

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию А.Ф Махрачева
**«Разработка реагентов-собираателей на основе модифицированных
водонефтяных эмульсий для повышения эффективности пенной
сепарации алмазосодержащего сырья»**, представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 25.00.13
«Обогащение полезных ископаемых»

Алмазодобывающая отрасль в Российской Федерации является важнейшим источником пополнения золото-валютных резервов государства и обеспечивает устойчивое развитие станкоинструментальной и нефтегазовой отраслей промышленности, в которых используется режущий и буровой инструмент а так же шлифовальные порошки и пасты с применением природных технических алмазов разной крупности.

Технологические схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов алмазосодержащих месторождений, в отличие от схем, по которым обогащаются большинство руд цветных и черных металлов и угля, являются наиболее сложными как по своей структуре, так и по используемым методам обогащения. В мировой практике обогащения подобного сырья успешно используется рентгено-люминесцентная сепарация (РЛС), тяжелосредная сепарация (ТСС), пенная сепарация, жировой процесс, магнитная и электрическая сепарации. В первичных циклах обогащения алмазосодержащего сырья наибольшее применение нашло сочетание РЛС, ТСС и пенная сепарация. Последний способ извлечения алмазов из кимберлитов, являясь отечественной разработкой, нашел широкое применение при обогащении мелких классов алмазов (-2 мм.).

Важность поставленной в работе задачи обусловлена тем, что при существующих реагентных режимах пенной сепарации алмазов, где концентрируется до 45% общего количества алмазов в руде, потери кристаллов алмаза крупностью -2 + 0.5 мм составляют до 20%. Поэтому

интенсификация извлечения мелких алмазов методом пенной сепарации является перспективным направлением при увеличении производства технических алмазов на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА».

Снижение потерь технических алмазов может быть достигнуто совершенствованием реагентных режимов пенной сепарации, в первую очередь подбором реагентов – собирателей с высокой активностью к алмазам, характеризующихся пониженной флотуруемостью.

Одним из перспективных направлений решения задачи повышения извлечения технических алмазов методом пенной сепарации является предложенное автором в работе применение компаундных собирателей, представляющих собой смесь нефтепродуктов различной молекулярной массы, плотности и вязкости в виде модифицированных водонефтяных эмульсий при определенных соотношениях низко- и высокомолекулярных фракций.

Научному обоснованию применения многокомпонентных собирателей алмазов на основе модифицированных виброструйной магнитной активацией водонефтяных эмульсий при оптимальных соотношениях низко- и высокомолекулярных фракций посвящена настоящая диссертация.

Объектом исследований явился процесс извлечения алмазов из руд методом пенной сепарации и процесс виброструйной магнитной активации водонефтяных эмульсий на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА».

Применительно к данным объектам в работе разработан режим повышения собирательной способности водонефтяных эмульсий рудника «Интернациональный», заключающийся в их виброструйной магнитной активации, что приводит к приросту извлечения кристаллов алмаза в концентрат пенной сепарации на 5 – 6%.

Автором по теме диссертации опубликовано 8 научных трудов; в изданиях рекомендованных ВАК РФ – 4.

По своей структуре диссертационная работа объемом 123 страниц машинописного текста состоит из введения, пяти глав, выводов и заключения

и приложений. Список использованных источников содержит 132 наименования, из которых 17 – иностранных.

В главе 1 дан анализ современных методов повышения эффективности реагентного режима пенной сепарации алмазосодержащего сырья.

На действующих обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» при переработке алмазосодержащих кимберлитов с высоким содержанием мелких классов алмазов применены комбинированные схемы, включающие рентгенолюминесцентную, липкостную и пенную сепарации. Типичной технологической схемой узла обогащения мелких классов алмазов является схема ОФ №12 Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА», представленная на рис. 1.1. диссертации.

Мелкая фракция алмазов крупностью -2 мм, получаемая на винтовых классификаторах в виде концентрата, разделяется на фракции -2 +1 мм и -1 +0 мм поступает на установку пневматической флотации, концентрат которой направляется в цех доводки. Извлечение алмазов пенной сепарации колеблется от 75 до 99%. Высокие потери алмазов в данной операции характерны для измененных кимберлитов и связаны с влиянием шламов и пленок на поверхности алмазов. Действующий реагентный режим пенной сепарации основан на применении в качестве собирателей мазута флотского Ф-5 в сочетании с аэрофлотом ИМ-1012 и пенообразователя ОПСБ.

Направления совершенствования реагентных режимов пенной сепарации, разработанные автором, заключаются в применении нефтешламов (флюидов), самопроизвольно изливающихся в рудниках «Интернациональный» и «Удачный» АК «АЛРОСА» и повышение эффективности действия собирателей на основе нефтепродуктов путем различных физических воздействий. В качестве основного воздействия на нефтепродукты в работе предложен метод виброструйной магнитной активации, обеспечивающий преобразование структуры и фракционного состава собирателей, что приводит к благоприятному изменению их реологических свойств.

На основании выполненного анализа литературных источников автор сформулировал основные задачи, решаемые в диссертации.

В качестве замечания по выполненному анализу литературы необходимо отметить отсутствие данных по влиянию предлагаемых собирателей на пенообразование в операциях пенной сепарации и флотации мелких классов алмазов.

Глава 2 диссертации носит методический характер. В ней описаны методики исследований выполненных в работе и их аппаратное оформление. В главе обоснован набор методик и приборов для определения структуры и состава порообразующих минералов а также состава органических фаз - микроскоп HORIBA XGT-7200V с комбинированным оптическим наблюдением, просвечивающей рентгеноскопией и измерением рентгеновской флуоресценции. Микроскоп обеспечивает одновременный анализ формы образца, поверхностной и внутренней структуры и его элементного состава. Для идентификации органических флотореагентов на поверхности кристаллов алмаза в работе применена ИК-спектрофотометрия (ИК Фурье-спектрометр Vertex 70). Для определения фракционного состава водонефтяных эмульсий применен метод термического анализа – ТГ и ДТГ (Термоанализатор DTG-60АН). Для определения плотности и вязкости нефтепродуктов и компаундных собирателей применены набор ареометров и вискозиметр истечения. Оценка гидрофобности поверхности кристаллов алмаза проводилась на приборе ОСА 15 ЕС с фотографированием микрокапли воды на поверхности грани кристалла алмаза с измерением краевого угла смачивания. Кроме того в работе использовалась беспенная флотация кристаллов алмаза и стендовые испытания процесса пенной сепарации мелких классов алмазов.

Перечисленные методики дают цельное представление о структуре кристаллов алмазов, использованных в работе, их поверхностных свойствах до и после взаимодействия с изучаемыми собирателями. Исследование гидрофобности поверхности кристаллов алмаза до и после их обработки

собирателями в сочетании с беспенной флотацией и пенной сепарацией позволяют автору сделать достоверные выводы о действии предлагаемых в работе собирателей при пенной флотации алмазов и пенной сепарации проб руды.

Изученные в диссертации модифицированные водонефтяные эмульсии являются сложной комбинацией углеводов нефтяного происхождения различного состава. Очевидно, что не все из них обладают достаточными собирательными свойствами при флотации алмазов. Поэтому целесообразно было бы применить методики разгонки данных эмульсий и провести сравнительное исследование наиболее флотоактивных фракций. Об этом автор упоминает в главе 1 диссертации.

Глава 3, являясь основной экспериментально-теоретической, посвящена экспериментальному обоснованию применения реагентов-собирателей на основе активированных нефтешламов для пенной сепарации алмазосодержащего сырья.

В главе представлены результаты исследований состава и физико-химических свойств нефтяных шламов. Для стабилизации состава и коллоидно-дисперсного состояния изучена их активация методом виброструйной магнитной активации.

Параграф 3.1 посвящен исследованию физико-химических свойств природных нефтешламов рудников «Интернациональный» и «Удачный». Для органической части нефтешламов определены их физико-химические характеристики и элементный состав.

Результаты исследований показали, что органическая часть нефтешламов рудника «Интернациональный» представляет собой сравнительно тяжелую ($\rho_{20} = 900 \text{ кг/м}^3$), вязкую ($\nu_{20} = 180 \text{ сСт}$), сернистую (массовая доля серы более 1%), высокосмолистую (более 15% смолисто-асфальтеновых веществ) малопарафинистую (1.5% n-алканов) нефть с низкой температурой замерзания. Близкими по указанным свойствам являются и нефтешламы рудника «Удачный». Они характеризуются большей массовой

долей парафинов и смол в своей органической части, что определяет из более высокую температуру застывания.

ИК-спектрофотометрией установлено, что органическая часть нефтешламов представлена сложной смесью нефтепродуктов, в состав которых входят углеводороды, азотистые и ароматические соединения. Форма присутствия гидроксильных групп исследована с применением протонного магнитного резонанса. Спектр ПМР нефтесодержащей фазы в дейтерированном хлороформе характеризуется пиком эмульгированной воды.

Результатами этих исследований установлено, что фазовый состав водно-органической фазы нефтешламов характеризует их как нефтяную эмульсию обратного типа, содержащую в качестве дисперсной фазы минерализованную воду с органическими и минеральными включениями.

При работе обогатительных фабрик АК «АЛРОСА» в условиях пониженных температур становится актуальным изучение влияния температуры на плотность и вязкость нефтешламов. В работе установлено, что в рабочем для пенной сепарации диапазоне температур 10 – 30 °С наблюдается незначительное уменьшение указанных характеристик плотности (до 20 кг/м³) и вязкости (рис. 3.3). По указанным характеристикам, предлагаемые автором нефтешламы сопоставимы с характеристиками мазута флотского Ф-5, применяемого в настоящее время в качестве основного собирателя алмазов.

Из результатов термогравиметрии водонефтяных эмульсий рудников «Интернациональный» и «Удачный» следует, что изученные пробы нефтешламов характеризуются изменяющимися от образца к образцу содержанием воды (3 – 7%), легкокипящих (20 - 30%), среднекипящих (40 - 50%) и неиспаряемых тяжелых (8 – 14%) углеводородных фракций.

Основным препятствием к стабильному применению водонефтяных эмульсий в качестве собирателей алмазов является их неустойчивое коллоидно-дисперсное состояние (рис. 3.6). Результаты исследований

установлено, что эмульсии содержат несмешивающиеся оптически прозрачные окрашенные фазы жидких веществ, сгустки оптически непрозрачных веществ, водную фазу различной степени диспергированности, характерные минеральные зерна. Размеры капель воды лежат в интервале 10 – 20 мкм. Размеры зерен минеральных включений – 10 – 90 мкм.

Отсюда вытекает поставленная автором в работе задача стабилизации коллоидно-дисперсного состояния нефтешламов перед их подачей в пенную сепарацию. Этому посвящен параграф 3.2.

В работе исследована целесообразность применения виброструйной магнитной активации водонефтяных эмульсий (ВСМА) при различной продолжительности активации. Исследовано влияние длительности ВСМА водонефтяных эмульсий на дисперсность содержащихся в них минеральных частиц и капель воды. Установлено, что при увеличении времени воздействия ВСМА на водонефтяную эмульсию дисперсность всех фаз возрастает (табл. 3.4). Исследование физико-химических характеристик эмульсий после их активации (табл. 3.5) показало значительное улучшение реологических свойств изученных эмульсий, что приводит к их большей стабильности и однородности. И то и другое должно положительно сказаться на результатах флотации и пенной сепарации мелких классов алмаза при применении эмульсий в качестве аполярных собирателей алмаза.

Первоначальная оценка собирательной способности водонефтяных эмульсий проводилась на примере водонефтяной эмульсии рудника «Интернациональный». Особенно заметно действие эмульсии на природно гидрофильные кристаллы алмаза. После двухминутного контакта поверхности такого кристалла с эмульсией наблюдается увеличение краевого угла смачивания с 60° до 82° . Отсюда автором сделан вывод, что данная эмульсия закрепляется на поверхности кристалла алмаза и повышает ее гидрофобность.

К недостаткам данных исследований можно отнести отсутствие результатов измерений краевого угла смачивания поверхности кристаллов алмаза после нанесения на нее активированной эмульсии. Сравнение собирательного действия активированной и неактивированной эмульсий исследовано методом беспенной флотации кристаллов алмазов крупностью - $0.7 + 0.1$ мм.

Беспенной флотацией кристаллов алмазов установлено, что при использовании эталонного собирателя – мазута флотского Ф-5 максимальное извлечение алмазов 85.3% было достигнуто при температуре суспензии 45°C , расходе собирателя 800 г/т и расходе воздуха $10 \text{ см}^3/\text{с}$ (табл. 3.7). Замена эталонного собирателя на исследованные водонефтяные смеси при тех же режимах подготовки кристаллов алмазов к флотации показало, что при применении неактивированной ВНЭ-10 достигается извлечение алмазов на уровне 80.7%, а при применении активированной ВНЭ-10 – 85.6%.

Отсюда автор делает обоснованный вывод о том, что активированная ВНЭ-10 по своему собирательному действию на алмазы сопоставима с мазутом флотским Ф-5. Исследование температуры кондиционирования алмазов с собирателями показало, что при использовании активированной ВНЭ-10 падение извлечения алмазов наблюдается при температуре среды менее 15°C .

Результаты беспенной флотации подтверждены результатами стендовых испытаний пенной сепарации на лабораторном пенном сепараторе на руде крупностью $-1 + 0.2$ мм трубки «Интернациональная» с использованием эталонного собирателя мазута флотского Ф-5 и активированной водонефтяной эмульсии ВНЭ-10. Результаты испытаний показали близость извлечения алмазов в пенный продукт пенной сепарации при использовании Ф-5 и ВНЭ-10, прошедшую активацию в течение 3 минут.

В главе 4 рассмотрен выбор и обоснование состава компаундных собирателей для пенной сепарации алмазосодержащего сырья.

Практика флотации минерального сырья показывает, что при использовании нефтепродуктов в качестве собирателей не всегда достигаются высокие и стабильные показатели обогащения. Применительно к алмазосодержащему сырью, причиной снижения технологических показателей флотации мелких классов алмазов может быть затруднение в растекании аполярного собирателя по поверхности кристаллов алмаза. Это может быть связано с повышенной вязкостью реагента. Эффект избыточной вязкости может быть нивелирован путем смешения высоковязких фракций с маловязкими фракциями нефти. Данный подход может быть реализован и при применении нефтешламов в процессе пенной сепарации алмазов.

Лабораторными исследованиями установлена высокая эффективность композиций активированных водонефтяных эмульсий с мазутом флотским Ф-5. Автором показано, что наибольшее извлечение алмазов в концентрат пенной сепарации наблюдается при доле ВНЭ(У) 7.5 – 12.5 % в компаундном собирателе на базе мазута флотского Ф-5. Применение такого собирателя в цикле пенной сепарации алмазов повышает их извлечение в пенный продукт на 5 – 8 %.

При использовании ВНЭ-10 в смеси с мазутом флотским наибольший эффект в пенной сепарации наблюдается при содержании ВНЭ в смеси 30 – 70 %.

При избытке в собирателе низкомолекулярных фракций имеет место недостаточная гидрофобизация поверхности алмазов и снижение их флотируемости. При избытке высокомолекулярных фракций происходит гидрофобизация породных минералов, что приводит к снижению качества концентрата пенной сепарации.

Применительно к предложенным автором смесям ВНЭ-10 и мазута флотского Ф-5 были выполнены исследования влияния плотности и вязкости смесей на извлечение алмазов в процессе их пенной сепарации. Установлено, что максимальное извлечение алмазов в концентрат пенной сепарации наблюдается при плотности смеси 0.913 – 0.92 г/см³ (рис.4.3) и динамической

вязкости – 10.5 – 18.5 мПа*с (рис. 4.4). Сопоставление данных интервалов плотности и динамической вязкости с составом смеси (табл. 4.4) показывает, что полученное максимальное извлечение алмазов может быть достигнуто с использованием довольно широкой вариации массовых долей составляющих смеси от ВНЭ-10 20% и Ф-5 60% до ВНЭ-10 60% и Ф-5 40%.

Далее автором предпринята попытка предложить обобщающий показатель ПК, объединяющий в единое целое указанные две физические характеристики смеси в виде произведения динамической вязкости на плотность смеси. Размерность данного показателя – $(\text{мПа}\cdot\text{с})\cdot\text{г}/\text{см}^3$ является внесистемной (динамическая вязкость указана в системе СИ, плотность – в СГС). Желательно рассчитывать данный показатель в одной системе единиц – либо СИ, либо в СГС. Можно предположить, что экстремальный характер зависимости извлечения алмазов от плотности и вязкости сохранит такой же вид и для случая, когда аргументом зависимости будет их произведение, что и показано в работе (рис.4.5).

На наш взгляд критерий ПК не имеет ясного физического смысла, которым обладает кинематическая вязкость жидкости, являющаяся частным от деления динамической вязкости жидкости на ее плотность. Было бы желательным проследить зависимость кинематической вязкости от состава исследованных смесей нефтешламов и мазута и ее влияние на извлечение алмазов в пенный продукт пенной сепарации.

Глава 5 посвящена результатам промышленных испытаний технологии пенной сепарации алмазосодержащего сырья с применением компаундных собирателей. Промышленные испытания проводились на обогатительной фабрике Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА». Испытания показали, что при использовании компаундного собирателя из смеси ВНЭ-10 и Ф-5 в соотношении 3:7 извлечение алмазов крупностью $-2 + 0.5$ мм составило 98.66%, что на 1.5% выше, чем при использовании одного мазута флотского Ф-5. При этом расходы собирателя и пенообразователя могут быть сокращены на 24.4% и 20% соответственно. Ожидаемый экономический

эффект от внедрения данного реагентного режима в цикле пенной сепарации ОФ№12 составит 16.4 млн. рублей в год.

Промышленные испытания компаундного собирателя на базе ВНЭ(У) и Ф-5 в соотношении 1:9 при флотационном обогащении кимберлитов трубки «Удачная» показали извлечение алмазов 96.5%, что соответствует извлечению алмазов при использовании в качестве собирателя мазута флотского Ф-5. Расход компаундного собирателя уменьшился на 10% по сравнению с расходом одного Ф-5, что дало экономический эффект в 1.5 млн. рублей в год.

Научное значение работы заключается в том, что на основе комплекса экспериментальных исследований обоснована возможность промышленного использования компаундных собирателей на основе природных нефтешламов присутствующих в кимберлитах алмазосодержащих трубок Мирнинского и Далдынского полей и мазута флотского при флотационном обогащении мелких классов алмазов.

Практическое значение работы состоит в том, что разработанный способ виброструйной магнитной активации природных нефтешламов позволил внедрить компаундные аполярные собиратели, представляющие собой смеси активированных водонефтеных эмульсий с мазутом флотским в циклах флотационного обогащения мелких классов алмазов.

Достоверность полученных результатов обоснована комплексом современных физических, физико-химических, химических, минералогических методов исследований использованных коллекций алмазов и сорбции на кристаллах алмазов примененных в работе собирателей (анализ размера кристаллов алмаза, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ и т.д.), большим объемом лабораторных, полупромышленных исследований и опытно-промышленных испытаний, предложенной автором технологии флотационного обогащения мелких классов алмазов.

Теоретические и практические выводы по основным принципам, заложенным в технологию флотационного обогащения мелких классов алмазов обоснованы анализом результатов исследований состава исходных нефтешламов и предложенных автором компаундных собирателей и экспериментально подтверждены в полупромышленных и опытно-промышленных условиях.

Представленные автором публикации отражают основное содержание диссертации. Автореферат диссертации полностью соответствует тексту и основным выводам диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В работе отсутствует описание коллекции алмазов, на которых выполнены основные физико-химические исследования природной и приобретенной в результате взаимодействия предложенных собирателей с поверхностью кристаллов алмазов и исследования флотуемости алмазов беспенной флотацией.
2. При проведении стендовых испытаний пенной сепарации мелких классов алмазов необходимо подробное минералогическое описание исходного питания сепарации. Такое описание позволяет оценить флотационное поведение не только алмазов, но и аксессуарных и породных минералов, слагающих обогащаемые кимберлиты.
3. В работе исследованы различные физико-химические характеристики смачивания и флотуемости только мелких классов алмазов и отсутствуют аналогичные данные для основных аксессуарных и породных минералов той же крупности. Хотя известно, что алмазные концентраты пенной сепарации являются низкокачественными и загрязнены другими минералами, например сульфидами.
4. В работе не указано изменение (улучшение или ухудшение) качества концентратов пенной сепарации при применении предлагаемых

автором компаундных собирателей по сравнению с качеством тех же концентратов, полученных при базовом реагентном режиме флотации.

5. Не прояснен физический смысл предложенного автором критерия, характеризующего склонность перехода компаундной смеси в гетерогенную систему, например, коллоид (стр.92). Было бы целесообразно рассмотреть в качестве такого критерия не произведение динамической вязкости, выраженной в системе СИ, и плотности, выраженной в системе СГС, а известную физическую характеристику течения жидкости – кинематическую вязкость.

Указанные замечания не снижают ценности полученных автором результатов. Диссертационная работа А.Ф.Махрачева является законченным научным трудом, практическая реализация научных положений которой позволит существенно повысить извлечение мелких классов алмазов на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА».

Оппонируемая диссертация полностью соответствует требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям по специальности 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых», а сам автор Махрачев Александр Федорович – искомой ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент,
профессор кафедры обогащения
и переработки полезных ископаемых
и техногенного сырья НИТУ «МИСиС»,
д.т.н.

Б.Е.Горячев

08.04.198

ПОДПИСАНО
Проректор
и общим в
НИТУ «МИ



И.М. Исаев

Список научных работ Горячева Б.Е.

1. Горячев Б.Е., Николаев А.А., Чжо З.Я. Потенциометрические исследования состояния сфалеритового электрода в растворах сульфата меди, цинка и железа // В сборнике: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. – 2018. – С.448-450.
2. Горячев Б.Е., Николаев А.А., Чжо З.Я., Моргун А.А. Термодинамика формирования сорбционного слоя тиольных собирателей на поверхности сфалерита при условии окисления сульфидной серы минерала до элементной // Цветные металлы. – 2018. № 4. – С. 19-26.
3. Горячев Б.Е., Яа Ч.З., Николаев А.А. Исследование влияния сульфатов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита сульфгидрильными собирателями // Цветные металлы. – 2017. № 3. – С. 7-12.
4. Горячев Б.Е., Лин У Н., Николаев А.А., Жебрикова А.А. Термодинамика взаимодействия тиольных собирателей с поверхностью пирита при контролируемой степени окисления сульфидной серы минерала // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 20-26.
5. Николаев А.А., Петрова А.А., Горячев Б.Е. Кинетика закрепления зерен пирита на пузырьке воздуха в условиях перемешивания суспензии // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016. № 2. С. 131-139.
6. Чантурия В.А., Бондарь С.С., Годун К.В., Горячев Б.Е. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира // Горный журнал. – 2015. № 2. – С. 55-58.
7. Чантурия В.А., Годун К.В., Желябовский Ю.Г., Горячев Б.Е. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира (часть 2) // Горный журнал. – 2015. № 3. – С. 67-75.
8. Горячев Б.Е., Чжо З.Я., Николаев А.А., Полякова Ю.Н. Особенности флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия в известковой среде // Цветные металлы. – 2015. № 11 (875). – С. 14-19.