промышленной реализации запланированного цикла испытаний в схеме водоподготовки на площадке пенной сепарации ОФ №3 Мирнинского ГОКа была смонтирована электролизная установка, включающая аппарат ЭКВБ-50, работающий в замкнутом цикле с машиной ПФМ-9М, и источник постоянного тока ТВ125001/12, представленные на рисунке 6.32.



**Электрохимический
кондиционер воды ЭКВБ-50М**



**Пневматическая флотационная
машина ПФМ-9М**



**Источник постоянного тока
ТВ125001/12**

Рисунок 6.32 – Электролизная установка в схеме водоподготовки на ОФ №3 Мирнинского ГОКа

Основные положения методики проведения испытаний в различные временные периоды заключались в следующем:

- при переработке сырья в течение 2-х технологических смен в схеме флотационного обогащения использовалась обычная оборотная вода фабрики;
- в течение 2-х или 3-х технологических смен использовалась оборотная вода, обработанная в аппарате ЭКВБ-50;

- параметры работы установки, физико-химические характеристики водных систем, скорость осаждения и содержание шламов в исходной и обработанной оборотной воде контролировались сотрудниками институтов ИПКОН РАН и Якутнипроалмаз;

- технологические показатели определены службой ОТК ОФ №3 Мирнинского ГОКа.

- систематизация и анализ результатов выполнены сотрудниками института Якутнипроалмаз и ИПКОН РАН при участии автора.

Результаты всех периодов промышленных испытаний были систематизированы по типу и составу перерабатываемых кимберлитовых пород, основными из которых были рассмотрены рудные блоки исследуемых месторождений трубок «Мир» и «Интернациональная».

Средние параметры и результаты проведенных технологических испытаний в период переработки фабрикой руды трубки «Интернациональная» приведены в таблицах 6.13 и 6.14.

Таблица 6.13 – Параметры кондиционирования и свойства оборотной воды цикла пенной сепарации при промышленных испытаниях

№	Контролируемые параметры	Без обработки	С обработкой оборотной воды в ЭКВБ-50
1.	Производительность аппарата ЭКВБ-50, м ³ /час	40 -50	40-50
2.	Линейная нагрузка, А	0	1600 -2000
3.	Напряжение, В	0	9-12
4.	Плотность тока на электродах, А/м ²	0	125-150
5.	рН	10,1	9,6
6.	Окислительно-восстановительный потенциал, мВ	135	600
7.	Содержание О ₂ , мг/л	5,5	9,0
8.	Содержание шламов, г/л	2,9	2,0

Таблица 6.14 – Средние сравнительные технологические показатели работы цикла пенной сепарации ОФ №3 в периоды переработки руды трубки «Интернациональная»

№ п/п	Наименование флотомашин	Водная система в процессе пенной сепарации	Извлечение алмазов кл. -2+ 0,5 мм, % по переделу	Извлечение алмазов по фабрике, %	Выход алмазов -2+0,5 мм от кассы фабрики, %
1	ПФМ-9М	без ЭЛХО	98,2	98,0	23,8
2	ПФМ-9М	с ЭЛХО	98,4	98,4	36,6
3	ПФМ-9М	с ЭЛХО	100,0	98,2	32,5
*4	*ФПГ-0,63	без ЭЛХО	98,3	98,2	28,3

*Показатели работы машины ФПГ-0,63 приведены для сравнения с работой машины ПФМ -9М; ЭЛХО – электрохимическая обработка.

Результатами полученных экспериментов установлено, что использование электрохимически обработанной воды в объеме пневмофлотационной машины ПФМ-9М

увеличивает выход алмазов крупностью $-2+0,5$ мм от общей кассы фабрики с 23,8% (Таблица 6.14, № 1) (при извлечении на переделе пенной сепарации 98%) до 32,5% и 36,6% (Таблица 6.14, № 2 и 3) (при извлечении на переделе пенной сепарации 98,4 и 100% соответственно). При обогащении алмазосодержащего сырья в стандартных условиях выход алмазов крупностью $-2+0,5$ мм составил менее 30,9% (23,8% при использовании машины ПФМ-9М и 26,9% в среднем на машине ФПГ-0,63). В период испытаний скорость осаждения шламов в оборотной воде пенной сепарации после ее электрохимической обработки увеличилась в 1,9 раза, содержание шламов в оборотной воде пенной сепарации в период испытаний ЭКВБ-50 снизилось на 31,1%.

Подтвержденными соответствующим актом результатами цикла испытаний при переработке руды трубки «Интернациональная» было установлено, что использование электрохимически обработанной воды в процессе пенной сепарации при высоком извлечении алмазов в концентрат позволяет повысить содержание алмазов в общей кассе фабрики в среднем на 8,8% с 25,9% до 34,7%) в условиях проведения эксперимента (Приложение Г).

Аналогичные испытания в периоды подачи на ОФ №3 сырья трубки «Мир» подтвердили эффективность применения продукта бездиафрагменной обработки минерализованной оборотной воды для повышения эффективности извлечения алмазов класса -2 мм в цикле пенной сепарации. Подтвержденные соответствующим актом данные, приведенные в таблице 6.15, показывают, что использование электрохимически обработанной воды в процессе пенной сепарации при обработке обогатительной фабрикой №3 руды трубки «Мир» позволяет повысить извлечение алмазов крупностью -2 мм в концентрат на 5,2% при увеличении содержания алмазов данной крупности в кассе фабрики на 9-10%. Расход реагента-собирателя при этом снижается на 20-25% (Приложение Д).

Таблица 6.15 – Средние сравнительные технологические показатели работы схемы пенной сепарации обогатительной фабрики №3 в периоды переработки руды трубки «Мир»

Режим	Расход собирателя, г/т	Извлечение алмазов по классу $-2 +0,5$ мм в пенной сепарации, %	Выход алмазов по классу $-2 +0,5$ мм от общей кассы фабрики, %	Общее извлечение алмазов по фабрике, %
Без электрохимического кондиционирования оборотной воды	1430	74,5	35,3	97,6
С электрохимическим кондиционированием оборотной воды	775	79,7	48,8	98,8

Таким образом, результатами испытаний процесса пенной сепарации измененных кимберлитовых руд различного вещественного состава подтверждены данные аналитических исследований по образованию минеральных примесей на поверхности природных алмазов и эффективность рекомендованного метода восстановления флотуемости алмазов с применением технологии бездиафрагменной обработки минерализованной оборотной воды в цикле кондиционирования алмазосодержащего сырья как перед процессом пенной сепарации, так и при подаче обработанной воды непосредственно в объем пенного сепаратора.

На основании результатов комплекса выполненных промышленных испытаний к внедрению в технологическую схему обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа была рекомендована технология бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды для активации поверхности алмазных кристаллов в цикле пенной сепарации и повышения извлечения алмазов класса -2 мм.

Практическая реализация метода была осуществлена с использованием электрохимического кондиционера ЭКВБ-50, работающего в замкнутом цикле с машиной пенной сепарации и обеспечивающего подачу обработанной воды в подпенный слой пневмофлотационной машины, и (или) в кондиционер рудной пульпы для активации поверхности алмазных кристаллов при взаимодействии с реагентом-собирателем перед процессом пенной сепарации. Обработка оборотной воды в бездиафрагменном электролизере постоянным электрическим током приводила к тому, что вода приобретала свойства реагента комплексного действия (активатора-собирателя) с заданными параметрами (рН, Eh, газонасыщение).

Согласно результатам комплекса промышленных экспериментальных исследований электрохимически обработанная вода обеспечивает насыщение рудной пульпы тонкодисперсными высокоактивными газами электролиза, стабилизацию физико-химических характеристик жидкой фазы пульпы, очистку, активацию поверхности алмазов и последующее повышение их извлечения в концентраты соответствующих процессов сепарации.

Таким образом, на основании результатов выполненных испытаний в схемах липкостной и пенной сепараций обогатительных фабрик №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа установлена технологическая эффективность использования бездиафрагменного метода электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных водных систем для восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах их извлечения рассматриваемыми физико-химическими методами сепарации кимберлитовых руд. Разработанная технология внедрена в соответствующих процессах на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА», что подтверждено актами внедрения (Приложения Б – Д).

6.3.3. Оценка экономической эффективности реализации бездиафрагменного электрохимического метода кондиционирования минерализованных оборотных вод в процессах липкостной и пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд

Расчет экономического эффекта от промышленной реализации электрохимического бездиафрагменного метода кондиционирования минерализованных водных систем в схемах липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья за счет дополнительно извлеченных алмазных кристаллов выполнен в два этапа:

1. Расчет ожидаемой экономической эффективности по данным промышленных испытаний, реализованных в технологических схемах рассматриваемых сепарационных процессов кимберлитовых руд;

2. Расчет реально полученной прибыли в периоды эксплуатации процессов липкостной и пенной сепараций с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод.

Расчет ожидаемого экономического эффекта произведен специалистами института Якутнипроалмаз для базовых показателей процессов липкостной и пенной сепараций в схеме ОФ№3 Мирнинского ГОКа на примере переработки руды трубок «Мир» и «Интернациональная».

Для предварительной оценки экономической эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в схемах липкостной и пенной сепараций алмазосодержащего сырья в условиях переработки кимберлитовых руд рассматриваемых месторождений специалистами института Якутнипроалмаз выполнены расчеты по собственным методикам, используемым и утвержденным в АК «АЛРОСА». В расчетах использованы средние результаты экспериментальных испытаний, выполненных при внедрении электрохимического метода кондиционирования минерализованных водных систем в схемах липкостной и пенной сепарации кимберлитовых руд. Ожидаемый экономический эффект от внедрения предложенных технических решений предполагается получить за счет дополнительно извлеченных алмазных кристаллов класса $-5+0,5$ мм в процессах липкостной и пенной сепараций.

Расчеты выполнены приростным методом, т.е. методом, характеризующим изменение натуральных и стоимостных показателей по отношению к их исходной величине (базовому значению). Базовыми значениями приняты достигнутые технологические и экономические показатели работы существующей схемы обогащения обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа. В связи с тем, что данный расчет выполнен на базе действующей фабрики, в расчет приняты только прирост товарной продукции, а также прирост соответствующих

затрат, к которым приведет модернизация узлов липкостной и пенной сепараций исследуемых кимберлитовых руд.

В качестве притоков принят прирост товарной продукции за счет модернизации соответствующей схемы сепарации. Отток средств представлен капитальными вложениями на модернизацию, затратами на восполнение основных фондов, приростом текущих затрат эксплуатации узлов липкостной и пенной сепарации, к которому приведет модернизация, а также налогами и платежами.

Фабрика №3 Мирнинского ГОКа работает на разнотипном сырье. В расчете прироста стоимости товарной продукции приняты алмазные кристаллы, извлекаемые из кимберлитов трубок «Интернациональная» и «Мир». Алмазосодержащее сырье песков россыпных месторождений «Водораздельные галечники» и «Ирелях», лежалые хвосты фабрики №5, концентраты КСА с месторождений «Ирелях» и «Горное», также перерабатываемое на ОФ№3, в связи с небольшим объемом, не учитывались.

В расчетах приняты показатели, зафиксированные соответствующими актами испытаний (Приложения В, Д) и условная оценка стоимости извлекаемых кристаллов.

Согласно результатам предварительных промышленных испытаний, за счет модернизации узлов липкостной и пенной сепарации сократятся потери алмазов крупностью -5 мм. Средняя цена товарной продукции условно увеличится на 5,0%.

В связи с тем, что расчет экономической эффективности от реализации дополнительно извлеченных алмазов в результате применения бездиафрагменного метода водоподготовки в процессах липкостной и пенной сепараций кимберлитовых руд выполнен по внутренним методикам АК «АЛРОСА» ниже приведены только рассчитанные условно ожидаемые конечные результаты в рублях дополнительного прироста годовой выручки без расшифровки отдельных статей качественно-количественной оценки алмазных кристаллов.

Ожидаемый годовой прирост выручки от реализации дополнительно извлеченных алмазов в количестве 3,5-4% на переделе липкостной сепарации (Приложение Б) условно составит 4 млн. руб.

Ожидаемый годовой прирост выручки от реализации дополнительно извлеченных алмазов в количестве 8,8% на переделе пенной сепарации (Приложение Г) условно составит 6 млн. руб.

Расчет необходимого объема инвестиций в капитальные вложения выполнен с учетом существующих производственных фондов обогатительной фабрики. Инвестиционные вложения представлены затратами на создание производственных фондов и необходимое восполнение их для осуществления модернизации. В затратах на восполнение основных фондов

учитывается только вновь вводимое оборудование, при этом в объемы инвестирования для модернизации схемы ОФ №3 Мирнинского ГОКа включены затраты на:

- электрохимический кондиционер воды ЭКВБ-50;
- источник постоянного тока;
- вспомогательное оборудование, включая автоматизацию (система АСУ ТП);
- монтаж и введение в эксплуатацию, включая обучение персонала.

Расчет экономического эффекта произведен на основе калькуляции себестоимости обработки руды фабрики №3 Мирнинского ГОКа по следующим статьям: «вспомогательные материалы», «энергия», «зарботная плата», «отчисления на социальные фонды», «амортизация» и «общепроизводственные расходы», материалы, «энергия», «зарботная плата», «отчисления на социальные фонды», «амортизация» и «общепроизводственные расходы».

В связи с тем, что мероприятие не влечет рост численности, статьи затрат «зарботная плата» и «отчисления на социальные фонды», остаются неизменными, также статьи «амортизация» и «общепроизводственные расходы» принята на уровне базового варианта.

Изменение затрат на «вспомогательные материалы» базируется на расходах, связанных с заменой иридиево-рутениевого покрытия электродов и реагентов, необходимых для промывки (кислота) электродов и нейтрализации кислых стоков (едкий натр). Годовой расход покрытия электродов и реагентов, а также затраты на их приобретение приведены в таблицах 6.16.

Таблица 6.16 – Расчет затрат на вспомогательные материалы (с учетом их доставки)

Показатели	Расход, м ² /год	Затраты, тыс. руб.
Покрытие электродов ОРТА-И1	90,0	2250,0
Кислота 14%	1	70,0
Щелочь (едкий натр)	0,5	40,0
Итого материалы	91,5	2 360,0

При внедрении электрохимической технологии водоподготовки в схемах липкостной и пенной сепараций возрастет удельный расход электроэнергии на 0,33 кВт*ч/т. Затраты по статье «энергия» приведены в таблице 6.17.

Сводные эксплуатационные затраты за год, учитываемые в рассматриваемых условиях реализации разработанной технологии водоподготовки в циклах липкостной и пенной сепараций кимберлитовых руд, приведены в таблице 6.18.

Таблица 6.17 – Расчет годового расхода электроэнергии

Показатели	Ед. изм.	Затраты, тыс. руб.
Удельный расход электроэнергии	кВт*ч/т	0,33
Обработка	тыс. т./год	432,0
Прирост расхода электроэнергии на обработку воды	тыс. кВт*ч/год	142,56
Стоимость электроэнергии	руб./кВт	3,36
Итого затраты	тыс. руб.	479,0

Таблица 6.18 – Эксплуатационные затраты при внедрении новой технологии водоподготовки за год (тыс. руб.)

Показатели	Ед. изм.	Значения
Годовые затраты на электроэнергию (на электрохимическую обработку воды)	тыс. руб.	479,0
Годовые затраты на вспомогательные материалы	тыс. руб.	2 360,0
Итого эксплуатационные расходы	тыс. руб.	2839,0

Капитальные вложения (стоимость оборудования для электрохимической технологии водоподготовки) составляют 11,78 млн. руб.

Годовой экономический эффект от внедрения применения электрохимической технологии водоподготовки определится за счет увеличения товарной продукции и определится по формуле:

$$\mathcal{E} = Б \times (1 - k_6) - K \times E_n;$$

где: Б – балансовая прибыль, $Б = А - З$;

А – выручка от реализации товарной продукции;

З – эксплуатационные расходы;

k_6 = налог на прибыль (20%);

К – капитальные вложения на внедрение;

$E_n = 0,15$ – нормативный коэффициент эффективности (0,15) со сроком окупаемости 6 лет.

Результаты, приведенные в таблице 6.19, подтверждают окончательный расчет годового ожидаемого экономического эффекта от внедрения электрохимической технологии

водоподготовки в циклах липкостной и пенной сепараций рассматриваемых кимберлитовых руд в сумме 8,161 млн. руб.

Таким образом, предварительные расчеты ожидаемого экономического эффекта показали технологическую эффективность и целесообразность реализации технологии предварительной активации алмазных кристаллов перед физико-химическими процессами сепарации кимберлитовых руд интенсивно измененного вещественного состава.

Таблица 6.19 – Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения электрохимической технологии водоподготовки в процессах липкостной и пенной сепараций рассматриваемых кимберлитовых руд

№	Показатели	Ед. изм.	Значения
1	Выручка от реализации товарной продукции (условно)	млн.руб	10,000
2	Эксплуатационные расходы	млн.руб	2,839
Балансовая прибыль (условно ожидаемая)		млн.руб	8,161
3	Прирост налога на прибыль (20%)	млн.руб	5,400
4	Капитальные вложения	млн.руб	1,800

Последующая оценка экономической эффективности от реализации электрохимического метода кондиционирования высокоминерализованных оборотных вод в процессах сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд выполнена в различные периоды эксплуатации разработанной технологии на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа. Величина полученной прибыли в периоды эксплуатации процессов липкостной и пенной сепараций с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных оборотных вод подтверждена соответствующими документами (Приложения Е – Ж).

Первый этап длительных испытаний заключался в использовании электрохимически обработанной воды в цикле липкостной сепарации на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа и №12 Удачинского ГОКа. В схеме водоподготовки использован электрохимический кондиционер воды типа ЭКВБ-2, производительностью 2 м.куб. /час.

Второй этап длительных испытаний заключался в использовании электрохимически обработанной воды в цикле пенной сепарации на обогатительной фабрике №3 Мирнинского ГОКа.

С учетом больших объемов обрабатываемой воды перед процессом пенной сепарации в схеме водоподготовки использован электрохимический кондиционер воды типа ЭКВБ-50, производительностью 50 м куб/час.

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 Удачнинского ГОКа за период с 1999 по 2005 г. составил более 32,8 млн. руб. (Приложение Е) и за период с 2013 по 2016 г. - более 83,3 млн. руб. (Приложение Ж).

Выводы по главе 6

1. В процессе укрупненных испытаний в полупромышленных условиях установлено, что на катодах электродного блока через 5 – 7 часов эксплуатации наблюдается интенсивное образование катодных отложений, вызывающих повышение напряжения на электролизере в 2 и более раза. Показано, что электроды ПТА и ОИРТА в наименьшей степени подвержены зарастанию, чем обусловлен их выбор для дальнейших исследований. Установлена возможность удаления осадка методом периодического изменения полярности рабочих электродов (переполюсовкой). Обоснован пятичасовой интервал переполюсовки электродов с целью предупреждения зарастания электродов ОИРТА в дальнейших испытаниях.

2. Разработаны и испытаны в промышленных условиях экспериментальные промышленные модули электролизера с электродами на основе титана с иридиево-рутениевым покрытием (ОИРТА) и производительностью 0,2, 2,5 и 50 м³/ч, реализующие промышленные режимы водоподготовки с применением метода бездиафрагменного электролиза. Конструкция разработанных модулей предусматривает их возможное как последовательное, так и параллельное соединение.

3. Экспериментально обосновано применение бездиафрагменного электролизера для модификации свойств минерализованной водной системы сепарационных процессов алмазоизвлекающих фабрик. Использование схемы с обработкой минерализованной оборотной воды позволяет реализовывать наилучшие режимы по производительности и плотности тока и обеспечивает поддержание параметров обрабатываемой водной системы в следующих пределах: рН - от 7,5 до 7,9; Eh - от 650 до 700 мВ, концентрации активного хлора - от 13,6 до 35 мг/л, концентрации растворенного кислорода - от 14 до 16 мг/л.

4. При расходе электроэнергии 1,0 кВт*ч/м³ или затратах электричества 0,15-0,2 Ач/л за счет снижения рН, концентрации ионов кальция и общей углекислоты обеспечивается повышение способности оборотной воды растворять гидрофилизирующие осадки с поверхности алмазов. Согласно рассчитанным значениям критерия Ризнера JS_t обработанная вода переходит из разряда склонной к отложению осадков CaCO₃ (JS_t ≤ 6,4) в разряд

«стабильной» (практически не склонной к образованию осадков ($6,9 \geq JS_t \geq 6,4$) и «среднеагрессивной» (способной растворять осадки, ($JS_t \geq 6,9$)).

5. На основе результатов полупромышленных испытаний обоснована технологическая схема липкостной сепарации, предусматривающая подачу оборотной воды после электрохимического кондиционирования в аппарате ЭКВБ-1,5, в приемный бункер люминесцентных сепараторов ЛСД-4-03 цеха доводки и в механические обезвоживающие классификаторы. Данная технология обеспечивает прирост извлечения алмазов от 4,3 до 8,1%. Внедрение схемы с использованием технологии бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды в процессе липкостной сепарации на ОФ №3 Мирнинского ГОКа обеспечило увеличение извлечения алмазов класса $-5+2$ мм на 4 %. Применение технологии бездиафрагменного электрохимического кондиционирования минерализованной оборотной воды в цикле липкостной сепарации по данной схеме на Удачинском ГОКе позволило увеличить извлечение алмазов класса -5 мм в среднем на 4,4 %.

6. Полупромышленные испытания процесса пенной сепарации с использованием электрохимической технологии водоподготовки показали, что при удельных затратах электроэнергии от 0,2 до 0,4 кВт*ч/м³ оборотной воды, плотности тока на электродах $100 \div 150$ А/м² достигается смещение величины рН с 8,4 до $6,8 \div 7,3$, E_h с 220 до $750 \div 780$ мВ, увеличение концентрации растворенного кислорода с 6,3 до $15 \div 18$ мг/л, активного хлора с 0 до 45 мг/л.

7. Определены рациональные режимы работы промышленного электролизера ЭКВБ-50: производительность $30 \div 50$ м³/час, линейная токовая нагрузка 3000 А, плотность тока на электродах от 100 до 150 А/м² в режиме перемены полярности электродов. В этих условиях наблюдается максимальное насыщение оборотной воды кислородом и хлором, минимальное растворение и зарастание рабочих электродов. При этом обработанная оборотная вода характеризуется наибольшим смещением рН в кислую область (на 0,9-2,3) и наиболее положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала ($740 \div 760$ мВ).

8. В результате промышленных испытаний и внедрения технологии бездиафрагменной обработки оборотной воды с использованием промышленного кондиционера ЭКВБ-50 в цикле пенной сепарации на ОФ №3 Мирнинского ГОКа достигнуто увеличение извлечения алмазов класса $-2 +0,5$ мм на 5,2% и сокращение расхода собирателя на 20-25%.

9. 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 гг. составил более 32,8 млн. руб; и за период с 2013 по 2016 гг. - более 83,3 млн. руб.

ГЛАВА 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА БЕЗДИАРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ В СХЕМАХ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД И АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В предыдущих главах диссертации изложен материал, в котором научно обоснована и экспериментально подтверждена технологическая и экономическая эффективность применения метода бездиафрагменного электролиза минерализованных водных систем для восстановления гидрофилизованной поверхности алмазных кристаллов, что обеспечило прирост алмазов в алмазосодержащие концентраты липкостной и пенной сепарации.

В еще большей мере процессы гидрофилизации поверхности алмазов характерны для россыпных месторождений и техногенных твердых отходов горнообогатительных комбинатов в виде отвальных хвостов алмазоизвлекающей фабрики, хранящихся в специальных гидротехнических сооружениях – хвостохранилищах.

Россыпные месторождения Западной Якутии являются дополнительным источником алмазосодержащего сырья, актуальность переработки которого возрастает с уменьшением запасов кимберлитовых руд основных месторождений.

Отвальные хвосты обогатительных фабрик представляют собой своего рода техногенные месторождения алмазов, так как в них содержится достаточное количество не извлеченных по разным причинам кристаллов, что классифицирует их как техногенные сохранные отвалы, не подлежащие обычным методам утилизации. Кроме того, при вовлечении в переработку отвальных продуктов обогатительных фабрик алмазной промышленности, наряду с пополнением минерально-сырьевой базы, решаются и не менее важные экологические проблемы, заключающиеся в ликвидации последствий от накопленных горнопромышленных отходов.

Решающим фактором вовлечения рассматриваемого алмазосодержащего сырья в переработку является экономическая целесообразность, обусловленная развитием и промышленным использованием передовых инновационных технологий, на основе применения которых разработка россыпных и техногенных месторождений становится экономически выгодным производством.

На основе опыта работы обогатительных фабрик, перерабатывающих кимберлитовые руды, установлено, что основные потери алмазов представлены кристаллами класса -5 мм, которые составляют основную массу россыпных месторождений и концентрируются в песковых и шламовых фракциях текущих хвостов сепарационных процессов, складированных в

виде хвостовых отвалов алмазоизвлекающих фабрик и образующих своеобразные техногенные месторождения.

Применение электрохимической технологии кондиционирования оборотных вод для восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазов в схемах липкостной и пенной сепарации, теоретически и экспериментально обоснованной в настоящей диссертации, может быть весьма перспективно при переработке рассматриваемых типов алмазосодержащего сырья.

7.1. Оценка возможности доизвлечения алмазов из отвальных хвостов обогатительной фабрики

Основными критериями технологической оценки возможности извлечения алмазов из текущих хвостов переработки кимберлитов и целесообразности вовлечения хвостовых отвалов алмазоизвлекающих фабрик в повторную переработку, является степень изменения исследуемой кимберлитовой рудной массы, оцениваемая по минералогическому, гранулометрическому составу находящихся в ней вторичных минералов и их ассоциаций, а также закономерности распределения данных минеральных компонентов в объеме алмазосодержащих хвостовых отвалов.

7.1.1. Минералогические и гранулометрические исследования проб отвальных хвостов алмазоизвлекающей фабрики

Для обоснования технологической схемы переработки алмазосодержащих отходов проведена экспериментальная оценка их вещественного состава с применением современных методов исследований, указанных в главе 2 диссертации. Эксперименты выполнены автором в лаборатории НИГП АК «АЛРОСА» при содействии зав. отделом к.г.-м.н. Стегницкого Ю.Б. и зав. лабораторией Ковальчука О.Е.

Гранулометрический и минералогический состав являются одной из наиболее важных составляющих характеристики вещественного состава перерабатываемого рудного сырья. В настоящих исследованиях был изучен гранулометрический и минералогический состав проб хвостовых отвалов алмазоизвлекающей фабрики, а также определены формы нахождения измененных минералов.

В рамках выполненных исследований использовалась представительная коллекция образцов проб из отвальных хвостов обогатительной алмазоизвлекающей фабрики, отобранных по всему разрезу хвостовых отвалов. Разработана и впервые применена методика комплексного исследования вещественного состава отвальных алмазосодержащих хвостов, основанная на

выделении и последующем изучении узких гранулометрических классов, в том числе и глинистой фракции.

На первом этапе экспериментальных работ проведена оценка текстурно-структурных особенностей отобранных проб, выполнены исследования гранулометрического и минерального состава хвостовых отложений по глубине их залегания.

Определение гранулометрического состава исследуемого материала производилось методом ситового анализа с разделением на классы крупности крупности достаточно узкого интервала ($-5+2$; $-2+1$; $-1+0,5$; $-0,5+0,1$; $-0,1+0,05$) мм. Выход каждого класса определен методом его взвешивания. Фракции крупностью $-0,05+0,01$ мм, $-0,01+0,001$ мм и менее $0,001$ мм были выделены седиментационным способом.

Исследования проб хвостовых отложений выполнены с использованием дифрактометра ARLX'TRA в режиме $\text{CuK}\alpha$ -излучения, при параметрах $V=40$ кВ, $J=40$ мА. Исследуемые пробы отобраны по специальной методике специалистами НИГП АК «АЛРОСА» с глубины от 8 до 16 м хвостовых отложений.

Визуальным осмотром и результатами лабораторных исследований отобранных проб установлено, что алмазосодержащие хвостовые отложения представлены разномерным песчано-глинистым материалом с однотипным строением и незначительной вариацией мощности выделенных слоев (Рисунок 7.1).



Рисунок 7.1 – Пример строения исследуемых проб отвалных хвостов

Выполненные исследования позволили установить, что верхняя часть изученных проб представлена алевритистым крупно-, средне-, мелкозернистым песком. Ниже глубины 1,8 м прослеживается прослойка алевритовой глины, расположенной на глинисто-алевритовом песке. Нижняя часть разрезов характеризуется чередованием глинисто-алевритовых песков и тонкопесчанистых глинистых алевролитов с преобладанием первых.

Таким образом, было установлено, что изученные пробы разрезов отвальных хвостов сложены однотипным материалом, представляющим собой разнозернистые пески, что характерно для техногенных образований.

Средний гранулометрический состав изученных хвостовых отложений приведен на рисунке 7.2, из которого видно, что материал исследуемых проб представлен в основном мелкими классами крупности, содержащими до 50% тонкодисперсных фракций ($-0,05$ мм).

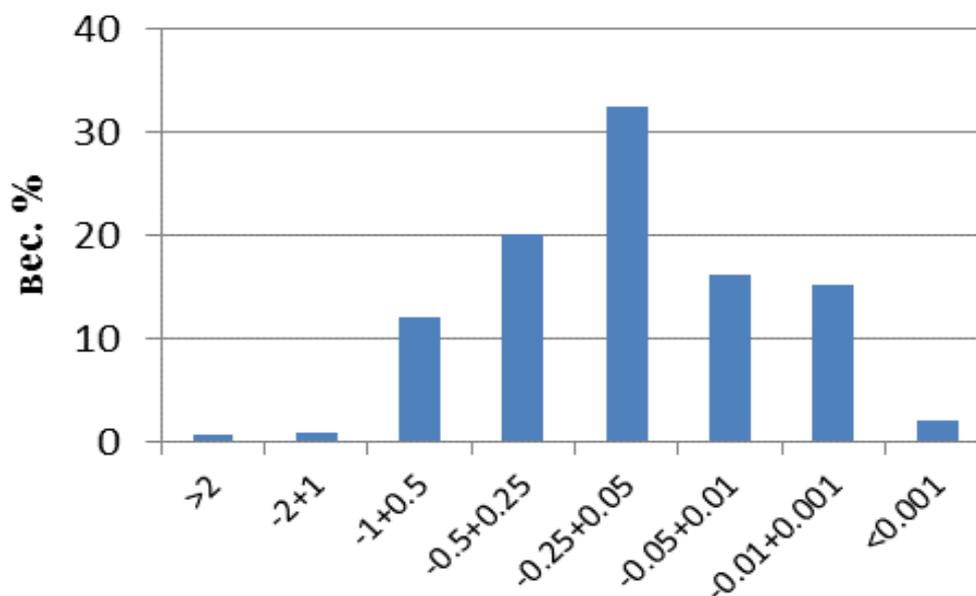


Рисунок 7.2 – Усредненный гранулометрический состав исследованных проб

Практически все исследуемые пробы по глубине их залегания характеризуются преобладанием кальцита, доломита и кварца. При этом минералогический состав изученных проб характеризуется аналогичным соотношением минеральных компонентов (Рисунок 7.3).

Полученные данные минералогических исследований позволили характеризовать исследуемые пробы как содержащие в достаточно большом количестве такие минералы как кальцит, доломит и в меньшей степени кварц и полевые шпаты. На уровне 20 % диагностировано присутствие флогопита и серпентина. Содержание смектитов и хлоритов установлено для условий эксперимента в количестве 10-15 %.

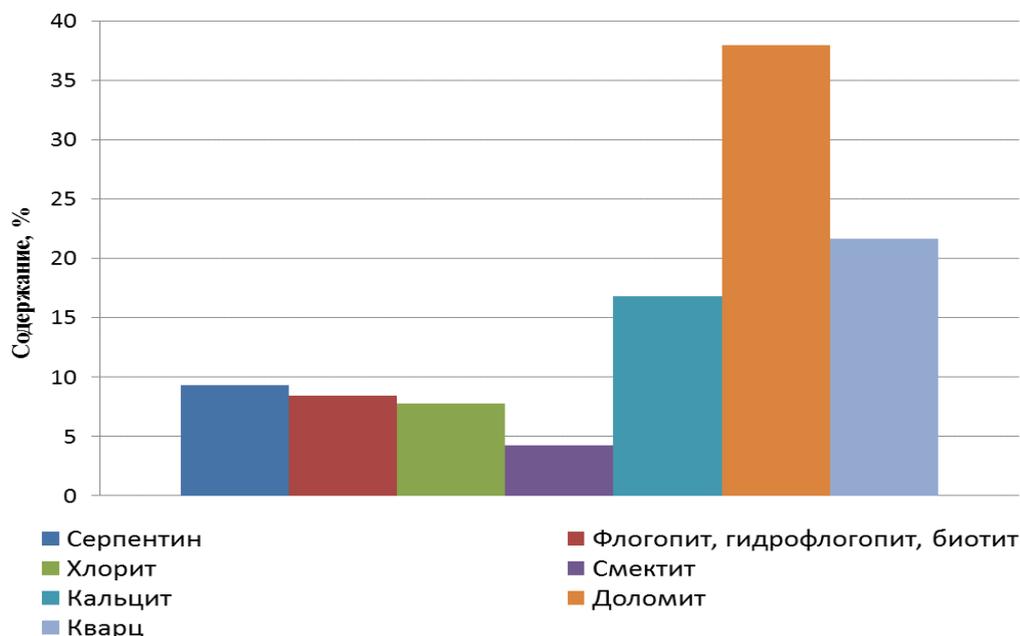


Рисунок 7.3. – Усредненный минералогический состав песковой фракции исследуемых проб отвальных хвостов

Отдельный цикл исследований был посвящен изучению минералов глинистой фракции, оказывающих достаточно большое влияние на технологические процессы обогащения алмазосодержащего сырья. Необходимо отметить, что диагностируемые глинистые фракции характеризуются высоким содержанием рентгеноаморфных фаз, то есть чрезвычайно мелких тонко дисперсных минералов, которые очень плохо определяются дифракционным методом по причине малых размеров частиц, представленных серпентином, хлоритом и тальком.

С учетом данного факта при изучении глинистой составляющей использованы методы термографического анализа. Результаты в виде термограмм представлены на рисунке 7.4.

Из приведенных термограмм видно, что наблюдаются термоэффекты, характерные для серпентина (около 650°C) и для карбонатов (около 800°C). Отмечается наличие смешанослойных образований смектита, присутствие хлоритов и слюд, тонкодисперсного кварца с примесью талька.

Ранее выполненными исследованиями, результаты которых приведены в главе 3 настоящей диссертации, установлено, что тонкодисперсные частицы данных минералов способны гидрофилизировать поверхность алмазных кристаллов за счет образования на ней минеральных пленок, удаление которых необходимо учитывать при разработке эффективной схемы переработки и обогащения отвальных хвостов

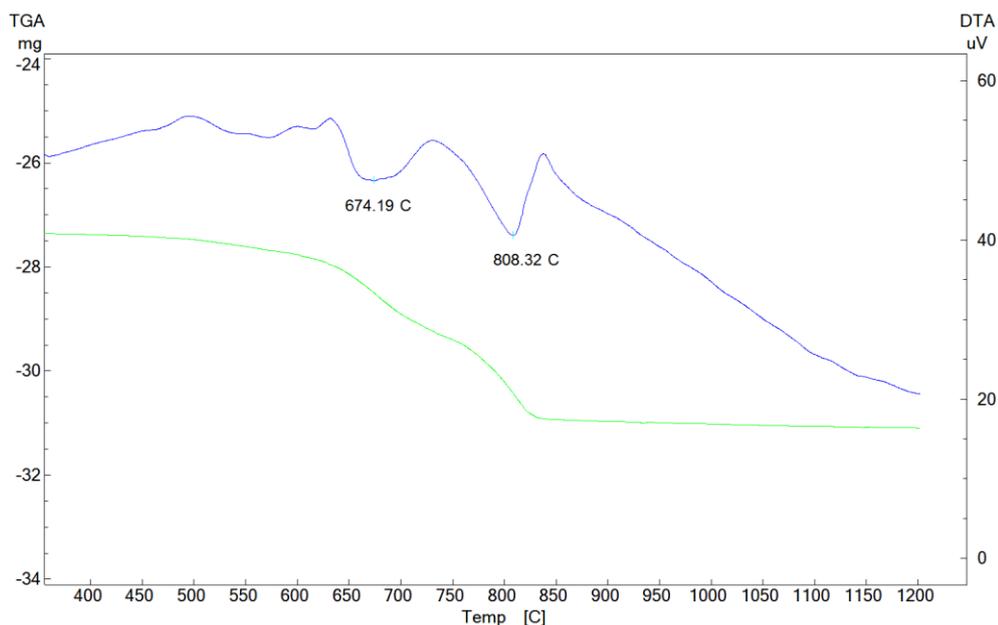


Рисунок 7.4 – Пример термограммы исследуемой пробы - класса крупности -0,001 мм

Таким образом, на основе данного комплекса исследований установлена идентичность структуры строения отобранных с разных глубин проб отвальных хвостов, схожесть минеральных компонентов, равномерность распределения их и классов крупности как по глубине хвостовых отложений, так и в объёме отдельных проб. Диагностированы основные минеральные элементы, наличие которых необходимо учитывать в разработках способов подготовки хвостовых отвалов к повторному обогащению.

7.1.2. Исследование гранулометрического и минералогического состава тяжелой фракции отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья

Основным методом обогащения алмазосодержащего сырья в действующих технологических схемах является тяжелосредная сепарация, позволяющая сформировать для последующего обогащения продуктивную тяжелую фракцию, содержащую алмазы и тяжелые минералы, а также вывести из процесса легкие минералы.

С учетом вышеизложенного отдельный цикл исследований посвящен изучению технологических свойств тяжелой минеральной фракции отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья, которая является основным продуктивным классом для извлечения алмазных кристаллов. В качестве объектов исследований приняты технологические свойства тяжелой фракции, анализ которых необходим для решения вопроса о возможности использования отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья в качестве техногенных месторождений:

- закономерности распределения тяжелой фракции по глубине хвостовых отвалов;

- гранулометрический, минералогический и химический состав тяжелой фракции;
- закономерности распределения гранулометрических классов и минеральных компонентов в них по глубине залегания тяжелой фракции.

Отвальные хвосты алмазоизвлекающих обогатительных фабрик являются, как правило, полиминеральными и полидисперсными продуктами.

С увеличением глубины хвостовых отложений наблюдается постепенное увеличение содержания тяжелой фракции, достигая максимальных значений в интервале глубин от 0,5 м до 8 м. Установленная достаточно высокая равномерная концентрация тяжелой минеральной фракции в пробах хвостовых отложений характеризует отвальные хвосты указанных интервалов как продуктивное сырье для извлечения мелких алмазов.

Исследования по изучению закономерностей распределения диагностированных минералов в тяжелой и легкой минеральных фракциях алмазосодержащих хвостовых продуктов показали, что минералогический состав тяжелой фракции класса $-2+0,25$ мм в среднем представлен в большей степени гранатами (пироп-альмандин), сидеритом, в меньшей степени пиритом и лимонитом. Максимальное содержание гранатов зафиксировано в нижней части исследуемых разрезов. Основную часть фракции составляют флогопиты (26 кг/т), сидерит (9,79 кг/т), магнетит, пирит и родохрозит, содержание которых резко увеличивается с глубиной (40,29; 51,71 и 12,46 кг/т). Фиксируется появление хромшпинели и хромита в нижних частях разреза. Отмечены колебания отдельных минеральных компонентов. Так, например, содержание флогопита изменяется в широких пределах, достигая максимальных значений в пробах с глубины 1,0 и 2,5 м. В пробе с глубины 6 и 12 м резко увеличивается содержание сидерита. Значительное количество лимонита отмечено на глубине 8,0 и 10,0 м, а рутила - на глубине 3,20 и 4,0 м. Содержание остальных минералов практически неизменно по всей глубине исследуемых разрезов (Рисунок 7.5).

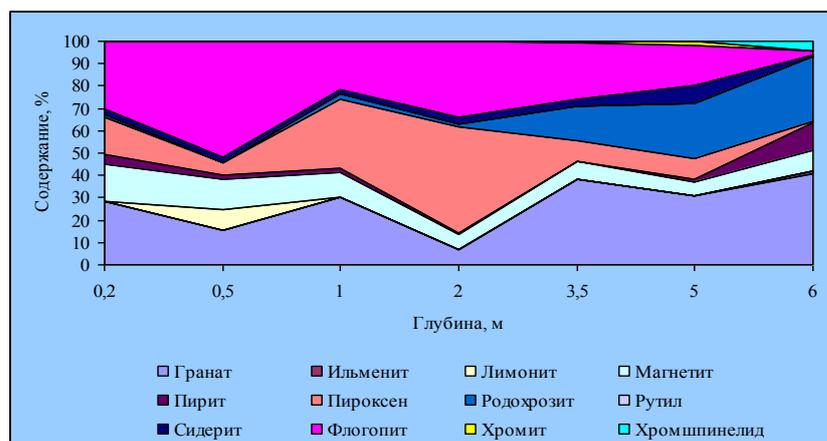


Рисунок 7.5 – Среднее распределение минералов в тяжелой фракции по глубине залегания отвальных хвостов

Состав легкой фракции постоянный. В ее объеме наблюдается резкое преобладание обломков карбонатных пород при подчиненном количестве кварца, серпентина и обломков кимберлитов (Рисунок 7.6).

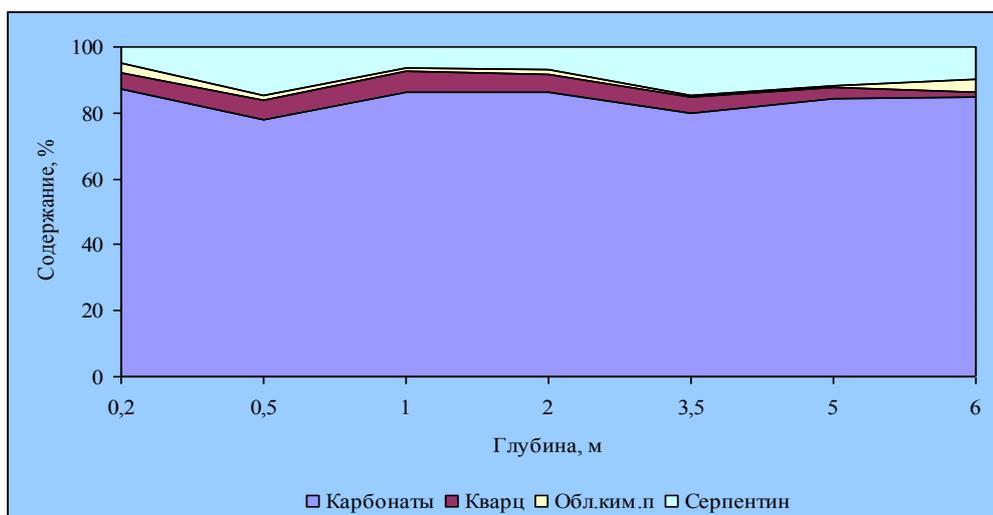


Рисунок 7.6 – Среднее распределение минералов в легкой фракции по глубине залегания отвальных хвостов

Согласно разработанной методике впервые изучено распределение классов крупности тяжелой фракции по глубине разреза скважин. Из представленных на рисунке 7.7 данных видно, что гранулометрический состав минералов тяжелой фракции характеризуется относительным постоянством.

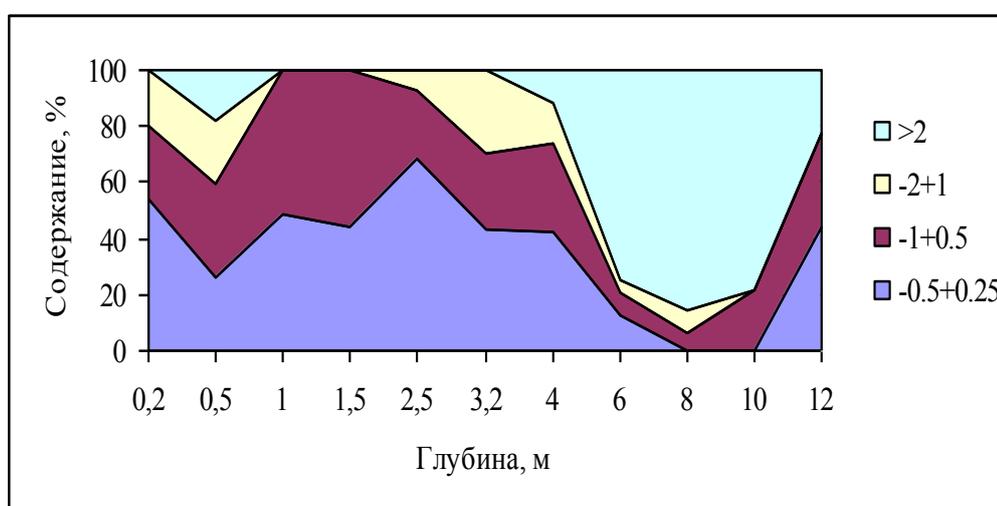


Рисунок 7.7 – Среднее распределение гранулометрических классов крупности тяжелой фракции по глубине разреза скважин

На глубине от 0,1 м до 4,0 м в ее составе доминируют мелкие классы (-0,5+0,25 мм и -1+0,5 мм), достигая 54,47 и 50,93% соответственно. В интервале глубин с отметки 4,0 м увеличивается количество минералов крупнее 2,0 мм, содержание которых на глубине 8,0 м составляет 85,85%. В нижних отметках на глубине 12 м гранулометрическая характеристика минералов становится аналогичной верхним слоям разреза. Кроме того, впервые были выполнены исследования распределения диагностированных минералов по гранулометрическим классам крупности тяжелой фракции и распределения гранулометрических классов крупности по глубине залегания тяжелой фракции хвостовых отвалов. На рисунке 7.8 представлено распределение минералов тяжелой фракции по гранулометрическим классам крупности.

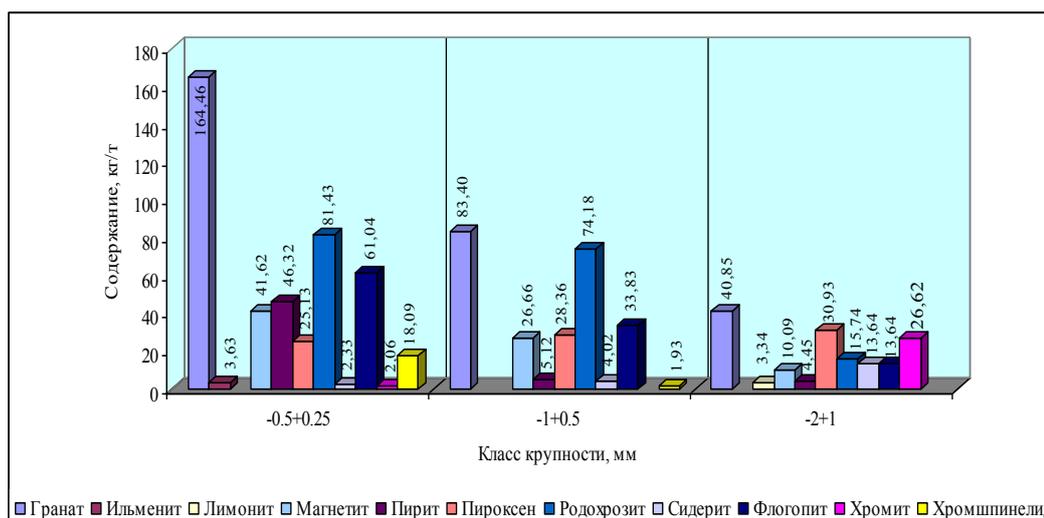


Рисунок 7.8 – Распределения минералов тяжелой фракции по классам крупности

Из представленных данных видно, что тяжелая фракция представлена, в основном, классами крупности: -0,5+0,25 мм; -1+0,5 мм; -2+1 мм. Основное количество флогопита и граната сосредоточено во фракциях -1+0,5 и -0,5+0,25 мм. Напротив, в более крупном классе (-2+1,0 мм) сосредоточена большая часть ильменита и хромита; присутствует гранат и лимонит.

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что объем исследуемых хвостовых отвалов представлен, в основном, классом -2мм, при этом материал исследуемых проб характеризуется мелкими классами крупности, содержащими до 50% тонкодисперсные фракций (-0,05 мм). Как следует из анализа опыта работы обогатительных алмазоизвлекающих фабрик, приведенного в главе 1 диссертации, данные классы крупности алмазосодержащего материала обогащаются такими методами обогащения, как липкостная и пенная сепарация; при этом в качестве основного доводочного метода применяется рентгенолюминесцентная сепарация.

Минералогические исследования позволили установить, что песковая фракция отвалных хвостов (-2+0,05) мм классифицирована как кальцит-доломитовая, а мелкодисперсная (-0,05 мм) глинистая – как серпентин-карбонатная с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы. Диагностированные тонкодисперсные минералы указанной крупности в процессах взаимодействия с алмазами через жидкую фазу, или вследствие процессов адгезии, способны образовывать на их поверхности полиминеральные пленки, снижающие природные люминесцентные и гидрофобные свойства кристаллов, на которых основаны вышеуказанные методы сепарации рассматриваемого алмазосодержащего геоматериала.

Установлено, что особенностью отвалных хвостов обогащения является значительное содержание вторично измененных минералов кимберлита: кальцит – доломитовых соединений, серпентина и кварца, что позволяет отнести их в разряд техногенных месторождений, в которых основная масса алмазных кристаллов подвержена процессу гидрофилизующей минерализации со снижением гидрофобных свойств их поверхности.

Для вовлечения в переработку алмазосодержащих отвалов обогатительных фабрик (как техногенных месторождений алмазов) необходимо более подробное изучение технологических свойств содержащихся в них алмазных кристаллов и выбор методов их предварительной подготовки для последующего извлечения физико-химическими сепарационными процессами.

7.1.3. Исследование алмазных кристаллов, извлеченных из хвостовых продуктов переработки кимберлитовых руд

Для решения поставленной задачи в институтах ИПКОН РАН, Якутнипроалмаз и НИГП АК «АЛРОСА» при участии автора выполнен комплекс исследований оптического-спектроскопических свойств алмазов, состава и свойств минеральных примесей на поверхности кристаллов, отобранных из текущих и отвалных хвостов обогащения кимберлитовых руд, с целью оценки возможности применения продуктов электрохимического кондиционирования оборотных вод для активации их поверхности перед повторным извлечением физико-химическими методами сепарации.

Исследование вещества на поверхности алмазов проводилось путем сравнения эталонных инфракрасных спектров пропускания слоистых минералов с полосами примазок на алмазах. Химический состав примазок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора JXA-8800R в ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА».

Выявлены типы алмазов, поверхность которых загрязнена минеральными образованиями в виде тонкого слоя тонкодисперсных глинистых минералов (Рисунок 7,9), снижающих эффективность извлечения кристаллов методами липкостной и пенной сепараций.



Рисунок 7.9 – Внешний вид минеральных примесей на поверхности исследуемых кристаллов из хвостов обогащения кимберлитовых руд

На поверхности исследуемых алмазов хвостовых продуктов обогащения кимберлитовых руд методом оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа зафиксированы зерна кальцита (редкие единичные зерна или дисперсные массы совместно с силикатными примазками), кварца (единичные зерна), диоксида (единичные зерна в трещинах). Минеральные примазки визуально наблюдаются оптической микроскопией или на JXA-8800R в режиме электронного микроскопа (рисунок 7.10).

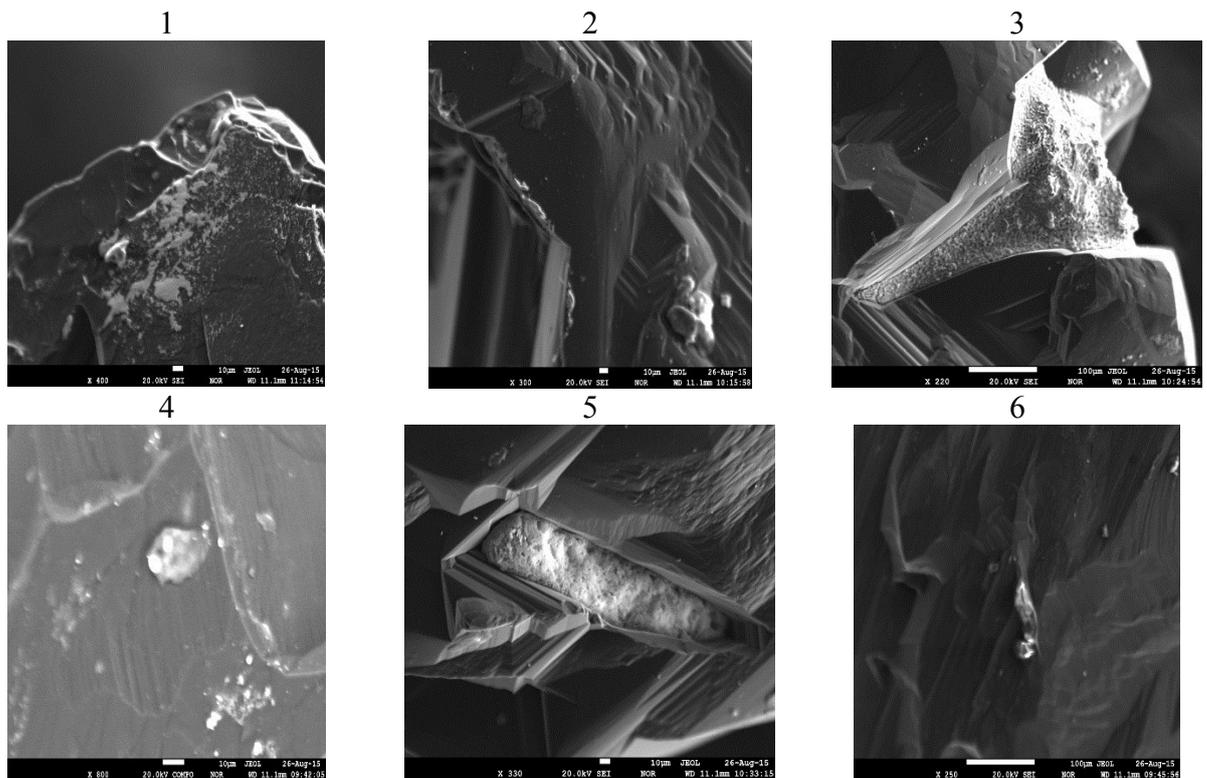


Рисунок 7.10 – Внешний вид минеральных образований, наблюдаемых в оптический микроскоп на поверхности алмазов хвостовых продуктов обогащения кимберлитовых руд: 1,2 – рельефные сrostки; 3,4 – примазки шламов; 5 – дефект-ориентированные примазки; 6 – единичные зерна

Как и на поверхности исходных природных алмазов количество, размер, условия и прочность закрепления диагностируемых минеральных образований достаточно различны и обусловлены как степенью изменения перерабатываемых кимберлитовых руд, так и условиями их нахождения в хвостовых продуктах обогатительной фабрики, вносящими дополнительные факторы, повышающие степень гидрофилизации поверхности алмазных кристаллов.

Линейный размер диагностированных минеральных образований изменяется от 1 до 120 мкм, что что отвечает диапазону изменения размеров гидрофильных минеральных образований на поверхности ранее исследованных природных алмазах (16 мкм до 120 мкм).

Диагностированные минеральные примеси исследованы по методике, аналогичной использованной при исследовании поверхности природных алмазов, результаты которых приведены в главе 3 настоящей диссертации.

Визуальный анализ поверхностных образований, изображенных на рисунке 7.11, показывает, что для алмазов, извлеченных из отвальных лежалых хвостов обогатительной фабрики, характерны те же типы поверхностных минеральных образований, что и для алмазов, извлеченных из хвостовых продуктов основных процессов сепарации.

Приведенный на рисунке 7.11 ИК-спектр поверхности одного из исследуемых алмазов является типичным для основной массы изученных кристаллов и является идентичным ИК-спектрам поверхности природных алмазов с минеральными примесями, результаты исследований которых приведены в главе 3 диссертации.

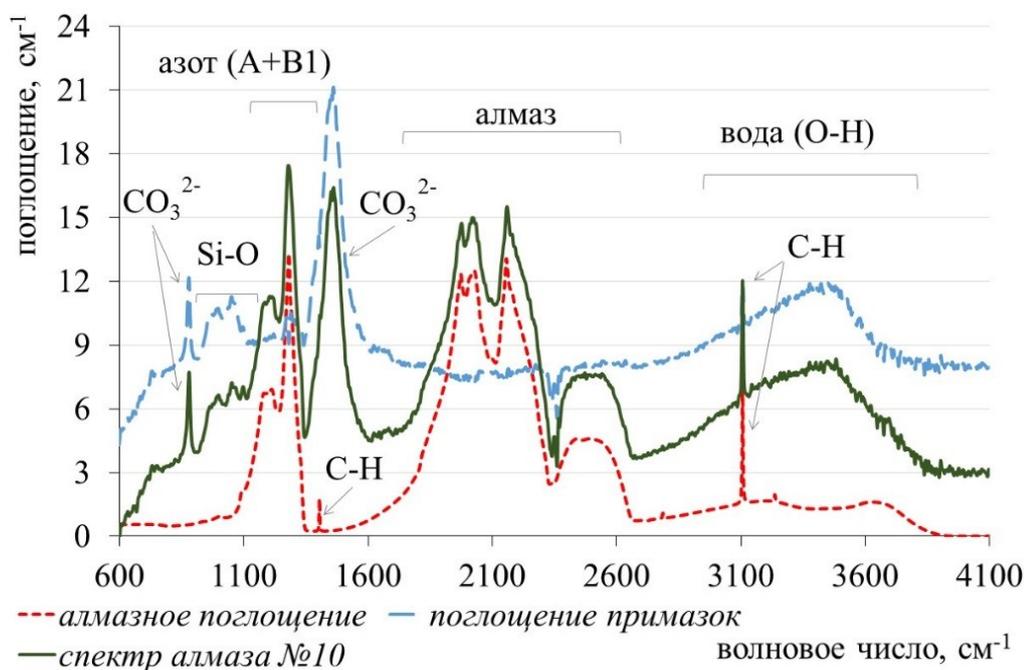


Рисунок 7.11 – ИК-спектр поглощения исследуемого алмаза с минеральными примазками

В ИК-спектрах поглощения минеральных образований на поверхности исследуемых алмазов в диапазоне $\lambda = 1000-1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы при λ около 1000 см^{-1} и 600 см^{-1} , которые являются характеристическими для групп $[\text{SiO}_4]^4$.

Слоистые силикаты характеризуются интенсивной полосой при $\lambda = 1000 \text{ см}^{-1}$ и более слабыми полосами при $\lambda = 1111 \text{ см}^{-1}$ и 900 см^{-1} . Присутствие карбонатных минералов определяется по характеристическим полосам ИК-поглощения в области $\lambda = 1400-1500 \text{ см}^{-1}$.

Методом ИК-спектроскопии в минеральных примесях также зафиксирован кварц (линии 779 см^{-1} и 798 см^{-1}). По характеру расположения линий Si-O и OH^- ИК-спектров поверхности исследуемых алмазов, как и в ранее проведенных исследованиях, идентифицировано наличие силикатов, в том числе кварца и гипса, а также карбонатов.

Таким образом, комплексом аналитических исследований показано, что в процессах переработки кимберлитовых руд кристаллы алмазов, не извлекаемые методами липкостной и пенной сепарации и накапливающиеся в массе хвостовых продуктов, в общем случае имеют неоднородную поверхность с минеральными образованиями, представленными магниевыми силикатами, карбонатами кальция, магния и железа, что аналогично ранее полученным данным по составу минеральных образований на поверхности природных алмазов, и обуславливает возможность применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных вод для восстановления гидрофобных свойств рассматриваемых кристаллов.

7.2. Исследование алмазных кристаллов, извлеченных из россыпных месторождений алмазосодержащего сырья

Как указывалось выше, одним из источников алмазосодержащего сырья, поступающего на переработку в схему обогатительных фабрик Западной Якутии, являются природные россыпные месторождения, основная особенность которых заключается в отсутствии крупных классов материала и повышенном содержании алмазных кристаллов, поверхность которых гидрофилизирована минеральными образованиями.

С целью установления идентичности состава минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов россыпных месторождений составу рассмотренных ранее образований на поверхности природных алмазов кимберлитовых руд и хвостовых продуктов их переработки на данном этапе работ выполнен цикл исследований коллекции алмазов, отобранных из продуктов переработки алмазосодержащих россыпей.

Экспериментальные исследования выполнены по методикам, приведенным в главе 2 диссертации.

Для решения поставленной задачи использованы методы ИК-спектроскопии, комбинированной спектроскопии (КРС), рентгено-флуоресцентного анализа, растровой электронной микроскопии.

Все эксперименты с использованием алмазосодержащих продуктов выполнены в лабораториях НИГП АК АЛРОСА при участии и методическом сопровождении Ковальчука О.Е.

В ходе минералогических исследований с использованием растрового электронного микроскопа на алмазах исследуемых проб выявлено значительное ожелезнение в виде плёнок различной площади и толщины. На поверхности отдельных кристаллов вещество вторичных минеральных фаз сконцентрировано в трещинах в виде плотного, реже рыхлого материала (Рисунок 7.12).

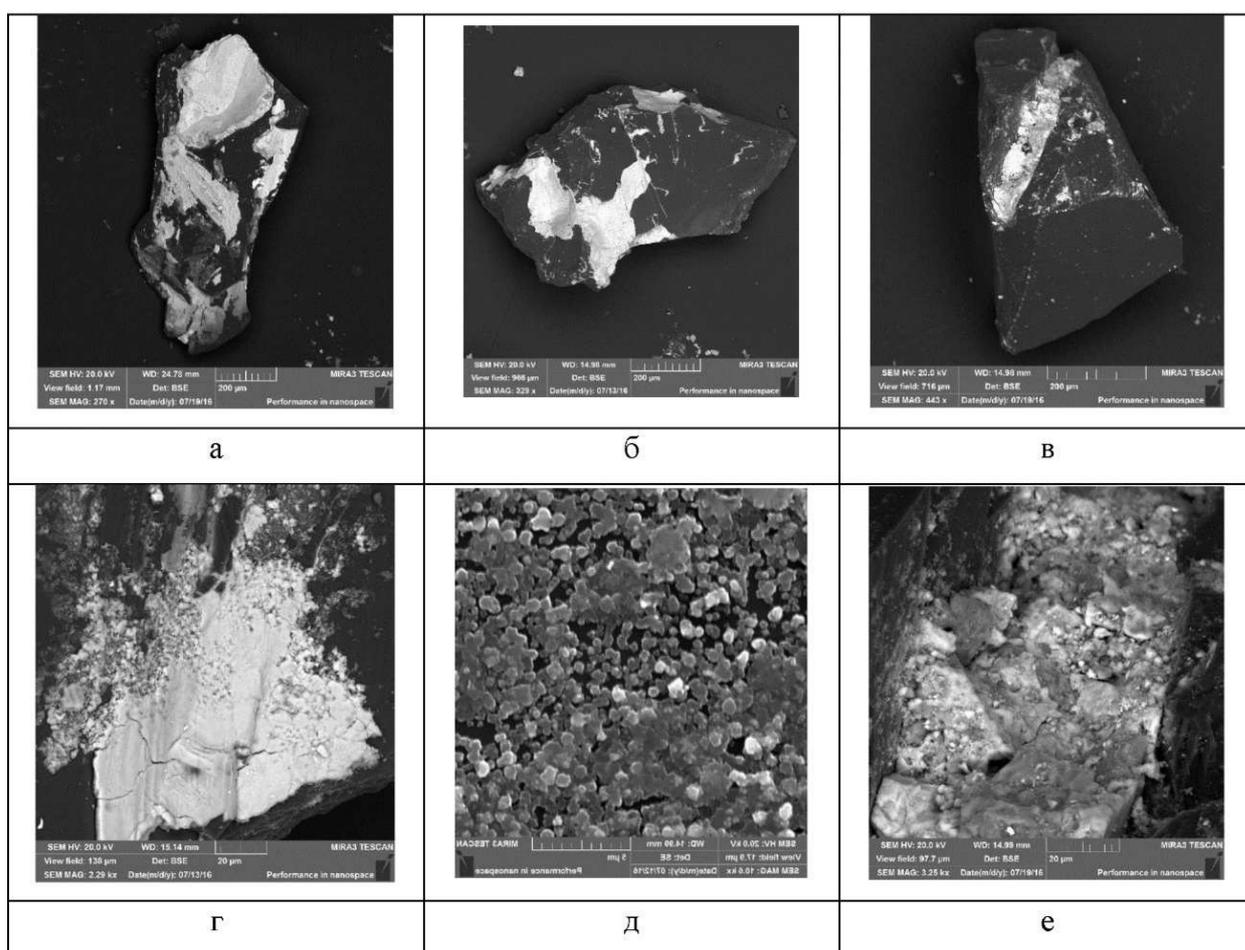


Рисунок 7.12. – Минеральные примеси на исследуемых алмазах: а, б – рельефные сrostки; в – рельефное образование в трещине; г - сплошная пленка; д – отдельные зерна; е – комбинированное поверхностное образование. Размер зерен около 2 мм

В среднем составе примесей установлены Fe, Si, Al, Na, Mg, P, S, Cl, O, Ca, Ti, Mn, Ba, K. Основные компоненты состава вещества: FeO, SiO₂, Al₂O₃, MgO. (Таблица 7.1).

Анализ карт расположения соответствующих фаз выявил различные варианты их распределения по поверхности и в трещине кристалла. Пример такого распределения приведен на рисунке 7.13.

Таблица 7.1 – Средний химический состав примесей на алмазах

Параметр	Оксид элемента (массовая доля, %)												Сумма
	FeO	SiO ₂	AlO ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MnO	BaO	K ₂ O	
min	2,32	3,11	3,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	75,11
max	71,21	89,46	26,44	14,51	9,71	7,25	2,95	5,88	1,93	1,52	1,90	0,85	98,33
среднее	36,02	29,87	12,40	2,35	1,56	1,23	1,23	1,14	0,89	0,35	0,05	0,23	87,31
ст. отклон.	18,5	25,37	6,73	4,33	3,47	1,61	1,04	2,15	0,52	0,48	0,32	0,29	7,92

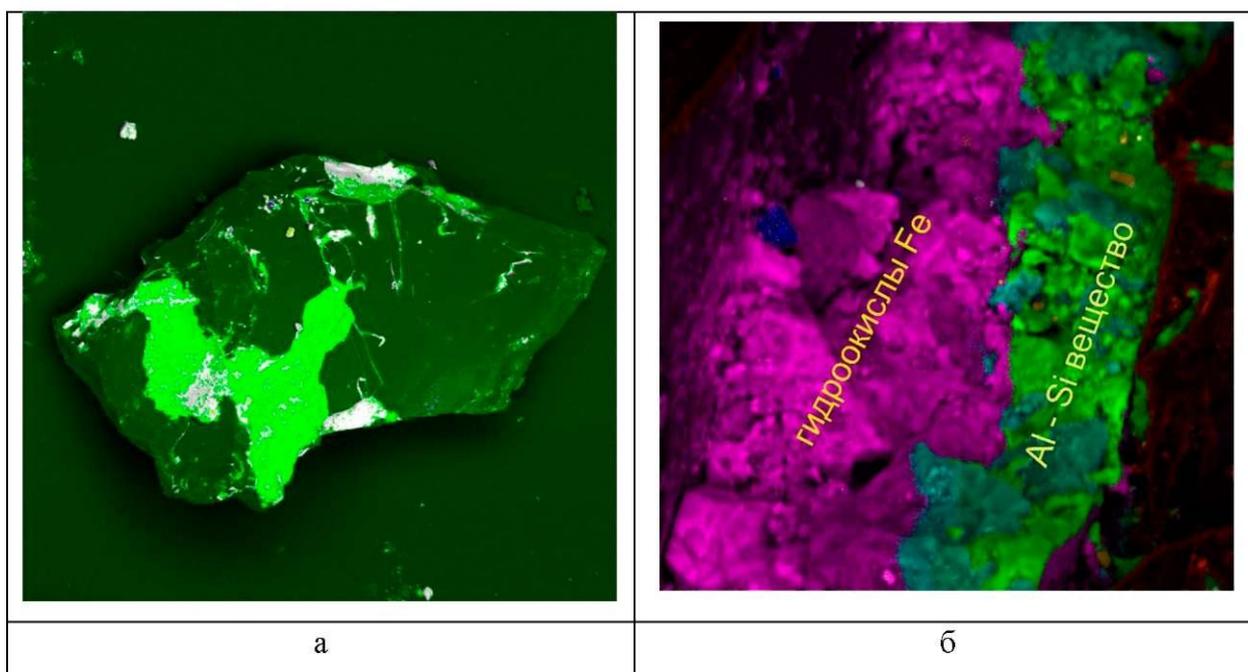


Рисунок 7.13 – Карты распределения фаз вещества по поверхности и в трещине алмаза

В ИК-спектрах поглощения поверхности изученных алмазов, помимо полос собственного поглощения и полос поглощения, относящихся к примесным центрам азота и водорода, наблюдаются полосы поглощения, связанные с присутствием фаз карбонатов, силикатов, воды, что указывает на присутствие полифазных ассоциаций (Рисунок 7.14).

В ИК-спектрах доминирует полоса с максимумом при $\lambda = 1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о преимущественно карбонатном составе микровключений. В большинстве случаев полоса валентных колебаний ν^3 ($1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$) имеет ассиметричный характер и полимодальное строение. Часто пик, который соответствует внеплоскостным колебаниям ν^2 ($860\text{--}890 \text{ см}^{-1}$), также имеет 2 максимума или разлагается, по крайней мере, на 2 отдельных пика. Согласно экспериментальным данным такая картина характерна для карбонатов серии

кальцит-доломит при высоких давлениях. Преобладание карбонатитовой фазы в минеральных образованиях подтверждает их рост в процессе карбонатитового метасоматоза из водных фаз.

По спектрам ИК-поглощения также выявлено присутствие гидратированных минералов. Присутствие воды в ИК-спектрах определяется по поглощению в области $\lambda = 2800 - 3600 \text{ см}^{-1}$ и при 1650 см^{-1} . Это поглощение относится к перекрывающимся полосам симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы ОН и полосы деформационных колебаний молекулы НОН соответственно.

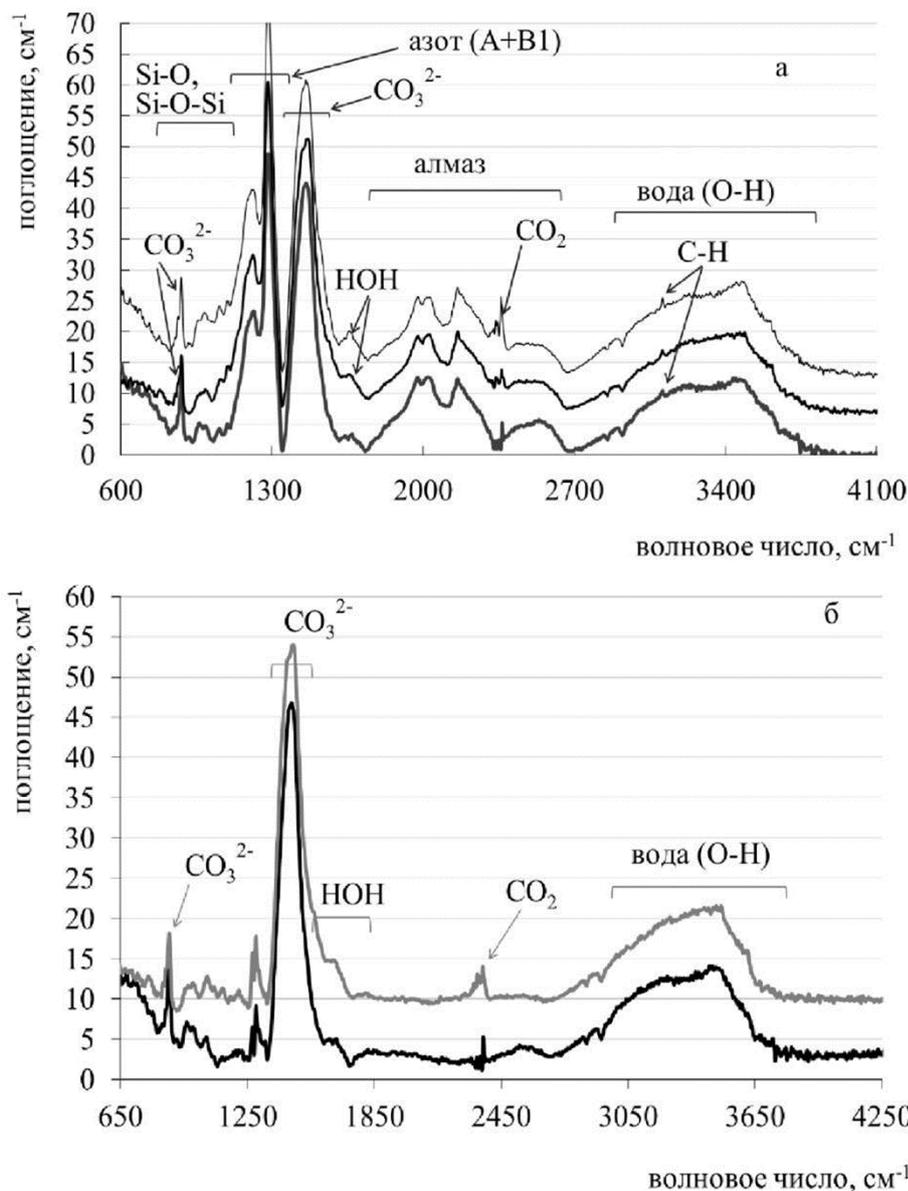


Рисунок 7.14 – Спектры ИК-поглощения поверхности алмазов с минеральными образованиями (а) и после вычитания собственного поглощения алмаза и поглощения, связанного с примесями азота и водорода (б)

Сопоставление результатов элементного анализа поверхностных образований на россыпных и «хвостовых» алмазах показал, что в обоих случаях обнаруживаются смешанные силикатно – карбонатно – гидроксидные структуры. Однако поверхностные образования на россыпных алмазах в значительно меньшей мере представлены характерными для коренных месторождений силикатами и карбонатами кальция, алюминия и магния, и в значительно большей мере - кремнеземом и соединениями железа. Такие отличия обусловлены продолжительным воздействием приповерхностных вод, насыщенных кислородом и продуктами окисления. Гипергенные процессы привели к росту массовой доли железа как в карбонатных, так и гидроксидных соединениях. Диагностируемые алюмосиликаты отвечают глинистым примазкам на алмазах в россыпях.

Таким образом, на основе данных комплекса аналитических исследований установлено, что в процессах переработки алмазосодержащих россыпей кристаллы алмазов, не извлекаемые методами липкостной и пенной сепарации и накапливающиеся в массе хвостовых продуктов, в общем случае аналогичны ранее изученным алмазам и имеют неоднородную поверхность с минеральными образованиями, представленными магниевыми силикатами, карбонатами кальция, магния и железа, что обуславливает возможность применения продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных вод для восстановления гидрофобных свойств рассматриваемых кристаллов.

7.3. Экспериментальное обоснование эффективности применения электрохимически обработанных водных систем в технологии переработки хвостов обогащения кимберлитовых руд и алмазосодержащих россыпей

В институтах ИПКОН РАН, Якутнипроалмаз и НИГП АК «АЛРОСА» выполнены исследования, основные результаты которых позволяют частично решить вышеуказанные проблемы с применением комбинированных физико-электрохимических методов модификации свойств исследуемых кристаллов:

- на основе экспериментальных исследований, представленных в отдельных главах настоящей диссертации, установлено, что гидрофобно-гидрофильные свойства поверхности алмазов, основанные на физико-химическом состоянии их поверхности, определяются как площадью простирающейся поверхностной примесной пленки, так и качественно-количественным составом в ней элементов. При этом выявлено, что алмазы из труднообогатимого и техногенного сырья с высокой степенью изменчивости и высоким содержанием вторичных минералов извлекаются в процессе пенной сепарации менее чем на 20%. Извлечение алмазов из рудного сырья с низкой степенью изменчивости и невысоким

(менее 50%) содержанием вторичных минералов достигает 80% и более;

- разработан с участием автора и защищен двумя авторскими свидетельствами метод разложения, растворения и последующего удаления с поверхности алмазных кристаллов минеральных примесей, основанный на использовании продуктов электролиза минерализованной воды, позволяющих разрушить или предупредить формирование гидрофилизирующих образований на поверхности алмазных кристаллов в сепарационных процессах липкостной и пенной сепарации. Использование разработанного метода позволяет повысить извлечение алмазов в цикле липкостной сепарации – в среднем на 4,2 %, в цикле пенной сепарации – в среднем на 8,8 %.

Проведенный сравнительный анализ свойств исследуемых алмазных кристаллов показывает, что для алмазов, содержащихся в отвальных хвостах переработки кимберлитовых руд, и для алмазов россыпных месторождений применение электрохимической технологии водоподготовки в схемах их извлечения физико-химическими сепарационными процессами позволит удалить часть гидрофильных образований с поверхности алмазных кристаллов.

С учетом ранее полученных результатов и данных комплекса выполненных исследований в схемах обогащения россыпных месторождений и хвостовых продуктов переработки кимберлитовых руд в качестве метода восстановления природных гидрофобных свойств алмазов в технологических процессах предложено применение продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных вод.

Эффективность данного метода обоснована и экспериментально подтверждена исследованиями, результаты которых представлены в основной части диссертации для условий повышения эффективности основных физико-химических процессов сепарации кимберлитовых руд.

В качестве подтверждения данного вывода с использованием алмазных кристаллов, извлеченных из продуктов переработки отвальных хвостов обогащения алмазосодержащих кимберлитов и россыпных месторождений алмазов, выполнен комплекс экспериментов, один из результатов которых в качестве примера представлен на рисунках 7.15 – 7.17, где приведены данные поэтапного изучения выделенного минерального образования на поверхности одного из исследуемых кристаллов.

По представленному химическому составу можно предположить, что анализируемое образование – минерал лимонит, химическая формула $Fe_2O_3 + H_2O$, который образуется в результате химического выветривания железосодержащих минералов: сидерита, пирита, халькопирита, гематита и магнетита.

заметно, что поверхность алмаза очистилась от минерального образования за исключением сколов и трещин (Рисунок 7.17а).

Площадь фазы – поверхность алмаза увеличилась с 71,4% до 89,2 %, а площадь фазы – FeO (минерал лимонит) уменьшилась с 25,2 % до 10,8 % (Рисунок 7.17б).

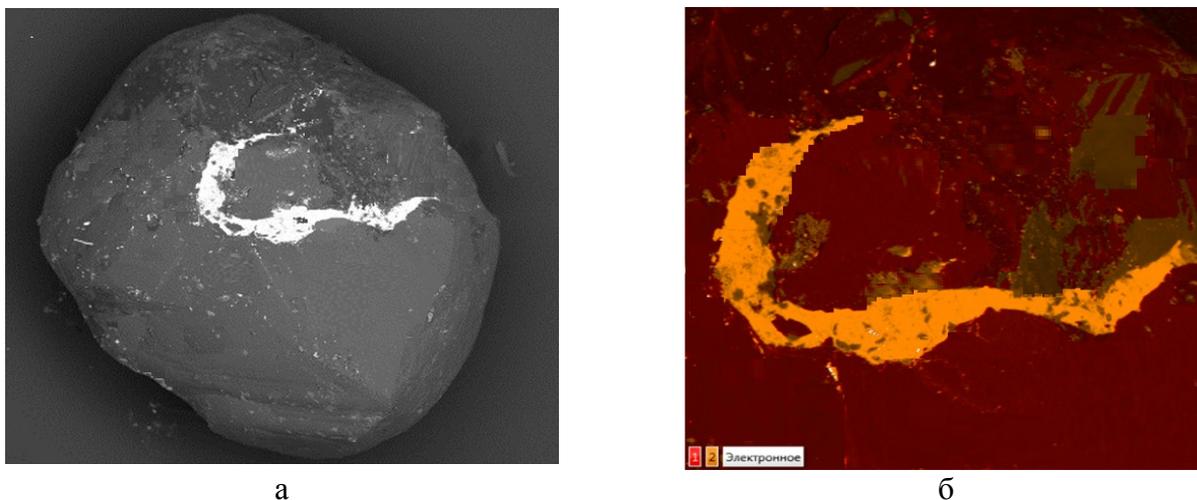


Рисунок 7.17 – Рентгеновские карты фаз, где: а – поверхности алмаза; б – минерала лимонит на поверхности кристалла

Полученные результаты подтверждают перспективность применения технологии электрохимического кондиционирования водных систем для повышения эффективности переработки алмазосодержащих россыпей и хвостов обогащения алмазосодержащих кимберлитов.

Предварительными исследованиями показана возможность удаления гидрофильных кальциево – магниевых и железосодержащих минеральных примесей продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной оборотной воды.

Минералогические и гранулометрические исследования компонентов хвостовых продуктов обогащения кимберлитовых руд и россыпных месторождений алмазов с учетом выявленных технологических особенностей алмазных кристаллов, находящихся в контакте с продуктами вторично измененных минералов, позволили рекомендовать принципиальную схему переработки алмазосодержащих отвалов и алмазосодержащих россыпей, представленную на рисунке 7.18.

В соответствии с представленной на рисунке 7.18 схемой алмазосодержащее сырье целесообразно подвергнуть гидравлической классификации с целью обесшламливания по классу ориентировочно 50 мкм (граничный класс будет выбран после уточнения содержания в нём алмазов и целесообразности их извлечения). Эта операция позволит поднять

производительность оборудования последующей операции обогащения на 15-20% и повысить селективность процесса.

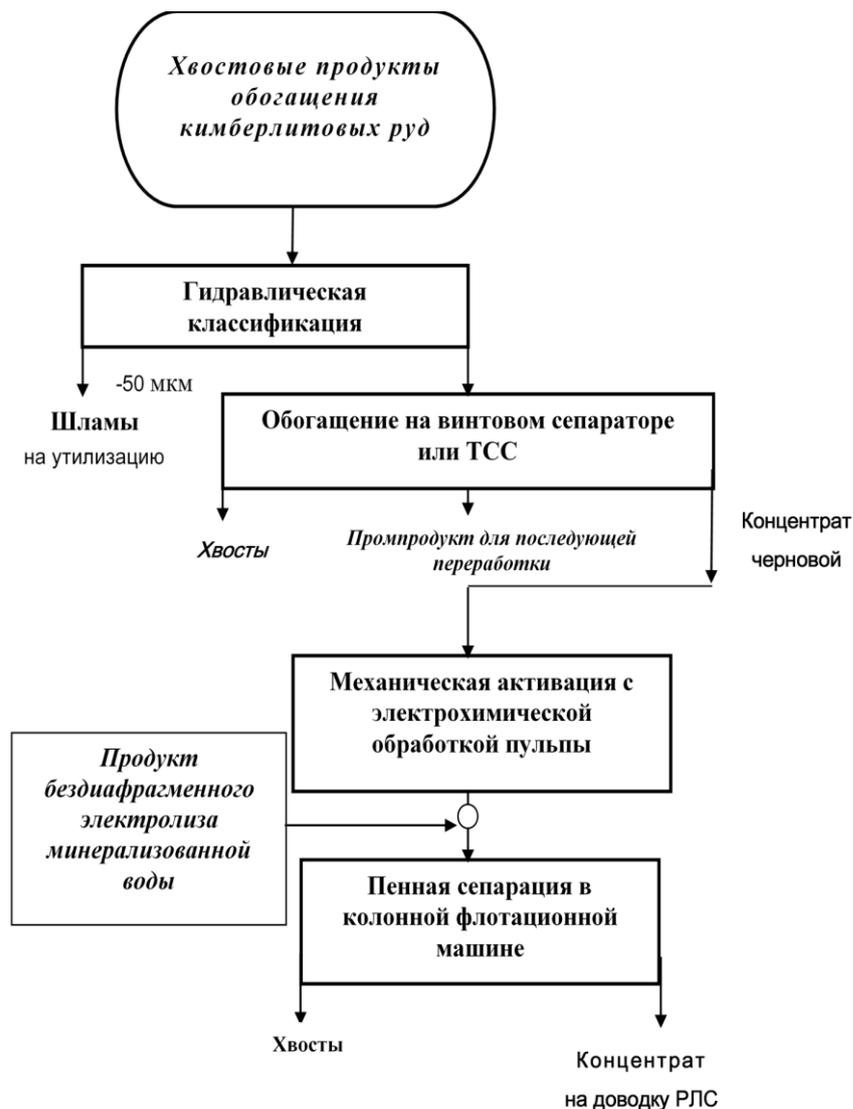


Рисунок 7.19 – Принципиальная схема переработки алмазосодержащих россыпей, текущих и лежалых хвостов переработки кимберлитовых руд

Обогащение рудного материала на винтовых сепараторах не требует значительных затрат по сравнению с тяжелосредней сепарацией, тем более, что сепарацию мелких классов необходимо проводить в динамических условиях.

В случае проведения дополнительных экспериментальных работ в этом направлении указанную операцию обогащения можно усовершенствовать с целью повышения селективности процесса. На этой стадии переработки алмазосодержащего сырья необходима также проверка целесообразности применения таких гравитационных процессов обогащения как тяжелосредняя сепарация мелких алмазов. Применение указанных подготовительных операций должно быть

проверено и подтверждено экспериментально при проведении исследований на реальном объекте.

Черновой концентрат винтовой сепарации перед последующей операцией высокоэффективной колонной флотации необходимо подвергнуть механической активации для восстановления поверхности алмазов с подачей продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных вод.

Электрохимическая обработка воды, подаваемой в процесс, очистку поверхности алмазов, предупредит повторное образование на ней минеральных примесей и создаст условия для эффективного закрепления алмазных частиц на поверхности пены.

Кондиционирование пульпы с реагентами, подлежащей флотационному обогащению в колонной машине, совмещающей в себе одновременно процессы пенной сепарации и пенной флотации, может вестись с учетом требований механизма действия реагентов в каждом из этих процессов, и в первую очередь, механизма действия маслообразных реагентов. Такой подход необходим для интенсификации коалесцентного механизма действия реагентов во флотационном процессе, являющегося определяющим для извлечения минерального зерна, как при пенной сепарации, так и при пенной флотации.

При этом будет выполнено важное условие - наиболее крупные и тяжелые частицы обогащаемого материала после их обработки флотационными реагентами поступают в операцию сепарации непосредственно на пенный слой, насыщенный тонкодисперсными электролизными пузырьками в смеси с воздушными пузырьками, а мелкая фракция направляется в подпенный слой во флотационный процесс.

Концентрат флотации при необходимости может подаваться на рентгенолюминесцентную сепарацию.

Для разработки окончательного варианта технологической схемы подготовки сырья техногенных отвалов алмазоизвлекающих фабрик и алмазосодержащих россыпей к обогащению физико-химическими сепарационными процессами необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования подготовительных и обогатительных операций с целью определения рациональных режимов их применения и последующей разработки исходных данных для разработки технологического регламента.

Выводы по главе 7

1. Образованные в процессе эксплуатации обогатительных комплексов алмазосодержащие отвалы хвостовых продуктов переработки алмазосодержащих кимберлитов характеризуются присутствием значительного количества вторичных минералов и их

ассоциаций, склонных в определенных условиях взаимодействия с минерализованными водными системами или с другими минералами к последующим вторичным изменениям и переходу в минеральные комплексы, отличающиеся по своим свойствам от исходных минеральных форм.

2. На основе данных гранулометрического и минералогического анализов установлено, что отвальные хвосты алмазоизвлекающих фабрик представлены в основном классом -2 мм, при этом песковая фракция отвальных хвостов (-2+0,05) мм классифицирована как кальцит-доломитовая, а мелкодисперсная (-0,05 мм) глинистая – как серпентин-карбонатная с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы. Методом ДТА в исследуемых хвостовых продуктах установлено наличие мелкодисперсных частиц с размерами в пределах наночастиц с высокой адгезионной способностью, которые затрудняют извлечение алмазов стандартными методами обогащения - липкостной и пенной сепарацией.

3. Сравнение результатов элементного анализа поверхностных образований на россыпных и «хвостовых» алмазах показало, что в обоих случаях обнаруживаются смешанные силикатно – карбонатно – гидроксидные структуры. Однако поверхностные образования на россыпных алмазах в значительно меньшей мере представлены характерными для коренных месторождений силикатами и карбонатами кальция, алюминия и магния, и в значительно большей мере - кремнеземом и соединениями железа, что обусловлено продолжительным воздействием приповерхностных вод.

4. Анализ экспериментальных данных показал необходимость и технологическая целесообразность применения в сепарационных процессах повторного обогащения отвальных хвостов переработки кимберлитовых руд метода электрохимического кондиционирования используемых водных систем с целью активации поверхности алмазных кристаллов и восстановления их гидрофобных свойств. Разработана схема использования оборотной воды, прошедшей операцию бездиафрагменного электрохимического кондиционирования, при обогащении отвальных хвостов переработки кимберлитовых руд.

5. Применение технологии электрохимического кондиционирования минерализованных оборотных водных систем перспективно для интенсификации обогащения алмазосодержащих россыпей. Предварительными исследованиями показана возможность удаления с поверхности алмазов россыпных месторождений гидрофильных кальциево – магниевых и железосодержащих минеральных примесей продуктами бездиафрагменного электролиза оборотной воды. С целью повышения эффективности восстановления гидрофобных свойств алмазных кристаллов россыпных месторождений необходимо проведение дополнительных исследований, ставящих задачей обеспечения более полного удаления с поверхности алмазов соединений железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной проблемы вскрытия 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» и «Нюрбинская» показано, что гидрофилизующие образования на их поверхности 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 минералов из пересыщенных водных растворов на поверхности алмаза, служащей матрицей, на которой формируется фаза кристаллизующейся соли и адгезионное закрепление породообразующих 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 минералов.

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 рН в область значений менее 7,5, обусловленного окислением воды газообразным хлором, 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 гидрофилизующим 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 Удачинского 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых: учебник для вузов в 2 т. / В.М. Авдохин — М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2006. — Т.2. — 417 с.
2. Авдохин, В.М. Закономерности изменения ионного состава жидкой фазы пульпы при диафрагменной обработке / В.М. Авдохин, В.В. Морозов, Т.С. Николаева // Теория и технология обогащения полезных ископаемых. – Сб. науч. трудов МГИ, М.: МГИ. – 1987. – С.15-23.
3. Авдохин, В.М. Сокращение потерь ферросилиция в процессе тяжелосредной сепарации алмазосодержащего сырья / В.М. Авдохин, Е.Н. Чернышева // Горный информационно-аналитический бюллетень № 4, МГГУ, М. – 2003. – С.240-244.
4. Аверин, Г.В. О новых направлениях в техническом решении проблемы деминерализации соленых вод вымораживанием / Г.В. Аверин, Е.С. Матлак, Л.Г. Голубева // Общегосударственный научно-технический журнал "Проблемы экологии". – 1999. – С.2.
5. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р.К. Айлер. – М.: Госстройиздат, 1959. – 288 с.
6. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин. – Л.: Гидрометео издат, 1970. – 44 с.
7. Александров, П.А. Таласометрия рудогенеза / П.А. Александров. – 2006. – 192 с.
8. Ален, О.А. Радиационная химия воды и водных растворов / О.А. Ален. – М.: Госатомиздат, 1963. – 204 с.
9. Алешин, В.Т., Химия поверхности алмазов / В.Т. Алешин, А.А. Смехнов, Г.П. Богатырева и др. – Киев: Наукова думка, 1990. – 199 с.
10. Алмазы России-Саха. Пятьдесят алмазных лет. – М.: «Российская политическая энциклопедия» (РОССПЭН), 2005. – 704 с.
11. Баймаханов, М.Т. Современные методы очистки сточных вод цветной металлургии / М.Т. Баймаханов, Л.С. Духанкина, Н.Я. Любман – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980. – 39 с.
12. Банников, В.В. Нетрадиционный метод устранения накипи и инкрустаций / В.В. Банников, С.В. Савинков // Экол. системы и приборы. – Аква-Терм. 2002. – С. 38-40.
13. Барский, Л.А., Системный анализ в обогащении полезных ископаемых / Л.А. Барский, В.З. Козин. – М.: Недра, 1978. – 486 с.
14. Бергер, Г.С. Полупромышленные испытания руд на обогатимость / Г.С. Бергер, М.А. Орел, Е.Л. Попов. – М.: Недра, 1984. – 230 с.

15. Береешский, А.И. Методы анализа и технологии обогащения проб при поисках и разведки алмазных месторождений / А.И. Береешский, Н.И. Барешнев, Г.М. Баевская и др. – М.: ЦНИГРИ, 1991. – 127 с.
16. Берлинский, А.Е. Разделение минералов / А.Е. Берлинский. – М.: Недра, 1988. – 229 с.
17. Берт, Р.О. Технология гравитационного обогащения / Р.О. Берт. – М.: Недра, 1990. – 572 с.
18. Богачев, В.И. Механизм пассивации и активации природных алмазов в процессах их извлечения из кимберлитов / В.И. Богачев, А.В. Зуев, В.Г. Миненко // Тез. докл. II Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: МИСиС, 1999. – С. 112.
19. Богачев, В.И. Стабилизация поверхностных свойств ферросилиция при использовании э/х обработанных водных систем в процессе тяжелосредной сепарации / В.И. Богачев, Э.А. Трофимова, Е.Н. Чернышева // Сборник материалов 5-го конгресса обогатителей стран СНГ. – 2005. – Т. 1. – С. 98-101.
20. Богачев, В.И. Влияние продуктов электрохимической обработки воды на магнитные и электроповерхностные свойства ферросилиция / В.И. Богачев, Е.Н. Чернышева, Г.П. Двойченкова, Б.Б. Кубалов // Горный информационно-аналитический бюллетень № 7. – М.: МГГУ, 2003. – С. 185 – 186.
21. Богданов, О.С. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. / О.С. Богданов М.: Недра, 1983. – 381 с.
22. Булах, А.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов / А.Г. Булах, К.Г. Булах. – Л.: Недра, 1978. – 167 с.
23. Бурлуцкая, И.П. Гидрогеологические условия утилизации оборотных вод хвостохранилища алмазосодержащего месторождения «Мир» в республике Саха-Якутия / И.П. Бурлуцкая, И.В. Погорельцева // Белгородский государственный университет. Научные ведомости. Серия естественные науки. – 2011. – №3 (98). – С.193 – 198.
24. Брык, М.Т/ Нанофильтрация и нанофильтрационные мембраны / М.Т. Брык, Р.Р. Нигматулин // Химия и технол. воды. – 1995. – Т. 17, N 4. – С. 375-397.
25. Брагина, В.И. Технология обогащения полезных ископаемых / В.И. Брагина, В.И. Брагин. – Красноярск: Изд. ИПК СФУ, 2009. – 289 с.
26. Богданович, А.В. Методика определения эффективности работы пневматических отсадочных машин при обогащении мелких классов алмазосодержащих руд / А.В. Богданович, А.М. Васильев, Г.В. Живанков, В.А. Ларионов // Обогащение руд. – 2008. – № 4. – С. 25–29.
27. Бунин, И.Ж. Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов

и извлечения благородных металлов из руд: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.13 / Бунин Игорь Жанович. – М.: УРАН ИПКОН РАН, 2009 г. – 345 с.

28. Верхотуров, М.В. Обогащение алмазов / М.В. Верхотуров, С.А. Амелин, Н.И. Коннова // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – №2. – С. 61.

29. Владимиров, В.М. Классификация кимберлитов и внутреннее строение кимберлитовых трубок / В.М. Владимиров, С.М. Костровицкий, Л.В. Соловьёва и др. – М.: Наука, 1981. – 136 с.

30. Вовк, Н.Е. Техничко-экономический анализ схем оборотного водоснабжения / Н.Е. Вовк, А.Е. Грицина, В.И. Драгун др. // Горный журнал. – М., 1978. – С. 58-62.

31. Вурдова, Н.Г. Электродиализ природных и сточных вод / Н.Г. Вурдова, В.Т. Фомичев. – М.: АСВ, 2001. – 144 с.

32. Гамер, П. Очистка воды для промышленных предприятий / П. Гамер, Д. Джексон, И. Серстон. – М.: Стройиздат, 1968. – 415 с.

33. Гаранин, К.В. Кимберлитовая трубка Архангельская месторождение высокомагнезиальных алюмосиликатов / К.В. Гаранин, Д.В. Шпилевая, А.В. Подгаецкий // Материалы XIII Международной конференции "Технологии, оборудование и сырьевая база горных предприятий промышленности строительных материалов". – М.: МГГУ, 2008. – С. 325-331.

34. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. – М.: Мир, 1968. – 368 с.

35. Гладенов, С.Н. Фильтрующие материалы: практика применения / С.Н. Гладенов, С.С. Прокуева // Экология и промышленность России. – 2002. – С. 35-38.

36. Глембоцкий, В.А. Интенсификация процессов обогащения руд с применением ультразвука / В.А. Глембоцкий, А.Е. Колчманова. – М.: ЦНИИТЭИ цветной металлургии, 1973. – 80 с.

37. Говоркова, Ж.М. Глубокая доочистка воды на осветлительно-сорбционных фильтрах/ Ж.М. Говоркова, М.С. Покровский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – №7. – С. 10-12.

38. Гольман, А.М. Ионная флотация / А.М. Гольман. – М.: Недра, 1982. – 144 с.

39. Гольман, А.М. О причинах эффективной электрофлотации гидратных осадков металлов без реагентов собирателей / А.М. Гольман, Э.А. Шрадер, Р.М. Зекель и др. // В кн.: Флотационные системы, процессы и аппараты при переработке минерального сырья. – М.: Ин т физики Земли АН СССР, 1974. – С.102-117.

40. Горячев, Б.Е. Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов / Б.Е. Горячев, Т.В. Чекушина // Цветные металлы. – 2005. – №1. – С. 20-23.
41. Горячев, Б.Е. Технология алмазосодержащих руд / Б.Е. Горячев. – М: МИСИС, 2010. – 326 с.
42. Григорьева, В.А. Теплоэнергетика и теплотехника / В.А. Григорьева. – 1983. – 552 с.
43. Грошева, Л.П. Графические расчеты по фазовым диаграммам солевых систем: Учебное пособие / Л.П. Грошева. – Новгородский государственный университет. 2006. – 41 с.
44. Громов, С.Л. Выбор анионита для эффективного удаления органических примесей из природной воды / С.Л. Громов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – №1. – С. 41-43.
45. Громогласов, А.А. Водоподготовка: Процессы и аппараты / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
46. Данилов, Ю.Г. Совершенствование физико-химических методов извлечения алмазов / Ю.Г. Данилов // Горный журнал. – 1994. – № 5. – С. 27-28.
47. Двойченкова, Г.П. Интенсификация очистных операций доводки алмазных концентратов применением электрохимически обработанных водных систем / Г.П. Двойченкова, А.В. Зуев, Э.А. Трофимова и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГУ, 2003. – №7. – С. 183 – 184.
48. Двойченкова, Г.П. Разработка, апробация и перспективы практической реализации электрохимического метода водоподготовки в схемах липкостной и тяжелосредной сепарации на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, В.И. Богачев и др. // Материалы междунар. совещ. «Совр. методы оценки технол. свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благород. металлов и алмазов и прогресс. технологии их переработки». – Иркутск, 2004. – С. 125-127.
49. Двойченкова, Г.П. Разработка экологически безопасной технологии переработки и утилизации минерализованных оборотных вод обогатительных фабрик и карьерных рассолов для объектов АК «АЛРОСА» / Г.П. Двойченкова, В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова и др. // Труды V Международного конгресса стран СНГ. – 2005. – С. 38-40.
50. Двойченкова Г.П. Интенсификация процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья на основе электрохимического метода газонасыщения водных систем / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, О.Е. Ковальчук и др. // Горный журнал. – 2012. – № 12. - С.88-92.
51. Двойченкова, Г.П. Интенсификация процессов доводки алмазосодержащих концентратов липкостной сепарации / Г.П. Двойченкова, Э.А. Трофимова, Г.Х.Островская и др. // Труды международной научно-практической конференции «Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений». – Новосибирск: Наука, 2011. – С. 427-431.

52. Двойченкова, Г.П. Моделирование и исследование поверхностных свойств алмазов при использовании электрохимически модифицированных минерализованных вод / Г.П. Двойченкова, Е.Г. Коваленко, Н.И. Комарова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №5. – С. 42-47.

53. Двойченкова, Г.П. Результаты промышленных испытаний электрохимической технологии водоподготовки с малорастворимыми электродами нового типа на перделе пенной сепарации ОФ №3 МГОКа / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Е.Г. Коваленко // Материалы VIII Международного конгресса обогатителей. – М.: МИСиС, 2011. – С.345-347.

54. Двойченкова, Г.П. Результаты исследований проб отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья / Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук, Ю.Б. Стегницкий // Перспективы науки. – 2013. – №10. – С. 246-248.

55. Чантурия, В.А. Особенности фазового минерального состава поверхности алмазных кристаллов, извлекаемых из хвостов обогащения алмазосодержащего сырья / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // Инновации и инвестиции. – 2013. – №7. – С. 264-267.

56. Двойченкова, Г.П. Формирование минеральных образований на поверхности природных алмазов и метод их деструкции на основе электрохимически модифицированных минерализованных вод / Г.П. Двойченкова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №4. – С.159-171.

57. Двойченкова, Г.П. Интенсификация процессов глубокой переработки труднообогатимых алмазосодержащих руд на основе электрохимических воздействий / Г.П. Двойченкова // Горный журнал. – 2016. – №9. – С. 53-58.

58. Двойченкова, Г.П. Результаты исследований слоистых силикатов интенсивно измененных кимберлитов и тонкодисперсных фракций их преобразований / Г.П. Двойченкова, Ю.Б. Стегницкий, О.Е. Ковальчук, А.С. Тимофеев, Ю.А. Подкаменный // Отечественная геология. – 2016. – №3. – С. 57-66.

59. Дроздов, А.В. Криогидрогеология алмазных месторождений Западной Якутии / А.В. Дроздов, Н.А. Иост, В.В. Лобанов. – Иркутск: Изд-во ИГТУ, 2008. – 507 с.

60. Дюкарев, В.П. Электрохимическое кондиционирование природных северных вод в схемах водоподготовки бытовых объектов АК «АЛРОСА» / В.П. Дюкарев, В.Т. Калитин, Э.И. Гаценбиллер и др. // Горный журнал. – 2000. – №7. – С. 69-70.

61. Дюкарев, В.П. Разработка и внедрение электрохимической технологии водоподготовки при обогащении алмазосодержащих кимберлитов / В.П. Дюкарев, В.Т. Калитин, А.Ф. Махрачев и др. // Горный журнал. – 2000. – №7. – С. 65-68.

62. Заскевич, М.В. Технология переработки алмазосодержащего сырья в компании «Алмазы Россия-Саха» / М.В. Заскевич, В.Т. Смольников // Горный журнал. – 1994. – № 9. – С. 45-47.
63. Зигбан, К. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фельман. – М.: Мир, 1997. – 494 с.
64. Зинчук, Н.Н. Вторичные минералы кимберлитов / Н.Н. Зинчук, А.Д. Харьков, Ю.М. Мельник, Н.П. Мовчан. – Киев: Наукова Думка, 1993. – 282 с.
65. Зинчук, Н.Н. Постмагматические минералы кимберлитов / Н.Н. Зинчук. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 538 с.
66. Злобин, М.Н. Состояние и некоторые пути развития технологии обогащения алмазосодержащих руд на предприятиях АК «АЛРОСА» / М.Н. Злобин // Алмазы: сб. науч. тр. — М.: ООО «ЭС-ТЭ пресс», 2002. С. 59-63.
67. Злобин, М.Н. Технология крупнозернистой флотации при обогащении алмазосодержащих руд / М.Н. Злобин // Горный журнал. – 2011. – №1. – С. 87-89.
68. Зуев, А.В. Интенсификация пенной сепарации алмазосодержащих руд на основе электрохимического кондиционирования водных систем: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Зуев Алексей Владимирович. – М.: ИПКОН РАН, 2001. – 24 с.
69. Зуев, А.В. Разработка и промышленное освоение технологии обогащения алмазосодержащего сырья с использованием электрохимического метода водоподготовки / А.В. Зуев, Г.П. Двойченкова, Э.А. Трофимова, В.И. Евдокимов, В.И. Богачев // Материалы I конгресса обогатителей стран СНГ. – 1997. – С. 52-54.
70. Зуев, В.В. Использование величин удельных энергий кристаллических решеток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств / В.В. Зуев, Г.Я. Аксенова, Н.А. Мочалов, В.Ф. Николайчук, А.И. Щерабатов // Обогащение руд. – 1999. – № 1-2. – С. 48-53.
71. Зуев, В.В. Закономерная связь физических свойств минералов и других твердых кристаллических тел с их энергией сцепления атомных остовов и связующих электронов / В.В. Зуев // Обогащение руд. – 2002. – № 5. – С. 42-47.
72. Зырянов, И.В. Основные направления и задачи научной деятельности института «Якутнипроалмаз» / И.В.Зырянов, И.Ф.Бондаренко // Горный журнал. – 2011. – №1. – С. 15-16.
73. Изоитко, В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. / В.М. Изоитко. – СПб: Наука, 1997. – 582 с.
74. Изыскание новых, более эффективных и менее токсичных реагентов для флотации алмазов. Исследование селективно действующих малотоксичных реагентов на основе нефтепродуктов и индивидуальных соединений: информационный отчет о НИОКР. / Тема 23-81П-324. Мирный: Якутнипроалмаз, 1983. – 52 с.

75. Каграманов, Г.Г. Исследование очистки водных растворов от катионов с помощью керамических мембран / Г.Г. Каграманов, Р.Г. Качаров, А.А. Дубровин // Химическая технология. – 2001. – № 1. – С. 42-47.

76. Калитин, В.Т. Процессы, происходящие при переработке и обогащении алмазосодержащего сырья / В.Т. Калитин, В.Ф. Монастырский // Обогащение руд. – 2001. – №6. – С. 58-62.

77. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 467 с.

78. Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов / М.Х. Карапетьянц – М.: Высшая школа, 1981. – 333 с.

79. Килимник, А.Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева. – Тамбов: Издательство ТГТУ, 2008. – 68 с.

80. Кириллин, А.Д. Мировой алмазный рынок. / А.Д. Кириллин, О.А. Кириллин, Г.А. Кириллин – М.: АК АЛРОСА, 1999. – 397 с.

81. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. – М.: Химия, 1978. – 240 с.

82. Классен, В.И., Мокроусов, В.А. Введение в теорию флотации / В.И. Классен, В.А. Мокроусов. – М.: Metallurgizdat, 1955. – 464 с.

83. Кобылкин, О.И. Исследование процесса липкостной сепарации алмазов / О.И. Кобылкин, С.Г. Пономарева // Горный журнал. – 1994. – № 5. – С.13-15.

84. Коваленко, В.Ф. Судовые водопреснительные установки / В.Ф. Коваленко, Г.Я. Лукин. – Л.: Судостроение, 1970. – 304 с.

85. Коваленко, Е.Г. Повышение эффективности извлечения алмазов пенной сепарацией с применением сочетания электрохимической и тепловой обработки пульпы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Коваленко Евгения Геннадьевича. – М.: ИПКОН РАН, 2016. – 24 с.

86. Коваленко, Е.Г. Обоснование применения метода тепловой обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазов / Е.Г. Коваленко, Г.П. Двойченкова, В.В. Поливанская // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №6. – С.158–164.

87. Коваленко, Е.Г. Обоснование и выбор условий удаления минеральных пленок с поверхности алмаза при тепловой обработке / Е.Г. Коваленко, Г.П. Двойченкова // Матер. межд. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2014. – С.170-173.

88. Ковкова, Т.М., Проблемы осаждения тонкодисперсных глинистых минералов в хвостохранилище ОАО «Севералмаз» / Т.М. Ковкова, А.М. Костров, В.В. Коленченко и др. // Обогащение руд. – 2010. – №2. – С. 49-50.
89. Колганов, В.Ф. Горно-геологические особенности коренных месторождений алмазов Якутии; АК «АЛРОСА» / В.Ф. Колганов, А.Н. Акишев, А.В. Дроздов. – Институт «Якутнипроалмаз», г. Мирный; типография ООО «МГТ», 2013. – 568 с.
90. Козин В.З. Экспериментальное моделирование и оптимизация процессов обогащения полезных ископаемых / В.З. Козин. – М.: Недра, 1984. – 112 с.
91. Козин, В.З. Опробование, контроль и автоматизация обогатительных процессов / В.З. Козин, О.Н. Тихонов. – М.: Недра, 1990. – 364 с.
92. Кононко, Р.В., Перспективы применения процесса трибоэлектрической сепарации в схемах доводки гравитационных концентратов алмазоизвлекающих фабрик / Р.В. Кононко, Ю.С. Мухачев, С.А. Богидаев // Золотодобыча. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2010. – №144. – С.5-8.
93. Копылов, А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов. – М.: 2003. – 320 с.
94. Копченова Е.В. Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов / Е.В. Копченова. – М: Недра, 1979. – 247 с.
95. Котов Ю.А., Месяц Г.А., Филатов А.Л. и др. Комплексная переработка пиритных отходов горно-обогатительных комбинатов наносекундными импульсными воздействиями // Доклады АН. – 2000. – Т. 372. – № 5. – С. 654-656.
96. Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах / О.Б. Котова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 194 с.
97. Костровицкий, С.И. Атлас коренных месторождений алмазов Якутской кимберлитовой провинции / С.И. Костровицкий, З.В. Специус, Д.А. Яковлев, Г.С. Фон-дер-Флаас, Л.Ф. Суворова, И.Н. Богуш. – НИГП АК «АЛРОСА», г. Мирный; типография ООО «МГТ», 2016. – 480 с.
98. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8, / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
99. Криворучко, А.И. Дезактивация маломинерализованной радиоактивно-загрязненной воды методом электродиализа / А.И. Криворучко и др. // Химия и технология воды. – 1996. – №3. – С. 310-312.
100. Кубасов, В.Л. Электрохимическая технология неорганических веществ / В.Л. Кубасов, В.В. Банников. – М.: Химия, 1989. – 288 с.

101. Кулебякин, Н.М. Основные этапы создания и совершенствования технологии обогащения алмазосодержащих руд и песков / Н.М. Кулебякин, А.В. Прокопенко // Горный журнал. – 2001. – №5. – С. 49-52.
102. Кулебякин, Н.П. Современные технологии обогащения алмазосодержащих руд и песков / Н.П. Кулебякин, А.Ф. Махрачев, С.В. Коморников и др. // Горный журнал. – 2001. – № 5. – С. 49–53.
103. Кулебякин, Н.М. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов трубки «Ботуобинская» в тяжелой суспензии / Н.М. Кулебякин, С.А. Амелин // Добыча и переработка золото- и алмазосодержащего сырья. – Иркутск, 2001. – С. 413-424.
104. Кульский, А.А. Технология очистки природных вод / А.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Вища школа, 1986. – 352 с.
105. Кульский, Л.А. Электрохимия в процессах очистки воды / Л.А. Кульский, В.Д. Гребенюк, О.С. Славук. – Киев: Техника, 1987. – 220 с.
106. Куренков, И.И. О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд / И.И. Куренков // Труды Института горного дела им. А.А. Скочинского. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – Т. IV. – С. 241-251.
107. Лазарев, А.Н. Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов / А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, М.Б. Смирнов. – Л.: Наука, 1985. – 120 с.
108. Ларин, Б.М. Анализ существующих технологий водоподготовки на тепловых электростанциях / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, М.Ю. Опарин, Н.В. Бушуева // Энергосбережение и водоподготовка. – 2002. – №2. – С. 11-19.
109. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М.: Металлургия, 1972. – 387 с.
110. Леонов, С.Б. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / С.Б. Леонов, О.Н. Белькова. – М: Интермет Инжиниринг, 2001. – 631 с.
111. Макалин, И.А. Повышение эффективности радиометрической сепарации на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» / И.А. Макалин // Горный журнал. – 2012. – № 12. – С. 71-73.
112. Макарский, И.В. Контроль качества очистки алмазов с помощью спектрофотометра Lambda 950 / И.В. Макарский // Горный журнал. – 2012. – № 12. – С. 74-78.
113. Макарский, И.В. Совершенствование термохимических методов глубокой очистки алмазов / И.В. Макарский, Е.И. Адодин, Л.Г. Тарасова // Горный журнал. – 2011. – №1. – С. 89-91.
114. Маланьин, М.И. Методы отбора и обработки проб при поисках месторождений алмазов / М.И. Маланьин, А.П. Крупенина, Б.И. Прокопчук. – М.: Недра, 1984. – 359 с.

115. Мамаков, А.А. Современное состояние и перспективы применения электролитической флотации веществ / А.А. Мамаков. – Кишинев: Штиинца, 1975. – Т.1. - 133 с.
116. Мамаков, А.А. Применение электрофлотофлокуляции в технологии очистки металлосодержащих промышленных стоков / А.А. Мамаков, А.И. Кушнир, Р.В. Дрондина, Л.Ф. Игнатова // Электронная обработка материалов. – 1977. – №4. – С. 67-69.
117. Маршинцев, В.К. Вертикальная неоднородность кимберлитовых тел Якутии / В.К. Маршинцев. – Новосибирск: Наука, 1986. – 240 с.
118. Матусевич, Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
119. Мерзляков, С.В. Применение комбинированной схемы с элементами криотехнологии для интенсификации очистки оборотной воды от глинистых шламов в условиях Западной Якутии / С.В. Мерзляков, А.А. Стесяков, В.Г. Миненко // Материалы V Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: Альтекс, Т. III. – С. 89-92.
120. Методы отбора и обработки проб при поисках месторождений алмазов / ЦНИГРИ. – М.: Недра, 1984. – С.128-131.
121. Милованов, Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии / Л.В. Милованов. – М.: Металлургия, 1971. – 377 с.
122. Миненко, В.Г. Интенсификация липкостной сепарации алмазосодержащих руд на основе электрохимического кондиционирования водных систем: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Миненко Владимир Геннадьевич. – М. : ИПКОН РАН, 2004. – 24 с.
123. Миненко, В.Г. Интенсификация процесса тяжелосредной сепарации для технологии ОФ №15 Нюрбинского ГОКа / В.Г. Миненко, В.И. Богачев, Е.Н.Чернышева и др. // Матер. V конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: МИСиС, 2005. – Т. 1. - С. 68-71.
124. Миненко, В.Г. Интенсификация липкостной сепарации алмазосодержащих руд на основе электрохимического кондиционирования водных систем / В.Г. Миненко, В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, В.И. Богачев // Матер. Междунар. совещания «Плаксинские чтения». – Иркутск, 2004. – С. 132-133.
125. Мироненко, В.А. Охрана подземных вод в горнодобывающих районах / В.А. Мироненко, В.Г. Румынин, В.К. Усачев. – Л.: Недра, 1980. – 320 с.
126. Митрофанов, С.И. Электрохимические свойства минералов и адсорбция реагентов собирателей / С.И. Митрофанов, М.Я. Рыскин // Труды VIII Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых. – Л.: Механообр, 1969. – Т. 2. – С. 171-180.
127. Митрофанов, С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. / С.И. Митрофанов, Л.А. Барский, В.Д. Самыгин. – М.: Недра, 1974. – 352 с.

128. Михайлова, Л.А. Прогнозирование ресурса работы платинированных титановых электродов для процессов электролиза природных вод: дис. ... канд. техн. наук. / Михайлова Л.А. – М, 1987. – 24 с.

129. Михайлова, Л.А. Анодное поведение ПТА в условиях получения гипохлорита из природных вод / Л.А. Михайлова, С.Д. Ходкевич, Л.М. Якименко // Электрохимия. – 1986, Т. 22. – №7. – С. 923-928.

130. Монастырский, В.Ф. Выбор технологических схем переработки и обогащения алмазосодержащих руд / В.Ф. Монастырский, Г.П. Двойченкова, А.В. Зуев, С.О. Луйк // Вестник ЯГУ Северо-Восточного Федерального Университета Им. М.К. Аммосова. – 2006. – №4. – С.38-43.

131. Морозов, В.В. Использование переменноточковой обработки пульпы для интенсификации флотационного разделения цинково-пиритных концентратов / В.В. Морозов, А.А. Абрамов, В.М. Авдохин // Энергетические воздействия в процессах переработки минерального сырья. – Новосибирск: СО АН СССР, 1987. – С. 16-22.

132. Морозов, В.В. Основные закономерности формирования ионно-молекулярного состава жидкой фазы при диафрагменной электрообработке пульпы / В.В. Морозов, Т.С. Николаева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2000. – № 9. – С. 205-208.

133. Мязин, В.П. К проблеме геолого-технического изучения руд и критериев их обогатимости / В.П. Мязин, Л.Ф. Наркелян, А.И. Трубачев // Обогащение руд. – Иркутск: ИрГТУ, 2002. – С. 150-155.

134. Назарова, Г.Н. Применение метода электрокоагуляции для очистки сточных вод гидрометаллургических предприятий с одновременным их доизвлечением / Г.Н. Назарова, М.Д. Венкова, Л.В. Костина и др. // Вопросы теории и технологии переработки минерального сырья. – М.: Ин т физики Земли АН СССР, 1977. – С. 59-64.

135. Назарова, Г.Н., Применение метода электрокоагуляции для очистки сточных вод гидрометаллургических предприятий с одновременным их доизвлечением / Г.Н. Назарова, М.Д. Венкова, Л.В. Костина и др. // Вопросы теории и технологии переработки минерального сырья. – М., 2000. – С. 34-40.

136. Назарова, Г.Н., Костина Л.В. Применение электрохимической технологии для очистки отработанных промышленных растворов и сточных вод обогатительных и металлургических предприятий с одновременным доизвлечением ценных компонентов / Флотационные системы, процессы и аппараты при переработке минерального сырья / Г.Н. Назарова, Л.В. Костина // М.: Ин т физики Земли АН СССР, 1974. – С. 36-42.

137. Найфонов, Т.Б., Применение переменного тока для электрохимической обработки пульпы при флотации руд / Т.Б. Найфонов, Г.Г. Морозов, И.Б. Захарова // Известия ВУЗов Цветная металлургия. – 1982. – №2. – С. 10-13.
138. Небера, В.П. Флокуляция минеральных суспензий / В.П. Небера. – М.: Недра, 1983. – 243 с.
139. Орлов, Ю.Л. Минералогия алмаза / Ю.Л. Орлов. – М.: Наука, 1973. – 233 с.
140. Остапенко, П.Е. Технологическая оценка минерального сырья. Опробование месторождений. Характеристика сырья / П.Е. Остапенко. – М.: Недра, 1990. – 272 с.
141. Отчет независимых экспертов о запасах и ресурсах месторождений алмазов группы компаний «Алроса» / «Майкон Интернэшнл Ко Лимитед», 2013. – 495 с.
142. Изучение концентрации, состава, физических и физико-механических свойств сапонитовой пульпы, складированной в хвостохранилище 1-ой очереди Ломоносовского ГОКа опытно-промышленного участка на трубке Архангельская: отчет о НИР. / М.: Институт геоэкологии РАН, 2007. – 125 с.
143. Петрунин, Г.И. Теплофизические свойства вещества земли: уч. пособие / Г.И. Петрунин, В.Г. Попов. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 68 с.
144. Пииртола, Л. Коагулянты на основе трехвалентного железа в подготовке питьевой воды / Л. Пииртола // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – №3. – С. 30-32.
145. Плаксин, И.Н. Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах / И.Н. Плаксин // Известия АН СССР. – М.: ОН, 1950. – №2. – С. 1827-1844.
146. Плаксин, И.Н. О влиянии ионизирующих излучений на флотационные свойства некоторых минералов / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия, В.П. Якушин // Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых. – М.: Наука, 1970. – С. 292-300.
147. Плесков, Ю.В. Электрохимия алмаза / Ю.В. Плесков. – М.: Ин-т электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. – 2003. – 104 с.
148. Польшкин, С.И. Флотация руд редких металлов и олова / С.И. Польшкин. – М.: Госгортехиздат, 1960. – 637 с.
149. Попов, И.В. Влияние электрохимической обработки пульпы на ее ионный состав / И.В. Попов, В.И. Ростовцев // В сб.: Обогащение полезных ископаемых. – Новосибирск.: ИГД СО АН СССР, 1977. – С. 59-66.
150. Попов, И.В. Влияние электрохимической обработки на флотационные свойства минералов / И.В. Попов, В.И. Ростовцев, А.К. Труфакина // В сб.: Обогащение полезных ископаемых. – Новосибирск.: ИГД СО АН СССР, 1977. – С. 45-51.
151. Присяжнюк, В.А. Физико-химические основы предотвращения кристаллизации солей на теплообменных поверхностях / В.А. Присяжнюк // Журнал С.О.К. – 2003. – №10.

152. Пыляев, М.И. Драгоценные камни, их свойства и употребление / М.И. Пыляев. – СПб., 2007. – 389 с.
153. Ребиндер, П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер – М.: Наука, 1979. – 384 с.
154. Ребиндер, П.А. Исследования прикладной физикохимии поверхностных явлений / П.А. Ребиндер. – М.: ОНТИ, НКТП, 1936. – 438 с.
155. Рубинштейн, Ю.Б. Пенная сепарация и колонная флотация / Ю.Б. Рубинштейн. – М.: Недра, 1989. – 304 с.
156. Савицкий, Л.В. Разработка многокритериального метода выбора рациональных схем рудоподготовки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: 25.00.13 / Савицкий Леонид Валерьевич. – М.: МГГУ. – 2010. – 23 с.
157. Садименко, А.П. Экспериментальные методы коллоидной химии / А.П. Садименко, Т.П. Духнина, Е.Б. Глуз. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1988. – 276 с.
158. Сазерленд, К. Принципы флотации / К. Сазерленд, И. Уорк. – М.: изд. черной и цветной металлургии, 1958. – 411 с.
159. Семкин, Б.В. Основы электроимпульсного разрушения материалов / Б.В. Семкин, А.Ф. Усов, В.И. Курец. – Апатиты: КНЦ, 1995. – 276 с.
160. Скорчелетти, В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчелетти. – Л.: Химия, 1974. – 568 с.
161. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
162. Смольников, В.А. Перспективные способы повышения флотуемости алмазов / В.А. Смольников, Г.М. Бычкова, З.В. Специус и др. // Горный журнал. – 1999. – №5. – С. 33-36.
163. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл. – М., Мир, 1969. – Т. 21. – 544 с.
164. Справочник химика / М.-Л.: Химия, 1966. – Т. I-VII.
165. Стерман, Л.С. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС / Л.С. Стерман, В.Н. Покровский. – М.: Энергия, 1981. – 232 с.
166. Строение, вещественный состав и особенности алмазоносности кимберлитов трубок «Мир» и «Айхал»: отчет о НИР / Иркутск: Иргиредмет, 1969. – 291 с.
167. Сухно, А.М. Организация водооборота на Айхальском ГОКе / А.М. Сухно // Горный журнал. – 2000. – №7. – С. 62-63.
168. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ., 1981. – Вып. I-X.

169. Технологическая оценка минерального сырья. Нерудное сырье. Справочник. 1995. – М.: Недра. – 507 с.

170. Технологический регламент на проектирование схемы рудоподготовки и обогащения фабрики №3 с учетом обработки руды подземной добычи рудника «Мир»: Регламент. / Мирный, 2006. – 72 с.

171. Трофимова, Э.А. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов / Э.А. Трофимова, Ю.П. Диков, В.И. Богачев, Г.П. Двойченкова. – Развитие новых научных направлений и технологий освоения недр Земли. – М.: ННЦ ГП-ИГД им. А. А. Скочинского, 2000. – 231 с.

172. Трофимова, Э.А. Эффективность применения бездиафрагменной электрохимической водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов / Э.А. Трофимова, А.В. Зуев, Г.П. Двойченкова, В.И. Богачев // Развитие идей И. Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии. М.: ННЦ ГП-ИГД им. А. А. Скочинского, 2000. – 327 с.

173. Трофимова, Э.А. Интенсификация прямой флотации железных руд применением кислого продукта электролиза воды технологических вод / Э.А. Трофимова, Х.У. Ковальчук, Г.П. Двойченкова // Совершенствование методов переработки минерального сырья. – М.: ИПКОН АН СССР, 1983. – С. 30-35.

174. Трофимова, Э.А. Обоснование целесообразности использования электрохимического метода водоподготовки в процессе тяжелосредной сепарации алмазосодержащих кимберлитов / Э.А. Трофимова, В.А. Чантурия, В.И. Богачев, Г.П. Двойченкова, А.В. Зуев // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 381-382.

175. Трофимова, Э.А. Способ обогащения алмазосодержащего сырья / Э.А. Трофимова, В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова и др. – Пат. РФ 2071836, 29.07.1993. БИ

176. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

177. Франк-Каменецкий, В.А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных Р-Т параметрах / В.А. Франк-Каменецкий, Н.В. Котов, Э.А. Гойло. – Л., Недра, 1983. – 151 с.

178. Фрог, Б.Н. Водоподготовка: уч. пособие / Б.Н. Фрог. – М.: МГУ, 2001. – 680 с.

179. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для ВУЗов / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

180. Фрумкин, А.Н. Физико-химические основы теории флотации / А.Н. Фрумкин // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – №2. – С. 323-342.

181. Хабаров, О.С. Безреагентная очистка сточных вод / О.С. Хабаров. – М.: Химия, 1982. – 154 с.
182. Харьков, А.Д. История алмаза / А.Д. Харьков, Н.Н. Зинчук, В.М. Зуев. – М.: Недра, 1987. – 601 с.
183. Харьков, А.Д. Коренные месторождения алмазов мира / А.Д. Харьков, Н.Н. Зинчук, В.М. Зуев. – М.: Недра, 1998. – 555 с.
184. Чантурия, В.А. Научные основы электрохимической технологии процессов обогащения минерального сырья / В.А. Чантурия // Вестник Академии наук СССР. – 1985. – №9. – С. 39-47.
185. Чантурия, В.А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России / В.А. Чантурия // Обогащение руд. – 2000. – №6. – С. 3-8.
186. Чантурия, В.А. Селективная дезинтеграция тонковкрапленных минеральных комплексов при высокоимпульсном воздействии / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев // Известия АН. Физическая серия. – 2005. – Т. 69. – С. 1085-1061.
187. Чантурия, В.А. Инновационные технологии переработки техногенного минерального сырья / В.А. Чантурия, В.Е. Вигдергауз // Горный журнал. – 2008. – №6. – С. 71-74.
188. Чантурия, В.А. Способ липкостной сепарации / В.А. Чантурия, В.Т. Калитин, Э.А. Трофимова, А.В. Зуев и др. – Патент РФ № 2123889. 27.12.1998.
189. Чантурия, В.А. Проблемы и концепция развития первичной переработки минерального сырья / В.А. Чантурия, А.А. Лавриненко // Обогащение руд. – 2004. – №2. – С. 3-8.
190. Чантурия, В.А. Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса -5 мм / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, Э.А. Трофимова и др. // Горный журнал. – 2011. – №1. – С. 71-74.
191. Чантурия, В.А. Электрохимические методы интенсификации процессов флотации / В.А. Чантурия, В.Д. Лунин. – М.: Наука, 1983. – 144 с.
192. Чантурия, В.А. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах / В.А. Чантурия, Г.Н. Назарова – М.: Наука, 1977. – 160 с.
193. Чантурия, В.А. Минеральные и органические нанообразования на природных алмазах: условия их формирования, методы их удаления / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, В.И. Богачев, Г.П. Двойченкова // Горный журнал. – 2010. – №7. – С. 68-71.
194. Чантурия, В.А. Теоретические основы и технологические результаты использования электрохимического метода водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих

кимберлитов / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, Г.П. Двойченкова // М.: Алмазы, 2000. – С. 50-58.

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

196. Чантурия, В.А. Механизм пассивации и активации поверхности алмазов при переработке алмазосодержащих руд / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, Ю.П. Диков и др. // Обогащение руд. – 1999. – №6. – С. 14-18.

197. Чантурия, В.А. Связь поверхностных и технологических свойств алмазов при обогащении кимберлитов / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, Ю.П. Диков и др. // Горный журнал. – 1998. – №11-12. – С. 52-56.

198. Чантурия, В.А. Способ липкостной сепарации / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, Э.А.Трофимова. – Патент РФ №:2123889 от 27.11.1998. – 4 с.

199. Чантурия, В.А. Экспериментальные исследования физико-химических методов очистки поверхности алмазных кристаллов от депрессирующих минеральных примесей / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Г.П. Двойченкова др. // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012. – Вип. 48(89). – С. 136-143.

200. Чантурия, В.А. Экспериментальное обоснование кинетики формирования ионного состава оборотных водных систем и методики оценки эффективности способов их обесшламливания для условий переработки алмазосодержащего сырья / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, Ю.Б. Стегницкий и др. // Збагачення корисних копалин: Наук. -техн. зб. – 2012. – Вип. 48(89). – С. 150-159.

201. Чантурия, В.А. Изменение технологических свойств алмазов в условиях переработки вторично измененных кимберлитов / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук, Е.Г. Коваленко // Руды и металлы. – 2013. – № 3. – С.48 – 55.

202. Чантурия, В.А. Особенности фазового минерального состава поверхности алмазных кристаллов, извлекаемых из хвостов обогащения алмазосодержащего сырья / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // Инновации и инвестиции. – 2013. – № 7. – С. 264-267.

203. Чантурия, В.А. Структурно-химическая характеристика тонкодисперсных минеральных примесей на поверхности алмазов и эффективность их деструкции продуктами электролиза воды / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // Горный журнал. – 2014. – № 1. – С. 19-23.

204. Чантурия, В.А. Особенности минералогического состава и распределения минеральных компонентов в отвальных хвостах обогащения алмазосодержащего сырья / В.А.

Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук, А.С. Тимофеев // Руды и металлы. – 2014. – №4. – С. 67-73.

205. Чантурия, В.А. Экспериментальная оценка эффективности использования продуктов электролиза воды для направленного изменения заряда поверхности природных алмазов / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, И.Ж. Бунин, О.Е. Ковальчук, В.П. Миронов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №6 – С. 151-160

206. Чантурия, В.А. Поверхностные свойства алмазов метасоматически измененных кимберлитов и их модификация в условиях переработки минерального сырья / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2015. – №2. – С. 137-148.

207. Чантурия, В.А. Модификация свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах переработки кимберлитовых руд / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // ГИАБ №7 (специальный выпуск 30). – 2015. – С 110-120.

208. Чантурия, В.А. Особенности состава поверхности гидрофильных алмазов и их роль в процессе пенной сепарации / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук, А.С. Тимофеев // ФТПРПИ. – 2015. – №6. – С 173-181.

209. Чантурия, В.А. Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазных кристаллов / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2016. – №3. – С. 116-122.

210. Чантурия, В.А. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира (Ч.1) / В.А. Чантурия, С.С. Бондарь, К.В. Годун, Б.Е. Горячев // Горный журнал. – 2015. – №2. – С. 55-58.

211. Чантурия, В.А. Анализ распределения вторичных минералов и их ассоциаций в метасоматически измененных кимберлитовых рудах и продуктах их переработки / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук, А.С. Тимофеев, Ю.А. Подкаменный // Руды и металлы. – 2016. – №2. – С. 73-83.

212. Чантурия, В.А. Модификация поверхности порообразующих материалов в условиях взаимодействия с техногенными и электрохимически обработанными водами / В.А. Чантурия, М.В. Рязанцева, Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, Е.В. Копорулина // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2017. – №1. – С. 1-9.

213. Чантурия, В.А. Комбинированные процессы извлечения алмазов из метасоматически измененных кимберлитовых пород / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, И.Ж. Бунин и др. // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2017. – №2. – С. 1-12.

214. Черепин, В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.
215. Эйгелес, М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе / М.А. Эйгелес. – М.: Недра, 1977. – 216 с.
216. Фирмэнс, Л. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Л. Фирмэнс, Дж. Вэнник, В. Декейсер. – М.: Мир, 1981. – 468 с.
217. Юсупов, Т.С. Механическая активация минералов перед процессами химического обогащения / Т.С. Юсупов // Физические и химические основы переработки минерального сырья. – М.: Наука, 1982. - С. 165-168.
218. Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1974. – 301 с.
219. Якименко Л.М. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии / Л.М. Якименко // Материалы Всесоюзной научной конференции. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1971. – С. 138-140.
220. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 133 с.
221. Яковлев, С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
222. Anon, O. Diamonds / O. Anon // Min. Ann. Review. – 1983. – P. 119-120.
223. Chadwic, J.R. Jwaneng and Botswana: at reining of diamond production / J.R. Chadwic // World Min. – Jan. 1983. – P. 64-68.
224. Chanturiya, V.A. Proceedings of the 1-st International Symposium of Fundamentals of Mineral Processing (34-th annual Conference of Metallurgist of CIM) / V.A. Chanturiya, E.A. Trofimova, G.P. Dvoichenkova // An electrochemical method of fine diamond flotation. Proctssing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal. – Vancouver, British Columbia, 1995. – P. 467-477.
225. Chanturiya, V. Surface properties of diamonds in kimberlites processing / V. Chanturiya, V. Zuev, E. Trofimova, Y. Dikov // Proceeding of the XXI International mineral processing congress. – Rome, 2000. – P. 9-16.
226. Chanturiya, V. The mineral and natural diamonds: condition of formation and methods of removal / V. Chanturiya, E. Trofimova, V. Bogachev, G. Dvoichenkova, Y. Dikov // Proceedings of the XIV Balkan mineral processing congress. – Tuzla, 2011. – vol. I. – P. 396-401.
227. Chanturiya, V.A. Mechanism of fine dispersed mineral formation on the surface of diamonds and their removal by water system electrolysis products / V.A. Chanturiya, G.P. Dvoychenkova, O.Ye. Kovalchuk // IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings. – ISBN: 978-1-926872-29-2

228. Chaston, I.R. Heavy Media Cyclon Plant Design and Practice or Diamond Recovery in Africa / I.R. Chaston // proc. 10th Inter. Miner. Proc. Cong. – London, 1973. – Ed.: Inst. Min. and Metal. – P. 257-276.
229. Dean, J.A. Lange's handbook of chemistry/ J.A. Dean. – 12th, ed: McGraw-Hill, New York. – 1999. – 327 p.
230. Prelas, M.A. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films / M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow (editors). – New York: Marcel Dekker, 1997. – 534 p.
231. Hart, E.I. Molecular and Free Radical fields of Ionizing Radiations in Aqueous solutions / E.I. Hart // Radiations research. 1954. – Vol. 1. – P. 5-18.
232. Langelier, W.F. Chemical Equilibria in Water Treatment / W.F. Langelier // Journal of American Water Works Association. – 1946. – 38. – Pp. 169-181.
233. Langelier, W.F. The Analytical Control of Anticorrosion Water Treatment / W.F. Langelier // Journal of American Water Works Association. – 1936. – 28. – Pp. 1500-1511.
234. Newkirk, J.B. Nucleation of Ammonium Iodide Crystals from Aqueous Solutions / J.B. Newkirk, D. Turbull // Journal of Applied Physics, Volume 26, Issue 5, p.579-583.
235. Pepper, S.V. Electron spectroscopy of the diamond surface / S.V. Pepper // Appl. Phys. Lett. – 1981. – 38. – №5. – P. 344-346.
236. Randolph, A.D. Theory and particulate processes / A.D. Randolph, M.A. Larson. – Analysis and techniques of continuous crystallization, N-Y. – Acad. Press., 1971. – 251 p.
237. Ryznar, J.W. A New index for Determining the Amount of Calcium Carbonate Formed by Water / J.W. Ryznar // Journal of the American Water Works Association. – 1944. – 36. – Pp. 25-29.
238. Shankar, B.S. Determination of Scaling and corrosion tendencies of water through the use of Langelier and Ryznar Indices / B.S. Shankar // Scholars Journal of Engineering and Technology. – 2014. – 2(2A). – P.123-127.
239. Shafeev, R.S. Effect of Ionizing Radiations on the Process of Flotation. / R.S. Shafeev, V.A. Chanturiya, V.P. Yakushkin. – M.: Nauka, 1971. – 132 p.
240. Telkes, M. Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt Solutions / M. Telkes // Industrial and Engng. Chem. – 1952. – 44 (7). – Pp. 1308-1310.
241. Turnbull, D. Nucleation catalysis / D. Turnbull, B. Vonnegut // Industrial and Engng. Chem. – 1952. – 44 (6). – Pp. 1292-1298.
242. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung / M. Volmer. –Dresden. Steinkopf. –1939. – 320 p.
243. Zhang J. Kouznetsov D. Yub M. Improving the separation of diamond from gangue minerals / J. Zhang, D. Kouznetsov, M. Yub // Minerals Engineering. – Vol. 36–38. – October 2012. – P. 168–171.
244. URL: <http://www.thediamondloupe.com>

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Сертификат соответствия на электролизеры ЭКВБ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ	
СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ	
(обязательная сертификация)	
№ <u>C-RU.11010.B.00002</u> <small>(номер сертификата соответствия)</small>	ТР <u>0976343</u> <small>(учетный номер бланка)</small>
<p>ЗАЯВИТЕЛЬ "Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук" (ИПКОН РАН), Россия. Адрес: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д.4, 111020. ОГРН: 1037700121150. Телефон 8 (495) 360-89-60, факс 8 (495) 360-89-60.</p> <p><small>(наименование и местонахождение заявителя)</small></p>	
<p>ИЗГОТОВИТЕЛЬ Некоммерческое объединение "Научно-образовательный центр "Инновационные горные технологии" (НП "ЦИГТ"), Россия. Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.6. ОГРН: 1057748212060. Телефон 8 (495) 510-82-39. Производственные подразделения см. Приложение (бланк №0239952)</p> <p><small>(наименование и местонахождение изготовителя продукции)</small></p>	
<p>ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное предприятие "Химическая безопасность". Ул. Угрешская, д.2, г. Москва, Российская Федерация. 115088, тел. +7 (495) 742-88-42, факс +7 (495) 742-88-40, E-mail info@guschlor.ru. ОГРН: 1027700131580. Аттестат рег. № РОСС RU.0001.111010 выдан Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии.</p> <p><small>(наименование и местонахождение органа по сертификации, выдавшего сертификат соответствия)</small></p>	
<p>ПОДТВЕРЖДАЕТ, ЧТО ПРОДУКЦИЯ Электролизеры, типоразмера: см. Приложение (бланк №0239952), в комплекте с запасными частями и принадлежностями.</p> <p><small>(информация об объекте сертификации, позволяющая идентифицировать объект)</small></p> <p>Серийный выпуск.</p>	
<p>СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА (ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ) Технический регламент о безопасности машин и оборудования (Постановление Правительства РФ от 15.09.2009 N 753 с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 24.03.2011 №205) см. Приложение (бланк №0239952)</p> <p><small>(наименование технического регламента (технических регламентов), на соответствие требованиям которого (которых) проводится сертификация)</small></p>	
<p>ПРОВЕДЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (ИСПЫТАНИЯ) И ИЗМЕРЕНИЯ протокол испытаний № 02-246 от 14.03.2012 г. Закрытое акционерное общество "Испытательный центр технических измерений, безопасности и разработок", рег. № РОСС RU.0001.21МЛ44 от 08.04.2011, адрес: Ул.Ангарская, д.10, г.Москва, Россия, 125635</p>	
<p>ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ ДОКУМЕНТЫ (документы, представленные заявителем в орган по сертификации в качестве доказательств соответствия продукции требованиям технического регламента (технических регламентов))</p>	
<p>СРОК ДЕЙСТВИЯ СЕРТИФИКАТА СООТВЕТСТВИЯ с <u>20.03.2012</u> по <u>19.03.2017</u></p>	
	<p>Руководитель (заместитель руководителя) органа по сертификации <small>подпись, инициалы, фамилия</small></p> <p><i>А.Л. Мельниченко</i> А.Л. Мельниченко</p> <p>Эксперт (эксперты) <small>подпись, инициалы, фамилия</small></p> <p><i>Н.В. Вайс</i> Н.В. Вайс</p>

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ

к СЕРТИФИКАТУ СООТВЕТСТВИЯ № С-RU.НО10.В.00002

(обязательная сертификация)

ТР 0239952

(учетный номер бланка)

Перечень конкретной продукции, на которую распространяется действие сертификата соответствия

код ОК 005 (ОКП) код ТН ВЭД России	Наименование и обозначение продукции	Обозначение документации, по которой выпускается продукция
36 1469	Электролизеры, типоразмера: ЭКВБ-0,2xxx, ЭКВБ-1,5xxx, ЭКВБ-50xxx, где "х" не более 3 символов (цифра от 0 до 9 и/или символ "-", либо их отсутствие), обозначающие внешнее исполнение и модификацию изделия.	ГОСТ 17412-72 "Изделия электротехнические для районов с холодным климатом. Общие технические условия"

Сведения о национальных стандартах (сводах правил), применяемых на добровольной основе для соблюдения требований технического регламента

Обозначение национального стандарта или свода правил	Наименование национального стандарта или свода правил	Подтверждение требования национального стандарта или свода правил
ГОСТ 12.2.003-91	Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности.	Стандарт в целом
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.	Стандарт в целом

Перечень предприятий-изготовителей продукции, на которую распространяется действие сертификата соответствия, входящих в состав компании

Полное наименование предприятия-изготовителя	Адрес (место нахождения)
Фирма-изготовитель: НП "ЦИГТ", Россия	119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6
Производственные подразделения (заводы): ООО "Скилл Компани", Россия	141006, Московская область, г. Мытиши, Олимпийский проспект, вл.29, стр. 2



Руководитель
(заместитель руководителя)
органа по сертификации
подпись, инициалы, фамилия

А.И.Мельниченко

Эксперт (эксперты)
подпись, инициалы, фамилия

Н.Вайс

Приложение Б. Акт внедрения способа электрохимической подготовки оборотных вод

УТВЕРЖДАЮ
Директор Мирнинского ГОКа


Леоненко В. Н.

“ ” _____ 2000 г.

Приложение VI

к Положению о премировании за внедрение новой техники, технологии, организации производства и труда, управленческих решений на действующих, строящихся и планируемых объектах АК "АЛРОСА" (ЗАО)

УТВЕРЖДАЮ
Директор института
Якутнипроалмаз


Мельник Г. А.



“ ” _____ 2000 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПКОН РАН,
академик


Грубейской К. Н.

“ ” _____ 12 _____ 2000 г.



УТВЕРЖДАЮ
Директор ПТИ (ф) ЯГУ,
проф.


Гольдман А. А.

“ ” _____ 2000 г.



АКТ

внедрения научно-технического мероприятия № 22

“Внедрить способ электрохимической подготовки оборотных вод в спецметодах обогащения”, тема 23-96-625, договор 1-8-00.

(наименование мероприятия, шифр темы, номер договора)

Организация-разработчик – ИПКОН РАН,

АК "АЛРОСА" (ЗАО) (институт Якутнипроалмаз)

Наименование объекта, на котором внедрено мероприятие (цех, участок, производство) – фабрика 3, Мирнинский ГОК.

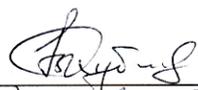
Краткое описание и преимущество внедренного мероприятия – внедрена экологически чистая электрохимическая технология водоподготовки при обогащении алмазосодержащего сырья крупностью 5 мм (липкостная сепарация) с использованием электрохимически обработанной воды по следующей схеме: оборотная вода, электрохимически обработанная в бездиафрагменном аппарате с растворимыми анодами (сталь 3) при $I_s = 75-90 \text{ А/м}^2$ и производительности 5

м³/час в полном объеме подается в приемный бункер люминесцентных сепараторов ЛС-Д-4-03 комбинированной схемы цеха доводки, где происходит первый контакт продукта электролиза оборотной воды с рудным сырьем в течение 3 – 5 мин.; далее хвосты люминесцентной сепарации вместе с обработанной водой поступают на обезвоживание в механический классификатор, где происходит вторичный контакт продукта электролиза оборотной воды с рудной массой (механическая оттирка и перемешивание) перед подачей на липкостные сепараторы. Внедрение данной схемы подачи и использования электрохимически обработанной воды в процессе липкостной сепарации позволило получить прирост извлечения класса –5мм +2 мм 3,5 – 4% при увеличении выхода 0,65-0,78

Дата внедрения (месяц, год)

_____ 200__ г.

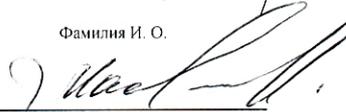
Руководитель цеха


 / Рубанов Р.В. /
 Фамилия И. О.

Руководитель темы


 / _____ /
 Фамилия И. О.

Куратор внедряемого мероприятия от
Управления АК "АЛРОСА" (ЗАО)


 / _____ /
 Фамилия И. О.

Приложение В. Акт внедрения электрохимической технологии в процессах липкостной и люминесцентной сепараций

Приложение VI
к Положению о премировании за внедрение новой техники, технологии, организации производства и труда, управленческих решений на действующих, строящихся и планируемых объектах АК «АЛРОСА»

УТВЕРЖДАЮ
Директор института
«Якутнипроалмаз»
к.т.н. А.Т. Ведин

« » 2003 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПКОН РАН
акад. В.А. Чантурия

« » 2003 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор МПИ ЯГУ
«Якутнипроалмаз»
проф. А.А. Гольдман

« » 2003 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор Удлинского ГОКа
Ю.А. Петров

« » 2003 г.

АКТ

внедрения научно-технического мероприятия № II-03
тема 23-02-725

Внедрить электрохимическую технологию кондиционирования и стабилизации оборотной воды для использования в процессах обогащения липкостной и люминесцентной сепараций.

Организация разработчик: ИПКОН РАН, институт «Якутнипроалмаз», МПИ ЯГУ
Наименование объекта, на котором внедрено мероприятие (цех, участок, производство): фабрика № 12, цех доводки I очередь

Краткое описание и преимущество внедренного мероприятия:

Внедрена электрохимическая технология подготовки оборотной воды для регулирования физико-химических свойств состава оборотной воды и ее стабилизационная обработка.

В процессах транспорта питания РЛС; орошение питания СЛБ.

Использование электрохимической технологии подготовки оборотной воды в процессах обогащения цеха доводки I очереди ф. 12 позволило увеличить прирост алмазов на пределе обогащения Кл. -5+2 мм в среднем 0,7%, а в результате применения окислительно-восстановительного потенциала оборотной воды от +300мВ (исходная) до -120 мВ (обработанная) защитить оборудование и трубопроводы от коррозии.

Дата внедрения (месяц, год): 2003

Руководитель цеха _____ В.А. Петренко
(Подпись)

_____ Двойченкова Г.П.
(Подпись)

Руководители темы _____ Монастырский В.Ф., Бычкова Г.М.
(Подпись)

Куратор внедряемого мероприятия
От Управления Компании _____ А.Ф. Махрачев

Приложение Г. Акт внедрения электрохимической технологии в процессе пенной сепарации

УТВЕРЖДАЮ
Вице-президент по инновациям –
директор института «Якутнипроалмаз»,
АК «АЛРОСА» (ОАО), К.Э.Н.


А.С. Чадаев
2012 г.



УТВЕРЖДАЮ
Директор
Мирнинского ГОКа




М.И. Лопатинский
2012 г.

Номер документа	Дата составления
15с-12	

АКТ

внедрения результатов завершённых НИОКР

к акту приемки-передачи завершённых НИОКР № _____ от «___» _____ 2012 г.

«Внедрение метода повышения извлечения алмазов класса -5 мм в процессах обогачения и доводки алмазосодержащего сырья на ОФ №3 МГОКа».

Наименование технологической работы: «Разработать и внедрить метод повышения извлечения и качества алмазов класса -5 мм в процессах обогачения и доводки алмазосодержащего сырья различного вещественного состава за счет применения электрохимических и физико-химических методов активации поверхности разделяемых минералов»

Шифр работы: 1239д-10/3.2.

Наименование структурного подразделения АК «АЛРОСА» (ОАО), на котором внедрено мероприятие: Мирнинский ГОК

Наименование объекта (цех, участок, производство), на котором внедрено мероприятие: отделение пенной сепарации ОФ №3 МГОКа

Краткое описание и преимущество мероприятия: На ОФ №3 МГОКа внедрен метод повышения извлечения алмазов класса -5 мм в процессах обогачения и доводки алмазосодержащего сырья за счет применения электрохимически обработанной воды в качестве реагента для активации поверхности алмазных кристаллов -2мм в цикле пенной сепарации.

Реализация метода осуществляется применением электрохимического кондиционера ЭКВБ-50, работающего в замкнутом цикле с машиной пенной сепарации и обеспечивающего подачу обработанной воды в подпенный слой пневмофлотационной машины, и (или) в кондиционер рудной пульпы для активации поверхности алмазных кристаллов при взаимодействии с реагентом-собирателем перед процессом пенной сепарации.

Обработка оборотной воды осуществляется подачей ее из напорного трубопровода в бездиафрагменный электролизер, где под действием постоянного электрического тока она приобретает свойства реагента комплексного действия (активатора-собирателя) с заданными свойствами (рН, Eh, газонасыщение).

Электрохимически обработанная вода обеспечивает насыщение рудной пульпы тонкодисперсными высокоактивными газами электролиза, стабилизацию физико-химических характеристик жидкой фазы пульпы, очистку и активацию поверхности алмазов и, соответственно, последующее повышение их извлечения в концентрат. Скорость осаждения шламов при этом увеличивается в 1,9 раза при снижении их содержания в оборотной воде на 31.1%.

Результатами промышленных испытаний установлено, что использование электрохимически обработанной воды в цикле пенной сепарации ОФ №3 МГОКа при извлечении алмазов класса -2мм в концентрат 98-99% позволяет повысить их содержание в общей кассе фабрики в среднем на 8,8%.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения данного мероприятия будет получен за счет дополнительно извлеченных алмазных кристаллов в концентрат пенной сепарации.

От Заказчика: Мирнинский ГОК

И.о. начальника обогатительной фабрики №3

 Э.Н. Велисевич

От Исполнителя:

Зам. директора по научной работе,
института «Якутнипроалмаз», д.т.н.

 И.В. Зырянов

Соруководитель работы от института «Якутнипроалмаз»,
заведующий лабораторией ФМОиООВ

 Г.Х. Островская

Проректор по техническому направлению
ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный Федеральный
Университет им. М.К. Аммосова», д.г.-м.н.

 В.Ю. Фридовский

Ответственный исполнитель работы,
профессор МПТИ СВФУ, к.т.н.

 Г.П. Двойченкова

Куратор от АК «АЛРОСА» (ОАО):

Главный обогатитель

 В.А. Карнацкий

Приложение Д. Акт промышленных испытаний электролизера ЭКВБ-50

СОГЛАСОВАНО

И.о. главного инженера ОФ №3
Мирнинского ГОКа

 Д.А. Кобелев
2011г.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ОФ №3
Мирнинского ГОКа

 К.Н. Иванов
2011г.


26.12.2011 г.

Мирный, ОФ №3

АКТ

промышленных испытаний ЭКВБ-50 в схеме пенной сепарации в условиях переработки руд различного вещественного состава

Промышленные испытания схемы пневмофлотации были проведены в период с 20 по 21 декабря 2011 г. при обработке фабрикой руды трубки «Мир», ввиду измененного графика разбивки шихты по ОФ №3. Во время испытаний производительность передела флотационного обогащения составила 54-62 т/час. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты сравнительных испытаний передела пенной сепарации при использовании электрохимически обработанной воды

№ п/п	Дата	Расход реагента-собираателя, г/т	Извлечение алмазов -2+0,5мм, %	Извлечение Фабрики, %	Выход алмазов -2+0,5мм от общей кассы фабрики, %	Выход алмазов -2+0 мм от общей кассы	Отход алмазов в кассу фабрики, в у.с.	Удельный расход электроэнергии, кВт*ч/т	Примечание
1	19.12.11г. (день)	1430	74,7	96,5	35,4	37,8	1,13	51,1	Без подачи в объем сепаратора электрохимически обработанной воды
2	19.12.11г. (ночь)	1430	88,8	97,6	36,5	39,2	0,94	49,3	Без подачи в объем сепаратора электрохимически обработанной воды
3	20.12.11г. (день)	775	48,1*	96,2	50,6	54,5	1,00	47,1	С подачей в объем сепаратора электрохимически обработанной воды
4	20.12.11г. (ночь)	780	79,7	98,8	48,8	52,2	1,58	57,4	С подачей в объем сепаратора электрохимически обработанной воды
5	22.12.11г. (ночь)	1450	74,3	86,8	41,6	43,4	1,02	58,7	Без подачи в объем сепаратора электрохимически обработанной воды

* Заражение пробы хвостов пенной сепарации в ОТК

По результатам таблицы 3 видно, что при использовании электрохимически обработанной воды в объеме пневмофлотационной машины ПФМ-9 выход алмазов крупностью -2+0,5мм от общей кассы фабрики составил 47%, при этом показатели извлечения передела пенной сепарации составили 79,7% (п. 3, 4 таблица 3). При обработке

алмазосодержащего сырья в стандартных условиях выход алмазов крупностью $-2+0.5$ мм составил 33,1-37,5%, при этом показатели извлечения передела пенной сепарации были на уровне 74-88%. При сравнении удельных расходов электроэнергии видно, что использование электрохимической обработки не влияет на энергопотребление обогатительной фабрики №3. Увеличение удельного расхода электроэнергии (от п.1 до п.5) в таблице 3 можно объяснить возрастанием объема циркулирующего в схеме фабрики алмазосодержащего материала крупностью -1.2 мм.

Таким образом, использование электрохимически обработанной воды в процессе флотации при обработке обогатительной фабрикой №3 руды трубки «Мир» позволяет повысить извлечение алмазов крупностью -2 мм в концентрат на 5,2% при увеличении содержания алмазов данной крупности в кассе фабрики на 9-10%. Расход реагента-собирателя при этом снижается на 40-45%.

ВЫВОДЫ

Использование электрохимически обработанной воды в процессе флотации при обработке обогатительной фабрикой №3 руды трубки «Мир» позволяет повысить извлечение алмазов крупностью -2 мм в концентрат на 5,2% при увеличении содержания алмазов данной крупности в кассе фабрики на 9-10%. Расход реагента-собирателя при этом снижается на 40-45%.

РЕКОМЕНДАЦИИ

Провести продолжительные испытания аппарата ЭКВБ-50 для электрохимической обработки оборотной воды передела пенной сепарации при флотационном обогащении алмазосодержащего сырья в 2012г.

Ведущий научный сотрудник УРАН ИПКОН
РАН, профессор СВФУ, к.т.н.



Г. П. Двойченкова

И.о. зав. сектором стабилизации
оборотных вод института «Якутнипроалмаз»,
куратор работ по проекту



Г. Х. Островская

Зам. главного инженера ОФ №3

Э.Р. Сабитов

Приложение Е. Справка по фактической прибыли за добычу алмазов от внедрения
электрохимической технологии



СПРАВКА

по фактической прибыли за добычу алмазов от внедрения мероприятий с 1999 по 2005г. г.,
выполненных на предприятиях АК «АЛРОСА» совместно институтами «Якутскприалмаз, ИПКОН РАН, МПТИ(ф.) ЯГУ

№ п/п	Наименование мероприятия	Наименование предприятия	№ акта внедрения	Фактическая прибыль тыс.руб.	
				Год	
1.	Внедрить схему подготовки водных систем электрохимическим методом при обработке труднообогатимого сырья на фабрике №3	Мирнинский ГОК	14-99	1999	5409
2.	Внедрить способ липкостной сепарации на фабрике №3	Мирнинский ГОК	14-99	2000	1150,7
3.	Внедрить распределительные конвейеры №5, №6 на ОФ №12	Удачинский ГОК	34-99	2000	4417,9
4	Внедрить электрохимический метод водоподготовки в цехе доводки фабрики 12 Удачинского ГОКа на переделе обогащения класса -5+2	Удачинский ГОК	15-02	2002	10229,6
5.	Внедрить электрохимический метод водоподготовки в цехе доводки фабрики 12 Удачинского ГОКа на переделе обогащения класса -5+2	Удачинский ГОК	15-02	2003	7345,7
6.	Внедрить электрохимический метод водоподготовки в цехе доводки фабрики 12 Удачинского ГОКа на переделе обогащения класса -5+2	Удачинский ГОК	15-02	2004	4232,2
7.	Внедрить электрохимическую технологию водоподготовки с нейтрализацией кислотных стоков в схеме ЦОД Мирнинского ГОКа	Мирнинский ГОК	27-04	2005	154,4
8.	Внедрить электрохимическую технологию кондиционирования и стабилизации оборотной воды для использования в процессах обогащения липкостной и люминесцентной сепарации (в схеме доводки 1 очереди фабрики №12)	Удачинский ГОК	11-03	2005	4475,1
Итого:					37414,6

Специалист

Главный бухгалтер

Т.И. Юнина

Т.Л. Лебедева

Приложение Ж. Справка об использовании технических решений, разработанных в докторской диссертации

111

Стр. 1 из 1



“АЛРОСА” акционерная компания **Акционерная компания “АЛРОСА”** **ALROSA**
(аһаһас акционернай уопастыба) (публичное акционерное общество) Public Joint Stock Company

**Якутский научно-исследовательский и проектный институт
алмазодобывающей промышленности “Якутнипроалмаз”**
ул. Ленина, 39, г. Мирный, Республика Саха (Якутия), Российская Федерация, 678175
Тел: +7 (41136) 3-14-06 Факс: +7 (41136) 3-19-92
Email: institut-yna@alrosa.ru Сайт: www.ynalrosa.ru

№ _____ от _____

СПРАВКА

об использовании технических решений, разработанных в докторской диссертации Двойченковой Галины Петровны «Развитие теории и совершенствование процессов глубокой переработки кимберлитовых руд на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов»

Настоящим удостоверяется, что технические решения, научно обоснованные и разработанные Двойченковой Галиной Петровной в докторской диссертации «Развитие теории и совершенствование процессов глубокой переработки кимберлитовых руд на основе электрохимического модифицирования поверхностных свойств алмазов», апробированы и приняты к использованию в схемах липкостной и пенной сепарации алмазосодержащего сырья различного вещественного состава на предприятиях АК «АЛРОСА» (ПАО).

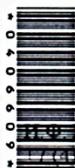
Экспериментальные исследования алмазосодержащего материала и алмазных природных кристаллов, а также опытно – промышленные и промышленные испытания электрохимического метода водоподготовки в схемах добычи и переработки алмазосодержащих кимберлитов на объектах АК «АЛРОСА» (ПАО), результаты которых представлены в докторской диссертации Двойченковой Галины Петровны, выполнены в рамках соответствующих договорных работ в лабораториях института «Якутнипроалмаз», НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) под руководством зам. директора НИР института «Якутнипроалмаз» д.т.н. Зырянова И.В. - консультанта работ на алмазодобывающих объектах АК «АЛРОСА» (ПАО).

Фактическая прибыль за добычу алмазов класса -5мм от внедрения мероприятий, разработанных в докторской диссертации Двойченковой Галины Петровны за период с1999г. по 2005г. составила 32 832 300 руб. (при долевом участии Двойченковой Г.П.- 19%);

Экономическая эффективность при добыче алмазов класса -5мм от реализации мероприятий, разработанных в докторской диссертации Двойченковой Галины Петровны, за период с 2013г. по 2016г. составила 83 340 000 руб. (при долевом участии Двойченковой Г.П.- 27%).

Настоящая справка не является основанием для проведения денежных расчетов.

Вице-президент по инновациям
АК «АЛРОСА» (ПАО) -
директор института, к.э.н.



Зам. директора по научной работе, д.т.н.,
Бондаренко
136) 9-16-05



С. Чадаев
И.В. Зырянов
№ С902-320-01-2320-58/3411
От 06.07.2017 (0+0 л.)