

**ФГБУН ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



Миненко Владимир Геннадиевич

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫХ
ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД
АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Специальность 2.8.9 - «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
академик РАН
Чантурия Валентин Алексеевич

Москва – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ: МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ, ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОПУТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ	20
1.1. Характеристика техногенных вод алмазодобывающих предприятий	20
1.1.1. Высокоминерализованные техногенные воды	20
1.1.2. Сапонитсодержащие техногенные воды АО «Севералмаз»	23
1.2. Перспективные методы переработки высокоминерализованных техногенных вод хлоридного типа обогатительных фабрик	30
1.3. Перспективные методы очистки сапонитсодержащих техногенных вод АО «Севералмаз», извлечения и модифицирования сапонитового продукта	32
1.3.1. Структура и свойства сапонита	32
1.3.2. Анализ технологий очистки сапонитсодержащей суспензии, извлечения и модифицирования сапонитового продукта	42
1.3.3. Область возможного применения сапонита и модифицированных сапонитовых продуктов	52
Основные выводы по главе, цель и задачи исследований	63
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ	69
2.1. Методы исследования физико-химических свойств и химического состава техногенных вод	71
2.2. Методы исследования физико-химических свойств и химического состава минеральных частиц	73
2.2.1. Оптическая микроскопия	73
2.2.2. Аналитическая электронная микроскопия	73
2.2.3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	75
2.2.4. Рентгенофазовый анализ	75
2.2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия	76
2.2.6. Гранулометрический анализ	77
2.2.7. Метод определения удельной поверхности	78
2.2.8. Методы определения электроповерхностных свойств	79
2.2.9. Методы оценки сорбционных свойств сапонитсодержащих продуктов	85
2.2.10. Методы определения механических свойств	86
2.2.11. Метрологическая оценка результатов исследований	87
Выводы по главе	90
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И	

УТИЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ОФ №3 В ВИДЕ РАСТВОРОВ АКТИВНОГО ХЛОРА	91
3.1. Химизм, физико-химические основы электрохимического получения активного хлора.....	99
3.2. Опытнo-промышленные испытания электрохимической технологии переработки минерализованной техногенной воды ОФ №3	106
3.2.1. Характеристика опытнo-промышленного электролизера и источника постоянного тока.....	107
3.2.2. Влияние параметров электрохимической обработки на эффективность насыщения активным хлором оборотной воды	109
3.2.3. Влияние натрий-хлоридной минерализации воды на эффективность электролитического получения раствора активного хлора.....	119
3.2.4. Разработка модели и оптимизация процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных оборотных вод	124
3.2.5. Исследование процесса обеззараживания сточных вод электрохимически обработанными оборотными водами обогатительных фабрик	132
3.2.6. Контрольные испытания процесса переработки минерализованных вод ОФ №3 в растворы активного хлора и их использования для обеззараживания сточных вод	136
3.3. Разработка технологической схемы установки по переработке высокоминерализованных натрий-хлоридного типа техногенных вод ОФ №3	137
3.4. Разработка регламента получения гипохлоритных соединений из сливов хвостохранилищ и их утилизации в схемах обеззараживания водных систем .	142
Выводы по главе.....	144
ГЛАВА 4. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА И ОБЕСШЛАМЛИВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ АО «СЕВЕРАЛМАЗ»	146
4.1. Анализ и изучение свойств сапонита	147
4.1.1. Структура сапонита	147
4.1.2. Кристаллохимическая классификация триоктаэдрических смектитов.	152
4.1.3. Расчет величины заряда сапонита.....	154
4.1.4. Поверхностная плотность заряда	156
4.1.5. Экспериментальное изучение электроосмотических и электрофоретических свойств тонкодисперсных сапонитсодержащих суспензий в поле постоянного электрического тока.....	158

4.2. Разработка и стендовые испытания аппарата для электрохимической сепарации сапонитсодержащих вод	168
4.3. Опытные-промышленные испытания электрохимического метода воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения тонкодисперсных шламов	182
4.3.1. Разработка конструкции и изготовление опытно-промышленного электрохимического модуля ЭХМ.....	182
4.3.2. Результаты испытаний опытно-промышленного электрохимического сепаратора ЭХМ в условиях ОФ №1 Ломоносовского ГОКа.....	187
Выводы по главе.....	192
ГЛАВА 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ.....	195
5.1. Влияние процессов электрохимической и термической обработки на структурные, физико-химические и механические свойства сапонитсодержащих продуктов	195
5.1.1. Структура исследуемых сапонитсодержащих продуктов (форма, размер и удельная поверхность)	195
5.1.2. Минеральный и химический составы исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта.....	202
5.1.3. Термогравиметрические исследования исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта.....	204
5.1.4. Механические свойства исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта.....	207
5.2. Исследование сорбционных свойств химически, электрохимически и термически модифицированных сапонитсодержащих продуктов	218
5.2.1. Обоснование использования модифицированных сапонитсодержащих продуктов в качестве сорбентов тяжелых металлов	218
5.2.2. Экспериментальное получение различных типов модифицированных сорбентов на основе сапонитсодержащих продуктов, исследование сорбционных (по отношению к катионам тяжелых металлов), физико-химических и текстурно-структурных свойств	223
Выводы по главе.....	239
ГЛАВА 6. ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ И ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ. 241	241
6.1. Статическая обменная емкость. Кинетика и механизм взаимодействия сорбента с катионами тяжелых металлов.....	241

6.2. Полная динамическая обменная емкость	249
6.3. Апробация минеральных сорбентов на основе модифицированных сапонитсодержащих продуктов для очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов	257
Выводы по главе.....	260
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	262
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	267
ПРИЛОЖЕНИЯ	299
Приложение А. Регламент на технологию получения гипохлоритных соединений из оборотной воды ОФ№3 МГОКа и их утилизацию в схеме обеззараживания городских сточных вод	300
Приложение Б. Протокол технического совещания по рассмотрению результатов испытаний комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения шламов.....	375
Приложение В. Акт испытаний комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения шламов	378
Приложение Г. Патент RU 2535048 С2 «Способ извлечения сапонитсодержащих веществ из оборотной воды и устройство для его реализации»	385
Приложение Д. Патент RU 2529220 С2 «Способ обесшламливания оборотных сапонитсодержащих вод и устройство для его реализации».....	386
Приложение Е. Акт испытаний керамических материалов из сапонитового концентрата.....	387
Приложение Ж. Методические рекомендации по использованию электрохимически модифицированных сапонитов из техногенных вод алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной продукции	389

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Мировая практика обогащения минерального сырья показывает, что эффективность процесса зависит не только от вещественного состава сырья, но, в значительной степени, от ионного состава и физико-химических свойств технологических вод. Данная проблема особенно актуальна для алмазодобывающих предприятий, воды которых характеризуются высокой коррозионной агрессивностью за счет хлорид- и серу-содержащих ионов для месторождений Якутии и высокой концентрацией тонкодисперсных частиц сапонита для месторождений Архангельской области, наличие которых нарушает процессы извлечения алмазов.

При этом общий объем потребляемой компанией АЛРОСА воды в 2021 году составил 194,7 млн. м³, тогда как доля потребления оборотной и повторно используемой воды в технологическом цикле составила только 83 %. В связи с чем, в 2021 году общее дополнительное потребление пресной воды составило 33,6 млн. м³. Объем отведения сточных вод составил около 66 млн. м³, из которых 61,7 млн. м³ сброшено в поверхностные водоемы вместе с 21 тыс. тонн загрязняющих веществ [50].

Основными причинами, затрудняющими проведение процессов очистки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, являются: высокая минерализация (воды обогатительной фабрики (ОФ) №3 Мирнинского ГОКа, ОФ №12 Удачинского ГОКа, рассолы карьеров и др.) и высокая концентрация тонкодисперсных шламов (сапонитсодержащие воды предприятий АО «Севералмаз», шламосодержащие воды ОФ №14 Айхальского и ОФ №16 Нюрбинского ГОКов).

Например, из-за переработки в последние годы на ОФ №3 больших объемов руд с высоким содержанием галита (NaCl) оборотная вода фабрики отличается высокой концентрацией хлорид-ионов – до 11 г/дм³, что значительно увеличивает ее коррозионную активность [7], усложняет и делает практически невозможным

ее очистку такими методами как мембранные технологии, сорбция, ионный обмен, вымораживание и др.

В последние годы для направленного регулирования ионного состава и физико-химических свойств промышленных вод, интенсификации ряда обогатительно-гидрометаллургических процессов широко используются электрохимические методы водо- и пульпоподготовки [2, 27, 28, 30, 31, 32, 43, 72, 80, 81].

В [15, 40, 52, 64, 65] проведен большой комплекс исследований по электрохимической обработке минерализованных вод для направленного регулирования ионного состава и получения гипохлорита, как эффективного детоксицирующего и дезинфицирующего агента.

Гипохлорит натрия, полученный электрохимическим методом из водных растворов хлорида натрия, является идеальным, безопасным для человека окислителем органики и в этом качестве получил широкое распространение в медицине, а также в процессах обеззараживания отходов и бытовых стоков [90, 253]. Это обусловлено тем, что хлорирование является наиболее эффективным и экономичным методом обеззараживания вод, обладающим существенно меньшим числом ограничений, чем озонирование или облучение ультрафиолетом [6, 136].

Таким образом, исследования по получению электролитических растворов активного хлора из минерализованной (натрий-хлоридного типа) техногенной воды для использования в качестве реагента, обеззараживающего сточные воды, актуальны и позволят научно обосновать предлагаемые решения для утилизации минерализованных вод из хвостохранилищ.

С 2005 г. после сдачи в эксплуатацию первой линии обогатительной фабрики №1 АО «Севералмаз» ведутся добычные работы на трубке Архангельская, расположенной в южной части месторождения им. М.В. Ломоносова – крупнейшего коренного месторождения алмазов в Европейской части РФ. Начиная с 2009 г. параллельно ведется разработка трубки им. Карпинского-1.

На месторождении им. М.В. Ломоносова планируется извлечь более 300 млн. тонн алмазонасной руды и отвальных пород [25, 54]. При этом породы практически полностью замещены глинистыми минералами, преимущественно сапонитом, содержание которого составляет до 90 % [25].

В водной среде сапонит образует гелеобразную суспензию, минеральные агрегаты которой характеризуются крупностью менее 7 мкм, отрицательным зарядом поверхности, большой удельной поверхностью, высокой сорбционной способностью по отношению к воде и, как следствие, низкой скоростью осаждения, что создает большие сложности при обеспечении замкнутого водооборота на ОФ. Низкое качество оборотной (техногенной) воды, характеризующейся на 2023 г. содержанием более 150 г/дм³ твердой минеральной фазы и вязкостью до 64 мПа·с (превышающей вязкость воды более чем в 60 раз), приводит к нарушению процессов извлечения алмазов в различных обогатительных переделах, повышению расхода чистой природной воды и снижению экологической безопасности производства в целом.

Сам сапонит, активно исследуется в последние годы [26, 45, 54, 115, 143, 279, 281] и является ценным продуктом с широким спектром применения в химической, пищевой и легкой промышленности, сельском хозяйстве, медицине и фармакологии, литейном производстве, металлургии и строительстве.

Положительными качествами исследуемых сапонитсодержащих продуктов является отсутствие крупных (более 0,5 мм) фракций, низкое содержание кремнезема, повышающего температуру плавления, и отсутствие вредных примесей. Поэтому они могут найти широкое использование в производстве строительной керамики, пористых заполнителей и минеральных сорбентов.

В связи с вышеизложенным, **актуальность работы** обусловлена необходимостью организации эффективной системы водооборота, обеспечивающей высокое извлечение алмазов в процессах обогащения, снижение экологической нагрузки на окружающую среду и попутное получение товарных продуктов – сапонита (АО «Севералмаз») и раствора активного хлора (МГОК АК «АЛРОСА» (ПАО)).

Методологической основой разработки новых комбинированных процессов кондиционирования, очистки и глубокой переработки техногенных вод горно-обогатительных предприятий и изучения свойств смектитов и их дисперсных систем являются фундаментальные исследования видных отечественных и зарубежных учёных: В.А. Чантурия, В.И. Осипова, Б.С. Ксенофонтова, Б.Е. Горячева, Ю.П. Морозова, Н.Л. Медяник, Е.И. Зелинской, Г.П. Двойченковой, И.В. Шадруновой, Н.Н. Ореховой, В.Н. Соколова, Д.В. Макарова, Т.И. Моисеенко, В.И. Петухова, В.И. Данилова, Э.А. Трофимовой, Ю.Г. Фролова, Ф.С. Карпенко, В.В. Крупской, О.В. Суворовой, В.А. Дрица, О.С. Зубковой, I.E. Odom, Н.Н. Murray, С.Н. Zhou, М. Ogawa и др.

В ИПКОН РАН под руководством академика В.А. Чантурия разработана, испытана и внедрена на алмазосодержащих, а также на рудах благородных, цветных и редкоземельных металлов высокоэффективная, энергосберегающая и экологически безопасная электрохимическая технология водоподготовки, обеспечивающая повышение извлечения ценных компонентов в различных процессах обогащения; разработаны электрохимическая технология и аппараты для очистки карьерных рассолов от сероводорода, очистки и обеззараживания высокоцветных вод Западной Якутии.

Электрохимическая обработка водных систем (электроокисление, электровосстановление, электроразложение, электродиализ, электроосмос, электрофорез, электрокоагуляция, электрофлотация) обеспечивает возможность безреагентного и целенаправленного изменения ионного состава, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, газонасыщения жидкой фазы, и, как следствие, физико-химических свойств поверхности минералов, состояния и свойств реагентов, находящихся в контакте с обработанными водными системами. Кроме того, использование продуктов электролиза технологических вод позволяет регулировать агрегатную устойчивость дисперсных систем, например, тонкодисперсных глинистых шламов.

Перечисленные ранее преимущества электрохимической технологии водоподготовки позволили обосновать ее применение в качестве метода для

очистки и глубокой переработки минерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий. Однако выявленные особенности объектов исследования обусловили необходимость более детального изучения закономерностей электрофоретического выделения сапонита из техногенных вод на анодах и электроосмотического выделения воды на катодах, теоретического обоснования механизмов модифицирования физико-химических, прочностных, сорбционных свойств сапонита и образования ионов активного хлора в результате электрохимического кондиционирования высокоминерализованных техногенных вод, позволяющих научно обосновать условия использования и рациональные параметры электрохимической сепарации шламсодержащих вод для извлечения сапонита и направленного модифицирования его свойств и электрохимического кондиционирования минерализованных вод для получения растворов активного хлора, требуемого качества.

Кроме того, эффект влияния электрохимической обработки на процессы глубокой переработки высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий недостаточно теоретически изучен и экспериментально подтвержден в лабораторных и опытно-промышленных условиях, что не позволяло моделировать реальный технологический процесс обработки вод. Для создания укрупненных установок полупромышленного типа и достижения максимальных технологических показателей при минимальных энергозатратах необходимо обоснование основных электрохимических и технологических параметров обработки минерализованных вод и тонкодисперсных сапонитсодержащих суспензий, обеспечивающих надежную работу установок в непрерывном режиме при заданной производительности.

Решению вышеуказанной проблемы посвящена диссертационная работа.

Цель работы: разработка комбинированных процессов глубокой комплексной переработки высокоминерализованных и сапонитсодержащих

техногенных вод алмазодобывающих предприятий с получением дополнительных товарных продуктов.

Идея работы заключается в возможности использования электрохимического кондиционирования и сепарации промышленных вод для направленного регулирования ионного состава, окислительно-восстановительных свойств жидкой фазы и структурного состояния твердой фазы.

Методы исследований:

- растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), оптическая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) для изучения исследуемых твердых фаз;

- титри-, вольтамперо-, кондуктометрия, ионная хроматография, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия, масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) анализы для определения физико-химических характеристик исследуемых вод;

- методы электрофореза и электроосмоса для оценки электроповерхностных свойств шламовых частиц;

- исследования сорбционных свойств (статической и полной динамической обменной емкости) выполнены согласно стандарту СТО РосГео 08-002-98 «Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы»; для определения статических параметров адсорбции ионов тяжелых металлов использован метод построения и последующей математической обработки изотерм адсорбции;

- определение удельной поверхности шламовых частиц сорбционным методом;

- определение крупности исследуемых тонкодисперсных глинистых частиц методом лазерной дифракции;

- метод электрохимической обработки техногенных вод.

Лабораторные, стендовые и опытно-промышленные технологические исследования процессов электрохимической обработки оборотных вод алмазодобывающих предприятий. Математическая обработка результатов экспериментов.

Объекты исследований:

Комбинированные процессы очистки и глубокой переработки высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий с попутным получением продуктов, характеризующихся высокими потребительскими качествами, для последующего использования в различных отраслях промышленности:

- процессы электрохимического получения растворов активного хлора из высокоминерализованных вод алмазодобывающих предприятий и обеззараживания сточных вод с их использованием;

- электрохимическая сепарация сапонитсодержащих техногенных вод (суспензий) алмазодобывающих предприятий и технологические показатели извлечения сапонита;

- процессы химического, электрохимического и термического модифицирования сапонитсодержащих продуктов из оборотных вод алмазодобывающих предприятий для получения строительных материалов и сорбентов тяжелых металлов;

- процессы сорбции тяжелых металлов модифицированными сапонитсодержащими продуктами (сорбентами) и их регенерации.

Предметы исследований:

- теоретические основы электрохимических процессов модифицирования и направленного изменения физико-химических свойств техногенных вод алмазодобывающих предприятий с учетом их ионного и минерального (шламы) составов;

- ионный состав, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства техногенных вод алмазодобывающих предприятий;

- параметры процессов и конструкции аппаратов для электрохимического кондиционирования техногенных вод алмазодобывающих предприятий;
- технологические показатели извлечения сапонита в процессе электрохимической сепарации сапонитсодержащих техногенных вод (суспензий) алмазодобывающих предприятий;
- минеральный, химический и фазовый составы, кристаллохимические, структурно-текстурные, физико-химические, прочностные, электроповерхностные и сорбционные свойства исходных и модифицированных сапонитсодержащих продуктов;
- ионный состав и кислотнo-основные свойства растворов тяжелых металлов до и после взаимодействия с сорбентами на основе сапонитсодержащих продуктов;
- технологические показатели извлечения тяжелых металлов в процессе сорбции с использованием сорбентов на основе сапонитсодержащих продуктов;
- химический и фазовый составы, структурно-текстурные, физико-химические свойства новообразований на исходных и модифицированных сапонитсодержащих продуктах после взаимодействия с растворами тяжелых металлов.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основе анализа кислотнo-основных, окислительно-восстановительных свойств и ионного состава высокоминерализованных натрий-хлоридного типа техногенных вод хвостохранилищ алмазодобывающих фабрик Якутии научно обосновано и экспериментально подтверждено получение гипохлорита в процессе электрохимического кондиционирования вод с последующей их утилизацией в схемах очистки бытовых стоков от токсичных веществ.

Параметры электрохимического кондиционирования минерализованных техногенных вод натрий-хлоридного типа: анодная плотность тока – 327 А/м², продолжительность обработки – 34 с, исходная концентрация хлорид-ионов от 5 до 11 г/дм³ обеспечивают при минимальных энергетических затратах получение

раствора активного хлора с концентрацией (145 ± 2) мг/дм³, необходимой и достаточной для последующего полного обеззараживания сточных городских вод.

Аппарат и технологическая схема электрохимического кондиционирования высокоминерализованных техногенных вод натрий-хлоридного типа с последующей очисткой бытовых стоков от токсичных веществ и утилизацией техногенных вод до 1 млн. м³ в год.

2. Минеральный состав, текстурно-структурные, физико-химические, кристаллохимические, электроповерхностные свойства твердой фазы техногенных вод алмазодобывающих фабрик Архангельской области обеспечивают эффективность применения электрохимической сепарации для извлечения сапонита и получения оборотных вод с концентрацией тонкодисперсных частиц не превышающей 50 г/дм³, достаточной для эффективного протекания процессов обогащения в условиях замкнутого водооборота.

3. Механизм извлечения сапонита и обесшламливания техногенных вод заключается в электрофоретическом эффекте закрепления отрицательно заряженных тонкодисперсных частиц сапонита на аноде, электроосмотическом движении и выделении осветленной воды на катоде.

Конструкция аппарата и оптимальные параметры электрохимической сепарации техногенных сапонитсодержащих вод: постоянный линейный ток на 1 метр барабана-анода – 9-12 А/м; линейная скорость барабанов: катодов – 10,4-14,0 см/с, анода – 0,05-0,1 см/с; потенциал между электродами – 24-30 В обеспечивают при минимальных энергетических затратах извлечение сапонита в концентрат более 80 % и выход осветленного слива 75 % с содержанием твердой фазы менее 40 г/дм³.

4. Механизм электрохимической модификации и термической обработки сапонита при температуре 850 °С заключается в направленном изменении структуры (плотности упаковки, размера и удельной поверхности частиц), минерального, химического состава, электрокинетического потенциала поверхности частиц и появлении сил ионно-статического притяжения, что в

комплексе обеспечивает консолидацию структуры и полный переход сапонита в аморфную фазу и, как следствие, получение высококачественных керамических материалов с улучшенными механическими характеристиками.

5. Механизм химической и электрохимической модификации с последующей термической обработкой при температуре 750 °С сапонита заключается в удалении минеральных примесей, увеличении площади поверхности и замещении обменных катионов ионами водорода (кислотная активация), расширении слоев, образовании дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), в изменении структуры, состава и электрических свойств (электрохимическая обработка) сапонита. Модификация сапонита обеспечивает интенсификацию ионного обмена и образования вторичных металлсодержащих фаз на сапоните и, как следствие, повышение статической обменной емкости по отношению к катионам тяжелых металлов в 1,2-2,0 раза при химической и в 2,4-4,9 – при электрохимической модификации.

Научная новизна работы:

1. На основе комплекса теоретических и экспериментальных исследований кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств и ионного состава техногенных вод; текстурно-структурных, физико-химических, электроповерхностных, кристаллохимических свойств, минерального и фазового составов тонкодисперсной твердой фазы техногенных вод алмазодобывающих фабрик впервые научно обоснован механизм электрохимического получения гипохлорита из высокоминерализованных вод и электрохимической сепарации сапонитсодержащих техногенных вод с попутным извлечением сапонитового продукта и осветленной воды и их последующего использования для очистки бытовых и сточных вод и в керамической промышленности.

2. Впервые установлены зависимости концентрации активного хлора в техногенных высокоминерализованных водах от параметров электрохимической обработки и натрий-хлоридной минерализации воды. Выполнена оптимизация процесса электрохимического получения растворов активного хлора из

минерализованных техногенных вод и получены уравнения полиномиальных моделей, на основе которых определены оптимальные параметры электрохимического кондиционирования техногенных вод натрий-хлоридного типа с получением растворов с концентрацией активного хлора $\sim 145 \text{ мг/дм}^3$, необходимой и достаточной для процесса обеззараживания сточных городских вод.

3. Научно обоснован процесс электрохимической сепарации и вскрыт механизм извлечения сапонита из техногенных вод предприятий АО «Севералмаз», заключающийся в электрофоретическом закреплении отрицательно заряженных тонкодисперсных частиц сапонита на аноде, и электроосмотическом движении и выделении осветленной воды на катоде.

4. Научно обоснован механизм электрохимической и термической ($850 \text{ }^\circ\text{C}$) модификации сапонита – техногенного продукта оборотных вод обогатительного процесса алмазосодержащих кимберлитов, обеспечивающий получение высококачественных керамических материалов с улучшенными физико-механическими и декоративными характеристиками, заключающийся в направленном изменении структуры (плотности упаковки, размера частиц, удельной поверхности частиц), минерального и химического состава, электрокинетического потенциала частиц и появлении сил ионно-статического притяжения, что способствует консолидации структуры и переходу сапонита в аморфную фазу и, как следствие, получению более прочной керамики с повышенным содержанием стекла.

5. Вскрыт механизм химической и электрохимической модификации с последующей термической обработкой при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ сапонита, обеспечивающей повышение статической обменной емкости в 1,2-2,0 при химической модификации и в 2,4-4,9 раза – при электрохимической за счет удаления минеральных примесей, увеличения площади поверхности и замещения обменных катионов ионами водорода (кислотная активация), расширения слоев, образования дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), изменения структуры, состава и электрических свойств

(электрохимическая обработка) сапонита, что в комплексе обеспечивает интенсификацию ионного обмена и образования вторичных металлсодержащих фаз на сапоните.

Достоверность научных положений и выводов обоснована корректностью поставленных задач, непротиворечивостью полученных результатов и выводов; сходимостью теоретических положений и результатов экспериментальных исследований; способностью прогнозирования эффективности электрохимической обработки при направленном регулировании свойств техногенных вод и минеральных компонентов пульпы; применением методов математической статистики для обработки полученных экспериментальных данных; достижением максимальной эффективности процессов глубокой переработки оборотных вод, а также положительными результатами лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний.

Научное значение работы заключается в развитии теории процесса электрохимического кондиционирования техногенных вод натрий-хлоридного типа алмазодобывающих предприятий Якутии с целью получения растворов активного хлора для обеззараживания сточных вод и процесса электрохимической сепарации для извлечения и модификации сапонитсодержащего продукта из техногенных вод предприятий АО «Севералмаз» на основе электрофоретического закрепления отрицательно заряженных тонкодисперсных частиц сапонита на аноде и направленного изменения структуры, механических и электроповерхностных свойств, минерального и химического состава частиц и сил ионно-статического притяжения между ними.

Практическое значение работы заключается в выборе параметров технологических режимов и разработке комплекса оборудования для электрохимического кондиционирования высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод, обеспечивающих возможность утилизации до 1,0 млн. м³/год оборотной воды ОФ№3 Мирнинского ГОКа в виде раствора активного хлора при полном обеззараживании сточных городских вод и промышленную переработку сапонитсодержащих вод АО «Севералмаз»,

обеспечивающую извлечение из них сапонита более 80 % и выход осветленного слива до 75 % при степени его очистки до 99,5 %.

Реализация результатов работы: разработанные схемы и аппаратный комплекс для кондиционирования (очистки и переработки) техногенных вод при обогащении алмазосодержащего сырья прошли опытно-промышленные испытания и рекомендованы к внедрению на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа, №12 Удачинского ГОКа и ОФ ЛГОКа АО «Севералмаз».

Личный вклад автора состоит в развитии основной идеи, постановке цели и задач, в развитии теоретических основ метода электрохимического получения растворов активного хлора из высокоминерализованных техногенных вод натрий-хлоридного типа, теоретическом и экспериментальном обосновании процесса электрохимической сепарации для извлечения сапонитсодержащего продукта из техногенных вод алмазодобывающих предприятий и методов его модификации, обеспечивающих направленное изменение структуры, минерального и химического состава, физико-химических и электрических свойств сапонита; в разработке методик, организации и участии в проведении экспериментальных исследований и опытно-промышленных испытаний, разработке электрохимической технологии переработки высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий, анализе и обобщении полученных результатов, обосновании выводов и подготовке публикаций.

Апробация работы: Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых IMPC 2018 (Innovative technologies are key to successful mineral processing), Международных совещаниях «Плаксинские чтения» (2003, 2006-2009, 2012-2017, 2020, 2021), Международных конгрессах обогатителей стран СНГ (Москва, МИСиС, 2009 - 2011); Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения» (2010, МИСиС), VI Всероссийской научной конференции с международным участием (Апатиты,

2016), конференциях (научных семинарах) «Минералогия техногенеза» (Миасс, 2016, 2017), 13 и 14 Международной научной школе молодых ученых и специалистов «проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (ИПКОН РАН, 2017, 2019), научных симпозиумах «Неделя горняка» (2012-2013, 2019); научных семинарах ИПКОН РАН (2009-2022).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 53 работах, из них 22 статьи – в журналах из перечня ВАК Минобрнауки России.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы из 298 наименований, содержит 405 страниц машинописного текста, 113 рисунка, 49 таблиц и 7 приложений.

Автор глубоко признателен академику РАН, доктору технических наук, профессору В.А. Чантурия за постоянную поддержку и консультации на протяжении всей работы.

Автор выражает искреннюю благодарность Двойченковой Г.П., Матвеевой Т.Н., Бунину И.Ж., Макарову Д.В., Суворовой О.В., Копорулиной Е.В., Самусеву А.Л., коллективу лаборатории теории разделения минеральных компонентов ИПКОН РАН, за плодотворную совместную работу, сотрудникам лабораторий институтов ИППЭС КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН, «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» за помощь в организации аналитических и экспериментальных исследований, а также персоналу ОФ №3 МГОКа АК «АЛРОСА» и ОФ АО «Севералмаз», сотрудникам Ломоносовского ГОКа АО «Севералмаз» за оказанную помощь в проведении опытно-промышленных испытаний.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ: МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ, ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОПУТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

1.1. Характеристика техногенных вод алмазодобывающих предприятий

Основными причинами, затрудняющими проведение процессов очистки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, являются: высокая (хлоридного типа) минерализация (оборотные воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа, ОФ №12 Удачинского ГОКа, рассолы карьеров и др.) и высокое содержание тонкодисперсных шламов (сапонитсодержащие оборотные воды предприятий АО «Севералмаз», шламсодержащие воды ОФ №14 Айхальского ГОКа, ОФ №16 Нюрбинского ГОКа и др.). Поэтому в настоящее время существует проблема переполнения оборотными водами хвостохранилищ на многих обогатительных фабриках, перерабатывающих алмазосодержащее сырье, что обуславливает необходимость переработки оборотных вод в значительных объемах или увеличения объемов хвостохранилищ, требующего значительных капитальных затрат.

1.1.1. Высокоминерализованные техногенные воды

Физико-химическая характеристика жидкой фазы изученных проб техногенных вод Мирнинского ГОКа характеризуется слабощелочными значениями pH, равными 8,1-9,0, низким окислительно-восстановительным потенциалом (130-180 мВ относительно хлор-серебряного электрода) и минерализацией до 22 г/дм³ (в т.ч. концентрация хлорид-ионов до 11 г/дм³), что существенно затрудняет и практически делает невозможным очистку воды с использованием сорбционных, мембранных, криогенных, электродиализных и других технологий. По этой причине в настоящее время существует проблема переполнения минерализованной оборотной водой хвостохранилища ОФ №3 Мирнинского ГОКа и, как следствие, необходимость утилизации техногенной воды в объемах не менее 1 млн. м³ в год. ИПКОН РАН (при участии автора) на

основе анализа ионного состава воды ОФ№3 и сточных вод г. Мирный (таблица 1.1), обеспечивающих возможность их смешения от 1:36 до 1:12 (величина минерализации в продуктах смешения допускается до 1 г/дм³, концентрация хлорид-ионов – до 350 мг/дм³), предложено следующее техническое решение: за счет электрохимического перевода хлорид-иона в гипохлорит переработка избытка воды из хвостохранилища в раствор активного хлора для обеззараживания сточных городских вод [73]. Промышленная реализация данного предложения обеспечит утилизацию до 1,0 млн. м³/год техногенной минерализованной воды при полном обеззараживании сточных городских вод в объеме до 2200 м³/ч, что исключит необходимость завоза в г. Мирный около 230 тонн в год жидкого хлора и повысит безопасность эксплуатации комплекса очистных сооружений (КОС).

Таблица 1.1 – Ионный состав техногенных (ОФ №3) и сточных (КОС г. Мирный) вод

Наименование проб	Концентрация, г/дм ³						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ + Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Минерализация (сух. остаток)
Техн. вода (апрель)	1,12	0,23	4,24	0,08	7,74	1,89	15,3 (16,88)
Техн. вода (июнь)	0,88	0,24	3,71	0,06	5,52	1,63	12,05 (14,22)
Техн. вода (февраль)	1,34	0,23	7,37	0,07	10,54	2,22	21,78 (20,9)
Техн. вода (март)	1,28	0,30	6,31	0,07	10,37	2,21	20,52
Техн. вода с «маневровой» емкости (апрель)	0,60	0,23	2,16	0,07	2,79	2,65	8,50 (8,6)
Сточная вода КОС (апрель)	0,05	0,03	0,04	0,09	0,10	0,12	0,44 (0,41)
Сточная вода КОС (март)	0,05	0,02	0,11	0,10	0,15	0,14	0,565 (0,5)

Техногенные воды Удачинского ГОКа (таблицы 1.2, 1.3) также характеризуются высокой (до 16,9 г/дм³) величиной минерализации. При этом концентрация хлорид-ионов достигает 10,2 г/дм³, что позволяет их утилизировать в объеме до 0,5 млн. м³/год (с учетом особенностей элементного состава) из хвостохранилища в виде раствора активного хлора для обеззараживания сточных городских вод, минерализация которых не превышает 300 мг/дм³.

Таблица 1.2 – Элементный состав водных систем Удачинского ГОКа

Элемент	Концентрация элементов*		
	Оборотная вода ОФ №12	Рассол карьера Удачный	Вода реки Сытыкан
	мг/дм ³	мг/ дм ³	мг/ дм ³
Li	2,97	91,5	0,02
Na	733,1	n/d	5,67
Mg	765,6	6756,9	25,90
Al	0,03	0,05	0,02
K	400,2	7230,0	2,06
Ca	1217,7	21882,4	40,3
Ti	0,06	0,06	0,001
V	0,07	1,2	-
Cr	0,001	-	0,009
Mn	0,16	4,2	0,045
Co	0,006	0,12	-
Ni	0,16	2,34	0,002
Cu	0,01	0,12	0,001
Zn	0,03	0,06	0,005
Rb	0,385	11,20	0,002
Sr	61,00	896,00	0,28
Cs	0,002	0,41	-
Ba	0,505	1,14	0,06
Pb	0,009	0,1	-

*- анализ элементного состава выполнен в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГУП ИМГРЭ, г. Москва).

Таблица 1.3 – Ионный состав водных систем Удачинского ГОКа

Месяц	pH	Σж, мг-экв./ дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³	HCO ₃ ⁻ +CO ₃ ²⁻ , мг/дм ³	K ⁺ +Na ⁺ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cl, мг/дм ³	Минерализация, г/дм ³
Оборотная вода обогатительной фабрики №12									
Декабрь		276,0	3286,6	1361,2	н.опр.	н.опр.	н.опр.	9324,4	>13,97
Март	8,5	233,9	2789,9	1151,2	66,4	1849,4	930,8	10188,2	16,94
Август	5,0	165,0	1938,9	829,4	51,9	1133,1	785,6	6846,3	11,56
Сентябрь	5,0	178,8	2109,4	892,5	49,6	1389,2	813,7	7677,1	12,91
Октябрь	5,0	199,0	2359,5	987,5	267,7	1554,4	670,2	8574,5	14,28
Вода с водохранилища на реке Сытыкан									
Март	7,8	4,8	52,1	26,2	251,7	8,2	11,5	26,3	0,252
Рассолы карьера «Удачный»									
Март	5,9	4099	57100	15200	н.опр.	31477	710	181000	289,59

В связи с вышеизложенным, проведение исследований по получению электрохимическим методом растворов с заданной концентрацией активного хлора из техногенных высокоминерализованных (натрий-хлоридного типа) вод

ОФ №3 МГОКа и ОФ №12 УГОКа для использования в качестве реагента, обеззараживающего сточные городские воды, актуальны и позволят разработать технические решения для утилизации техногенных вод.

1.1.2. Сапонитсодержащие техногенные воды АО «Севералмаз»

Архангельская алмазоносная провинция, открытая в 1980 году, является по своим запасам второй сырьевой базой алмазов в России после Якутской и включает два месторождения алмазов – им. В.П. Гриба и им. М.В. Ломоносова [13, 16, 25]. Месторождение им. М.В. Ломоносова – крупнейшее коренное месторождение алмазов в Европейской части Российской Федерации, включает десять кимберлитовых трубок (Снегурочка, Архангельская, им Карпинского-1, им. Карпинского-2, Поморская, Пионерская, им. Ломоносова и др.) и характеризуется высоким качеством алмазного сырья, в котором на долю ювелирного ряда приходится более 60 % ценных кристаллов [24].

При этом породы трубок месторождений им. М.В. Ломоносова и им. В.П. Гриба практически полностью замещены глинистыми минералами (преимущественно сапонитом), а не представляют собой твердые массивные породы, как, например, в трубках Якутской провинции. Работы, проведенные Институтом геоэкологии РАН на трубке Архангельская, показали, что содержание сапонита в породах жерловой фации трубки практически не изменяется с глубиной и составляет до 90 %. В водной среде данный минерал образует тонкодисперсную гелеобразную суспензию, частицы которой характеризуются крупностью менее 7 мкм и, как следствие, – низкой скоростью осаждения, что создает большие сложности при обеспечении замкнутого водооборота на обогатительной фабрике АО «Севералмаз».

В 2005 г. введена в эксплуатацию I очередь обогатительного комбината (обогатительная фабрика №1 АО «Севералмаз», трубка Архангельская) производственной мощностью 1 млн. тонн руды в год, с 2008 г. начаты горнодобывающие работы на трубке им. Карпинского-1 [12, 23, 24, 76, 77].

На основе технико-экономического обоснования, выполненного институтом «Якутнiproалмаз», составлен проект разработки «ГОК на месторождении им. М.В. Ломоносова. Пусковой комплекс производительностью 4,0 млн. тонн руды в год», проект предусматривает разработку карьеров первой очереди южной группы трубок: «Архангельская» и «им. Карпинского-1», «им. Карпинского-2». Срок окончания реализации проекта по добыче алмазов в трубках Архангельская и Карпинского-1 – конец 2026 г. [51, 63, 87].

Добыча алмазов на месторождении ведется открытым способом в сложных гидрогеологических и горнотехнических условиях. Горные работы выполняются под защитой внешнего дренажного контура вокруг карьеров и карьерного водоотлива с целью осушения кимберлитовых трубок. Технологическая схема обогащения и доводки руды разработана специалистами АО «Севералмаз», Metso Minerals и института «Механобр инжиниринг» [12, 24, 76, 77].

Складирование хвостов обогатительной фабрики осуществляется в хвостохранилище с замкнутым оборотным водоснабжением.

В работе Шпилевой Д.В. [88] в 2008 г. установлено, что при переработке и обогащении алмазосодержащих руд трубок месторождения им. М.В. Ломоносова соотношение «твердой» и «жидкой» частей, сбрасываемой с обогатительной фабрики в виде пульпы в хвостохранилище, составит 1:5. Такое соотношение обусловило содержание взвесей в пульпе в количестве до 400 г/дм³, а тонкой взвеси – 1 г/дм³, что предопределяет трудности переработки алмазосодержащей Архангельской руды. Чтобы извлечь из 1 т исходной руды из пород кратерной части трубки содержащиеся в ней алмазы с применением технологий мокрого самоизмельчения и гравитационного обогащения получают концентрат весом максимум 50 кг. Концентрат объединяет тяжелую фракцию – фрагменты породы плотностью более 2,5-3,0 г/см³, включая сам алмаз. Остальные более чем 950 кг от исходной пробы объемом 1 тонна представляют собой «пустую породу». «Пустая порода», подавляющая масса которой представляет глинистый минерал сапонит, направляется в обводненном состоянии в виде пульпы в хвостохранилище.

Шпилевая Д.В. [88] также определила, что сапонит отличает высокодисперсное аморфное состояние, для которого характерны свойства коллоидов с малым размером частиц и характеризуется гидрофильностью, способностью к ионному обмену, адсорбции, набуханию и проявлению упруго-вязко-пластичных и тиксотропных свойств в разбавленных и концентрированных суспензиях.

Таким образом, после процесса переработки в хвостохранилище поступает практически такая же масса отходов, какая масса руды была доставлена на обогатительную фабрику, в среднем около 3,8 млн. тонн отходов в год. Согласно полученным данным, основным недостатком существующего способа обогащения сапонитовых руд, является то, что из-за физико-химических свойств сапонита не достигается норма чистой для обогащения воды, и весь горнорудный массив, который проходит обогащение, складывается после мокрого способа измельчения в чаше хвостохранилища. При условии, что норма взвешенных веществ не достигается, каждый год увеличивается высота насыпной дамбы (рисунок 1.1 а-в), на 2019 г. высота дамбы составляет 138,0 м, а стоимость работ по строительству гидротехнического сооружения – 447 446 619,00 руб. [23].

Проектом реконструкции «Хвостовое хозяйство с оборотным водоснабжением. Реконструкция. АО «Севералмаз» (Архангельск, 2019 г.) и «Технологическим регламентом на проектирование объекта: Хвостовое хозяйство с оборотным водоснабжением. Реконструкция. 2 Этап» (ООО «ЭКОТЕХНОЛОГИЯ», г. Санкт-Петербург, 2020 г.) предусмотрено увеличение свободной емкости действующего хвостохранилища до 98 млн. м³. В рамках проекта реконструкции предусматривается увеличение площади хвостохранилища и наращивание дамбы до отметки 160,00 м при высоте яруса 4,0 м (рисунки 1.1 г, 1.2) [51]. Ориентировочный срок заполнения емкости составит 11 лет при ежегодных выходах с обогатительной фабрики 4,0 млн. тонн руды в год, т.е. планируемый замкнутый водооборот составит около 65 %.

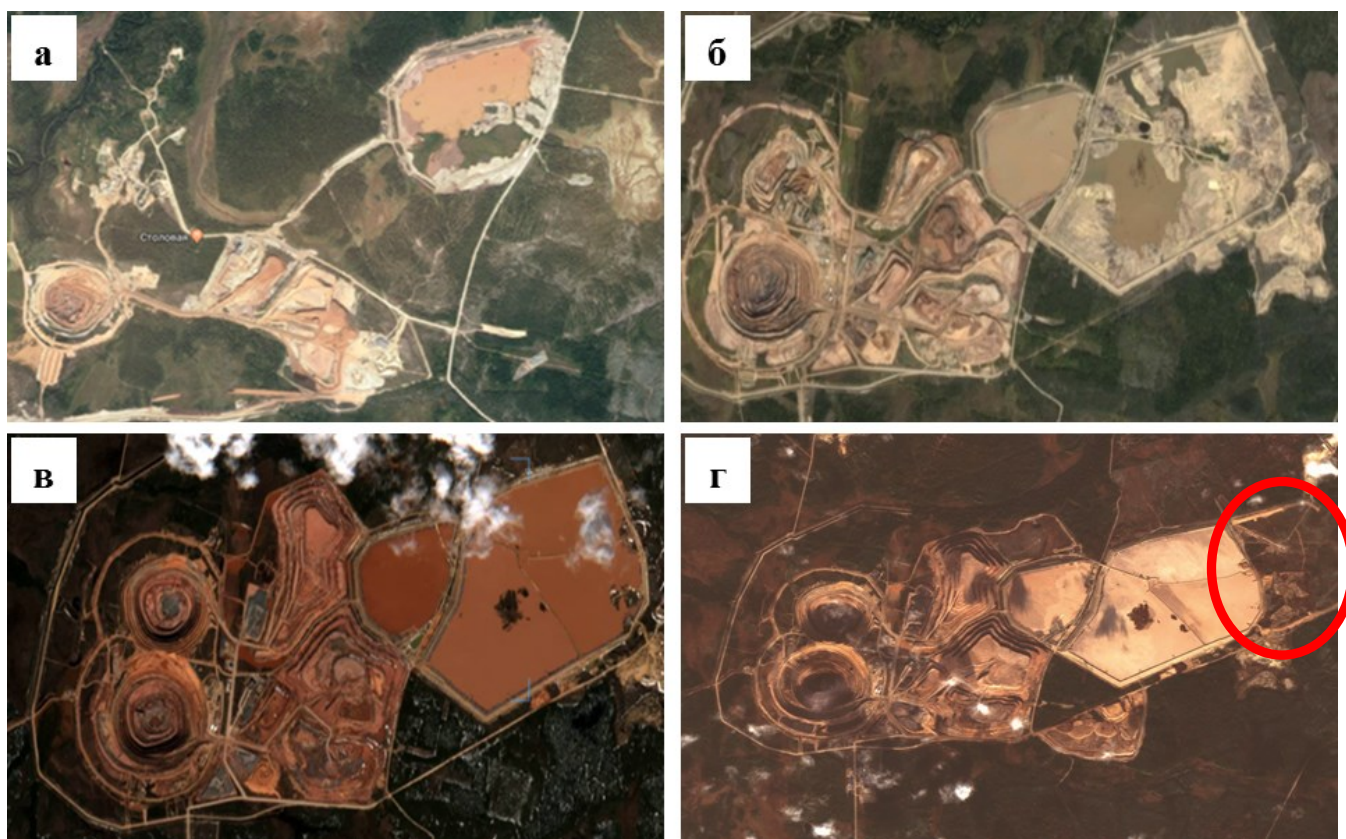


Рисунок 1.1 – Месторождение им. М.В. Ломоносова, АО «Севералмаз». Трубки Архангельская и Карпинского (а – 2007 г., б – 2017 г., в – 2020 г., г – 2022 г.)

Поэтому в настоящее время на фабрике существует серьезная проблема нехватки оборотной воды требуемого качества, используемой в процессах обогащения алмазосодержащего сырья. Особенно остро недостаток воды отмечается в период ледостава на хвостохранилище, когда концентрация глинистых шламов в оборотной воде превышает $100-150 \text{ г/дм}^3$. Высокое содержание глинистых частиц в оборотных водах приводит к снижению извлечения алмазов в различных обогатительных переделах (тяжелосредная и рентгенолюминесцентная сепарации), повышению расхода реагентов и чистой природной воды, снижению срока службы оборудования и экологической безопасности производства в целом.

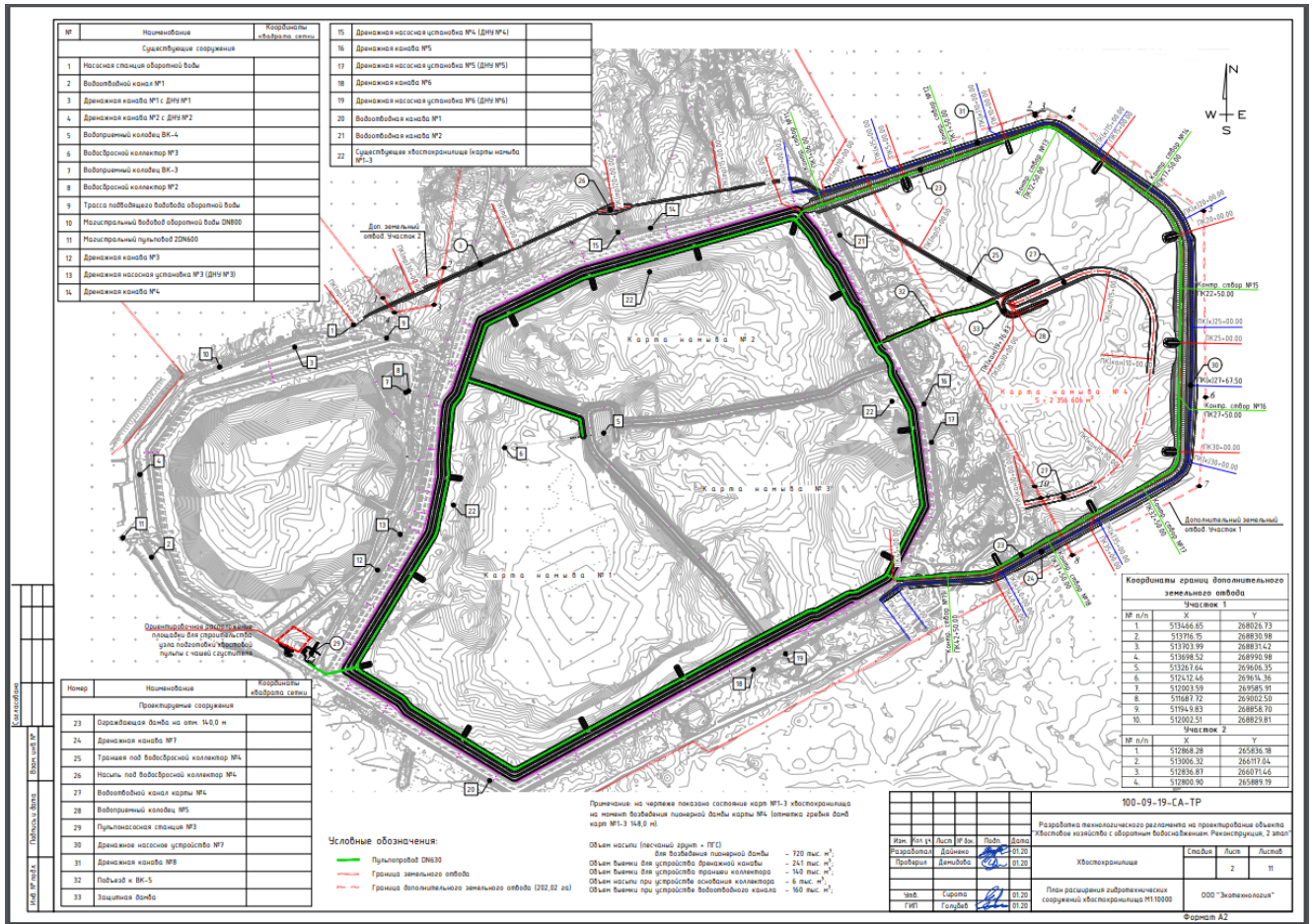


Рисунок 1.2 – Проект реконструкции хвостового хозяйства с оборотным водоснабжением. Реконструкция. 2 Этап

Физико-химическая характеристика жидкой фазы изученных проб сапонитсодержащих вод Ломоносовского ГОКа характеризуется щелочными значениями рН, равными 8,1-8,5, низким окислительно-восстановительным потенциалом, малой величиной минерализации (423 мг/дм³) и очень низкой концентрацией тяжелых металлов (таблицы 1.4, 1.5).

Экспериментально установлено, что с увеличением глубины отбора проб в хвостохранилище содержание твердой фазы в исследуемых в 2022 г. пробах сапонитсодержащих вод достигает 221,7 г/дм³ при величине их плотности 1,16 кг/м³ и вязкости – 64,4 мПа·с (таблица 1.6).

Приведенные данные о составе воды показывают, что независимо от количества твердой фазы в воде рН не изменяется и находится в пределах 8,1-8,5 [23, 24, 25, 49, 187].

Таблица 1.4 – Характеристика жидкой фазы пульпы сапонитсодержащей воды

	Показатель	Единица измерения	Значение
Общие и органолептические показатели	pH	ед.рН	8,2
	Жесткость	мг-экв/дм ³	1,7
	Щелочность общая	мг-экв/дм ³	3,9
	Окисляемость	мг/дм ³	2
	Электропроводность	гS/см	381
	Мутность	ЕМФ	60,5
	Цветность	Градусы	198,1
	Запах	Баллы	2
	Общая минерализация	мг/дм ³	423,2
Катионы	Алюминий	мг/дм ³	0,01
	Железо общее	мг/дм ³	1,61
	Аммоний	мг/дм ³	0,02
	Натрий	мг/дм ³	53,9
	Калий	мг/дм ³	2
	Кальций	мг/дм ³	22,4
	Магний	мг/дм ³	6,73
	Марганец	мг/дм ³	0,13
Анионы	Нитрат	мг/дм ³	0,112
	Нитрит	мг/дм ³	0,004
	Гидрокарбонат	мг/дм ³	244
	Сульфат	мг/дм ³	14,4
	Сульфид	мг/дм ³	<0,0005
	Фосфат	мг/дм ³	<0,002
	Хлорид	мг/дм ³	70,9
	Фторид	мг/дм ³	0,3

Таблица 1.5 – Концентрация тяжелых металлов и металлоидов в жидкой фазе пульпы сапонитсодержащих вод

Показатель	Концентрация, мг/дм ³	Показатель	Концентрация, мг/дм ³
Медь	<0,002	Кремний	6,427
Молибден	<0,005	Цинк	<0,002
Мышьяк	<0,005	Кадмий	<0,0005
Никель	<0,002	Ниобий	<0,005
Свинец	<0,002	Рубидий	<0,005
Бор	0,009	Сера	<0,002
Серебро	<0,005	Кобальт	<0,005
Барий	0,005	Селен	<0,005
Ванадий	<0,002	Сурьма	<0,002
Самарий	<0,002	Стронций	0,201
Титан	<0,002	Цезий	<0,002

Таблица 1.6 – Характеристика сапонитсодержащих вод (2022 г)

№ пробы	Глубина отбора, м	Содержание твердого, г/дм ³	Плотность весовой метод/ареометром, г/см ³	Вязкость, мПа·с
1	1	151,5	1,09/1,09	52,3
2	1	140,0	1,08/1,11	56,1
3	1	163,6	1,09/1,10	57,8
4.1	1	141,1	1,08/1,10	56,9
4.2	2	162,5	1,08/1,10	54,5
4.3	3	221,7	1,12/1,16	64,4

Важно отметить, что известные гравитационные, фильтрационные, реагентные, физические и другие методы не позволили решить проблему осветления оборотных вод предприятий АО «Севералмаз». Так, например, применение ультразвуковых воздействий и многих типов флокулянтов, наоборот, приводит к стабилизации шламовой суспензии, т.е. она становится нетекучей.

Однако сам по себе сапонит является ценным товарным продуктом с широким спектром применения в различных отраслях:

- в литейном производстве и металлургии как сырье для окомкования железорудных концентратов и смазки при прокате металлов и др.;
- в строительстве для производства керамики, керамзита и др.;
- в химической промышленности для очистки сточных выбросов;
- в легкой промышленности для производства адсорбентов, бумаги и утяжелителей для тканей; как стабилизатор эмульсионных систем;
- в медицине и фармакологии при производстве медпрепаратов (сорбентов) для общей дезинтоксикации организма, лекарственных препаратов эфферентного действия и др.;
- в сельском хозяйстве для производства комплексной минеральной добавки к кормам, повышения урожайности злаков и овощей, детоксикации грунтов;
- в пищевой промышленности для очистки жидких органических сред и питьевой воды.

Актуальность разработки технологии переработки сапонитсодержащих техногенных вод алмазоизвлекающих фабрик обусловлена необходимостью организации качественной системы водооборота, обеспечивающей высокое извлечение алмазов в процессах обогащения, снижение экологической нагрузки на окружающую среду и попутное получение целевых товарных продуктов.

1.2. Перспективные методы переработки высокоминерализованных техногенных вод хлоридного типа обогатительных фабрик

Для очистки высокоминерализованной воды ОФ №3 МГОКа сотрудниками Института Якутнипроалмаз и ИПКОН РАН ранее были рассмотрены и испытаны: процесс электродиализа, выпаривания (многоступенчатые выпариватели с рекомпрессией пара) и технологии с использованием обратноосмотических мембран. Однако данные методы оказались технологически малоэффективными и непригодными по экономическим показателям для высокоминерализованных вод ОФ №3.

Известно, что электрохимическое получение гипохлорита натрия из морской воды и искусственно приготовленных растворов поваренной соли с массовой концентрацией NaCl 30-50 г/дм³ широко применяется как за рубежом, так и в Российской Федерации для дезинфекции оборудования, производственных помещений и медицинских учреждений, обеззараживания питьевой воды и сточных вод, воды плавательных бассейнов, для борьбы с биообрастанием теплообменного оборудования на тепловых электростанциях и в других областях [33, 64, 92].

В указанных выше работах показана возможность экономически целесообразного получения гипохлорита натрия электролизом морской воды. Экспериментально определены оптимальные условия производства гипохлорита натрия электролизом морской воды в сравнении с 3 % водным раствором пищевой поваренной соли.

Крупнейшими зарубежными фирмами, поставляющими оборудование для электрохимического получения гипохлорита натрия, являются фирмы «Де Нора»

(Италия), «Кребскосмо» (Германия), «Пасифик Инжиниринг энд Констракшн Компани» (США) и др.

В Российской Федерации разработкой технологии и конструкции электролизеров для электрохимического получения гипохлорита натрия занимались ФГУП НИИ «Синтез» с КБ (бывший институт «ГОСНИИХЛОПРОЕКТ» и Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова.

При электрохимическом получении растворов гипохлорита натрия, как правило, используют искусственно приготовленные растворы поваренной соли с массовой концентрацией хлорида натрия 30-50 г/дм³ (18-30 г/дм³ хлорид-ионов), либо морскую воду с массовой концентрацией хлорид-ионов от 15 до 20 г/дм³. При этом массовая концентрация ионов кальция в искусственно приготовленных рассолах достигает 0,15 г/дм³, а в морской воде – 0,4 г/дм³. При электролизе таких растворов на катоде электролизера осаждаются соли жесткости (в основном гидроксиды и карбонаты кальция), приводящие к постепенному росту напряжения на электролизере и, как следствие, удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора. Соли жесткости, как правило, периодически удаляют с катода, растворяя их кислотами (соляной, уксусной), для чего электролиз прерывают на 40-60 минут. Периодичность остановки электролизера на промывку зависит от исходной концентрации солей жесткости и составляет от 1 до 4 месяцев.

Оборотная вода хвостохранилища ОФ № 3 характеризуется повышенным содержанием ионов кальция (до 1,2 г/дм³) при содержании хлорид-ионов от 5 до 11 г/дм³. Практический опыт использования хлоридсодержащих вод такого состава для получения гипохлоритсодержащего раствора отсутствует. Кроме того, из-за отдаленности района строительства от источников химического сырья, желательно исключить применение кислот для удаления солей жесткости с катодов электролизера.

Другим известным способом удаления солей жесткости с катодов гипохлоритных электролизеров является метод реверса тока (переполюсовки)

[230], когда катод электролизера на 30-60 минут становится анодом, а анод – катодом. Этот метод применяется крайне редко, т.к. может быть реализован только при применении дорогостоящих платиновых, платинированных электродов (ПТА) или электродов с покрытием из смеси оксидов рутения и иридия (ОРТА-И1).

Кроме того, существует возможность предотвращения процессов осаждения на катодах солей жесткости за счет увеличения скорости протекания обрабатываемой воды в межэлектродном пространстве более 1 м/с за счет организации дополнительной ее циркуляции в аппарате.

1.3. Перспективные методы очистки сапонитсодержащих техногенных вод АО «Севералмаз», извлечения и модифицирования сапонитового продукта

В данном разделе рассмотрены методы очистки и переработки сапонитсодержащей техногенной воды алмазодобывающих предприятий Ломоносовского ГОКа. Показаны преимущества электрохимического метода извлечения сапонитсодержащего продукта из техногенных вод, обеспечивающего попутное изменение его текстурно-структурных, физико-химических, механических, сорбционных свойств, а также сил ионно-статического притяжения между слоями частиц. Рассмотрены возможные области применения модифицированных сапонитсодержащих продуктов.

1.3.1. Структура и свойства сапонита

Структура и свойства сапонита, весьма привлекательны для различных отраслей промышленности. Согласно списку Международной минералогической ассоциации (IMA) [260], сапонит характеризуется формулой $(Ca,Na)_{0,3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ и входит в тройку наиболее распространенных минералов группы смектита, наряду с монтмориллонитом и нонтронитом [185].

Как и все смектиты, сапонит обладает уникальными физико-химическими свойствами, вызывающими научный интерес у ученых и исследователей во всем

мире, а именно: высокая емкость катионного обмена, склонность к набуханию в водных средах, реологические свойства, гидратация и дегидратация, высокая пластичность, связующая способность, способность реагировать с неорганическими и органическими реагентами и др. [197]. Эти свойства определяются слоистой кристаллической структурой минерала, содержащей слабосвязанные (подвижные) катионы, широким диапазоном вариаций химического состава, чрезвычайно малым размером частиц, плоской формой и, соответственно, большой удельной площадью поверхности минеральных частиц.

1.3.1.1. Кристаллическая структура

Сапонит относится к триоктаэдрическому ряду минералов группы смектита. Смектиты – трехслойные минералы. Их трехслойный пакет имеет два тетраэдрических листа кремнезема, соединенных с центральным октаэдрическим листом. Исходя из этого, смектитовые структуры можно классифицировать как филлосиликаты 2:1. Из-за замещений в тетраэдрических или октаэдрических листах, или наличия вакансий в октаэдрическом листе поверхность трехслойного пакета имеет отрицательный заряд, что создает дисбаланс зарядов.

Согласно Номенклатурному комитету Международной ассоциации по исследованию Аргентины (AIPEA) [149] заряд слоя смектитов колеблется от 0,2 до 0,6 электронов на половину элементарной ячейки. Заряд слоя уравнивается межслойными катионами Na, Ca, K, Mg, Fe, которые слабо связаны и могут обмениваться. В межслоевом пространстве находятся молекулы воды, число которых непостоянно и может увеличиваться в зависимости от характера промежуточного катиона, вызывая разбухание минеральной частицы. Заряд слоя связан с коллоидными свойствами смектитов, такими как набухание. Неоднородность заряда, которая включает как величину заряда, так и локализацию заряда, также связана с этими свойствами [175]. Подробная структура смектитов (в т.ч. сапонита) описана в разделе 4.1.1. «Структура сапонита».

1.3.1.2. Основные свойства сапонита и методы их модификации

Химический состав сапонита природного происхождения сильно варьируется из-за обычных замещений Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрическом листе, которые сопровождаются частичными замещениями Al^{3+} и Fe^{3+} на Si^{4+} в тетраэдрическом листе [121, 156]. Основное отличие сапонита от других смектитов заключается в том, что часть отрицательного тетраэдрического заряда уравнивается замещением октаэдрического Mg^{2+} трехвалентными катионами Al^{3+} или Fe^{3+} , т.е. октаэдрический лист несет положительный заряд. Однако отрицательный тетраэдрический заряд из-за замещения Si^{4+} на Al^{3+} намного больше и перевешивает любой возможный положительный октаэдрический заряд [116].

Эти замещения, их количество и вид катионов существенно влияют на свойства минерала. Более того, свойства минерала дополнительно изменяются, когда железо, присутствующее в минерале в виде изоморфной примеси, меняет степень окисления в зависимости от определенных условий. Довольно часто состав природного сапонита неоднороден и, как и все смектиты, и другие слоистые силикаты, может содержать фрагменты других слоистых силикатов, образующих иногда смешаннослойные конструкции. Сапонит обычно встречается в ассоциации с монтмориллонитом или тальком [96, 129, 254]. По мнению авторов [254], смешаннослойные агрегаты этого типа имеют большую площадь поверхности (до $283 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокую концентрацию мезопор, сопоставимую с качественными сорбентами.

Для получения однородного химического и фазового состава и достижения контролируемых свойств, в первую очередь распределения поверхностного заряда, сапонит синтезируется [132, 148, 231]. Одним из недавних примеров является использование синтетических сапонитов в качестве компонентов катализатора гидрообработки, описанной в патенте Chevron Corp. [228]. Растущий интерес к методам синтеза за последнее десятилетие был вызван конкурентными преимуществами синтетического сапонита, а именно его мезопористостью,

контролируемыми кислотными и основными свойствами и его стабильностью [100, 263].

У кристаллов смектита есть уникальное свойство, которое широко исследуется [196] и заключается в увеличении или уменьшении количества молекул воды между слоями от 0 до 4, в результате чего базальное расстояние увеличивается с 10 до 22 Å. Набухание происходит и в полярных органических растворителях. Эффект заряда слоя, возникающий при набухании, достаточно изучен [175].

Исследование суспензий смектита в воде намного сложнее. Обычно смектиты образуют мелкие кристаллы размером 0,5 мкм. При малых концентрациях суспензии они обладают ньютоновскими свойствами, создаваемыми гидродинамическими силами, тогда как при увеличении концентраций межчастичные взаимодействия вызывают неньютоновское поведение. Большой интерес в настоящее время вызывает разнообразие взаимодействий, обусловленных электростатическими и электрокинетическими характеристиками [197]. Сапонит наименее изучен среди смектитов, хотя известно, что он обладает высокими и неоднозначными значениями электрокинетического потенциала в водных суспензиях [113].

По термическим свойствам архангельский сапонит близок к другим смектитам [199]. Различия наблюдаются в области второго эндотермического эффекта, связанного с замещением катионов в октаэдрическом слое.

В литературе отсутствуют данные об исследованиях механизма сорбции различных элементов на чистых природных сапонитах, при этом приведены результаты исследований по изучению сорбционных свойств сапонитсодержащих продуктов [37, 191].

Известны способы замещения в сапонитах подвижных катионов на один из следующих металлов: скандий, иттрий, алюминий, железо, олово, медь, титан, цинк, никель, галлий или цирконий для использования в технологиях по получению производных токоферола [233].

Авторами [219] предложен способ производства антимикробной наноразмерной глины, путем замены межслоевых катионов глины на алкиламин.

В работе [238] предложен метод повышения сорбционной способности сапонита методом механохимической активации.

Авторами [297] описаны процессы модификации сапонита на основе химического модифицирования поверхности и интеркаляции, обеспечивающей введение различных соединений в структуру сапонита и улучшающей функциональные возможности полученных гибридов или композитов. В работе [297] также обобщаются и оцениваются последние научные достижения в области инженерии поверхности, интеркаляции и гибридизации сапонита, описаны соответствующие механизмы, а также свойства и области применения полученных материалов на основе сапонита.

Результатами исследований авторов [35, 55, 114] показана возможность термической обработки для структурных модификаций разнородных слоистых гидросиликатов и повышения их прочностных и сорбционных свойств.

1.3.1.3. Перспективные методы модификации глинистых материалов для получения сорбентов, флуоресцентных материалов, катализаторов и сапонит/полимерных нанокомпозитов

Модификация сапонита (далее Sap) с помощью инженерии поверхности и интеркаляции основана на введении различных компонентов в его структуру. Sap может быть неорганически модифицирован методами кислотной активации, неорганического катионного обмена, пилларинга и адсорбции. Получение органосапонитных гибридов делится на категории: 1) обмен неорганических катионов в межслоевом пространстве сапонита с органическими; 2) ковалентная прививка органических фрагментов на поверхность Sap; 3) интеркалирование полимера в межслоевое пространство Sap. Модифицированный минерал проявляет исключительную термическую стабильность, поверхностную кислотность, оптические эффекты и адсорбцию [108, 134, 182, 191, 194, 247, 268, 282, 281].

Неорганическая модификация и гибридизация сапонита

Неорганическая модификация сапонита достигается за счет обмена катионов M^{z+} в межслоевом пространстве сапонита на внешние неорганические катионы или образования оксидов в виде столбов (пилларинг) в межслоевом пространстве сапонита. Используемые методы включают кислотную активацию (обмен M^{z+} с H^+), обмен неорганических катионов металлов, пилларинг (M^{z+} сначала обменивается с гидроксикатионами неорганических металлов, после чего, в основном, следует прокаливание с образованием оксидных столбов) и гибридизацию металлических наночастиц с Sap для формирования нанокompозита. Такая модификация обеспечивает увеличение межслоевого расстояния, термическую стабильность и кислотность поверхности сапонита.

Кислотная активация относится к процессу обработки Sap различными минеральными кислотами. Поскольку только катионы металлов M^{z+} в межслоевом пространстве сапонита заменяются на H^+ продуктом модификации, будут минеральные частицы H^+ -сапонит (H^+ -Sap), которые имеют повышенную поверхностную кислотность, удельную площадь поверхности и объем пор [139, 166, 243]. Активированный сапонит можно использовать в качестве адсорбента [271], катализатора [120] или носителя катализатора [142, 143].

Исследования в области кислотной модификации сапонита также вызваны возможностью изменения координации октаэдрических катионов вплоть до получения отдельного силикатного слоя со сверхвысокой площадью поверхности [168, 169, 170, 262]. При этом в случае триоктаэдрического сапонита условия, обеспечивающие практически полное удаление октаэдрического слоя с увеличением удельной поверхности до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и микропористости, довольно «мягкие» [276].

Помимо кислотной активации исходные катионы M^{z+} в межслоевом пространстве сапонита также могут обмениваться с другими неорганическими катионами, такими как Li^+ , Cu^{2+} , Ni^+ [275], Zn^{2+} [154] и Fe^{3+} [140]. При этом катионы Cu^{2+} , Ni^+ и Fe^{3+} могут быть преобразованы в наночастицы нульвалентных металлов реакциями восстановления [189].

Авторами [171] рассмотрен механизм изменения структуры монтмориллонита при термохимическом воздействии. Выявлено преобразование структуры монтмориллонита, проявляющееся в выщелачивании межслоевых и октаэдрических катионов и протонировании межслоевых и –ОН-групп на октаэдрических листах, что обеспечивает увеличение удельной поверхности (рисунок 1.3). Во всех образцах после кислотного растворения наноразмерных фаз монтмориллонита (Mt) Таганского месторождения обнаружено снижение содержания Ca, Mg, Fe, Al и увеличение содержания Si, обусловленное осаждением аморфного кремнезема, образующегося при разрушении тетраэдрических пластин слоев 2:1 на поверхности частиц и накоплением его в микропорах [171]. За счет структурных преобразований (рисунок 1.3 в), происходит увеличение удельной площади поверхности и порового пространства, способных к сорбции многих катионов, например, Cs.

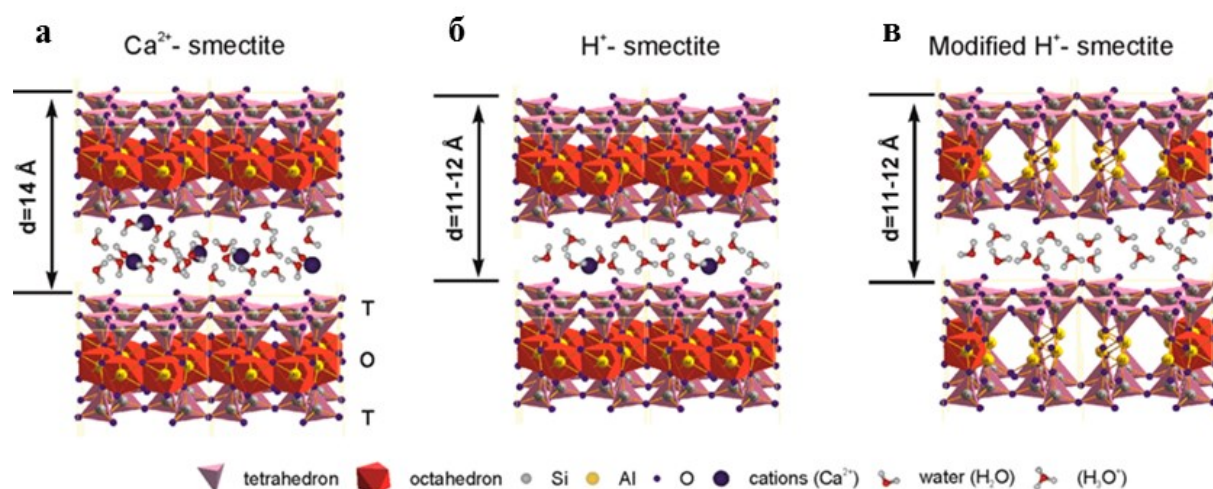


Рисунок 1.3 – Структурные изменения природного Mt при обработке растворами кислот (а – природный Ca-Mt; б – частичное протонирование межслоевого пространства; в – полное протонирование межслоевого пространства (H⁺-сметит) и протонирование ОН-групп октаэдрического листа и изменение координации Al [171])

Кислотная модификация глин способствует их применению для удаления тяжелых металлов, радионуклидов и продуктов нефтепереработки [109, 126, 144, 159, 167, 180, 181, 195, 266, 269, 273, 277, 278]. Использование ультразвука и

микроволн в дополнение к кислотной обработке интенсифицирует преобразование минералов смектита [139].

Процесс пилларинга сапонита включает введение предварительно подготовленных объемных неорганических полигидроксикатионов металлов или полиоксокатионов в межслоевое пространство минерала посредством реакции катионного обмена или электростатического притяжения с последующим прокаливанием (рисунок 1.4). При этом полиоксокатионы превращаются в кластеры оксидов металлов, называемые столбами [144], которые расширяют слои сапонита 2:1, препятствуют их обрушению и обнажают внутреннюю поверхность, обеспечивая изменение пористости сапонита от микро- до мезопористости [159, 277], а также приносят дополнительные кислотные или окислительно-восстановительные центры, позволяющие использовать модифицированный Sap для катализа и адсорбции. Образованные наночастицы оксида металла равномерно распределяются в матрице минерала. Если в качестве наночастиц выбрать наноразмерный магнетит, то можно получить магнитный нанокомпозит [180].

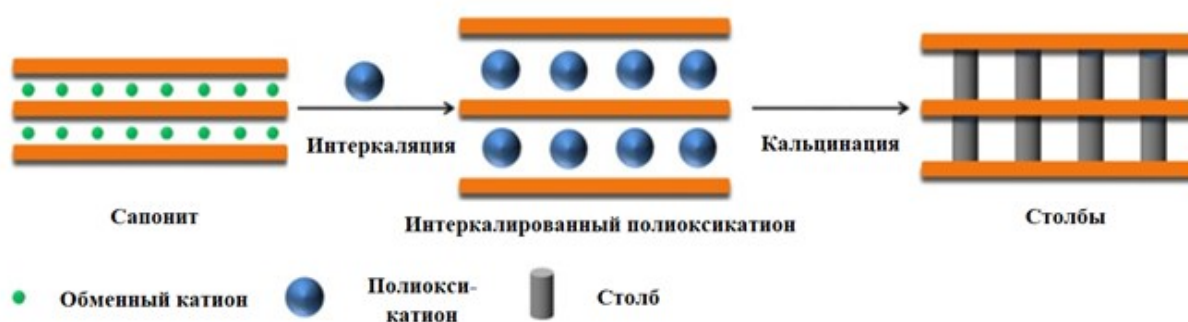


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение пилларинга [195]

В качестве пилларинг-агентов используют катионы металлов, золи оксидов металлов, полигидроксикатионы или полиоксокатионы. Глины, модифицированные поликатионом $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, обозначаемым аббревиатурой Al_{13} , являются наиболее изученными [159, 266, 273]. Известно о столбах, изготовленных из поликатионов, которые образуются в результате

гидролиза Zr^{4+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} или Ga^{3+} [133, 135, 140, 142, 180, 181, 278]. Размер пор столбчатого сапонита определяется размером олигомеров и продуктов прокаливания [140, 278]. Кроме состава и структуры катиона металла (поликатиона) на столбы оказывают влияние концентрация пилларинг-агента [161, 180], способ сушки и температура прокаливания [278].

Органическая модификация сапонита

Положительно заряженные органические катионы могут быть интеркалированы в межслоевое пространство Sap путем катионного обмена или адсорбции с образованием органически модифицированного сапонита (далее OSap) [264, 292]. Такие катионы образуются в воде из поверхностно-активных веществ (ПАВ), красителей или металлоорганических комплексов [171, 244, 249]. Поверхность сапонита гидрофильна, а неорганические обменные катионы в межслоевом пространстве склонны к гидратации [138]. Когда такие подвижные катионы замещаются органическими частицами, поверхность сапонита со временем покрывается органическими углеродными группами, превращая его в гидрофобный OSap [119]. Используя широкий спектр органических катионов, групп или молекул, можно управлять оптическими [283, 284], адсорбционными [249, 250] и каталитическими свойствами [146]. При этом, слои Sap стабилизируют и «защищают» интеркалированные органические частицы, повышая их термическую стабильность [106].

Органические катионы для модификации Sap представляют собой фрагменты ПАВ, таких как катионы цетилтриметиламмония (СТА), бензиламмония (ВА) и дидецилдиметиламмония (DDDMA). Катионные ПАВ используют в качестве органических модификаторов монтмориллонита (далее Mt) в промышленности [172, 173, 288]. В зависимости от плотности заряда слоя сапонита, длины цепи и геометрического размера органических катионов, степени замещения неорганических катионов органическими, органические фрагменты имеют несколько типов расположения в межслоевом пространстве Sap: в виде монослоя [200], бислоя [182], псевдотрислоя или мультислоев [288].

Расположение органических катионов и длина их углеродных цепей определяют степень расширения минерала [264].

Оптическая прозрачность дисперсии синтезированного сапонита вместе с высокой поглощающей способностью предполагают его использование в качестве двумерной матрицы для молекул органических красителей с оптическими функциями [268], в частности флуоресценции.

Внедрение металлоорганических комплексов в межслоевое пространство Sap позволяет регулировать молекулярную структуру и, как следствие, повышать их стабильность [239]. Гибриды металлоорганического комплекса и сапонита могут быть использованы в качестве катализаторов [146, 171, 239], носителя катализатора [147] или оптических материалов [113, 135, 227, 239].

Помимо катионов, в межслоевое пространство сапонита могут внедряться (прививаться) и нейтральные органические молекулы за счет использования химических взаимодействий [182, 151, 259].

В контексте прививки органической части к Sap особое внимание привлекает силилирование. Гидроксильные группы (Si-OH-) на внешней поверхности и/или краях Sap могут реагировать с силильными группами (R_3Si) силанов с образованием ковалентных связей [182]. В частности, края Sap содержат активные группы Si-OH, Mg-OH и Al-OH [152, 259, 283, 284]. А именно, активные группы Sap легко реагируют с Si-O группами силана и затем образуют силилированные гибриды Sap [296].

Сапонит/полимерные нанокомпозиты

Получение нанокомпозитов сапонит/полимера достигается интеркаляцией раствора [112, 131, 158, 244, 281, 282, 285], смешиванием расплава или интеркаляцией расплава [164, 292, 291] или *in situ* полимеризацией [101, 155, 193, 265]. Смешивание в расплаве является самым простым в эксплуатации, экономичным и безопасным для окружающей среды методом. Сапонит сначала смешивают с термопластичными полимерами, такими как поливиниловый спирт (ПВС) и полимолочная кислота (ПЛА) [291, 292], затем смесь нагревают до точки размягчения полимера в присутствии пластификатора. При механическом

воздействии и нагревании сапонит может расслаиваться и диспергироваться в полимерной матрице с получением нанокомпозита глина/полимер (CPN). Для сравнения, интеркаляция раствора представляет собой процесс в жидком состоянии, который обеспечивает хорошее на молекулярном уровне смешивание нанослоев Sap и молекул полимера [298]. Для растворения полимеров используют такие растворители как вода, водные растворы щелочи/мочевины, трихлорметан, N,N-диметилацетамид (DMAc) и т. д. [112, 131, 155, 158, 244, 251, 281, 282, 285, 287]. Однако интеркаляция раствора в промышленных масштабах ограничена высокой стоимостью растворителя и его регенерации [298].

Органо-неорганическая модификация

Органо-неорганически модифицированный сапонит можно получить в результате реакции между органическими веществами и неорганически-модифицированным сапонитом или путем объединения неорганических веществ с органически-модифицированным сапонитом [95, 101, 162, 274, 289, 290, 293].

В ИПКОН РАН при участии автора предложен **электрохимический метод модификации** сапонитсодержащих продуктов [37, 113, 115, 186, 187, 188], обеспечивающий получение высококачественных керамических материалов с улучшенными механическими и декоративными характеристиками и сорбентов тяжелых металлов, характеризующихся высокой емкостью катионного обмена, заключающийся в направленном изменении структуры (более плотная упаковка, меньший размер частиц, увеличенная удельная поверхность частиц), минерального и химического состава, изменении потенциала между частицами и появлении сил ионно-статического притяжения.

1.3.2. Анализ технологий очистки сапонитсодержащей суспензии, извлечения и модифицирования сапонитового продукта

Для увеличения скорости осаждения частиц сапонита и уплотнения образующегося осадка в настоящее время предложены и испытаны такие методы, как реагентная и криогенная обработка, барботирование углекислым газом,

акустические воздействия, воздействия электрического и магнитного полей [5, 25, 58, 60, 98, 127].

Авторами [58, 98] показана возможность применения метода карбонизации для интенсификации процесса осветления хвостовой пульпы и оборотных вод обогатительной фабрики Ломоносовского ГОКа (ОФ ЛГОКа). Данный метод основан на взаимодействии чистого углекислого газа с сапонитсодержащими водами с образованием угольной кислоты, которая впоследствии взаимодействует с соединениями кальция и магния, входящими в состав сапонита, с образованием растворимых в воде гидрокарбонатов $Mg(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$. По мнению авторов, вывод ионов кальция и магния в раствор способствует разрушению коллоидной структуры с выделением чистой воды. В процессе опытно-промышленных испытаний технологии карбонизации сапонитсодержащей пульпы и оборотной воды ОФ ЛГОКа показана возможность получения осветленной воды с содержанием твердой фазы менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Однако в процессе испытаний максимальное содержание твердой фазы в обрабатываемых углекислым газом водах не превышало 110 г/дм^3 при содержании твердого в сгущенной части пульпы после 4-х суточного отстаивания 158 г/дм^3 [58, 98]; тогда как после отстаивания проб воды с хвостохранилища с исходным содержанием твердой фазы $50-100 \text{ г/дм}^3$ более 7 суток происходит естественное (под действием гравитационных сил) разделение пульпы на осветленный слив с содержанием твердой фазы менее 5 г/дм^3 и осадок с содержанием твердой фазы до 200 г/дм^3 [82, 83].

В 2013 году на карте намыва с геометрическими размерами $307 \times 37 \times 3,7 \text{ м}$ Бахаревым С.А. проведены промышленные испытания установки комплексного акустического воздействия на оборотную воду (УКАВ-ОВ) ОФ ЛГОКа [5]. Перед промышленными испытаниями циркулирующая вода была мутной как в нижнем горизонте пруда, представляющем зону отстаивания, так и на выходе из сливных труб. В среднем горизонте ($0,4 \text{ м}$) концентрация частиц шлама составляла около $3,31 \text{ г/дм}^3$; в верхнем горизонте ($0,2 \text{ м}$) – $1,26 \text{ г/дм}^3$. Испытания УКАВ-ОВ показали гораздо большее уменьшение мутности воды по сравнению с

осветлением под действием силы тяжести: концентрации частиц шлама в среднем и верхнем горизонтах достигли значений $0,32 \text{ г/дм}^3$ и $0,16 \text{ г/дм}^3$ соответственно.

Однако в работе [5] не описаны условия проведения экспериментов по сгущению сапонитсодержащего осадка. В связи с чем, вызывают сомнение приведенные данные о содержаниях твердой фазы в получаемых сапонитсодержащих осадках $743\text{-}790 \text{ г/дм}^3$ (при энергозатратах $0,5 \text{ Вт/м}^3$ пульпы), не характерные для гигроскопического сапонита, высокие величины которых, вероятнее всего, достигнуты из-за большого содержания в пробах кварца, доломита и других минералов.

В 2022-2023 гг. содержание шламов в верхних слоях хвостохранилища превышало $140\text{-}150 \text{ г/дм}^3$, что также ограничивает применение акустических методов для сгущения осадка.

Авторами [25, 127] экспериментально доказана эффективность применения нестандартных методов, в том числе криогенной обработки, для осветления оборотных вод алмазодобывающих обогатительных фабрик. Использование криогенной обработки – способа замораживания-оттаивания суспензии сапонита позволяет разрушить диффузионный слой частиц, препятствующий их сближению и образованию осадка, и тем самым инициирует начало седиментогенеза сапонита. Важное значение при этом имеет режим замораживания и оттаивания: при медленном режиме с возможностью дренирования отделяющейся влаги образуется наиболее плотный осадок (плотность скелета осадка составляет до $0,74 \text{ г/см}^3$ и превышает плотность скелета исходной суспензии более чем в 4 раза). Кроме того, по мнению автора [25] образовавшийся осадок обладает способностью к дальнейшим диагенетическим изменениям – при приложении дополнительной гравитационной нагрузки происходит увеличение количества и площади контактов между частицами, упрочнение его структуры.

На рисунке 1.5 представлена общая схема хвостохранилища с криогенной очисткой [25, 60]. Видно, что за основным прудом и защитной дамбой находится пруд с осветленной водой. После отложения сапонита вода через дренажную

установку в нижней части основного хвостохранилища попадает в пруд осветленной воды, где накапливается для оборотного водоснабжения. Хвостохранилище разделено дамбой на две части. Одна секция принимает пульпу и накапливает суспензию сапонита; другой – для замораживания взвеси зимой и слива талой воды летом. Процесс замораживания-размораживания способствует осаждению сапонита, который извлекается из пруда, перекачивается и хранится в специально оборудованном хранилище, представляющем собой впадины на естественном рельефе. После опорожнения эта часть хвостохранилища готова к повторному заполнению пульпой, в то время как накопленная суспензия будет замерзать в другой части. Цикл повторяется так, что каждый год участки пруда меняются местами.



Рисунок 1.5 – Схема хвостохранилища с криогенной обработкой [25, 60]

Для определения эффективности реагентного метода сгущения осадка сапонита Карпенко Ф.С. [25] также проведены экспериментальные исследования по изучению влияния 18 флокулянтов различного типа, неорганических коагулянтов $AlCl_3$ и Al_2SO_4 , а также воздействие электрического и магнитного полей на процесс осаждения и уплотнения сапонитового осадка. Результаты проведенных исследований показали, что применение реагентов значительно сокращает продолжительность образования осадка сапонита и увеличивает

скорость его осаждения в сотни раз, но не приводит к существенному увеличению его плотности и уменьшению пористости, которые практически не отличаются от характеристик осадка, образованного в естественных условиях. При этом образующийся осадок не стабилен, при перемешивании опять образуется водная суспензия, а расход реагентов весьма значителен и составляет: флокулянтов до 180 г/т, коагулянтов – до 150 г/т. Наиболее эффективным для осветления воды оказалось действие анионных флокулянтов серии Праестол № 2540 и Magnafloc 156. Их применение обеспечивает скорость осаждения суспензии сапонита до 30 см/час и максимальную плотность скелета – 0,24 г/см³.

Испытания различных реагентных методов интенсификации реагентного метода осветления сапонитсодержащих вод описаны в работах [3, 4, 62]. В работах исследовано влияние добавки утяжелителей (кальций-алюмосиликатные реагенты) на процесс коагуляции при очистке оборотной воды. Преимущества таких реагентов в том, что они обладают не только коагуляционными, но и вяжущими свойствами, которые присущи клинкерным минералам. Их применение обеспечивает меньшее загрязнение воды металлами и более широкий спектр вариантов утилизации осадка.

В работах [74, 75] изучено влияние природы электролитов на процесс коагуляции сапонитсодержащей суспензии. Установлено, что процесс осветления воды подчиняется классическим законам электролитной коагуляции, причем в качестве противоионов необходимо использовать положительно заряженные частицы. Показана возможность повышения скорости седиментации частиц сапонита введением в суспензию соли $MgCl_2$.

Использование электрического и магнитного полей для осаждения и утолщения осадка сапонита оказалось неэффективным [25].

Таким образом, на основе анализа литературы можно предположить о низкой эффективности очистки техногенной сапонитсодержащей воды реагентами, барботированием углекислым газом, так и акустическими воздействиями при высоком содержании (более 100-150 г/дм³) тонкодисперсных

шламов. Более того, ни один из вышеперечисленных методов не позволяет целенаправленно изменять минеральный состав осадка – сапонитового продукта.

С начала XX столетия ведется развитие теории двойного электрического слоя (ДЭС) коллоидных частиц. В этих исследованиях принимали участие выдающиеся ученые в области коллоидной химии, физической химии, агрохимии. Фундаментальные результаты, ставшие классическими, получены Г. Гельмгольцем, Г. Гуи, Д. Чэмпеном, О. Штерном, Д. Грахэмом, М. Смолуховским, Г. Фрейндлихом, И. Ленгмюром и многими другими учеными.

С двойным электрическим слоем связаны специфические особенности поведения дисперсных частиц в поле постоянного электрического тока, получившие название *электрокинетических явлений*. Впервые они были открыты в 1808 году Ф. Рейсом – профессором Московского университета, и получили названия *электроосмос* и *электрофорез*.

Электроосмос. Если взять суспензию из смеси глинистых частиц и воды и подвести к ней электроды с постоянным электрическим током, то под влиянием разности потенциалов часть ионных гидратных комплексов, входящих в состав диффузной части ДЭС, начнет двигаться в сторону катода, увлекая за собой некоторое количество окружающих их молекул воды в соответствии с величиной их гидратного числа. В результате данного процесса вблизи катода будет скапливаться водный раствор, а зона анода окажется частично обезвоженной. Потенциал условной плоскости смещения катионов внутри диффузного слоя получил название *электрокинетического*.

Электрофорез. Электрофорезом называется перемещение к аноду отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле.

Таким образом, используя постоянное электрическое поле можно реализовать процесс обезвоживания сапонитсодержащей суспензии.

Такие попытки были предприняты сотрудниками отдела физических технологий Института энергетики и земных ресурсов CSIRO (Австралия) [176, 177, 178, 179] в период с 1979 по 1988 гг. N.C. Lockhart была создана

экспериментальная установка и проведены испытания при различных начальных напряжениях для определения зависимости продолжительности процесса обезвоживания и потребляемой электроэнергии от напряжения.

На рисунке 1.6 представлена схема электроосмотической ячейки, изготовленной из плексигласа или прозрачного поликарбоната. Цилиндр А диаметром 5 см и длиной 130 см вмонтирован в полое коническое основание В, являющееся выпускным отверстием для воды, а также в крышку С, через которую проходит полая трубка D. Анод Е надевается на конец этой трубки, а катод F вместе с фильтрующим материалом и резиновой прокладкой герметизирует ячейку у основания. Оба электрода вырезаны из перфорированных листов нержавеющей стали и покрыты графитом, что делает их химически неактивными. Электрические соединения обозначены “+” и “-”.

Около 100 г осадка от каждой пробы помещали в кювету на глубину 5-6 см и, когда естественный дренаж прекращался, подавали напряжение для отвода воды к катоду за счет электроосмотических явлений.

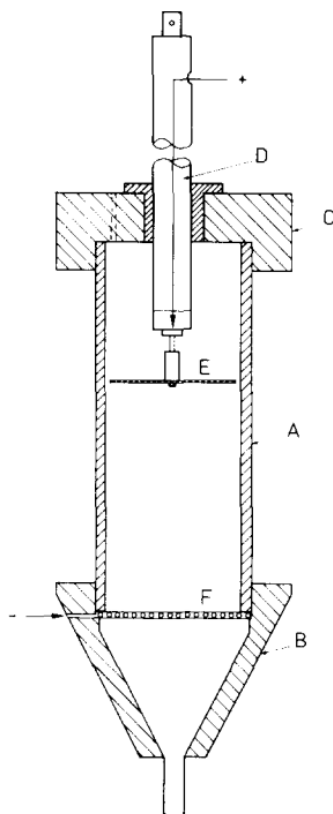


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема электроосмотической ячейки [179]

Напряжение (начиная с 2 В) увеличивали, когда расход воды для любого заданного напряжения уменьшался примерно до одной трети от начального расхода воды для этого напряжения (рисунок 1.7). Однако из-за неэффективности экспериментальной установки, при низких напряжениях до 10 В (требовалось почти 15 часов для получения около 35 % воды при этом удельный расход электроэнергии составил около $16,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ чистой воды. Для последующего обеспечения выхода осветленного слива 37,5 % и 40 % требовалось повышение напряжения до 25 В (20 мин обработки) и 72 В (около 10 мин обработки), соответственно, что увеличило удельный расход электроэнергии до $96,86 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. В случае, когда процесс обезвоживания глины полностью проводили при 10 В, удельный расход электроэнергии для обеспечения 35 % выхода осветленного слива составлял около $56,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

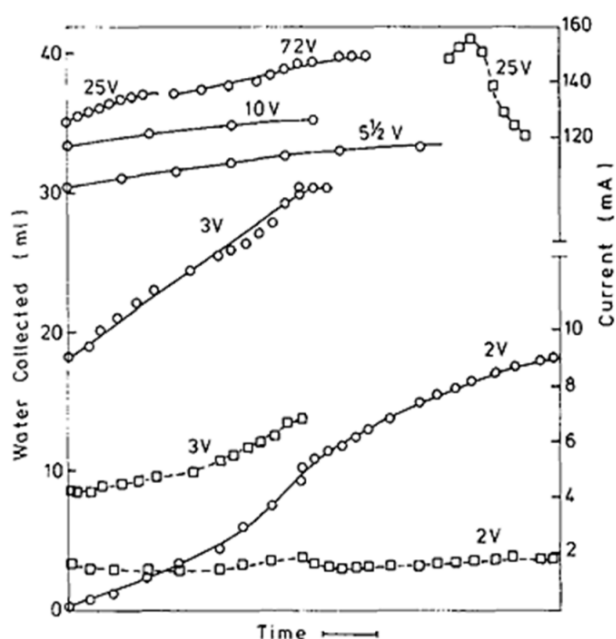


Рисунок 1.7 – Кимберлитовый шлам (Австралия): собранная вода (сплошная линия) и линейный ток (пунктирная линия) в зависимости от времени, начиная с 2 В. Токи при 5,5 В ($17,0 \text{ мА} \pm 0,5 \text{ мА}$), 10 В ($44,5 \text{ мА} \pm 1,0 \text{ мА}$) и 72 В ($0,37 \text{ А} \pm 0,07 \text{ А}$) не показаны. Полоса оси времени представляет 2 часа при 2 В, 3 В; 10 минут при 5,5 В, 10 В, 25 В; 2 минуты при 72 В [4]

Таким образом, показано, что образцы глин можно обезвоживать при низком напряжении, и, как следствие, низких энергозатратах. Т.е. величина

напряжения не более 10 В обеспечивала обезвоживание, по крайней мере, до пастообразной консистенции, при которой материал ведет себя как твердое (нетекучее) вещество, а не как суспензия. При этом удельный расход электроэнергии составлял не более 14,4 кВт·ч/т кимберлитовых (сапонитовых) отложений. Это экономически целесообразнее по сравнению со стоимостью флокулянтов и эксплуатационными расходами на процессы механического обезвоживания, которые не могут обеспечить получение достаточного количества чистой воды.

Более высокие напряжения давали более твердый и менее влажный продукт при более высоком, но все же удовлетворительном потреблении электроэнергии. Затраты были бы приемлемыми, если бы продукт продавался и его не нужно было бы транспортировать на большие расстояния. Такой обезвоженный продукт, по мнению автора [4], можно использовать для производства кирпича, черепицы, труб, легких пористых материалов, керамики, огнеупоров и т.д. Результатами исследований также была показана возможность быстрого обезвоживания суспензий при высоких напряжениях: до 230 В. При этом степень обезвоживания, достигаемая методом электроосмоса при более высоких напряжениях, может быть превзойдена только за счет испарения, которое является дорогостоящим процессом.

На основе вышеизложенного можно утверждать, что с использованием электроосмотических явлений можно обезвоживать большинство глинистых шламов в процессе переработки минерального сырья, при отсутствии высокой минерализации жидкой фазы суспензии.

Преимущество электроосмоса перед механическим обезвоживанием заключается и в том, что при механическом обезвоживании гидравлические силы перемещают как частицы, так и жидкость в одном и том же направлении, и процесс требует добавления дорогостоящих химикатов для коагулирования шламов перед центрифугированием, вакуумной фильтрацией и т.д. Электрические силы действуют в противоположных направлениях на частицы и

жидкость, что позволяет проводить процесс очистки воды без использования флокулянтов или других химических реагентов.

В [125] была разработана математическая модель непрерывного электрокинетического обезвоживания фосфатной глины - глинисто-водной суспензии, образующейся при переработке фосфатных руд. Модель, учитывающая сжимаемость кека, а также электроосмотическую и гидравлическую проницаемость, была подтверждена сходимостью с экспериментальными данными, полученными на прототипе, который разделил 10 мас. % суспензию фосфатной глины на чистую воду и кек с содержанием твердых веществ до 35 % масс. Авторами были определены оптимальные рабочие параметры процесса электрокинетического обезвоживания в промышленном масштабе для обработки сточных вод, образующихся на типичном фосфатном руднике.

В ИПКОН РАН под руководством академика РАН В.А. Чантурия и при непосредственном участии автора диссертации разработан и испытан безреагентный электрохимический метод для очистки техногенных вод алмазодобывающих предприятий с попутным получением модифицированного сапонитсодержащего продукта. Разработанный метод и электрохимические сепараторы обеспечивают проведение в непрерывном режиме процессов электрофоретического извлечения сапонитсодержащего продукта на аноде и осмотического выделения воды на катоде. Полученный концентрат (электрохимически модифицированный сапонит) характеризуется высоким содержанием твердой фазы (до 620 г/дм³ суспензии), минералов сапонита и монтмориллонита (более 74 %) и низким содержанием кварца (менее 12 %) и доломита (менее 5 %) по сравнению с исходным сапонитсодержащим продуктом (60-68 %, 14-20 % и 6-10 % соответственно). Благодаря своему химическому составу (основные компоненты: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, FeO, TiO₂, Na₂O, K₂O и др.), более плотной упаковке, высокому содержанию минералов группы смектита и наличию обменных катионов модифицированный сапонитсодержащий продукт

может быть использован при производстве высококачественных строительных материалов и сорбентов [48].

Таким образом, наиболее эффективными из рассмотренных выше методов получения и уплотнения сапонитового осадка являются криогенная обработка и электрохимическая сепарация. Однако возможность применения криогенной обработки существует только в зимний период и усложняется тем, что, при неправильной организации процесса, после размораживания сапонитсодержащий осадок может заново диспергироваться потоками талых вод.

1.3.3. Область возможного применения сапонита и модифицированных сапонитовых продуктов

Сапонит активно исследуется в последние годы как ценный продукт с уникальными свойствами и широким спектром применения, включая химическую, пищевую промышленность и производство товаров народного потребления, сельское хозяйство, медицину и фармакологию, литейное производство, металлургию и строительство.

Применение сапонита в сельском хозяйстве

Большая часть исследований посвящена использованию сапонита в сельском хозяйстве, животноводстве и ветеринарии, в качестве активного или суспендирующего агента и минеральной добавки к кормам.

Авторы [204, 222, 224] разработали состав для предпосевной обработки озимой пшеницы, включающий пестицид раксил – 2 % смачиваемый порошок и сапонит; тиксотропные водные суспензии для защиты растений на основе сапонита, а также способ повышения агрохимических свойств аммиачной селитры за счет использования минерала-адсорбента сапонита в количестве 2 % от массы готового продукта.

В изобретениях [221, 223] представлены способы производства кормов для скота на основе сырья животного происхождения с добавкой сапонита, а также амидоконцентратная минеральная добавка КАНИР-3 на основе отрубей зерновых

и карбамида, в состав которой дополнительно вводят сапонит, картофельный крахмал и глауберова соль.

Так, стандарты [21, 22] устанавливают общие технические требования к качеству сапонитовой муки как мелиоранта интегрального действия - магнийсодержащего удобрения, производимого из сапонитовой глины с высоким содержанием магния (до 12 %) [22], а также к качеству сапонитсодержащих полиминеральных препаратов, используемых в качестве добавок к корму для цыплят-бройлеров [21].

Применение сапонита в косметической промышленности

В настоящее время сапонит используется в качестве ингредиента при производстве косметических средств и препаратов, а также при производстве средств гигиены, моющих и отбеливающих средств.

В исследованиях [209, 232] были предложены некоторые косметические композиты, содержащие порошки глинистых минералов (тальк, каолин, сапонит, слюда и др.), обработанные фтором, и почти безводный масляный компонент. Доля глинистых минералов в косметическом продукте колеблется от 0.5 до 50%.

В [206, 210, 211, 215, 216] разработаны следующие препараты: косметические средства для лица, содержащие ультрафиолетовый абсорбент с концентрацией 0,001-0,005 М на 10 г глинистого минерала, например сапонита; косметический состав для ухода за кожей и волосами на основе водорастворимых производных хитина, глинистых минералов и интеркалированной глины; косметические дезодоранты, содержащие до 40 мас. % глинистых минералов (сапонит, монтмориллонит, бейделлит, каолин и др.). Эти косметические моющие средства для волос, кожи головы и/или кожи (шампуни и гели для душа) содержат до 50 % детергентов (поверхностно-активные вещества), от 0,001 % до 5 % нерастворимых кондиционирующих агентов и до 15 % глины [210].

Авторы [205, 207] сообщают о смягчающем воду реагенте для бытовых стиральных и посудомоечных машин на основе мелкокристаллического цеолита (50-70 %), глинистых минералов (2-10 %), таких как сапонит, монтмориллонит и гекторит, а натриевая соль полимерной карбоновой кислоты (5-15 %), сульфата

натрия (1-10 %), органического поверхностно-активного вещества (0-3 %) и воды. Также предложен способ производства отбеливающего агента, состоящего из активатора отбеливания и неорганического связующего вещества (монтмориллонит, сапонит или гекторит с ионообменной емкостью 50-100 мг-экв/100 г).

Применение сапонита в фармацевтической промышленности

Работы [212, 219, 233] демонстрируют возможность применения сапонита в медицине, например, в производстве лекарств и медикаментов.

Авторы [212] предложили способ производства производных α -токоферола, используемых в качестве антистерильных витаминов, антихолестериновых агентов, усиливающих кровоток, антиоксидантов и т.д. Производные токоферола могут быть коммерчески произведены с использованием сапонита, бентонита или монтмориллонита в качестве катализаторов, в которых подвижные катионы замещают один из следующих металлов: скандий, иттрий, алюминий, железо, олово, медь, титан, цинк, никель, галлий или цирконий.

В работе [212] описан способ получения глинистого минерала с внедренным в него металла IV-группы (Au, Ag, Cu), путем взаимодействия водной дисперсии глины (0,5-6,0 %) с катионообменной смолой, стехиометрически связанной с ионом металла IV-группы. Метод обеспечивает замену более 30 % обменных катионов глинистого минерала на металл IV-группы. Такие материалы, например, содержащие Ag, используются в качестве основного компонента или загустителя для покрытий с противогрибковыми свойствами.

Авторы [219] предложили способ производства антимикробной наноразмерной глины ингибирующей рост и размножение микроорганизмов, путем замены межслоевых катионов глины на алкиламин.

Применение сапонита в различных технологических процессах

Известно [103, 188, 190, 208, 213, 226, 227, 229, 235, 238, 241, 270, 279], что сапонит используется в различных технологических процессах в качестве ингредиента сорбентов, катализаторов, носителей, загустителей и пигментов, как в естественной, так и в активированной форме. Сапонит широко используется при

производстве полимерных и полимерно-керамических композитов, нанокompозитов, текстиля и бумаги [55, 56, 57, 59, 141, 214, 218, 220, 225, 234, 236, 281].

Сапонит для получения буровых растворов

Авторами [203] показана возможность получения водного бурового раствора на глинистой основе. Несмотря на высокий спрос на буровые работы в регионе, сапонитовая суспензия будет малоприменима из-за водоотдачи $24,25 \text{ см}^3$ через 30 мин (для обычных глинистых растворов водоотдача считается допустимой, если ее величина не превышает $10\text{-}25 \text{ см}^3$ за 30 мин), что может вызвать вспучивание и обрушение пород, а также снижение дебита скважин. Модифицирование глин различными физико-химическими (ультразвуковые воздействия) и химическими (добавка 15-30 % силиката натрия; или до 25 % различных солей натрия и калия; до 2 % карбоксиметилцеллюлозы; до 50 % жидкого кремнезема или модификаций гидролизованного полиакрилонитрила, полиакриламида) методами, способствующими снижению водоотдачи в раствор глины [157], сможет обеспечить использование сапонитсодержащих продуктов в качестве буровых растворов.

В последнее десятилетие сапонит используется в качестве адсорбентов [182, 247, 249], катализаторов, носителей катализаторов [108, 134], функциональных добавок в глина/полимер нанокompозит (CPN) [281, 282] для улучшения их механических свойств, газопроницаемости, термической стабильности, огнестойкости и подготовки подложки для иммобилизации объектов с уникальными оптическими [268] и оптоэлектронными свойствами [194].

Оптические материалы

Синтезированный сапонит является идеальным материалом-основой для иммобилизации люминесцентных объектов, так как минерал легко расслаивается в воде до одиночных нанослоев; его водная дисперсия прозрачна в диапазоне УФ-видимого света; сапонит не является фото- или редокс-активным [268]; многие молекулы или катионы люминесцентных органических красителей могут быть легко введены в межслоевое пространство минерала для получения

нанокomпозитов, что в комплексе обеспечит контроль агрегации люминесцентных объектов и интенсивности их люминесценции.

Адсорбенты

Сапониты могут использоваться в качестве катионитов и адсорбентов, например, для удаления радиоактивных ионов из ядерных отходов [94, 246, 247, 252]. Их также можно применять для выделения тяжелых металлов из сточных вод и фиксации опасных катионов в почве [107, 140, 238]. После органической модификации сапонита (Sap) увеличивается сродство OSap к органическим веществам, что позволяет использовать его для удаления красителей и пигментов из сточных вод [180, 193, 258], канцерогенов из пищевых продуктов и добавок [110, 200, 249, 250].

Адсорбция катионов металлов

Загрязнение тяжелыми металлами представляет собой серьезную проблему и угрожает экологическим системам и здоровью человека. Как правило, в настоящее время с увеличением добычи и использования ресурсов тяжелых металлов некоторые воды, подземные воды и почва загрязнены ионами Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} [117, 286, 294]. Известно множество методов борьбы с загрязнением тяжелыми металлами, но лишь немногие из них являются эффективными [202]. В последние годы изучено использование неорганически структурированного, органически модифицированного, химически и механохимически активированного Sap для адсорбции и фиксации катионов тяжелых металлов. Авторы [140] оценили эффективность адсорбции катионов тяжелых металлов (As^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+}) с помощью природного Sap и Sap с Fe- и Al-столбами для очистки питьевой воды. Природный Sap и пиллярные Sap показали более высокую адсорбционную способность этих катионов (кроме Hg^{2+}), чем углерод. Исследования авторов [107] показали, что нанокomпозиты сапонит/хитозан могут выступать в качестве эффективных сорбентов для удаления тяжелых металлов из загрязненной воды. Для такого нанокomпозита, помимо межслоевого пространства Sap для адсорбции катионов, адсорбция происходит за счет комплексообразования аква-, уксусноокислых или

билигандных комплексов катионов с аминогруппами хитозана, которое зависит от значения pH среды.

Радиоактивный Cs прочно удерживается на сапоните в почве или воде [128, 163, 183, 247] в связи с чем, сапонит может обеспечивать эффективную адсорбцию Cs [246].

Следует отметить, что в настоящее время проводится мало исследований по адсорбции радиоактивных ионов U, Th и Pu из ядерных отходов, несмотря на то, что проведение таких исследований весьма актуально [104, 105].

Удаление канцерогенов и кофеина

В дополнение к катионам также возможна адсорбция неионогенных частиц за счет ион-дипольных взаимодействий и водородных связей [261]. Когда катионы в межслоевом пространстве сапонита замещаются органическими катионами, поверхность полученного сапонита становится активной для адсорбции различных ионных и неионных органических частиц [198]. Известно применение сапонита для селективной адсорбции и удаления канцерогенов и добавок из пищевых продуктов и растений [249, 250].

Большое потребление кофе во всем мире сделало кофеин химическим маркером или индикатором загрязнения воды. Микроорганизмы в сточных водах обычно не могут эффективно метаболизировать кофеин. OSap может быть использован как эффективный адсорбент кофеина [182, 200].

Удаление красителей и пигментов из сточных вод

Большинство красителей и пигментов токсичны и не поддаются биологическому разложению, поэтому существует необходимость их удаления из сточных вод в промышленности [150]. Адсорбция является одним из наиболее эффективных методов удаления пигментов и красителей из сточных вод [102], поэтому, в последние годы возрастает интерес к использованию OSap для адсорбции красителей и пигментов [193, 195, 242, 258]. Однако после адсорбции выделение частиц сапонита из раствора затруднено из-за их высокой дисперсности.

Катализаторы

Изоморфное замещение Si(IV) на Al(III) в тетраэдрическом листе Sap не только делает слой отрицательно заряженным, но и создает Льюисовскую кислотность. Обменные катионы Sap, обычно Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , могут обмениваться с H^+ , создавая брэнстедовскую кислотность (рисунок 1.8 б) [297]. Кроме того, большее количество кислотных центров Брэнстеда может быть создано за счет координации H^+ или силанольной группы $-\text{Si}-\text{OH}^+$ (рисунок 1.8 в). Такая кислотность может быть повышена кислотной обработкой Sap, обеспечивающей частичное удаление Al и создание ребер или разорванных связей (рисунок 1.8 д). Большую поверхность Sap можно использовать для нанесения реагентов кислоты Льюиса, таких как AlCl_3 , ZnCl_2 и FeCl_3 (рисунок 1.8 г). Такой сапонит оказывается эффективным катализатором органических реакций, катализируемых кислотой, например, синтеза β -аминокетонов посредством реакций типа Манниха в мягких условиях [145]. Кроме того, центры металла или оксида металла в октаэдрическом или тетраэдрическом слое Sap могут катализировать окислительно-восстановительные реакции (рисунок 1.8 е).

Включение переходных элементов, таких как Ni, Fe [267], V [201] и Nb [108], в каркас сапонита, в том числе сапонита, активированного кислотой, позволяет сочетать большую площадь поверхности и пористость сапонита с твердыми кислотными и окислительно-восстановительными каталитическими активными центрами. Катализаторы на сапонитовом носителе стабильны в условиях облучения и в кислых средах [161].

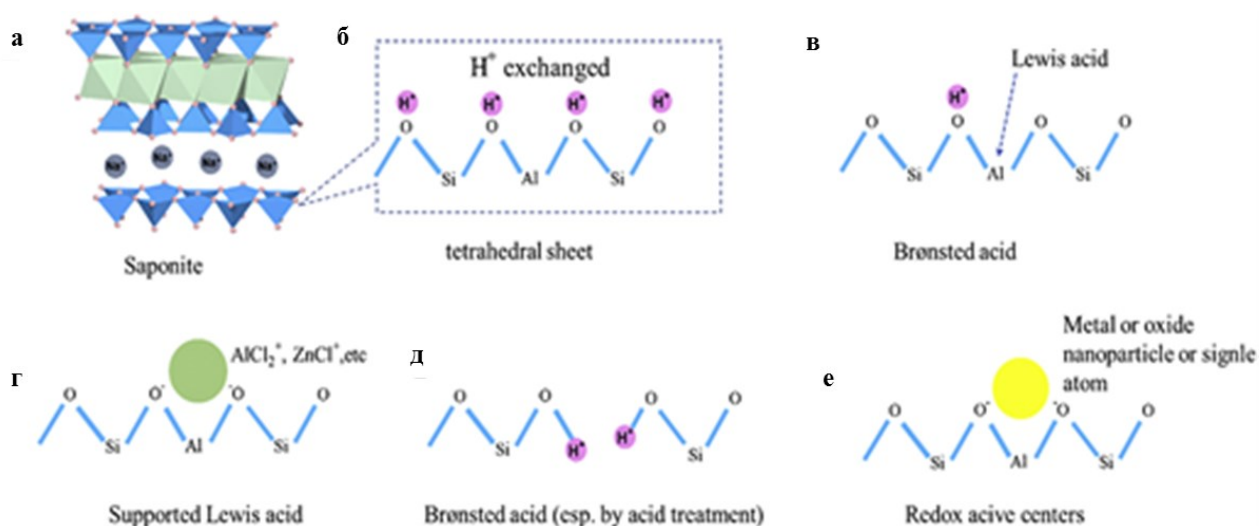


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение кислот Бренстеда, кислот Льюиса и окислительно-восстановительных центров на сапонитном катализаторе или катализаторе на носителе сапонита [297]

Полимерные добавки

По сравнению с чистыми полимерами CPN демонстрируют значительное улучшение механической прочности, газобарьерных свойств, термической стабильности и водостойкости [112, 155, 158, 283, 291, 292, 287] за счет диспергированных нанослоев сапонита с развитой поверхностью [112, 292].

Следует отметить, что сапонит не всегда является просто добавкой к полимерам. В некоторых случаях и полимер, и сапонит являются основными компонентами CPN [251], в частности, в гибридных пленках [295].

Авторы [288] предложили методику получения нанокомпозитного материала из композита, состоящего из 5-90 мас. % синтетического термопластичного полимера (полиофелин), наноразмерного наполнителя, полученного из природных или синтетических филлосиликатов или слоистой силикатной глины (сапонит, монтмориллонит и т.д.) от 5 до 80 мас. % и дефлокулянта, полученного контролируемой свободнорадикальной полимеризацией (от 0,5 до 50 мас. %).

В патенте [147] предложен способ получения полимерного нанокомпозита на основе глины с дисперсией олефина и полиолефиновой смолы. Нанокомпозит характеризуется повышенной прочностью на растяжение и термостойкостью без

ухудшения прозрачности. Процесс включает стадии погружения катализатора и сокатализатора в глину, погружения в глину олефина с последующей полимеризацией. В качестве глины используют сапонит, монтмориллонит, вермикулит и др. Катализатор полимеризации олефина представляет собой металлоорганический комплекс, связанный с металлом, выбранным из Zr, Ti, Ni и Pd; сокатализатор – алюминийорганические соединения, такие как $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)AlCl_2$, $(t-C_4H_9)_3Al$ и $(изо-C_4H_9)_3Al$.

В патенте [153] предлагается процесс получения нанокompозита полимерной глины на основе модификации глин (монтмориллонит, сапонит, бентонит, гекторит, и др.) последовательно агентом, включающим две или более гидроксильных групп, силанолом и алкилдиизоцианатом с числом атомов углерода 2-10.

Строительные материалы

Необходимо отметить, что исследуемые сапонитсодержащие продукты характеризуются практически полным отсутствием крупных (более 0,5 мм) фракций, низким содержанием кремнезема, повышающим температуру плавления, и отсутствием вредных примесей. Поэтому, исследуемые сапонитсодержащие продукты могут найти широкое применение в производстве различных строительных материалов, в том числе керамики с улучшенными свойствами и пористых заполнителей.

В [152] предложен способ производства огнеупорной бумаги, включенной в огнестойкий пленочный ламинат, для использования в тепло- и звукоизоляционных системах в гражданской авиации и других областях. Огнеупорная бумага содержит неорганические биоразлагаемые волокна, органические армирующие волокна, органические и неорганические связующие; и не всегда, огнестойкие керамические волокна. Неорганическое связующее состоит из глины (сапонит, бентонит, монтмориллонит и т.д.) и измельченных неорганических или керамических волокон, расплавленного оксида кремния и т.д.

В качестве дополнительных добавок в составы нанокompозитных материалов [200, 288] могут быть включены фенольные антиоксиданты,

светостабилизаторы, растворители, пигменты, красители, пластификаторы, добавки, повышающие ударную прочность, тиксотропные добавки, акцепторы кислот и/или пассиваторы металлов. Такие нанокompозиты используются в производстве пенопласта, волокон, различных строительных, упаковочных, изоляционных и текстильных материалов, лент или формованных изделий, резервуаров для хранения, обуви, печатных форм и плат, оптических и магнитных материалов, мебели, спортивных и бытовых предметов и т. д.

Авторами [239] предложен композиционный материал, который можно получить при температуре 190-220 °С из термопласта (80,0-99,5 %) и наполнителя (0,5-20 %). Наполнитель представляет собой слоистый силикат (сапонит, монтмориллонит, бентонит и т.д.), модифицированный ЧАС (четвертичная аммониевая соль) при соотношении силиката к ЧАС (2-200):1. Этот материал используется при производстве таких технических деталей, как подшипники скольжения.

В изобретении, описанном в работе [238], предлагается способ получения высокопористых композиционных материалов из оксида алюминия и набухаемой в воде глины (сапонита, монтмориллонита и др.), однородно диспергированной в компоненте оксида алюминия. Средний диаметр пор композитного материала составляет от 1 мкм до 150 мкм. Кальцинирование пористых частиц композиционного материала при температуре 537,8 °С в течение 2 часов обеспечивает удельную площадь поверхности около 200 м²/г; средний диаметр пор по азоту от 60 до 400 Å; средний объем пор по азоту от 0,5 до 2,0 см³/г.

В настоящее время значительное число научных работ (Чантурия В.А., Макаров Д.В., Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Махова Т.А. Суворова О.В., Мелконян Р.Г., Бокарева В.А., Беляевский А.Т. Облицов А.Ю., Рудалев В.А. Плетнева В.Е. Володченко А.Н. и др.) посвящено извлечению сапонита из отходов обогащения кимберлитовой руды для производства штукатурки, керамики, вспучивающиеся материалов, различных связующих, в том числе для железорудных окатышей и т.д.

Так, авторы работ [53, 54, 97, 240] предлагают способ окомкования железорудных концентратов и получения качественных строительных материалов на основе использования сапонитсодержащих отходов.

В [203] показана возможность производства цементного клинкера и керамики из сапонитовых отходов. Полученные образцы керамики и цементного клинкера имеют удовлетворительную прочность: предел прочности на сжатие 13,5 МПа при 800 °С. Положительной стороной производства стройматериалов является возможность включения добавки зольного остатка из шлаковых полей угольных ТЭС (5-10 % масс. при 1400-1500 °С) для снижения влажности тампонажного раствора и расхода топлива на обжиг клинкера.

В работах [9, 10, 11] предлагается использование глин сапонитового состава в качестве вяжущего при автоклавном производстве силикатных материалов.

Ким Дэ Хи разработал метод производства строительных штукатурных растворов из природных минералов, в том числе глин [217]. По сравнению с обычными цементными растворами полученная смесь характеризуется низкой трещиноватостью, лучшим звукопоглощением, адгезией и начальной прочностью.

В работе [192] предлагается метод регулирования водоцементного отношения бетонной смеси в процессе ее твердения с помощью введения высокодисперсной добавки сапонитсодержащего продукта из отходов обогащения кимберлитовых руд. В результате добавления 7 % сапонитсодержащего материала прочность бетона увеличилась в 2 раза, а его морозостойкость повысилась до F150 (для суровых климатических условий; число циклов переменного замораживания и оттаивания в год – до 75).

Авторами [47] установлена возможность использования сапонитсодержащего материала для производства керамического кирпича с прочностью образцов на сжатие 13 МПа и цементного клинкера качества 250 (75 % извести и 25 % загущенного сапонитсодержащего продукта), пригодного для производства портландцемента.

Электрохимически модифицированный сапонитсодержащий продукт был использован для производства высококачественного керамического кирпича с

прочностью на сжатие и изгиб 61,3-80,9 МПа и 11,9-26,7 МПа соответственно, в диапазоне температур спекания 800-1000 °С [113, 61].

Таким образом, в последние годы разработано множество способов введения функциональных неорганических, органических и органо-неорганических компонентов в межслоевое пространство сапонита. В дополнение к кислотной активации, неорганическому катионному обмену, пилларингу и подготовке основы катализатора, наноразмерное межслойное пространство Sap все чаще рассматривается как нанореактор для производства функционального гибрида наночастиц металла или оксида металла/Sap с магнитными, селективными адсорбционными и каталитическими свойствами. Помимо OSap и CPN, органически модифицированный Sap и полимеры могут быть превращены в функциональные пленки, и такие материалы демонстрируют многообещающие применения в оптике, биологических и медицинских материалах.

Успехи в подходах к модификации и гибридизации сапонита, наряду с развитием неорганических нанотехнологий и использованием функциональных органических молекул, открывают возможности для его использования в производстве перспективных материалов в том числе, нанокомпозитов для электромагнитных устройств, магнитореологических жидкостей/феррожидкостей и магнитных адсорбентов.

К перспективным методам модификации сапонитсодержащих продуктов относятся комбинированные технологии электрохимических, термических и химических воздействий.

Основные выводы по главе, цель и задачи исследований

В результате анализа современного состояния методов и технологий очистки и глубокой переработки (с получением дополнительной товарной продукции) высоминерализованных (натрий-хлоридного типа) и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий, а также тенденций развития электрохимических методов кондиционирования вод и минерального сырья можно сделать следующие выводы:

Анализ условий накопления, кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств и особенностей ионного состава техногенных вод алмазодобывающих фабрик, элементного и минерального состава, текстурно-структурных, физико-химических свойств минеральных примесей, а также причин, усложняющих проведение процессов утилизации и переработки вод позволил сформулировать задачу исследований, заключающуюся в переработке техногенных вод с получением дополнительной товарной продукции алмазодобывающих предприятий в объемах, требуемых для эффективного функционирования обогатительных фабрик, решение которой обеспечит, как прирост технико-экономических показателей алмазоизвлекающих фабрик, так и экологическую безопасность производства. Решение поставленной задачи возможно путем развития теории и совершенствования процессов глубокой переработки техногенных вод на основе направленного регулирования свойств водных систем методом электролиза и электрохимического извлечения и модифицирования сапонитсодержащих продуктов.

Перспективность применения электрохимического метода водоподготовки для модифицирования свойств водных систем и минеральных суспензий обусловлена его эффективностью и надежностью, обеспечиваемых устойчивой работой электрохимических сепараторов в промышленных условиях. Однако анализ научно-технической литературы по проблеме глубокой переработки высокоминерализованных (натрий-хлоридного типа) и шламсодержащих техногенных вод на основе электрохимических методов показал, что их использование не всегда обеспечивает требуемую степень очистки вод и получение достоверных результатов, механизм недостаточно изучен, что во многом связано с преобладанием эмпирического подхода к выбору условий и параметров электрохимической обработки.

Проблемы при реализации выбранного направления по обоснованию и разработке комбинированных процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий связаны со следующими факторами:

- до настоящего времени не проведен анализ и не изучен в полной мере механизм модифицирования свойств высокоминерализованных (натрий-хлоридного типа), сапонитсодержащих техногенных вод и минеральных компонентов шламсодержащих суспензий, что делает затруднительным выбор эффективных схем и режимов для их глубокой переработки с использованием электрохимических воздействий;

- отсутствуют в должном объеме данные об изменении свойств техногенных вод и тонкодисперсной сапонитсодержащей твердой фазы при электрохимической обработке, необходимые для обоснования и выбора оптимальных физико-технических параметров высокопроизводительного электрохимического оборудования непрерывного действия;

- отсутствуют критерии оценки исходных свойств и эффективности режимов электрохимической обработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий с точки зрения их глубокой переработки;

- в недостаточной мере изучены (исследованы):

- состав и свойства техногенных вод алмазодобывающих предприятий, текстурно-структурные, физико-химические, электроповерхностные свойства, кристаллохимия, минеральный и фазовый составы тонкодисперсной твердой фазы сапонитсодержащих техногенных вод АО «Севералмаз»;

- закономерности электрохимической обработки высокоминерализованных (натрий-хлоридного типа) техногенных вод алмазодобывающих предприятий с получением растворов активного хлора; процессы обеззараживания сточных вод с их использованием;

- закономерности электрохимической сепарации сапонитсодержащих суспензий на основе процессов электрофореза и электроосмоса;

- механизмы электрохимической и термической модификации сапонита для получения высококачественных керамических материалов с улучшенными механическими и декоративными характеристиками и сорбентов тяжелых металлов, характеризующихся высокой емкостью катионного обмена;

- механизм сорбции (закрепления) катионов тяжелых металлов на модифицированных сапонитсодержащих продуктах.

Поэтому изучение особенностей процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий на основе использования электрохимических воздействий с целью обоснования основных физико-технических параметров и условий обработки водных систем (минеральных суспензий) и модификации получаемых продуктов, обеспечивающих эффективную и надежную работу установок в непрерывном режиме, является актуальной научной и практической проблемой.

В последующих главах диссертационной работы доказывается эффективность, преимущества и перспективы применения электрохимического метода при очистке и переработке высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий. Дано теоретическое и экспериментальное обоснование процессов (механизмов) электрохимической переработки и утилизации минерализованной оборотной воды ОФ №3 в виде растворов активного хлора и обесшламливания оборотных вод предприятий АО «Севералмаз» с попутным извлечением сапонитсодержащего продукта. На основе использования электрохимически модифицированного сапонита – техногенного продукта оборотных вод обогатительного процесса алмазосодержащих кимберлитов, научно обоснованы и экспериментально подтверждены эффективные методы получения высококачественных керамических материалов с улучшенными механическими и декоративными характеристиками и сорбентов тяжелых металлов, характеризующихся высокой емкостью катионного обмена и обеспечивающих очистку техногенных вод от ионов тяжелых металлов до показателей ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Разработаны комплексы оборудования и технологические схемы переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий. Приведены результаты экспериментальных исследований и опытно-промышленных

испытаний по применению электрохимической обработки в процессах очистки и переработки техногенных вод.

Целью данной работы является разработка комбинированных процессов глубокой комплексной переработки высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий с получением дополнительных товарных продуктов.

На основе обобщения и анализа результатов исследований проблемы и методологической базы обеспечения высокой эффективности электрохимического метода обработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, направленных на повышение эффективности очистки и переработки вод с попутным извлечением дополнительной товарной продукции, определены следующие **задачи** данной диссертационной работы.

Основные задачи исследований:

Процесс получения растворов гипохлорита из техногенных минерализованных вод

1. Научно обосновать и разработать требования к физико-химическим характеристикам техногенных вод, пригодных для электрохимического получения растворов гипохлорита.

2. Разработать оптимальные параметры электрохимической обработки минерализованных оборотных вод натрий-хлоридного типа на основе изучения зависимости концентрации активного хлора в продуктах их электролиза, удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора и обработку 1 м³ воды от исходной концентрации хлорид-ионов, продолжительности электролиза и плотности тока на электродах.

3. Исследовать кинетику снижения концентрации активного хлора в электролитических растворах гипохлорита с определением максимального периода их хранения перед использованием в процессах обеззараживания вод.

4. Оценить эффективность процесса обеззараживания сточных вод электрохимически обработанными оборотными водами.

5. Провести опытно-промышленные испытания и разработать Технологический регламент получения гипохлоритных соединений из сливов хвостохранилищ и их утилизации в схемах обеззараживания водных систем.

Электрохимический метод интенсификации извлечения сапонита из оборотных вод

1. На основе анализа и изучения структуры, химического и фазового состава, кристаллохимических и электроповерхностных свойств исследуемых сапонитсодержащих продуктов научно обосновать и разработать эффективный метод и параметры извлечения из оборотных вод АО «Севералмаз».

2. Разработать экспериментальные образцы и оптимальные параметры работы оборудования для извлечения сапонита из оборотных вод АО «Севералмаз».

3. Разработать технологическую схему и режимы работы электрохимических сепараторов для условий АО «Севералмаз».

4. Обосновать и разработать эффективные методы модифицирования структурно-химических, механических и сорбционных свойств сапонита для получения керамических материалов и сорбентов из техногенных вод АО «Севералмаз».

5. Теоретически и экспериментально обосновать рациональные режимы применения и регенерации сорбентов на основе модифицированных сапонитов.

6. Провести укрупненные лабораторные испытания разработанных сорбентов на основе модифицированных сапонитсодержащих продуктов.

7. Разработать методические рекомендации по использованию электрохимически модифицированных сапонитсодержащих продуктов из техногенных вод алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной продукции.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данном разделе рассмотрены основные объекты, материалы, методы и приборы для исследования оборотных и техногенных вод алмазодобывающих предприятий и продуктов их переработки, включая изучение состава и структуры поверхности сапонитсодержащих продуктов, ионного состава и физико-химических параметров оборотных и техногенных вод. Представлены принципы анализа результатов выполненных измерений и область применения используемых современных приборов для изучения рассматриваемых объектов и предметов исследований.

Объектами исследований в настоящей работе являются:

- комбинированные процессы очистки и глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий с попутным получением продуктов с высокими потребительскими качествами для последующего использования в различных отраслях промышленности;

Предметами исследований являются:

- ионный состав, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства оборотных и техногенных вод алмазодобывающих предприятий;

- минеральный и химический составы, структурно-текстурные, физико-химические, прочностные и сорбционные свойства исходных и модифицированных сапонитсодержащих продуктов;

- процесс электролитического получения растворов гипохлорита из минерализованных техногенных вод алмазодобывающих предприятий;

- процесс обеззараживания сточных вод электролитическими растворами активного хлора;

- электрохимическая сепарация сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий. Технологические показатели процесса извлечения сапонита;

- процессы электрохимического и термического модифицирования сапонитсодержащих продуктов из техногенных вод алмазодобывающих

предприятий для получения строительных материалов и сорбентов тяжелых металлов;

- процессы сорбции тяжелых металлов модифицированными сапонитсодержащими продуктами (сорбентами) и их регенерации.

Материалы исследований:

1. Обратная вода обогатительной фабрики (ОФ) №3 Мирнинского ГОКа.
2. Продукты электролиза оборотной воды ОФ №3.
3. Вода из «маневровой» емкости хвостохранилища ОФ №3.
4. Сточные воды КОС г. Мирный.
5. Продукты смешения сточной воды КОС с оборотными водами ОФ №3.
6. Продукты смешения сточной воды КОС с продуктами электролиза оборотной воды ОФ №3.
7. Сапонитсодержащие техногенные воды ОФ №1 АО «Севералмаз».
8. Сапонитсодержащие продукты, выделенные из техногенных вод ОФ №1 АО «Севералмаз».
9. Осветленные (очищенные) техногенные воды ОФ №1 АО «Севералмаз».
10. Электрохимически и термически модифицированные сапонитсодержащие продукты.

Подробное описание объектов и методов исследований приведено в соответствующих разделах диссертации. Исследования оборотных и техногенных вод алмазодобывающих предприятий и продуктов их переработки выполнялись в лабораториях Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова (ИПКОН), Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС КНЦ РАН), Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Института «Якутнипроалмаз», НИЦ «Курчатовский институт» (ИРЕА).

2.1. Методы исследования физико-химических свойств и химического состава техногенных вод

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

- температура ($^{\circ}\text{C}$);
- величина рН (ед.), ОВП (мВ);
- удельная электропроводность (См/м);
- концентрация растворенного кислорода (мг/дм^3);
- концентрации катионов и анионов (мг/дм^3);
- концентрация остаточного активного хлора (мг/дм^3).

Контроль температуры, величин рН, ОВП и концентрации кислорода в водных системах осуществлялся с использованием анализаторов МАРК 901, 902, 302Э, 404 (ВЗОР, РФ), Анион 4101 (ЭКСИС, РФ), ИПЛ 513 (СЕМИКО, РФ) (Рисунок 2.1).

Измерительные блоки анализаторов типа МАРК 901, 902 и Анион 4101 (рисунок 2.1) включают рН-метр, предназначенный для определения активности ионов водорода (рН), ЭДС (ОВП) и температуры водных сред. Измерительные блоки анализаторов – кислородомеров типа МАРК 302Э, 404, ИПЛ-513 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.

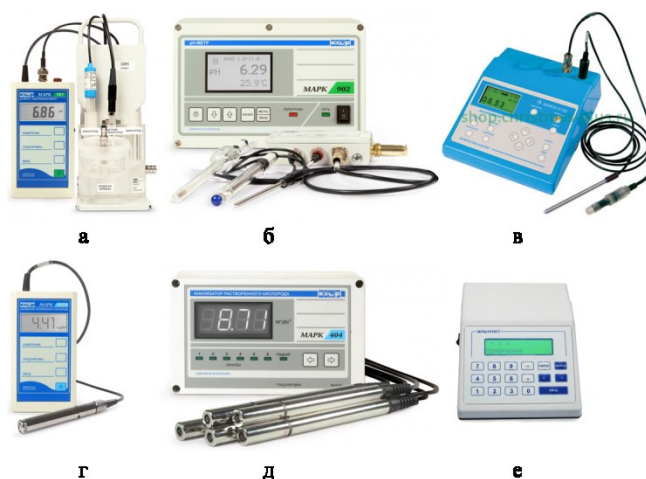


Рисунок 2.1 – рН-метры МАРК 901 (а), 902 (б), Анион 4101 (в) и кислородомеры (оксиметры) МАРК 302Э (г), МАРК 404 (д), ИПЛ 513 (е)

Контроль удельной электропроводности водных систем осуществлялся с использованием стационарного кондуктометра ОК-102/1 (Radelkis, Венгрия) и переносного кондуктометра HI 9033 (Hanna Instruments, Италия) (рисунок 2.2) с диапазонами измерения проводимости от 0 до 199,9 мСм/см.



Рисунок 2.2 – Кондуктометры ОК-102/1 и HI 9033

Концентрацию ионов меди, никеля, цинка, кобальта, марганца, стронция, молибдена, кальция, магния, натрия и калия в исследуемых растворах определяли методом масс-спектропии (МС-ИСП) на приборе ELAN 6100 DRC-е (Perkin Elmer, США) (рисунок 2.3). Концентрацию ионов меди дополнительно определяли на концентрационном фотоэлектрическом колориметре КФК-2 (ЗОМЗ, РФ). Контроль остаточной концентрации активного хлора водных систем выполнен йодометрическим методом титрования (ГОСТ 18190-72).



Рисунок 2.3 – Спектрометр ELAN 6100 DRC-e (а) и колориметр КФК-2 (б)

2.2. Методы исследования физико-химических свойств и химического состава минеральных частиц

2.2.1. Оптическая микроскопия

Для анализа морфологии и структурно-химических свойств поверхности сапонитсодержащих продуктов использовали дифференциальный интерференционно-контрастный микроскоп AxioPlan 2 (Carl Zeiss, ФРГ) и конфокальный лазерный сканирующий микроскоп VK-9700 (Keyence, Япония) (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп VK-9700 (а) и оптический микроскоп AxioPlan 2 (б)

2.2.2. Аналитическая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия широко применяется для изучения морфологии минералов. К её основным достоинствам относятся:

- широкий диапазон увеличений (от 20х до 100000х), позволяющий производить съемку, как общего вида минеральных частиц, так и тончайших деталей их поверхности;

- большая глубина резкости, позволяющая получать объемное изображение объекта;

- сравнительная простота подготовки образцов к съёмке;

- возможность определения качественного химического состава поверхностного слоя минерала на площади диаметром в несколько микрометров.

Исследования морфологических и кристаллохимических свойств минералов проводили в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН. Изменения морфологических и структурно-химических свойств поверхности минеральных образцов исследовали методами аналитической электронной микроскопии – растровой электронной микроскопии (РЭМ), микроскопы LEO 1420VP (Carl Zeiss, ФРГ) и низковакуумный микроскоп JSM6610LV (JEOL, Япония) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), энергодисперсионный анализатор INCA Energy 350 (Oxford instruments, Великобритания) (рисунок 2.5).



а



б

Рисунок 2.5 – Растровые электронные микроскопы LEO 1420VP и JEOL JSM6610LV

2.2.3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Элементный состав исследуемых проб определялся методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА) на спектрометре ARL ADVANT'X (Thermo Scientific, США) с родиевым анодом (Рисунок 2.6). Данный метод характеризуется обширным кругом определяемых элементов (в энергодисперсионных системах – от натрия до урана, для волнодисперсионных систем – от бериллия до урана), широким рабочим диапазоном (от 0,001 до 100 %) и с низкой себестоимостью анализов, а также универсальностью по отношению к объекту анализа. К достоинствам метода также относятся: быстрота выполнения анализа и несложная пробоподготовка, отсутствие разрушения образца.



Рисунок 2.6 – Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ADVANT'X

2.2.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) минеральных проб проводили на дифрактометрах XRD 7000 (SHIMADZU, Япония), АДП-2 (Буревестник, РФ) и X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) (Рисунок 2.7). Условия съемки – монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ – излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: $U = 50 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг $0,02$ град 2θ , время набора импульсов 1 с . Метод использовался, как для качественного, так и количественного анализов. Первый заключается в идентификации

кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$ рентгеновского спектра. Идентификация фаз проводилась путем сравнения экспериментальных спектров минералов с теоретическими, с использованием кристаллографической базы данных неорганических соединений ICSD. Второй подход основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания c_i соответствующей фазы в исследуемом объекте. Получаемая рентгеновская картина – сумма рентгенограмм всех фаз, содержащихся в образце. Основой для расчетов в методе рентгеноструктурного анализа кристаллов является формула Вульфа–Брэгга (2.1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta, \quad (2.1)$$

где n – порядок отражения;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

d – межплоскостное расстояние [34, 38].

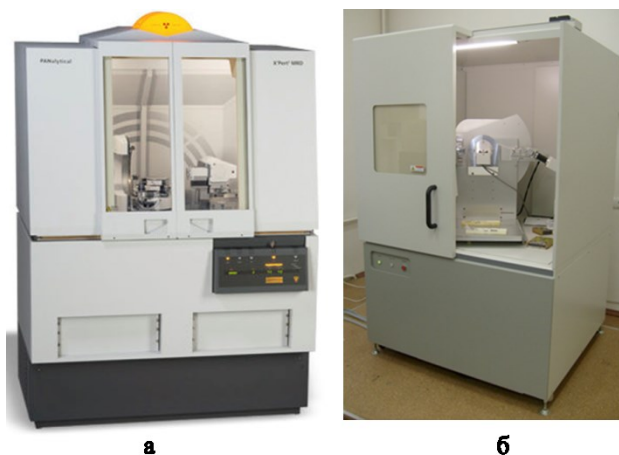


Рисунок 2.7 – Дифрактометры XRD 7000

2.2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов сапонита проводили на приборе STA 449F3 Jupiter (Netzsch, ФРГ), позволяющем синхронно регистрировать кривые ДСК и термограммы (ТГ) (Рисунок 2.8). Прибор

синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter позволяет выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов, при температурах между -150°C и 2400°C . Запись производилась со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, в корундовых тиглях с закрытыми крышками, массой ~ 50 мг, на воздухе или в аргоне.



Рисунок 2.8 – Прибор синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter

2.2.6. Гранулометрический анализ

Определение гранулометрического состава суспензии и твердых веществ (интегральное и дифференциальное распределение) производили методом дифракции на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22 (Fritsch, ФРГ) (Рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22

2.2.7. Метод определения удельной поверхности

Определение удельной поверхности минеральных образцов производилось с помощью высокопроизводительного анализатора AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments, США) (Рисунок 2.10). Принцип работы прибора заключается в измерении объема сорбированного или десорбированного газа (азота) с поверхности твердого тела при давлении насыщенного пара статическим объемным методом. Сбор данных производится путем ввода или откачивания газа адсорбата в ячейку или из нее, содержащей твердый адсорбент, который находится при температуре ниже температуры кипения адсорбата. Адсорбция или десорбция производится до момента установления равновесного давления. Количество адсорбированного или десорбированного газа – это разность между количеством введенного/откачанного газа и пустым объемом ячейки. AUTOSORB-1 может производить измерения в диапазоне парциальных давлений от 0,001 от.ед. до 0,9995 от.ед.

В модификации AUTOSORB-1-MP для работы с криптоном и исследования микропор нижний предел расширен до 10^{-6} отн.ед., а сбор данных можно производить при 10^{-7} отн.ед.



Рисунок 2.10 – Анализатор AUTOSORB-1

Полученные данные обрабатываются программным обеспечением по следующим математическим моделям: площадь поверхности по методу БЭТ,

площадь поверхности по методу Ленгмюра, получения изотерм адсорбции и десорбции, определение размеров пор и их распределение по размерам, определение объема микропор и площадь внешней поверхности (метод STSA).

Самое широкое распространение для измерения площади поверхности твердых материалов имеет метод Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) или BET. Этот метод использует уравнение BET (2.2):

$$\frac{1}{\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_{m-c}} + \frac{c-1}{W_{m-c}} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.2)$$

где W – вес газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 ;

W_m – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой;

C – константа BET, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение является показателем взаимодействия адсорбент/адсорбат.

Общий объем пор определяется из количества пара, адсорбированного при относительном давлении близким к единице, в предположении, что поры затем будут заполнены жидким адсорбатом. Если твердое вещество не содержит макропор, изотерма остается почти горизонтальной в диапазоне P/P_0 приближающемся к 1 и объем пор в этом случае определяется наиболее точно.

2.2.8. Методы определения электроповерхностных свойств

Определение дзета-потенциала минеральных частиц сапонита и осмотической скорости воды осуществляли методом «электроосмоса» на установке (рисунок 2.11 а), принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.11 б. Для измерений дзета-потенциала минеральную навеску помещали в ячейку (внутренний диаметр 13 мм) с встроенным градуированным капилляром объемом 0,01 мл, позволяющим выполнять измерения объема жидкости, перемещенной за 1 мин. В ячейку и в стакан, в который помещалась ячейка,

наливали дистиллированную воду. К минеральной навеске сверху и снизу подводятся электроды (катод и анод). Вольт-амперная характеристика электродной системы при измерении дзета-потенциала сапонита и минутного объема перемещенной жидкости приведена на рисунке 2.12. В качестве электродов, с целью нивелирования их поляризации, использовался агар-агаровый ключ (на 100 мл дистиллированной воды 3 грамма агар-агара и 26,1 грамма KCl), постоянный ток к которому подводился от источника через 10 % раствор медного купороса.

После определения минутного объема перемещенной жидкости определяли удельную электропроводность использованной дистиллированной воды. Средняя ее величина составила $160 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Параметры измерений:

- разница потенциала на электродах, В: 10, 20, 30, 40, 50 и 60;
- объем перемещаемой жидкости в капилляре, мл – 0,01;
- масса минеральной навески, г – 1;
- максимальная крупность минеральной навески, мкм – 45;
- расстояние между электродами, см – 2,0;
- количество повторений измерений в каждом опыте – 5.

Основой формулы для расчета дзета-потенциала (ζ) методом «электроосмоса» сапонита послужило уравнение Гельмгольца-Смолуховского (2.3) [78]:

$$U_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 E \cdot \zeta}{\eta} \quad (\zeta = \frac{\eta U_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}), \quad (2.3)$$

где U_0 – скорость электрофореза или дисперсной среды, м/с;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая постоянная $8,9 \cdot 10^{-12}$, А·с/(В·м);

E – напряженность электрического поля, В/м;

ζ - дзета-потенциал, В;

η - вязкость среды, Н·с/м²;

l – расстояние между электродами, м.

На основе преобразования уравнения Гельмгольца-Смолуховского с учетом того, что:

$$U_0/E = V \cdot l/S \cdot \Delta\varphi = V \cdot l/S \cdot i \cdot R = V \cdot l \cdot \kappa \cdot S/S \cdot i \cdot l = V \cdot \kappa/i,$$

где l – расстояние между электродами,

$\Delta\varphi$ – разность потенциалов на электродах,

i – сила тока,

R – электрическое сопротивление,

V – минутный объем перемещенной жидкости,

κ – удельная электропроводность,

получили формулу (2.4) для расчета дзета-потенциала (ζ) методом «электроосмоса», включающую минутный объем перемещенной жидкости:

$$\zeta = 4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \kappa \cdot V/D \cdot i, \text{ (мВ)} \quad (2.4)$$

где D – диэлектрическая постоянная воды;

V – минутный объем перемещенной жидкости, мл/мин;

i – сила тока, мА;

κ – удельная электропроводность раствора, см⁻¹·Ом⁻¹.

При подстановке значений η и D окончательную формулу (2.5) для расчета дзета-потенциала методом «электроосмоса» можно представить в виде:

$$\zeta = 2,4 \cdot 10^6 \cdot V \cdot \kappa/i \text{ (мВ)}. \quad (2.5)$$

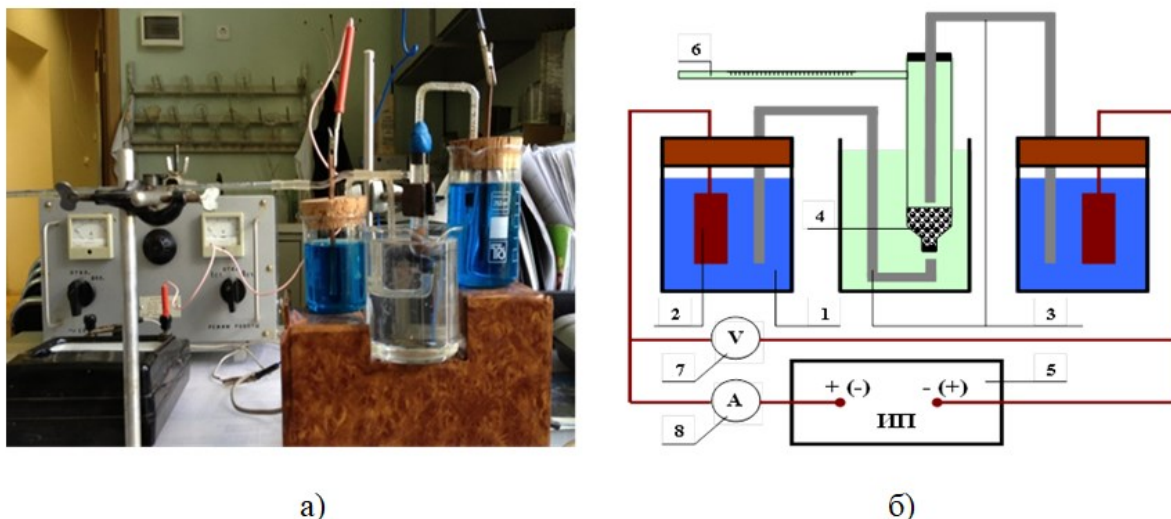


Рисунок 2.11 – Фото (а) и принципиальная схема (б) установки для измерения дзета-потенциала минеральных навесок методом «электроосмоса» (1 – 10 % раствор CuSO_4 ; 2 – медные электроды; 3 – агар-агаровые ключи; 4 – минеральная навеска; 5 – источник постоянного тока; 6 – ячейка с встроенным градуированным капилляром; 7 – вольтметр; 8 – амперметр)

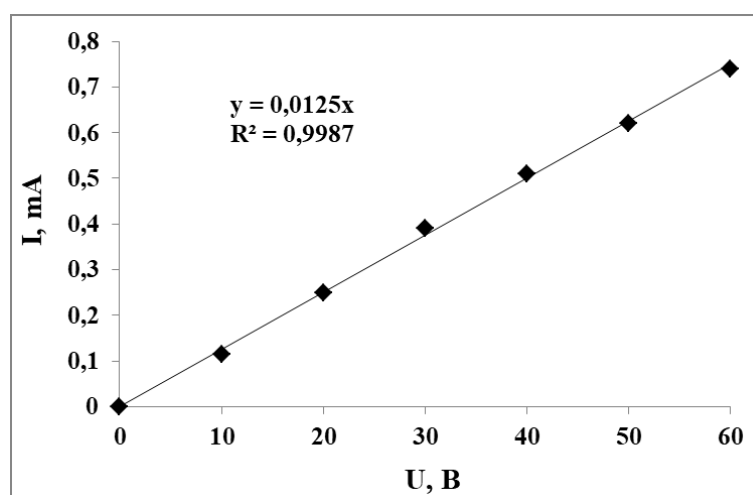


Рисунок 2.12 – Вольт-амперная характеристика электродной системы при измерении дзета-потенциала сапонита и минутного объема перемещенной жидкости

Электрофоретическую скорость и дзета-потенциал минеральных частиц сапонита в зависимости от потенциала электродной системы определяли методом «микроэлектрофореза» с анализом изображений частиц, наблюдаемых через микроскоп. Измерения осуществляли с использованием электрофоретической ячейки в комплекте с биологическим микроскопом МБУ-5 и источником постоянного тока (Рисунок 2.13).

Сущность метода заключается в следующем: суспензия, содержащая частицы с определенным зарядом, помещали в ячейку, в которой на расстоянии 5 см друг от друга находятся два электрода. Схематическое изображение электрофоретической ячейки представлено на рисунке 2.14. Ячейка имеет прямоугольную форму. Потенциал приложен между электродами. В процессе электрофореза заряженные минеральные частицы перемещаются к электроду противоположного знака заряда (в случае сапонита – к аноду). Скорость движения частиц в определенных координатах измеряют с помощью микроскопа.

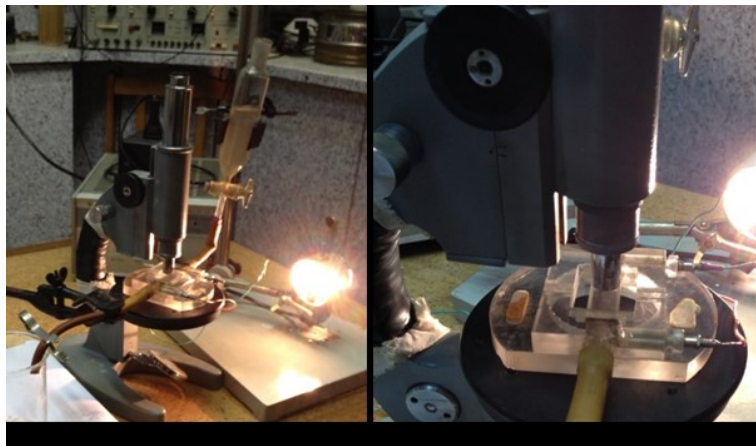


Рисунок 2.13 – Электрофоретическая ячейка в комплекте с микроскопом МБУ-5 и источником постоянного тока

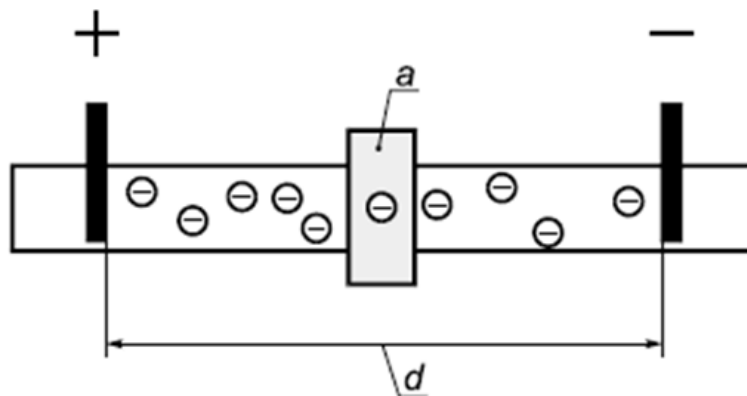


Рисунок 2.14 – Схематическое изображение электрофоретической ячейки (a – зона измерения, d – расстояние между электродами)

При известном расстоянии между электродами и приложенном к ним электрическом поле можно определить электрофоретическую подвижность, из

которой в соответствии с известными теоретическими подходами рассчитывается дзета-потенциал.

Вольт-амперная характеристика электродной системы при измерении электрофоретической скорости частиц приведена на рисунке 2.15.

Параметры измерений:

- разница потенциалов на электродах, В: 10, 20, 30, 40, 50 и 60;
- расстояние между электродами, см – 5;
- длина зоны измерения, мкм – 50;
- максимальная крупность частиц, мкм – 10;
- количество повторений измерений в одном опыте – 20;
- увеличение микроскопа – 300.

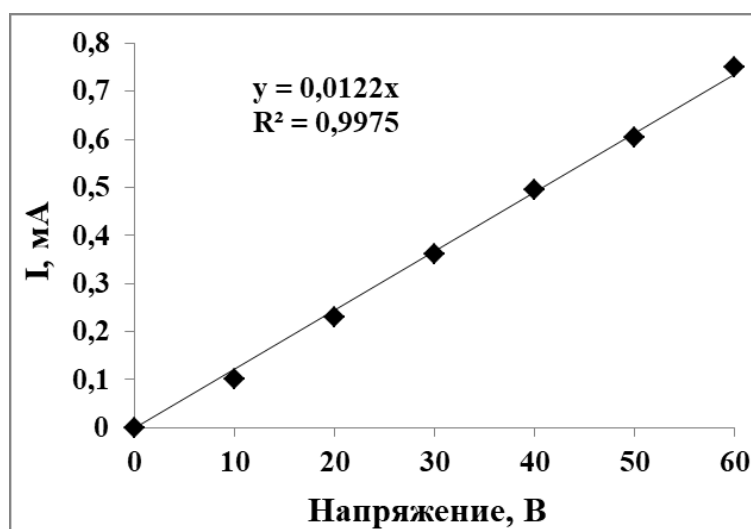


Рисунок 2.15 – Вольт-амперная характеристика электродной системы при измерении электрофоретической скорости частиц сапонита

Преобразованием (как и в случае определения дзета-потенциала методом «Электроосмоса») уравнения Гельмгольца-Смолуховского, уравнение для расчета дзета-потенциала (В) на основе данных об электрофоретической скорости частиц, находящихся в разбавленных водных растворах, можно записать следующим образом:

$$\zeta = 1,42 \cdot 10^6 \cdot U_{\text{эф}} = 1,42 \cdot 10^6 \cdot l \cdot U_0 / \Delta \varphi, \quad (2.6)$$

где $U_{эф}$ – электрофоретическая подвижность при потенциале 1 В/м, $м^2/(с·В)$;

l – расстояние между электродами, м;

$\Delta\varphi$ – разность потенциалов на электродах, В;

U_0 – электрофоретическая скорость частиц, м/с.

2.2.9. Методы оценки сорбционных свойств сапонитсодержащих продуктов

Исследования сорбционных свойств проведены:

- на исходном и модифицированном (электрохимически и термически) сапонитсодержащем продукте крупностью 7 мкм;
- на образцах исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта после гранулирования и термообработки в течение 2 ч в электрической печи СНОЛ 6/11-В при 700 °С и 750 °С (далее сорбенты), разделенного на классы крупности: -2 +1 мм, -1 +0,5 мм, -0,5 +0,16 мм, -0,16 +0,044 мм, -0,044 мм +0 мм, -0,007 мм.

Исследования сорбционных свойств (статической и полной динамической обменной емкости) выполнены согласно стандарту СТО РосГео 08-002-98 “Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы”.

Извлечение элемента (%) на сорбенте вычислялось по формуле (2.7):

$$\varepsilon = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_{исх}} \cdot 100, \quad (2.7)$$

где $C_{исх}$ – концентрация элемента в исходном растворе, мг/дм³;

$C_{равн}$ – равновесная концентрация извлекаемого элемента в растворе, мг/дм³.

Статическая обменная емкость (СОЕ) рассчитывалась по формуле (2.8):

$$СОЕ = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) V}{g}, \quad (2.8)$$

где g — масса сухого сорбента, г;

V — объем исследуемого раствора, дм^3 .

Исследования по определению COE сорбента проводились при следующих условиях: соотношение сорбента к раствору 1:5; 1:25; 1:50; 1:100; 1:200, 1:400 и 1:1000; продолжительность контакта при непрерывном перемешивании 2-240 ч. Растворы металлов подготовлены из химически чистых солей: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Концентрации металлов в исследуемых растворах 0,05-4,0 г/дм^3 .

Для исследований по определению полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) сорбента выбраны следующие условия: класс крупности сорбента: -0,16 +0,044 мм; объем сорбента – 50 см^3 ; насыпная плотность сорбента – 0,832 г/см^3 ; объем пропускаемого раствора через сорбент за 1 ч – 50 см^3 ; исходная концентрация ионов меди (растворы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в растворе – 0,25; 0,625 и 1 г/дм^3 ; диапазон значений pH исследуемых растворов – 4,2-4,95; продолжительность контакта – до 140 ч.

Величину ПДОЕ рассчитывали по формуле (2.9) суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{1}{g} \sum_{C_{\text{ВЫХ}}=0}^{C_{\text{ВЫХ}}=C_{\text{ИСХ}}} V_p \cdot (C_{\text{ИСХ}} - C_{\text{ВЫХ}}), \quad (2.9)$$

где g – масса сухого сорбента, г;

V_p – объем раствора суммарный, прошедшего через сорбент, дм^3 ;

$C_{\text{ИСХ}}$ – концентрация элемента в исходном растворе, мг/дм^3 ;

$C_{\text{ВЫХ}}$ – концентрация извлекаемого элемента в растворе после сорбента, мг/дм^3 .

2.2.10. Методы определения механических свойств

Образцы керамических материалов для последующего определения механических свойств готовили следующим образом. Исходный сапонитсодержащий продукт и концентрат электрохимической сепарации

(модифицированный сапонитовый продукт) сушили на воздухе до оптимальной влажности (8 %). Далее формовали изделия прессованием при удельном давлении 20 МПа. Навеску рассчитывали исходя из получения образцов с размерами, требуемыми ГОСТ для испытаний. Изготовленный образец-сырец досушивали на воздухе в среднем 24 ч и далее в сушильном шкафу 7-8 ч при 100-105 °С. После сушки образцы обжигали в муфельной печи при требуемых температурах (700, 750, 800, 850, 900 и 1000 °С) по следующему температурно-временному режиму: подъем до максимальной температуры в течение 4 ч, изотермическая выдержка – 2 ч, снижение температуры до 500 °С со скоростью 2-3,5 °С/мин и остывание в печи в течение 8 ч.

Обожженные образцы испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Также определяли среднюю плотность, огнеую усадку и водопоглощение. Испытания проводили согласно ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости»; ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе»; ГОСТ 27180-2001 «Плитки керамические. Методы испытаний». За значения пределов прочности при сжатии, изгибе, водопоглощения, усадки, морозостойкости изделий принимали среднее арифметическое результатов определения показателей 5 образцов.

2.2.11. Метрологическая оценка результатов исследований

В настоящем пункте изложены требования к методам обработки результатов измерений и оценке точности измеряемой величины посредством погрешностей.

Обработку результатов выполняли с применением методов математической статистики, программ Microsoft Excel, STATISTICA.

Оценку измеряемой величины \bar{x} , за которую принимают среднее арифметическое значение полученных результатов измерений, вычисляют по формуле 2.10:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.10)$$

где x_i - i -й результат измерений;

n - число полученных результатов измерений.

Среднее квадратическое отклонение (σ) результатов измерений, вычисляли по формуле (2.11):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.11)$$

Среднее квадратическое отклонение среднего арифметического $\sigma_{\bar{x}}$ (оценки измеряемой величины) вычисляют по формуле (2.12):

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (2.12)$$

Для определения доверительных границ погрешности оценки измеряемой величины доверительную вероятность принимают равной 0,95.

Степень связи между двумя переменными x и y (например, напряжение-осмотическая скорость) определяли с помощью корреляционного анализа.

Вычисление коэффициента корреляции Пирсона (r) производилось по формуле (2.13):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}}, \quad (2.13)$$

Проверку значимости выборочного коэффициента значимости производили с использованием случайной величины t (2.14), подчиняющейся распределению Стьюдента с $f=n-2$ степенями свободы:

$$t = \frac{r\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}}, \quad (2.14)$$

Вычисленную по результатам выборки статистику сравнивали с критическим значением, определяемым по таблице распределения Стьюдента при заданном уровне значимости α и $f = n - 2$ степенях свободы. При $t > t_{f,\alpha}$ связь между переменными считается значимой.

Также, оценку точности отдельных показателей производили по доверительному интервалу ΔJ (границы, в пределах которых погрешность находится с заданной вероятностью). Для расчета метрологических характеристик применяли экспрессный метод расчета погрешностей определения контролируемого показателя по числу опытов не менее 4-х.

При использовании экспрессного метода доверительный интервал для среднего значения (ΔJ) рассчитывали по формуле (2.15):

$$\Delta J = (x_{\max} - x_{\min}) \cdot k_n, \quad (2.15)$$

где x_{\max} – максимальный результат показателя в выборке из 4-х;

x_{\min} – минимальный результат в выборке;

k_n – коэффициент, значение которого подбирается из таблицы 2.1.

Рассчитанный по данным экспериментов доверительный интервал не должен превышать табличного значения ΔJ для заданного диапазона показателей.

Таблица 2.1 – Значение коэффициента k_n для расчета границ доверительного интервала средних результатов

Число опытов	Уровень достоверности 95%
4	0,72
5	0,51
6	0,41
7	0,33
8	0,29
9	0,25
10	0,23
11	0,21

Выводы по главе

1. Исходя из цели и задач диссертационной работы выбор объектов исследований, а именно, – комбинированных процессов очистки и глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, предметов и материалов исследований обусловлен необходимостью научного обоснования оптимальных параметров электрохимического кондиционирования минерализованных техногенных вод натрий-хлоридного типа и обоснования **механизмов:** электрохимического извлечения сапонитсодержащего продукта и обесшламливания техногенных вод предприятий АО «Севералмаз»; электрохимической, термической и химической модификации сапонита для получения высококачественных керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов.

2. В диссертационной работе использованы современные физико-химические методы исследований минеральных компонентов и водных систем, а также разработаны методики проведения лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний с целью оценки технологической эффективности разработанных технических решений по переработке техногенных вод алмазодобывающих предприятий с получением дополнительной продукции.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ОФ №3 В ВИДЕ РАСТВОРОВ АКТИВНОГО ХЛОРА

В данной главе представлены результаты исследований по оценке эффективности электрохимической обработки высокоминерализованных (натрий-хлоридного типа) техногенных воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа для получения растворов гипохлорита с заданной концентрацией активного хлора и их использования в качестве реагента для обеззараживания сточных воды г. Мирного, а также технические решения для промышленной реализации технологии.

Цель исследований:

- теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных параметров процесса электрохимического получения растворов активного хлора из техногенной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа и использования в качестве реагента для обеззараживания сточных вод г. Мирный;

- разработка **Регламента** получения гипохлоритных соединений из техногенных вод хвостохранилищ и утилизации в схемах обеззараживания сточных вод.

При электрохимическом способе получения гипохлорита натрия в качестве исходного рассола используются растворы поваренной соли, а также природные и промышленные минерализованные воды натрий-хлоридного типа. В случае применения растворов поваренной соли особое внимание уделяется хранению соли, при увеличении продолжительности которого она слеживается в монолитную массу, разрыхление и погрузка которой обусловлены значительными трудностями. Данная проблема решается организацией ее мокрого хранения в железобетонных емкостях, для реализации которого сухую соль транспортируют со склада и засыпают в подземные баки, заполненные водой, а далее с помощью

насосов осуществляют как циркуляцию раствора, так и подачу готового рассола, содержащего $\sim 310 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, на дальнейшее использование [36].

Производство гипохлорита натрия методом электролиза рассолов, получаемых из поваренной соли, характеризуется высокими эксплуатационными затратами, так как стоимость соли при расходе более 3,5 кг на получение 1 кг активного хлора, обеспечение ее доставки и хранения составляют значительную часть себестоимости готового продукта. Кроме того, на электрохимическое получение 1 кг активного хлора из растворов поваренной соли требуется более 125 литров чистой воды, стоимость которой также высока.

В связи с этим, использование природных и промышленных минерализованных вод для получения растворов гипохлорита методом электролиза обеспечит значительную экономию средств. Электрохимической обработкой природных, техногенных или искусственно приготовленных вод получают растворы с содержанием до 8 г/дм^3 активного хлора [36, 79]. При этом гипохлорит натрия, получаемый из таких вод, характеризуется максимальным бактерицидным воздействием в процессах обеззараживания вод с высокой исходной зараженностью. Это объясняется тем, что в природных и промышленных минерализованных водах присутствуют соединения йода, брома и др., которые в процессе электролиза образуют окислители, способствующие более быстрому и эффективному протеканию процесса обеззараживания.

Гидрохимическая характеристика природных и промышленных минерализованных вод сложна и разнообразна. Формирование химического состава таких вод происходит под действием многих факторов, главными из которых являются распространенность тех или иных компонентов в земной коре (отвалах) и степень их растворимости, зависящая от температуры вод, степени промывистости пород и т.д. Твердые растворимые вещества, определяющие качественный состав минерализованных вод, подразделяются на главные, второстепенные и микрокомпоненты [66].

К главным компонентам относятся ионы, образующиеся при диссоциации в воде простых хорошо растворимых солей, а именно: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ,

HCO_3^- , CO_3^{2-} . Указанные ионы присутствуют во всех природных и промышленных водах, а их концентрация достигает сотен граммов на литр.

К числу второстепенных компонентов относятся ионы соединений азота, а также другие соединения, дающие главным образом коллоидные растворы, – железо, алюминий, кремнекислота, органические вещества и др. Эти компоненты встречаются в большинстве вод, но в количествах, как правило, не превышающих десятков миллиграммов на литр.

Микрокомпоненты встречаются в природных и промышленных водах обычно в количествах менее десяти миллиграммов на литр. Наиболее часто встречающиеся – Br, I, P, B, F, As, Sr, Li, Zn, Pb, Cu, Mn.

Согласно ГОСТу [14], концентрация ионов железа в растворах, перерабатываемых в гипохлорит, не должна превышать 20-60 мг/дм³. По требованиям СанПиНов [69, 70], при сбросе сточных вод и работах на водном объекте содержание в нем взвешенных веществ не должно увеличиваться по сравнению с естественными условиями более чем на 0,75 мг/дм³, цветность воды не должна превышать 20-30°, мутность – 2 мг/дм³, величина значений pH должна составлять 6,5-8,5. Присутствие солей жесткости в минерализованных водах в процессе их электролиза приводит к «зарастанию» катодов труднорастворимыми гидроксидами кальция и магния. Поэтому суммарная концентрация катионов кальция и магния в исходном растворе не должна превышать 1,5 г/дм³ (установлено экспериментально автором диссертации) при условии обеспечения скорости протока воды в электродном блоке более 1 м/с. Кроме того, для снижения доли образования хлорат-иона электролиз необходимо проводить при температурах менее 35 °С [79].

Высокоминерализованные техногенные воды обогатительных фабрик, перерабатывающих алмазосодержащие сырье, характеризуются значениями pH от 8,1 до 9,5, цветностью менее 5°, мутностью менее 0,5 мг/дм³, концентрацией ионов железа до 0,5 мг/дм³ и практически полным отсутствием взвешенных частиц – менее 0,25 мг/дм³. В процессе их электрохимической переработки эксплуатационные расходы определяются энергозатратами, поэтому электролиз

рекомендуется проводить с получением слабоконцентрированных растворов гипохлорита (до 1 г/дм³). При этом степень конверсии хлорида натрия в гипохлорит натрия должна составлять около 10-20 % [79], так как при ее снижении менее 10 % в обеззараживаемые водные системы будет вводиться большое количество хлорида натрия; превышение степени конверсии более 20 % приводит к образованию хлорат-ионов. В связи с этим, для обеспечения степени конверсии 10-20 % при получении растворов с концентрацией активного хлора до 1 г/дм³ из минерализованных промышленных вод желаемая концентрация в них хлорид-ионов должна составлять 5-11 г/дм³ (8,2-18,0 г/дм³ NaCl). Техногенные воды ОФ АК «АЛРОСА» характеризуются концентрацией хлорида натрия до 20 г/дм³, составляющего до 85 % их ионного состава; в частности в воде ОФ №3 Мирнинского ГОКа его концентрация составляет до 17,9 г/дм³ (таблица 3.1).

Таким образом, существуют все предпосылки для использования минерализованных вод ОФ в качестве исходных растворов для электрохимического получения гипохлорита натрия.

Однако из-за высокой минерализации техногенных вод существует ограничение допустимого соотношения смешения (n) полученных из таких вод растворов гипохлорита и маломинерализованных обеззараживаемых сточных вод, так как допустимая минерализация воды (ПДК_{мин}), сбрасываемой в речную сеть, не должна превышать 1 г/дм³:

$$n > (M_{\text{обр.}} - \text{ПДК}_{\text{мин.}}) / (\text{ПДК}_{\text{мин.}} - M_{\text{обез.}}), \quad (3.1)$$

где $M_{\text{обр.}}$ – минерализация раствора гипохлорита, максимально превышающего ПДК;

$M_{\text{обез.}}$ – минерализация сточной (обеззараживаемой) воды.

Кроме показателя минерализации допустимое соотношение смешения (n) должно быть проверено по всем компонентам (например, сульфат-ионам),

присутствующим в минерализованных техногенных водах которые превышают нормы ПДК:

$$n > (C_{\text{мин.}} - \text{ПДК}_{\text{комп}}) / (\text{ПДК}_{\text{комп.}} - C_{\text{сточн.}}), \quad (3.2)$$

где $C_{\text{мин.}}$ – концентрация компонента в техногенной воде;

$C_{\text{сточн.}}$ – концентрация компонента в сточной (обеззараживаемой) воде.

Если в продуктах смешения минерализованных и сточных вод будут присутствовать несколько компонентов, относящихся к 1 и 2 классам опасности, то сумма отношений концентраций ($C_1, C_2 \dots C_n$) в них каждого из компонентов к соответствующим ПДК не должна превышать единицы:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1. \quad (3.3)$$

Таким образом, при промышленной реализации схемы обеззараживания водных систем электролитическим гипохлоритом натрия, полученным из минерализованных технологических вод, вместе с 1 мг активного хлора в питьевую или сточную воду будет вводиться от 8-10 до 40-100 мг/дм³ солей, зависящее от типа исходного раствора хлоридов, концентрации активного хлора в готовом продукте и требуемой дозы на обеззараживание.

Во всех природных пресных водах, а также сточных водах городских очистных сооружений уже присутствует определенное количество растворенных солей, концентрация которых изменяется в среднем от 90 до 570 мг/дм³. Следовательно, максимальное количество солей (и, как следствие, объемов минерализованных техногенных вод), которое можно ввести в обеззараживаемую сточную воду вместе с раствором активного хлора – продукта электролиза минерализованных вод, зависит от разности между верхним значением солесодержания (1000-1500 мг/дм³ [69]), допускаемым санитарными нормами, и концентрацией солей (минерализации) в исходной сточной воде.

Данный факт необходимо учитывать при разработке оптимальных режимов получения растворов гипохлорита и схем их использования в процессах обеззараживания сточных вод.

Наиболее перспективным объектом, на который возможно поставлять гипохлорит натрия, полученный из техногенной воды ОФ №3 МГОКа, является комплекс очистных сооружений (КОС) г. Мирный. Объемы сброса сточных вод через КОС г. Мирный составляют около 2200 м³/час. При этом необходимая концентрация гипохлорита натрия по активному хлору в этих стоках (по нормативам КОС), требуемая для их обеззараживания, должна составлять 12 мг/дм³ при остаточной концентрации активного хлора не менее 0,3 мг/дм³ после контакта реагента со сточными водами в течение 30 мин. Для гарантированного обеззараживания сточной воды в ней поддерживают остаточную концентрацию свободного хлора, после контакта 30 мин около 1,5 мг/дм³.

На примере результатов химического анализа технологической воды ОФ №3 (таблица 3.1) видно, что максимальное превышение норм ПДК происходит по концентрации хлорид-ионов, составляющей от 5,5 (лето) до 10,5 г/дм³ (зима), при норме – 0,35 г/дм³ [68, 69, 70]. При этом сточные воды КОС характеризуются низкой минерализацией (0,44-0,57 г/дм³) по сравнению с минерализованной водой ОФ №3, суммарная минерализация которой в зависимости от сезона года находится в диапазоне от 12,0 до 21,8 г/дм³. Вода ОФ №3 в «маневровой» емкости хвостохранилища (пруд-накопитель (ПБ 03-438-02), предназначенный для регулирования уровня воды в хвостохранилище путем сброса (закачки) в него воды из хвостохранилища) характеризуется минерализацией около 8,5 г/дм³.

Допустимое соотношение смешения полученного из воды ОФ №3 раствора активного хлора с обеззараживаемой сточной водой, рассчитанное по формуле 3.1, составит летом – $n > 18$; зимой (в период ледостава) – $n > 36$. Ионные составы продуктов смешения минерализованных техногенных вод Мирнинского ГОКа и сточных вод КОС г. Мирный в соотношениях от 1:36 до 1:12, также представленные в таблице 3.1., подтверждают указанное допустимое

соотношение. Тогда при объеме сточных вод 2200 м³/ч, максимально возможное количество утилизируемой воды ОФ№3 в виде раствора активного хлора для их обеззараживания составит от 60 до 120 м³/ч в зависимости от сезона года.

При этом суммарный объем стоков составит от 2260 м³/ч до 2320 м³/ч. Для обеззараживания такого объема стоков из расчета 12 мг/дм³ потребуется около 27,1 – 27,8 кг/ч гипохлорита натрия (по активному хлору).

Таблица 3.1 – Ионный состав техногенных, сточных вод и продуктов их смешения

Наименование проб	Концентрация, г/дм ³						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ + Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Минерализация (сух. остаток)
Техн. вода (апрель)	1,12	0,23	4,24	0,08	7,74	1,89	15,3 (16,88)
Техн. вода (июнь)	0,88	0,24	3,71	0,06	5,52	1,63	12,05 (14,22)
Техн. вода (февраль)	1,34	0,23	7,37	0,07	10,54	2,22	21,78 (20,9)
Техн. вода (март)	1,28	0,30	6,31	0,07	10,37	2,21	20,52
Техн. вода с «маневровой» емкости (апрель)	0,60	0,23	2,16	0,07	2,79	2,65	8,50 (8,6)
Сточная вода КОС (апрель)	0,05	0,03	0,04	0,09	0,10	0,12	0,44 (0,41)
Сточная вода КОС (март)	0,05	0,02	0,11	0,10	0,15	0,14	0,565 (0,5)
Техн. вода: ст. вода = 1:30 (апрель)	0,08	0,02	0,24	0,09	0,33	0,23	1,00 (1,08)
Техн. вода : ст. вода = 1:12 (июнь)	0,07	0,04	0,22	0,07	0,40	0,21	1,02 (1,36)
Техн. вода : ст. вода = 1:18 (июнь)	0,08	0,04	0,18	0,07	0,33	0,15	0,85 (1,03)
Техн. вода: ст. вода = 1:36 (июнь)	0,05	0,02	0,10	0,09	0,19	0,14	0,59 (0,68)
Техн. вода: ст. вода = 1:18) (апрель)	0,12	0,02	0,49	0,09	0,73	0,26	1,71 (1,70)
Техн. вода: ст. вода = 1:27) (апрель)	0,10	0,03	0,35	0,09	0,53	0,21	1,31 (1,30)
Техн. вода: ст. вода = 1:36) (апрель)	0,08	0,02	0,27	0,03	0,41	0,18	0,99 (1,00)
Техн. вода : ст. вода = 1:36) (март)	0,09	0,03	0,30	-	0,42	0,19	1,02
Техн. вода с «маневровой» емкости : сточная = 1:24)	0,06	0,02	0,12	0,09	0,18	0,12	0,59 (0,60)
Техн. вода с «маневровой» емкости : сточная = 1:21)	0,06	0,02	0,13	0,09	0,17	0,15	0,61 (0,60)
Техн. вода с «маневровой» емкости : сточная = 1:18)	0,06	0,02	0,13	0,09	0,17	0,15	0,61 (0,60)

Из вышеприведенных расчетов следует, что в техногенной воде ОФ №3, смешиваемой со сточными водами, ориентировочно должно содержаться от 231,6 до 451,6 мг/дм³ гипохлорита натрия (по активному хлору), что обеспечивается ее электрохимической обработкой в бездиафрагменном аппарате с платинированными анодами или анодами ОРТА-И1.

В работе исследованы следующие режимы получения гипохлорита натрия:

- плотность тока на электродах (ПТА, ОРТА-И1), А/м² – не более 1 500;
- рабочее напряжение, В – 4-48.

В качестве материала анодов электрохимических кондиционеров воды, предназначенных для получения растворов гипохлорита, использованы титановые листы толщиной 2 мм с платинированным покрытием толщиной 5 мкм или с покрытием толщиной 8 мкм из смеси оксидов иридия и рутения. Высокая коррозионная стойкость платины и иридия, а также стабильность электрохимических показателей в течение длительного времени являются важным преимуществом таких электродов. При применении таких анодов значительно увеличивается время эксплуатации электролизеров между ремонтом, при этом сохраняется постоянное напряжение в процессе электролиза, высокий выход хлора по току. Кроме того, такие аноды успешно используются при электролизе растворов с более низкой концентрацией хлоридов натрия и кальция, т.е. в условиях, при которых другие электроды быстро разрушаются.

Таким образом, существует реальная возможность получения активных форм хлорсодержащих ионов из минерализованной воды ОФ №3 МГОКа и смешения последней после электрохимической обработки со сточными водами в соотношении от 1:36 (в период ледостава) до 1:18 (летний период) для их обеззараживания. Т.е. из водооборота ОФ №3 в зависимости от времени года можно утилизировать от 60 до 120 м³/ч минерализованной оборотной воды, при полном удовлетворении потребности КОС г. Мирный в обеззараживающем реагенте. В зимний период для увеличения объема сброса техногенных вод из хвостохранилища рекомендуется смешивать минерализованную техногенную

воду из хвостохранилища с менее минерализованной водой из «маневровой» емкости хвостохранилища (таблица 3.1, рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Внешний вид хвостохранилища ОФ №3 и маневровой емкости хвостохранилища

Внедрение разработанной технологии за счет продления срока эксплуатации хвостохранилища и снижения эксплуатационных затрат КОС из-за исключения завоза 230 тонн в год жидкого хлора и его хранения обеспечит экономический эффект более 57 млн. руб./год (расчет института «Якутнипроалмаз» Приложение А, раздел 5.3, С.119-122).

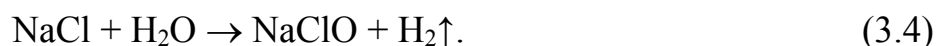
Предложенные ИПКОН РАН технические решения по утилизации избытка оборотной воды из хвостохранилища в виде раствора гипохлорита для обеззараживания сточных городских вод были согласованы и одобрены ведущим предприятием в области электрохимических технологий ФГУП НИИ «Синтез с КБ» (ГОСХЛОРНИИПРОЕКТ) (Приложение А, приложение к регламенту №7).

3.1. Химизм, физико-химические основы электрохимического получения активного хлора

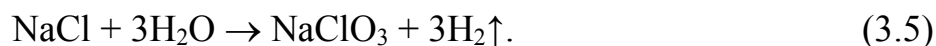
Растворы гипохлоритов натрия и кальция широко применяются в народном хозяйстве в качестве окислительно-отбеливающих и дезинфицирующих средств.

Растворы гипохлорита кальция получают химическим методом, растворы гипохлорита натрия – как химическим, так и электрохимическим методами [79]. Химическим методом растворы гипохлорита натрия получают взаимодействием раствора гидроксида натрия с газообразным хлором, растворы гипохлорита кальция – взаимодействием известкового молока с газообразным хлором. В зависимости от исходной концентрации гидроксида натрия, растворы гипохлорита натрия получают с массовой концентрацией активного хлора от 40 до 190 г/дм³.

Электрохимическим методом растворы гипохлорита натрия получают при электролизе разбавленных растворов хлорида натрия (природного происхождения, или искусственно приготовленных) в электролизерах без диафрагмы. Процесс электролиза протекает по суммарному уравнению:



В основном, электролизу подвергают растворы с массовой концентрацией хлорида натрия 30-50 г/дм³ и получают растворы с содержанием активного хлора от 6 до 8 г/дм³. Т.е. степень конверсии хлорида натрия в гипохлорит составляет 16-20 %. При более высокой степени конверсии на аноде начинается образование хлората натрия по суммарному уравнению:



Эта реакция значительно снижает выход по току основного вещества.

На морских судах, а также в прибрежных районах, раствор гипохлорита натрия получают из морской воды с массовой концентрацией активного хлора 1-2 г/дм³ (степень конверсии 5-10 %) [15, 64].

Предлагаемый способ получения раствора гипохлорита натрия из техногенной высокоминерализованной воды хвостохранилища разработан в

ИПКОН РАН при непосредственном участии автора работы с учетом опыта, имеющегося во ФГУП НИИ «Синтез» с КБ, и прошел апробацию в опытно-промышленном масштабе на ОФ №3 МГОКа.

Электролиз хлоридсодержащих растворов обычно проводят в электролизерах монополярного или биполярного типа без диафрагмы. В качестве материала катодов в электролизерах этого типа, в основном, используется металлический титан, в качестве анодов – титан с активным покрытием из смеси оксидов благородных и неблагородных металлов. Чистый титан в качестве анода работать не может, т.к. при анодной поляризации на нем образуется прочная оксидная пленка, препятствующая протеканию электрохимических реакций на границе раздела: металл-электролит.

Наиболее широко применяются покрытия на основе смеси оксидов титана, рутения и иридия. При использовании анодов с металлооксидным покрытием удаление солей жесткости с катодов производят промывкой электролизера 3-5 % растворами кислот (соляной, уксусной, азотной), т.к. при реверсе тока (при переполюсовке) металлооксидное покрытие постепенно разрушается.

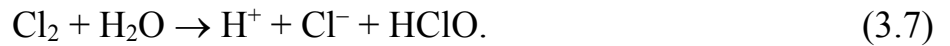
В рекомендуемых к внедрению на ОФ № 3 МГОКа электролизерах удаление солей жесткости предполагается производить методом реверса тока, когда за счет изменения полярности постоянного тока катод на короткое время (до одного часа) становится анодом, а анод – катодом. В условиях перемены полярности единственным стойким материалом, способным работать и как анод, и как катод, является платина. В целях экономии дорогостоящей платины в промышленности используют платино-титановые аноды (ПТА), т.е. титановые аноды с гальваническим покрытием платины толщиной не менее 5 мкм [91].

При пропускании электрического тока через раствор, содержащий хлорид-ионы, в электролизере протекают следующие процессы.

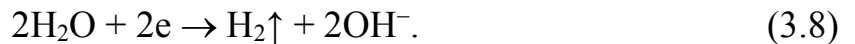
На аноде разряжаются хлорид-ионы по реакции:



Образующийся при этом молекулярный хлор (газ) растворяется в прианодном слое и подвергается гидролизу по реакции:



На катоде разряжаются молекулы воды с образованием водорода (газ) и гидроксид-ионов:

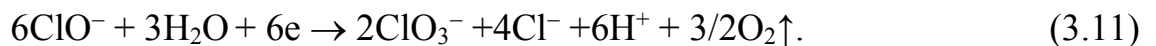


В объеме электролита происходит взаимодействие гидроксид-ионов со слабодиссоциированной хлорноватистой кислотой с образованием гипохлорит-иона:



Наряду с основными, на электродах и в объеме электролита протекают побочные реакции, снижающие выход основного вещества по току.

На аноде разряжаются молекулы воды и ионы гипохлорита по реакциям:



На катоде идет частичное восстановление ионов гипохлорита до хлорида по реакции:



В объеме электролита при повышенных температурах (более 30-35 °С) протекает реакция химического образования хлората:



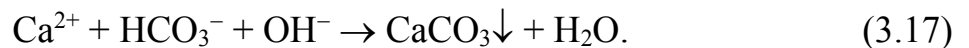
а в присутствии ионов некоторых тяжелых металлов (Co, Ni, Cu, Fe) происходит каталитическое разложение гипохлорита:



В прикатодном слое электролита, который подщелачивается вследствие протекания реакций (3.8) и (3.12), происходит выпадение трудно растворимых гидроксидов щелочноземельных металлов:

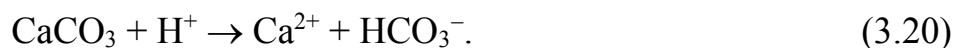
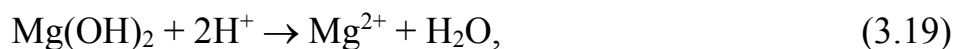
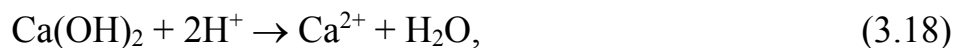


В присутствии бикарбоната выпадает трудно растворимая соль карбоната кальция:



Основная часть нерастворимых соединений уносится электролитом из электролизера, но некоторая их часть осаждается на катоде, экранируя его и увеличивая тем самым напряжение на электролизере. Для замедления процесса зарастания катодов осадком солей жесткости в электролизере используется принудительная циркуляция обрабатываемой воды (электролита) с линейной скоростью не менее 1 м/с [1].

Удаление осадка гидроксидов и карбонатов с катода при реверсе тока происходит вследствие протекания реакций (3.10) и (3.11), вызывающих подкисление прианодного слоя:



Доля тока, затрачиваемая на выделение кислорода по реакции (3.10), зависит от природы анодного материала и концентрации хлорида в растворе: чем ниже концентрация хлорида, тем выше доля тока, расходуемая на выделение кислорода. В условиях электролиза минерализованной воды хвостохранилища доля тока, затрачиваемая на выделение кислорода, составляет от 5 % до 40 %.

Реакции (3.11) и (3.13) идут с заметной скоростью при концентрации ионов гипохлорита в растворе выше 3-4 г/дм³. В условиях электролиза оборотной воды хвостохранилища при максимальной концентрации активного хлора порядка 450-500 мг/дм³, на долю этих реакций приходится не более 1 % тока.

Доля тока, расходуемая на восстановление гипохлорита по реакции (3.12), в присутствии ионов кальция составляет 2-4 %. В чистых растворах хлорида натрия, не содержащих солей жесткости, катодное восстановление гипохлорита достигает 20 %. Это объясняется тем, что в присутствии даже небольшой примеси ионов кальция (от 0,1 до 0,2 г/дм³) на катоде образуется тонкая пленка гидроксида кальция. Эта пленка выполняет роль диафрагмы, препятствуя конвективной диффузии ионов ClO^- к катоду.

Из-за протекания побочных реакций водород, выделяющийся на катоде, загрязняется кислородом в количествах, достаточных для образования взрывоопасных смесей. Для исключения возможности накопления взрывоопасных смесей кислорода и водорода под крышкой сепаратора или в коммуникациях, электролизные газы разбавляют воздухом до объемной доли водорода в смеси менее 2 %.

Для уменьшения доли химического образования хлората по реакции (3.12) электролиз ведут при температурах не выше 35 °С.

Платина – не абсолютно стойкий материал. При электролизе хлоридов он медленно разрушается. Скорость коррозии платины зависит от концентрации хлорид-иона в растворе, температуры электролиза и анодной плотности тока. Так, в растворе хлорида натрия 30 г/дм³ при температуре 20 °С скорость коррозии платинового покрытия составляет ~ 0,3 мкм в год при плотности тока 1 000 А/м² и ~1,5 мкм в год при плотности тока 3 000 А/м². При тех же условиях электролиза (30 г/дм³ NaCl, 20 °С) и анодной плотности тока 2 000 А/м² износ платины составил 1,23 мкм/год, а при концентрации хлоридов 3 г/дм³ – 20 мкм/год [39].

Скорость коррозии платинового покрытия существенно возрастает при понижении температуры электролиза с 10 °С до 0 °С [41]. Для условий электролиза раствора хлорида натрия 30 г/дм³ при плотности тока 2 000 А/м² и температурах ниже 10 °С эта зависимость описывается уравнением:

$$P = 8,0 - 0,75 t, \quad (3.21)$$

где P – скорость износа платинового покрытия, мкм/год;

t – температура электролиза, °С.

При температурах выше 10°С износ платины происходит более медленно, чем в области температур 0-10 °С. Для тех же условий электролиза (концентрация хлорида натрия 30 г/дм³, анодная плотность тока 2 000 А/м²) скорость износа платинового покрытия описывается уравнением:

$$P = 0,5 + 0,023(t - 10), \text{ при } t > 10 \text{ °С.} \quad (3.22)$$

В [40] установлено, что коррозия платины и платинового покрытия наблюдается и при использовании ее в качестве катода. Так, в морской воде при

плотности тока 800 A/m^2 скорость коррозии платинового покрытия в катодном цикле становится выше скорости коррозии в анодном цикле, а при плотности тока $\sim 2000 \text{ A/m}^2$ катод корродирует в два раза быстрее, чем анод. Авторы объясняют это влиянием ионов кальция, которые, разряжаясь на катоде, внедряются в платиновое покрытие, разрыхляя его структуру. При плотности тока $150\text{-}500 \text{ A/m}^2$ скорость коррозии платины в $200\text{-}400$ раз ниже, чем при плотности тока 2000 A/m^2 .

При реверсировании тока скорость коррозии платины возрастает при всех режимах электролиза [42]. Так, при плотности тока 300 A/m^2 в морской воде с минерализацией 35 г/дм^3 только при анодной поляризации скорость коррозии составляла $0,16 \text{ мкм/год}$, а при реверсе тока $1\text{-}3$ раза в сутки возросла до $0,4\text{-}0,7 \text{ мкм/год}$.

Автором [42] установлено, скорость коррозии платины не зависит от толщины покрытия, но существенно снижается во времени, достигая постоянной скорости износа после $300\text{-}500$ часов поляризации. При прерывании подачи тока на электроды это явление повторяется, поэтому частые остановки электролизера нежелательны.

Таким образом, электролиз оборотной воды рекомендуется проводить при более низких плотностях тока и минимальном количестве остановок, что предотвратит нагрев воды в процессе электролиза, обеспечит более высокий выход по току основного вещества и более длительный (до $10\text{-}15$ лет) срок службы покрытия электродов.

3.2. Опытные-промышленные испытания электрохимической технологии переработки минерализованной техногенной воды ОФ №3

С целью разработки и экспериментального обоснования технических решений по переработке и утилизации воды ОФ №3 выполнены опытно-промышленные испытания электрохимического метода ее обработки для насыщения активным хлором и последующего использования в схеме обеззараживания сточных городских вод.

По схеме опытно-промышленных испытаний (рисунок 3.2), проведенных непосредственно на ОФ №3 (отметка +27 м), реальная вода ОФ №3 из напорного трубопровода поступает в электролизер бездиафрагменного типа производительностью до 1 м³/ч, где под действием постоянного электрического тока насыщается ионами активного хлора. Далее часть обработанной оборотной воды поступает в смеситель для разбавления в различных соотношениях со сточной водой, доставленной для испытаний с КОС г. Мирный.

Исследуемые водные системы, продукты электролиза и продукты смешения оборотной и сточных вод в различных соотношениях подвергались химическому анализу с целью контроля изменения их ионного состава и физико-химических характеристик.

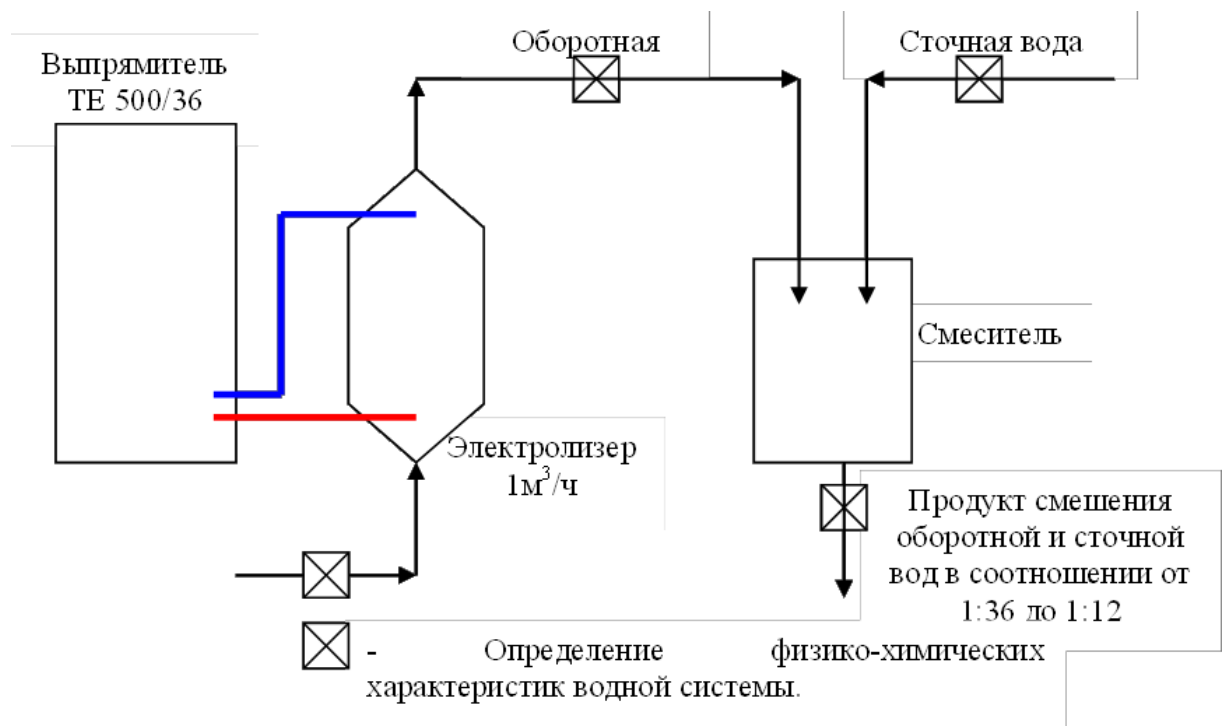


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема опытно-промышленных испытаний

3.2.1. Характеристика опытно-промышленного электролизера и источника постоянного тока

Параметры электролизера (рисунок 3.3) представлены в таблице 3.2.



Рисунок 3.3 – Опытно-промышленный электролизер

Таблица 3.2 – Характеристика опытно-промышленного электролизера

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Величина
1	Максимальная производительность	м ³ /ч	1,0
2	Анодная плотность тока на электродах, до	А/м ²	1 500
3	Максимальная величина линейного тока	А	300
4	Максимальная величина напряжения	В	48
5	Количество электродов	шт	10
6	Рабочая площадь электродов одного блока	м ²	0,2
7	Расстояние между электродами	мм	8
8	Температура электролиза	°С	2-40
9	Количество электродных блоков	шт	2
10	Соединение электродных блоков		последовательное
11	Тип (материал) электродов		титан (2 мм) с Pt покрытием 5 (мкм)
12	Соединение электродов		монополярное
13	Тип аппарата		бездиафрагменный

Характеристика источника постоянного тока представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристика источника постоянного тока ТЕ 500/48

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Величина
1	Линейный номинальный ток	А	500
2	Номинальное напряжение	В	48
3	Тип охлаждения		воздушное

Характеристика техногенной воды ОФ №3 в процессе испытаний приведена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Ионный состав воды ОФ №3

№ пробы	Концентрация, г/дм ³						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ + Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Минерализация (сух. остаток)
1	1,12	0,23	4,24	0,08	7,74	1,89	15,30 (16,88)
2	0,88	0,24	3,71	0,06	5,52	1,63	12,05 (14,22)

3.2.2. Влияние параметров электрохимической обработки на эффективность насыщения активным хлором оборотной воды

С целью определения энергосберегающих режимов электрохимического кондиционирования оборотной воды ОФ №3 и корректировки основных параметров проектируемой промышленной электролизной установки определены вольт-амперные характеристики процесса электролиза воды в различных режимах ее обработки (рисунок 3.4) и изучены зависимости концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде ОФ №3 от анодной плотности тока и производительности электролизера (продолжительности электролиза) (рисунок 3.5).

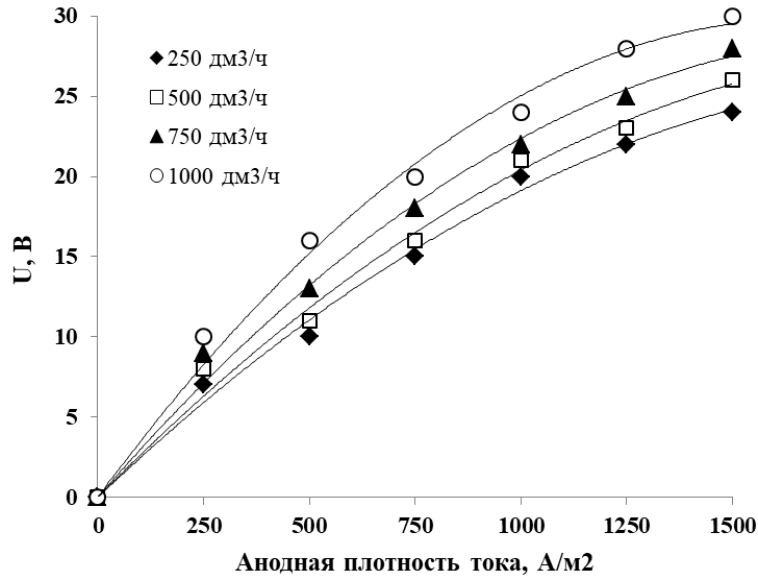


Рисунок 3.4 – Зависимость напряжения от плотности тока на электродах и производительности электролизера ($500 A/m^2 \sim 100 A$)

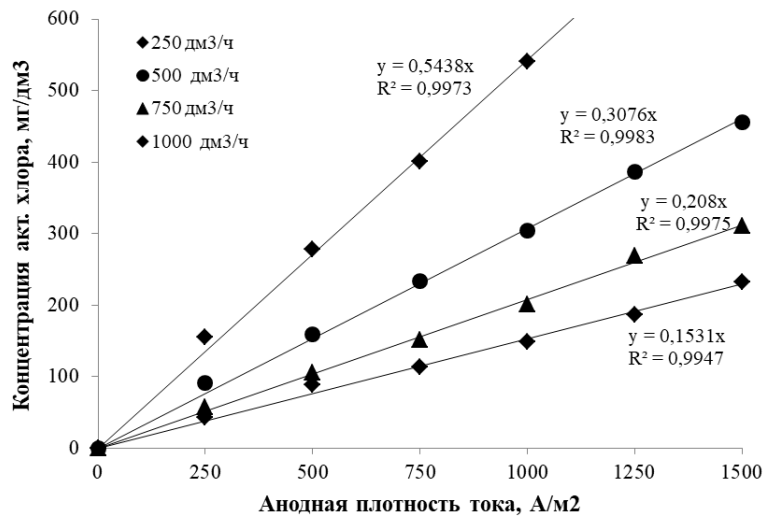


Рисунок 3.5 – Зависимость концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде ОФ №3 от плотности тока и производительности электролизера

Из данных, представленных на рисунке 3.4 видно, что при постоянной величине плотности тока на электродах с увеличением производительности электролизера от 0,25 до 1,0 m^3/h напряжение при анодной плотности тока $1500 A/m^2$, возрастает на 2-6 В с 24 до 26-30 В. Это связано с увеличением температуры электролита (рисунок 3.6) при снижении производительности электролизера, приводящее к повышению его проводимости. Например, при плотности тока на

электродах 1500 А/м^2 снижение производительности электролизера с $1,00$ до $0,25 \text{ м}^3/\text{ч}$ приводит к повышению температуры электролита с $4 \text{ }^\circ\text{С}$ до $25 \text{ }^\circ\text{С}$.

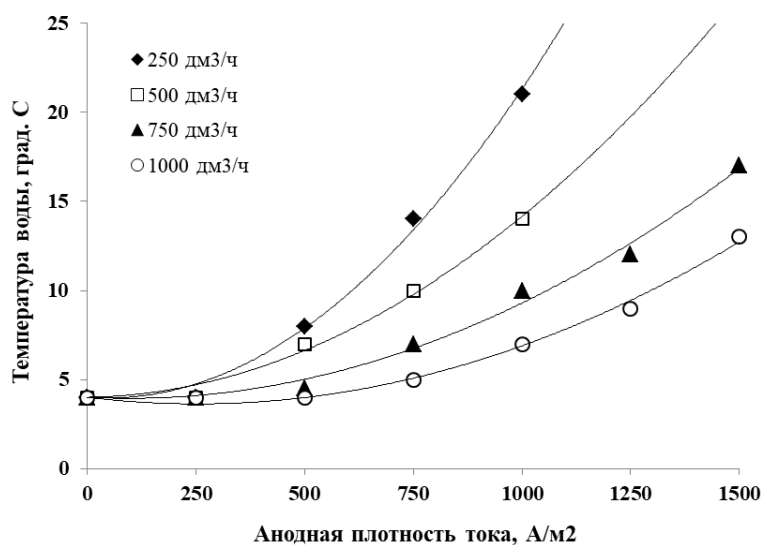


Рисунок 3.6 – Зависимость температуры электрохимически обработанной оборотной воды от анодной плотности тока и производительности электролизера

На рисунке 3.5 представлены результаты экспериментальных данных по электролитическому получению гипохлорита натрия из оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа. Электролиз проводили с использованием платинированных анодов при величинах анодной плотности тока 250, 500, 750, 1 000, 1 250 и 1 500 А/м^2 . Установлено, что при производительности электролизера от $0,25$ до $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и плотности тока на электродах от 250 до $1 500 \text{ А/м}^2$ возможно получение раствора гипохлорита натрия из оборотной воды ОФ №3 МГОКа с концентрацией активного хлора более 500 мг/дм^3 , что подтверждает возможность использования оборотной воды ОФ №3 в качестве реагента (раствора гипохлорита) для обеззараживания сточных городских вод, так как требуемая (по предварительным расчетам) концентрация гипохлорита находится в диапазоне $231,6 - 451,6 \text{ мг/дм}^3$.

На основе результатов экспериментов (рисунок 3.5) установлено, что концентрация активного хлора в обработанной воде прямо пропорциональна анодной плотности тока (I_s) и зависит от производительности аппарата (продолжительности обработки; $1 000 \text{ дм}^3/\text{ч} \sim 11,5 \text{ с}$ обработки, $250 \text{ дм}^3/\text{ч} \sim 46,1 \text{ с}$):

$$C_{ax} = k \cdot t \cdot I_s, \quad (3.23)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от (производительности аппарата) продолжительности обработки воды;

t – продолжительность обработки оборотной воды в аппарате, мин;

C_{ax} – концентрация активного хлора (гипохлорит-ионов ClO^-) в обработанной воде, мг/дм³;

I_s – анодная плотность тока, А/м².

При этом произведение $k \cdot t$ (обозначим как коэффициент k_t), в зависимости от производительности аппарата или времени обработки (t , с), равно: при 250 дм³/ч (46,1 с) – 0,5438; 500 дм³/ч (23,0 с) – 0,3076; 750 дм³/ч (15,4 с) – 0,208; 1 000 дм³/ч (11,5 с) – 0,1531 (рисунок 3.5). Тогда на основе полученных экспериментальных данных можно установить зависимость коэффициента k_t от продолжительности обработки воды в аппарате (рисунок 3.7):

$$k_t = 0,0123 \cdot t. \quad (3.24)$$

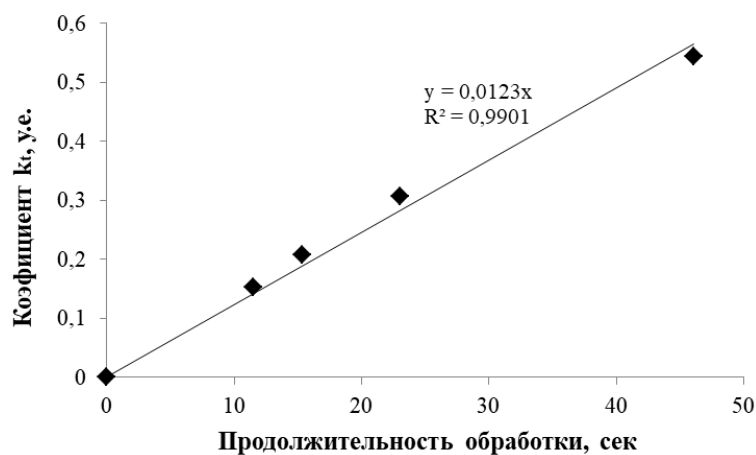


Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента k_t в зависимости от продолжительности обработки воды в аппарате

На рисунке 3.8 представлена зависимость концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде от удельного расхода электричества (q , А·ч/дм³) при производительности аппарата от 250 до 1 000 дм³/ч.

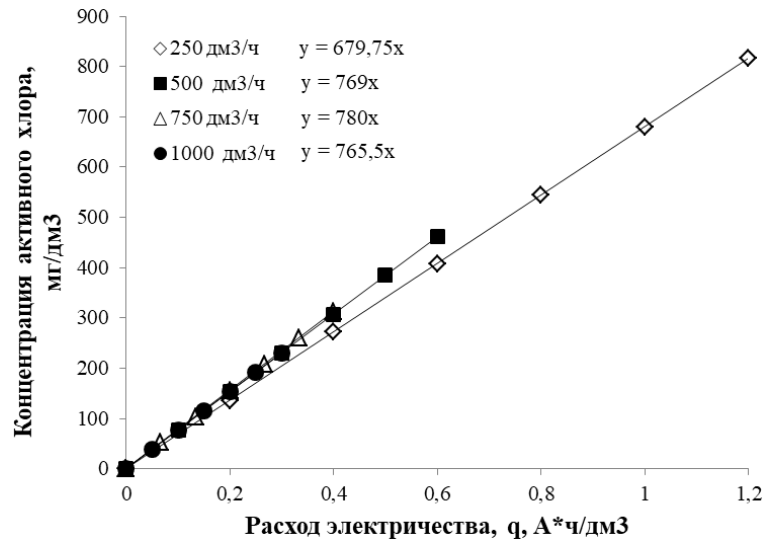


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации активного хлора в обработанной оборотной воде от удельного расхода электричества

Установлено, что концентрация активного хлора в обработанной минерализованной техногенной воде прямо пропорциональна расходу электричества (q , А·ч/дм³) и при производительности аппарата до 1 000 дм³/ч описывается уравнением:

$$C_{ax} = 771,5 \cdot q, \quad (3.25)$$

где C_{ax} – концентрация активного хлора (гипохлорит-ионов ClO^-) в обработанной воде, мг/дм³;

q – расход электричества на обработку оборотной воды, А·ч/дм³.

При этом концентрацию активного хлора (гипохлорит-ионов ClO^-) в обработанной воде (C_{ax} , мг/дм³) можно представить как:

$$C_{ax} = VT \cdot q \cdot q_{ex} \cdot k_1 \cdot k_2, \quad (3.26)$$

где BT – выход по току – доля тока, идущая на восстановление какого-либо иона, дол.ед.;

q – расход электричества на обработку оборотной воды, $A \cdot ч / дм^3$.

$q_{\text{эx}}$ – электро-химический эквивалент, $[мг/(A \cdot ч)]$ – показывает сколько грамм вещества выделится при пропускании 1 A в час; электрохимический эквивалент ($q_{\text{эx}}$) хлор-газа при его образовании по реакции 3.6 равен соотношению массы 1 грамм-эквивалента хлор-газа к постоянной Фарадея ($35,5 \text{ г} / 26,8 \text{ A} \cdot \text{ч} = 1,325 \text{ г} / (\text{A} \cdot \text{ч}) = 1\,325 \text{ мг} / (\text{A} \cdot \text{ч})$);

k_1 – коэффициент равный 0,5 (так как половина массы хлорид-ионов, содержащихся в образующемся хлор-газе в процессе гидролиза преобразуется в хлорид-ионы, содержащиеся в гипохлорит-ионах. Вторая их половина расходуется на образование соляной кислоты);

k_2 – коэффициент равный 1,45 (соотношение молярной массы гипохлорит иона (51,5 г) к молярной массе хлорид-иона (35,5 г)).

Тогда формулу 3.26 для C_{ax} ($мг/дм^3$) можно записать в виде:

$$C_{\text{ax}} = 1325 \cdot 0,5 \cdot 1,45 \cdot BT \cdot q = 960,6 \cdot BT \cdot q \quad (3.27)$$

Т.е. количество образующего активного хлора в обработанной воде (в исследуемом диапазоне анодной плотности тока) определяется количеством электричества, пропущенного через воду. При этом увеличение анодной плотности тока позволяет сократить продолжительность процесса обработки оборотной воды для получения заданной концентрации активного хлора.

С целью определения энергоэкономичных параметров работы электролизной установки были определены зависимости удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг гипохлорита и обработку 1 м³ оборотной воды в зависимости от плотности тока на электродах и производительности электролизера (рисунок 3.9, рисунок 3.10).

Из данных, представленных на рисунках 3.9 и 3.10 видно, что повышение производительности электролизера с 0,25 до 1,0 м³/ч при постоянной величине плотности тока на электродах приводит к увеличению удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг гипохлорита с 14,2 до 24,6 кВт·ч/кг (плотность тока – 500 А/м²) при снижении удельного расхода электроэнергии на обработку 1 м³ оборотной воды с 4,0 до 1,6 кВт·ч/м³. При этом увеличение анодной плотности тока приводит к росту расхода электроэнергии как на получение 1 кг активного хлора, так и на обработку 1 м³ оборотной воды. Например, при повышении анодной плотности тока с 500 до 1 500 А/м² при производительности аппарата 500 дм³/ч способствует повышению расхода электроэнергии на получение 1 кг гипохлорита в 1,9 раза с 24,6 до 46,0 кВт·ч/кг, на обработку 1 м³ оборотной воды – в 5,6 раза с 1,6 до 9,0 кВт·ч/м³.

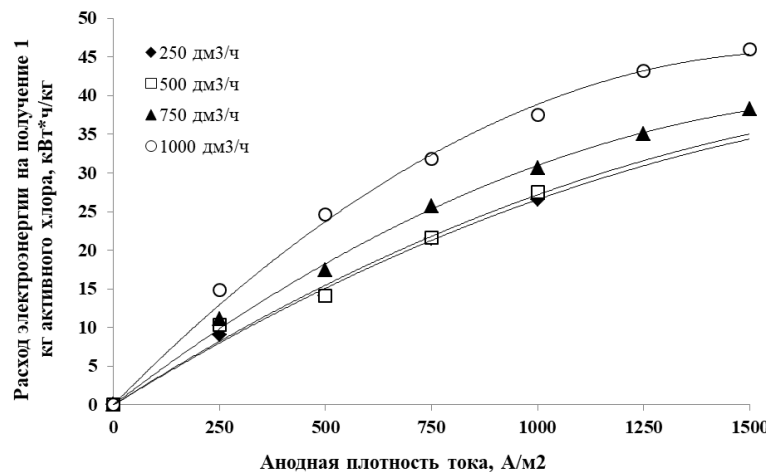


Рисунок 3.9 – Зависимость удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг гипохлорита от плотности тока на электродах и производительности электролизера

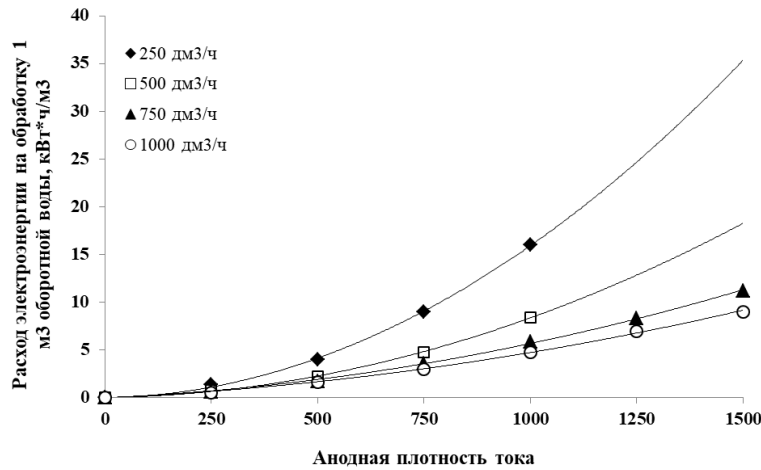


Рисунок 3.10 – Зависимость удельного расхода электроэнергии на обработку 1 м³ оборотной воды от плотности тока на электродах и производительности электролизера

Кроме того, в процессе экспериментов были рассчитаны показатели выхода по току (ВТ) активного хлора в процессе электролиза оборотной воды в зависимости от анодной плотности тока и производительности аппарата (продолжительности обработки воды: производительность 250 дм³/час соответствует продолжительности обработки воды 46 с.; 1 000 дм³/час – 11,5 с., соответственно).

Известно, что для выделения при электролизе 1 грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное постоянной Фарадея $F = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$. Т.е. масса (m) вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду q , прошедшему через электролит:

$$m = I \cdot \tau \cdot q \cdot \text{ВТ}, \quad (3.28)$$

где q – электрохимический эквивалент, $[\text{г}/(\text{А}\cdot\text{ч})]$ – показывает сколько грамм вещества выделится при пропускании 1 А в час;

τ – время электролиза в часах;

I – сила тока, А;

ВТ – выход по току – доля тока, идущая на восстановление какого-либо иона.

Тогда:

$$BT = m/I \cdot \tau \cdot q. \quad (3.29)$$

Масса (m) активного хлора (гипохлорит-ионов ClO^-), выделившегося на электроде, определяется на основе химического анализа обработанной оборотной воды.

Электрохимический эквивалент (q) хлор-газа при его образовании по реакции 3.7 равен соотношению массы 1 грамм-эквивалента хлор газа к постоянной Фарадея ($35,5 \text{ г}/26,8 \text{ А}\cdot\text{ч} = 1,325 \text{ г}/(\text{А}\cdot\text{ч})$).

При этом образующийся молекулярный хлор-газ растворяется в прианодном слое и подвергается гидролизу согласно реакциям 3.8-3.10, т.е. из одного моля хлор-газа (71 грамм) образуется один моль гипохлорит-ионов ClO^- (51,5 грамм).

На основе вышеизложенного расчет BT (%) осуществлялся по формуле:

$$BT = 100 \cdot Q \cdot C_{ax} / (1000 \cdot I \cdot q \cdot k_1 \cdot k_2) = Q \cdot C_{ax} / 9,61 \cdot I, \quad (3.30)$$

где Q – производительность аппарата, $\text{дм}^3/\text{ч}$;

C_{ax} – концентрация активного хлора (гипохлорит-ионов ClO^-) в обработанной воде, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

I – сила тока, А ;

k_1 – коэффициент равный 0,5 (так как половина массы хлорид-ионов, содержащихся в образующемся хлор-газе в процессе гидролиза преобразуется в хлорид-ионы, содержащиеся в гипохлорит-ионах. Вторая их половина расходуется на образование соляной кислоты);

k_2 – коэффициент равный 1,45 (соотношение молярной массы гипохлорит иона (51,5 г) к молярной массе хлорид-иона (35,5 г)).

Установлено, что величина анодной плотности тока (в исследуемом диапазоне от 250 до 1 500 А/м²) не оказывает влияние на выход по току, изменение которого исключительно обусловлено производительностью аппарата (рисунок 3.11). Так, при производительности аппарата в пределах от 500 до 1000 дм³/ч выход по току активного хлора в процессе электролиза воды постоянен и находится в пределах от 79,7 % до 80,1 %, а при снижении производительности аппарата до 250 дм³/ч происходит уменьшение выхода по току активного хлора с 80,1 % до 70,8 %. Такое снижение выхода по току основного вещества обусловлено интенсификацией протекания побочных реакций химического образования хлората (реакция 3.15) в условиях более высоких концентрациях активного хлора в обработанной воде и температуры воды при снижении производительности аппарата до 250 дм³/ч (рисунок 3.6).

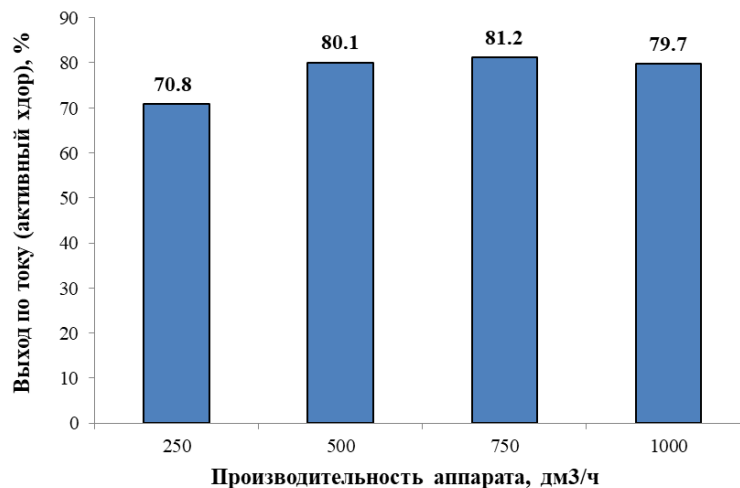


Рисунок 3.11 – Зависимость выхода активного хлора в процессе электролиза оборотной воды от производительности аппарата

Таким образом, в результате проведения экспериментальных исследований установлены экспериментальные зависимости концентрации активного хлора в оборотной воде и эффективности процесса электролиза (ВТ) от параметров электрохимической обработки.

Предварительно определены энергоэкономичные (энергосберегающие) режимы электрохимической обработки воды ОФ №3 для ее утилизации в виде раствора активного хлора для обеззараживания сточных городских вод

(продолжительность электролиза – 23-46 сек, анодная плотность тока на электродах – 750-828 А/м²), обеспечивающие концентрацию активного хлора в обработанной воде 234-450 мг/дм³ (требуемый диапазон –231,6-451,6 мг/дм³) при расходе электроэнергии на обработку 1 м³ оборотной воды 4,8-14,3 кВт·ч/м³, на получение 1 кг активного хлора – 21,5-23,2 кВт·ч/кг.

Модели и результаты оптимизации процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных оборотных вод с обоснованием оптимального режима представлены в разделе 3.2.4.

3.2.3. Влияние натрий-хлоридной минерализации воды на эффективность электролитического получения раствора активного хлора

Высокая минерализация оборотных вод ОФ№3 МГОКа обусловлена периодической переработкой на ОФ кимберлитов трубки «Интернациональная», характеризующихся высоким содержанием минерала галита с химической формулой NaCl. Данный минерал достаточно хорошо растворим в оборотной воде, что, безусловно, при его попадании в схему переработки кимберлитов приводит к повышению минерализации техногенной воды.

Разработка технологической части и исходных данных для обоснования целесообразности использования продуктов электролиза техногенных вод натрий-хлоридного типа ОФ№3 МГОКа с высокой концентрацией активного хлора для обеззараживания сточных городских вод невозможно без результатов исследований физико-химических свойств натрий-хлоридных растворов и их влияния на эффективность электрохимического получения из них растворов активного хлора.

В связи с этим, в данном разделе представлены результаты исследований влияния ионного состава рассолов (концентрации в них соли NaCl) на эффективность электрохимического получения из них растворов активного хлора при различных анодных плотностях тока.

В качестве объектов исследований использованы:

- галит трубки «Интернациональная» крупностью -40 мм (рисунок 3.12);

- минерализованная вода ОФ №3 МГОКа;
- дистиллированная вода;
- натрий хлоридные растворы.



Рисунок 3.12 – Галит трубки «Интернациональная»

Результаты исследований по изменению минерализации натрий-хлоридных рассолов в зависимости от количества растворенного в них галита представлены в таблице 3.5. Установлено, что при растворении галита в дистиллированной воде в количестве от 20 до 350 г/дм³ минерализация полученных рассолов изменяется от 19,3 до 332 г/дм³. Кроме того, выявлено присутствие в галите примесей солей KCl, CaCl₂, MgCl₂, K₂SO₄, MgSO₄ и CaSO₄, а также нерастворимых минеральных примесей (около 4,2 %).

На основе результатов, представленных в таблице 3.5, была установлена экспериментальная зависимость (рисунок 3.13) концентрации в растворе NaCl (C_{NaCl}) от содержания в растворе галита ($C_{\text{галит}}$):

$$C_{\text{NaCl}} = 0,95 \cdot C_{\text{галит}}, \quad (3.31)$$

с учетом которой были подготовлены растворы с концентрацией NaCl 10, 20, 50, 75 и 100 г/дм³ для изучения влияния минерализации (натрий-хлоридного типа) воды на эффективность получения из них растворов активного хлора.

Таблица 3.5 – Ионный состав рассолов

№ п.п.	Количество растворенного галита, г/дм ³	Концентрация, мг/дм ³							Общая минерализация	Доля NaCl в общей минерализации, %	Минеральные примеси в галите, %
		SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺				
1	20	0,04	11,61	7,60	0,04	0,02	0,02	19,33	99,4	3,4	
2	50	0,10	28,60	18,73	0,10	0,02	0,05	47,59	99,4	4,8	
3	75	0,14	42,90	28,09	0,15	0,02	0,08	71,38	99,5	4,0	
4	100	0,21	57,90	37,85	0,19	0,02	0,11	96,28	99,5	3,7	
5	200	0,40	116,00	75,25	0,36	0,04	0,22	192,28	99,5	3,9	
6	350	0,68	200,30	129,95	0,65	0,07	0,34	331,99	99,5	5,1	
Среднее значение:									99,4	4,2	

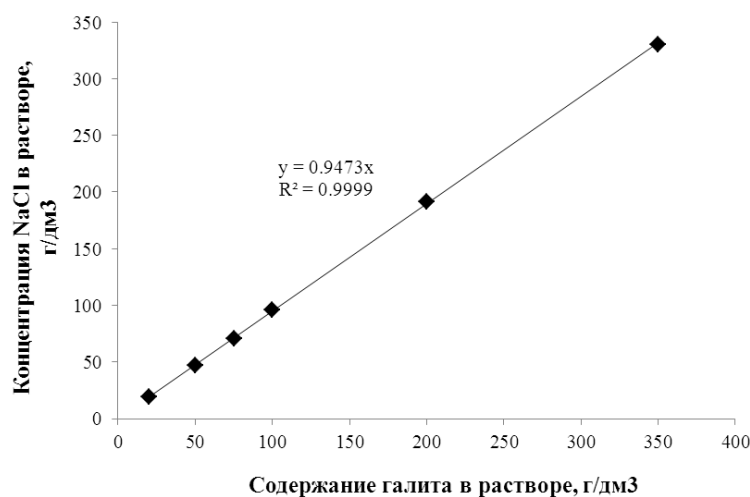


Рисунок. 3.13 – Зависимость концентрации в растворе NaCl от количества растворенного галита

Исследования проведены с использованием лабораторного электролизера производительностью до 6 дм³/ч. Электролиз модельных рассолов с концентрацией NaCl 10, 20, 50, 75 и 100 г/дм³ проводился при плотностях тока на электродах 250, 500 и 750 А/м² и продолжительности электрохимической обработки 5 мин.

Электролизер состоял из одной электролизной ячейки, размещенной в диэлектрическом корпусе из оргстекла. Аноды и катоды электролизной ячейки изготовлены из листового титана марки ВТ-1-0 толщиной 2 мм с покрытием из

смеси оксидов рутения и иридия (ОРТА-И1) толщиной 5 мкм. Техническая характеристика электролизера представлена в таблице 3.6. В качестве источника постоянного тока использован выпрямитель ТЕ 50/48, обеспечивающий величину силы тока от 0 до 50 А при напряжении до 48 В.

Таблица 3.6 – Техническая характеристика лабораторного электролизера

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Величина
1	Максимальная производительность	дм ³ /ч	до 60
2	Максимальная величина постоянного тока	А	46,75
3	Максимальная анодная плотность тока	А/м ²	850
4	Рабочая площадь электродов	м ²	0,055
5	Расстояние между электродами	мм	6
6	Рабочий объем аппарата	дм ³	0,33

В таблице 3.7 представлены результаты изучения зависимости концентрации активного хлора в электрохимически обработанных исследуемых модельных растворах хлорида натрия от анодной плотности тока и исходной концентрации NaCl.

Таблица 3.7 – Зависимость концентрации активного хлора от анодной плотности тока (I_s) (расхода электричества (q)) и количества растворенного NaCl в обрабатываемых рассолах (время обработки 5 мин)

I_s , А/м ² (q , А·ч/дм ³)	Концентрация активного хлора, г/дм ³				
	NaCl 10 г/дм ³	NaCl 20 г/дм ³	NaCl 50 г/дм ³	NaCl 75 г/дм ³	NaCl 100 г/дм ³
250 (2,28)	1,28	1,30	1,35	1,38	1,41
500 (4,57)	2,55	2,62	2,76	2,82	2,87
750 (6,88)	3,85	3,95	4,10	4,17	4,26

Установлено, что с увеличением концентрации в растворе хлорида натрия происходит незначительное увеличение концентрации активного хлора в процессе электролиза. Так, если принять максимальную концентрацию активного хлора (при 100 г/дм³) за 1 (100 %), а остальные в долях ед., то результаты таблицы 3.7 можно представить в виде коэффициента минерализации – коэффициента,

оценивающего влияние концентрации хлорида натрия на эффективность получения активного хлора (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Коэффициент минерализации в зависимости от анодной плотности тока и концентрации хлорида натрия в растворе

$I_s, \text{ A/m}^2$ ($q, \text{ A}\cdot\text{ч/дм}^3$)	Коэффициент минерализации, k_m				
	NaCl 10 г/дм ³	NaCl 20 г/дм ³	NaCl 50 г/дм ³	NaCl 75 г/дм ³	NaCl 100 г/дм ³
250 (2,28)	0,91	0,92	0,96	0,98	1,00
500 (4,57)	0,89	0,91	0,96	0,98	1,00
750 (6,88)	0,90	0,93	0,96	0,97	1,00
Среднее значение	0,90	0,92	0,96	0,98	1,00

На основе результатов, представленных в таблице 3.8 была установлена экспериментальная зависимость (рисунок 3.14) коэффициента минерализации (k_m) от концентрации в растворе NaCl (C_{NaCl} , г/дм³):

$$k_m = 0,0011 \cdot X + 0,8971 = 0,0011 \cdot C_{\text{NaCl}} + 0,8971. \quad (3.32)$$

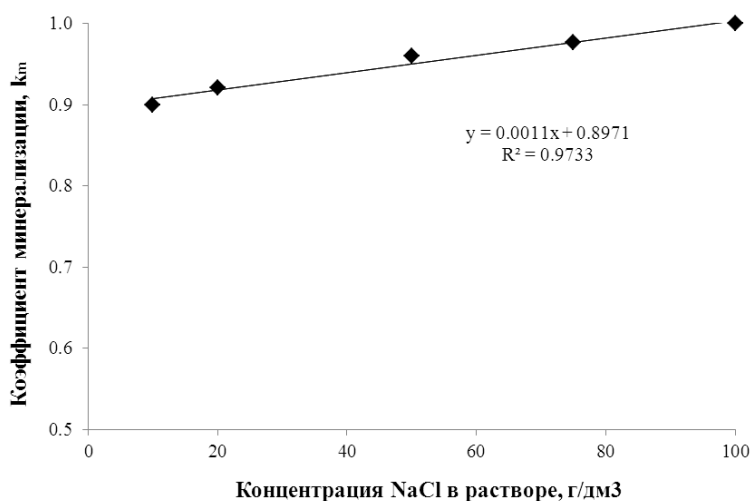


Рисунок. 3.14 – Зависимость коэффициента минерализации (k_m) от концентрации в растворе хлорида натрия

Таким образом, изучено влияние натрий-хлоридной минерализации воды на эффективность получения из нее раствора активного хлора. С целью прогнозирования влияния изменения величины минерализации оборотной воды, обусловленное, как сменой сезона года, так и изменением количества переработки

руды, содержащей галит, на процесс получения из нее растворов активного хлора введено понятие коэффициента минерализации.

3.2.4. Разработка модели и оптимизация процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных оборотных вод

Для оптимизации процесса получения растворов активного хлора (гипохлорит-ионов) из минерализованных оборотных вод в работе использован статистический метод поверхности отклика (response surface methodology, RSM), основанный на центральном композитном плане (CCD). Метод RSM основан на применении количественных данных результатов адекватных экспериментов для решения многомерных уравнений [99, 123, 160, 248] с использованием программного комплекса STATISTICA (StatSoft, Inc. (2011). STATISTICA (data analysis software system), version 10. www.statsoft.com.).

При реализации рототабельных планов можно отказаться от постановки параллельных опытов для оценки воспроизводимости экспериментов, что уменьшит общее число опытов. Дисперсия воспроизводимости (дисперсия экспериментальных значений функции отклика в параллельных опытах) может быть оценена в этом случае по экспериментам в центре плана.

Чтобы композиционный план был рототабельным, величина плеча (α) при числе переменных $k < 5$ выбирается из условий:

$$\alpha = 2^{k/4} = 2^{2/4} = 1,41. \quad (3.33)$$

Изучено влияние двух выбранных переменных (плотность тока (X_1) и время обработки (X_2)) на три выбранных отклика (концентрация активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде (R_1), потребление электроэнергии на получение 1 кг активного хлора (R_2) и обработку 1 м³ оборотной воды (R_3)). Для каждой переменной из предварительных экспериментов были определены пять уровней ($-\alpha$; -1 ; 0 ; $+1$; $+\alpha$), представляющих фактические значения (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Фактические значения закодированных уровней

Независимая переменная		Кодированные уровни				
		-1,41 (- α)	-1	0	+1	+1,41 (+ α)
Плотность тока, А/м ²	X ₁	145	250	750	1250	1355
Время обработки, с	X ₂	10,65	12,80	23,04	33,28	35,43

После выбора переменных и откликов было разработан план 12 экспериментов в соответствии с уравнением (3.34) [99, 123, 160, 248]:

$$N = 2^K + 2K + C_0, \quad (3.34)$$

где N – общее количество экспериментов;

K – количество переменных (K = 2);

C₀ – количество центральных точек (C₀ = 4).

Отклики CCD (R_i) получены из полиномиальной формулы второго порядка, основанной на уравнении (3.35) с точки зрения прогнозируемого значения:

$$R_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \times X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \times X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i \times X_j, \quad (3.35)$$

где R_i – отклик;

β_0 , β_i , β_j – коэффициенты регрессии для среднего, линейного, квадратичного и взаимодействующего членов, соответственно;

X_i и X_j – значения независимых переменных.

Многокритериальная оптимизация переменных достигается использованием подхода функции желательности. Этот метод широко используется для определения условий, которые дают наилучшую желательную комбинацию выбранных переменных. Соответственно, с помощью оптимизации отклика были

найденны и экспериментально подтверждены оптимальные точки независимых переменных с наибольшей желательностью.

3.2.4.1. Выбор и разработка модели

Квадратичная полиномиальная модель была выбрана для анализа причинного влияния двух рабочих переменных на выбранные отклики. Проводили серию из 12 экспериментов, полученных на основе схемы RSM. Результаты этих экспериментов в наблюдаемых и предсказанных значениях представлены в таблице 3.10. Модифицированные полиномиальные модели для трех выбранных ответов определяются уравнениями (3.36-3.38).

Таблица 3.10 – Результаты плана экспериментов в наблюдаемых и предсказанных значениях

№	X ₁	X ₂	R ₁		R ₂		R ₃	
			Предсказ.	Эксп.	Предсказ.	Эксп.	Предсказ.	Эксп.
1	250	12,8	35,8	39,4	12,6	11,0	1,5	0,5
2	250	33,3	98,8	102,3	8,0	8,1	0,2	1,1
3	1250	12,8	203,4	196,8	40,5	38,0	7,3	6,8
4	1250	33,3	518,3	511,7	31,9	31,0	20,8	22,1
5	145	23,0	50,9	44,6	5,0	5,9	0,2	0,3
6	1355	23,0	406,1	416,6	36,3	38,7	16,3	15,6
7	750	10,7	96,1	98,2	29,1	32,1	1,5	2,8
8	750	35,4	324,8	326,9	21,2	21,5	8,9	7,1
9	750	23,0	234,2	233,7	22,0	21,6	4,7	4,8
10	750	23,0	234,2	233,1	22,0	21,5	4,7	4,8
11	750	23,0	234,2	234,0	22,0	21,7	4,7	4,8
12	750	23,0	234,2	233,8	22,0	21,6	4,7	4,8

Концентрация активного хлора:

$$R_1 = -76,9048814 + 0,0335609245 \times X_1 - 0,0000155995673 \times X_1^2 + 7,13343176 \times X_2 - 0,154805564 \times X_2^2 + 0,0123 \times X_1 \times X_2 \quad (3.36)$$

Расход электроэнергии на получение 1 кг активного хлора:

$$R_2 = 15,2754842 + 0,0360687065 \times X_1 - 0,00000373167725 \times X_1^2 - 1,11070612 \times X_2 + 0,0204179702 \times X_2^2 - 0,000200195312 \times X_1 \times X_2 \quad (3.37)$$

Расход электроэнергии на электрохимическую обработку 1 м³ оборотной воды:

$$R_3 = 7,45359446 - 0,0177232762 \times X_1 + 0,00000957690317 \times X_1^2 - 0,389611092 \times X_2 + 0,00315900832 \times X_2^2 + 0,0007216 \times X_1 \times X_2 \quad (3.38)$$

Полученные на основе дисперсионного анализа коэффициенты детерминации R^2 (рисунок 3.15) для концентрации активного хлора в обработанной оборотной воде (R_1), расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора (R_2) на электрохимическую обработку 1 м³ оборотной воды (R_3) составляют 0,9988, 0,9803 и 0,98064 соответственно, свидетельствуют об устойчивой корреляционной зависимости между наблюдаемыми и прогнозируемыми значениями.

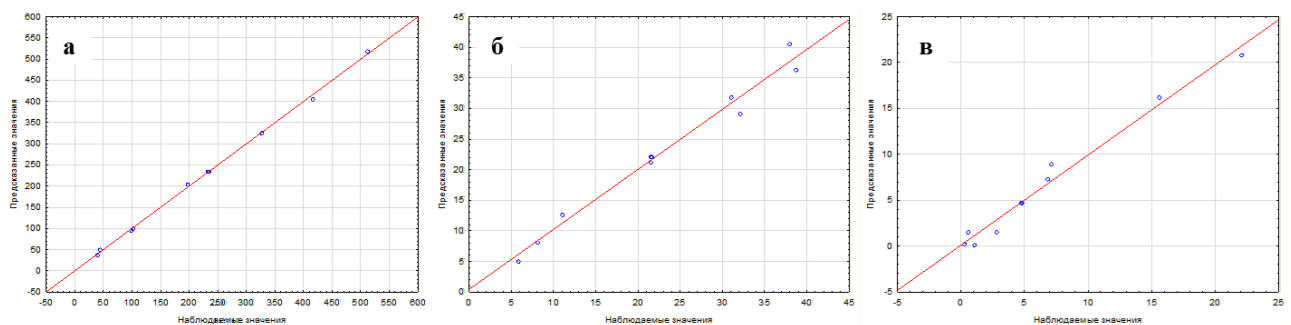


Рисунок 3.15 – Предсказанные и наблюдаемые значения (а – для концентрации активного хлора, мг/дм³; б – для расхода энергии на получение 1 кг активного хлора, кВт·ч/кг; в – для расхода электроэнергии на электрохимическую обработку 1 м³ оборотной воды)

Согласно уравнениям 3.36-3.38 полиномиальных моделей можно сделать вывод о том, что анодная плотность тока и продолжительность обработки воды практически в равной степени влияют на концентрацию активного хлора в

обработанной минерализованной воде, расход электроэнергии на получение 1 кг активного хлора и обработку 1 м³ воды.

Графики поверхности отклика концентрации активного хлора и расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора и обработку 1 м³ оборотной воды, построенные согласно уравнениям 3.36-3.38 приведены на рисунках 3.16-3.18.

Рост концентрации активного хлора с увеличением анодной плотности тока и продолжительности электрохимической обработки (рисунок 3.16) можно объяснить законом Фарадея:

$$[\text{Cl}_2] \sim I \cdot t \cdot M / Z \cdot F, \quad (3.39)$$

где $[\text{Cl}_2]$ – количество образовавшегося в процессе электролиза хлор-газа, г;

I – сила тока, А;

t – время (сек);

M – молекулярная масса хлора, г/моль;

Z – химическая эквивалентность;

F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль).

По аналогии с (3.39) повышение энергозатрат на обработку 1 м³ оборотной воды с увеличением анодной плотности тока и продолжительности электрохимической обработки (рисунок 3.17) можно описать следующим выражением:

$$q = I \cdot U \cdot t / V, \quad (3.40)$$

где q – энергозатраты на обработку 1 м³ оборотной воды, Вт·ч/м³;

I – сила тока, А;

U – напряжение, В;

t – время, ч;

V – объем обработанной воды, м³.

Рост энергозатрат на получение 1 кг активного хлора (рисунок 3.18) с увеличением анодной плотности тока можно объяснить тем, что с увеличением концентрации активного хлора в обрабатываемой воде происходит интенсификация протекания побочных реакций (3.10-3.13), снижающих выход основного вещества по току. Снижение энергозатрат на получение 1 кг активного хлора с увеличением продолжительности обработки при высоких плотностях тока можно объяснить нагревом обрабатываемой оборотной воды (рисунок 3.6), повышающим удельную электропроводность раствора, что обеспечивает снижение напряжения и, как следствие, энергозатрат. Например, повышение температуры 0,01 М раствора хлорида калия с 15 °С до 25 °С обеспечивает повышение его удельной электропроводности в 1,26 раза с 1147 до 1447 мкмСм/см [93].

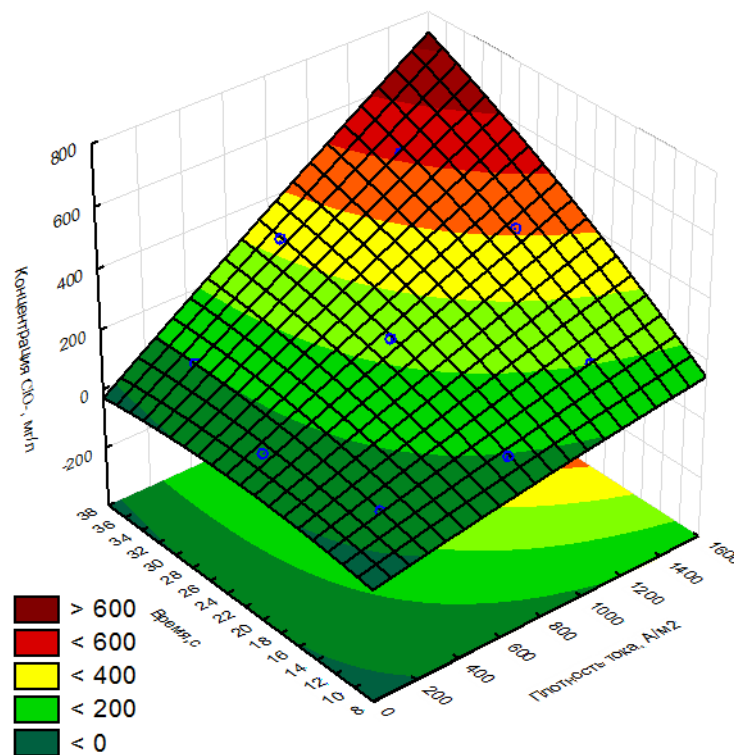


Рисунок 3.16 – График поверхности отклика концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде

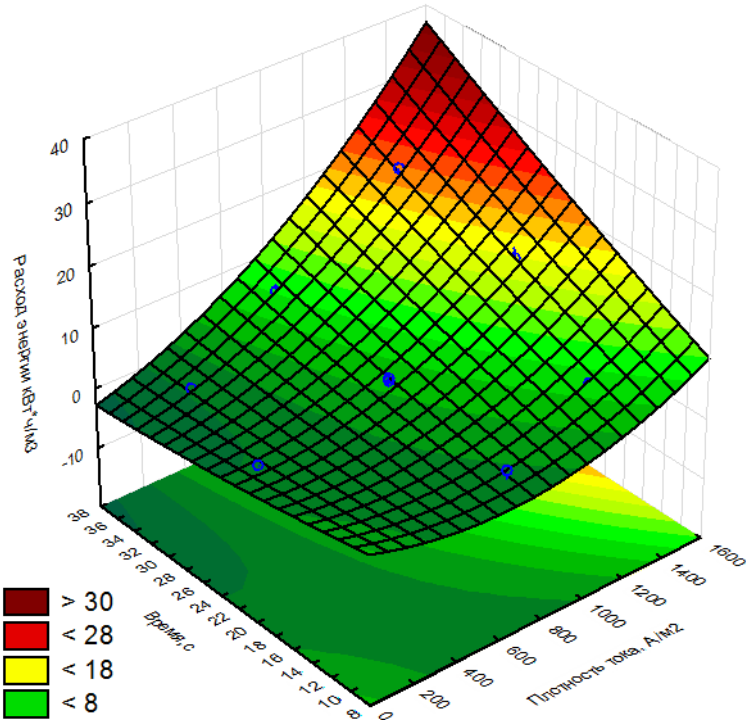


Рисунок 3.17 – График поверхности отклика расхода электроэнергии на обработку 1 м³ оборотной воды

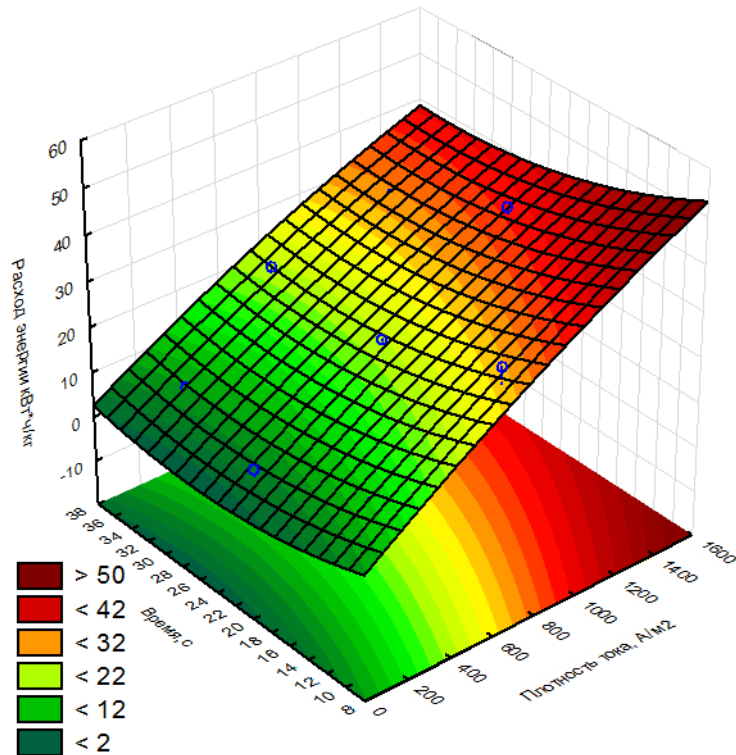


Рисунок 3.18 – График поверхности отклика расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора

В результате оптимизации процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных техногенных вод получены уравнения полиномиальных моделей для трех выбранных факторов, на основе которых построены графики поверхности отклика концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде, расхода электроэнергии на обработку 1 м³ оборотной воды и получение 1 кг активного хлора в зависимости от анодной плотности тока и продолжительности электрохимической обработки.

3.2.4.2. Оптимизация выбранных переменных

Цель данного этапа работы – оптимизация выбранных переменных для получения концентрации гипохлорита в требуемом диапазоне 230-450 мг/дм³ и снижения (минимизации) потребления электроэнергии, как на обработку 1 м³ оборотной воды, так и на получение 1 кг активного хлора. Оптимизацию проводили с использованием функции желательности. На основании профилей предсказанных значений и функций желательности определены оптимальные значения независимых переменных: плотность тока (X_1) – 810,5 А/м² и время обработки (X_2) – 32,95 с, при уровне желательности – 0,66 (рисунок 3.19). Данные оптимальные значения независимых переменных обеспечивают получение концентрации активного хлора 335,52 мг/дм³ при расходе электроэнергии на получение 1 кг гипохлорита – 22,3 кВт·ч, обработку 1 м³ оборотной воды – 9,2 кВт·ч.

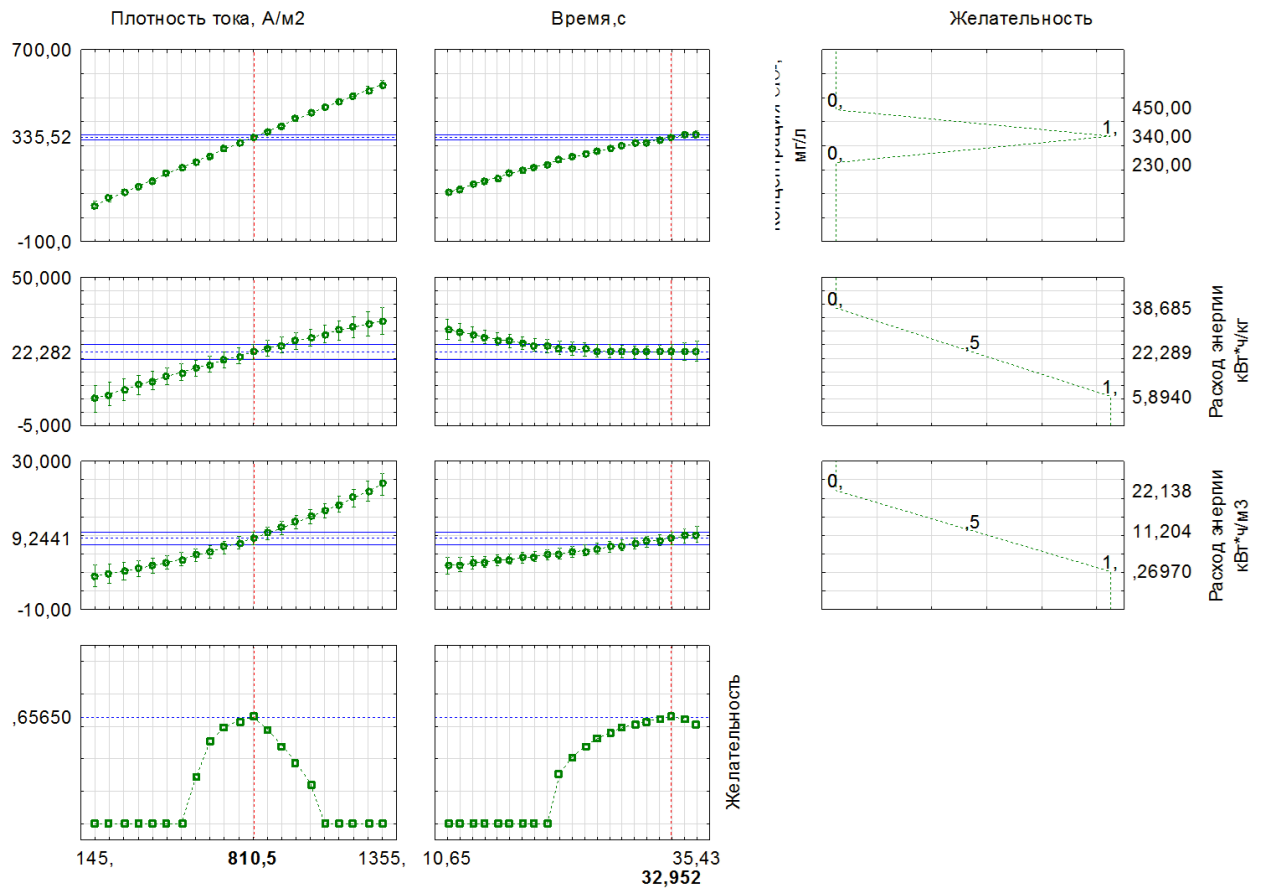


Рисунок 3.19 – Профили предсказанных значений и функции желательности

3.2.5. Исследование процесса обеззараживания сточных вод электрохимически обработанными оборотными водами обогатительных фабрик

Следующим этапом исследований являлось определение оптимальной концентрации активного хлора в сточной воде, необходимой для полного ее обеззараживания, и соотношения смешения электрохимически обработанной оборотной и сточной вод.

Как описывалось ранее, согласно требованиям, действующим на КОС г. Мирный, после 30 мин контакта обеззараживающего реагента со сточными водами остаточная концентрация активного хлора должна находиться в пределах 0,3-1,5 мг/дм³.

Результаты проведенных исследований по изучению кинетики изменения концентрации активного хлора в продуктах смешения электрохимически

обработанной оборотной воды (анодная плотность тока на электродах 250-750 А/м², время обработки 11,5 с), характеризующейся концентрацией активного хлора от 77 до 230 мг/дм³, со сточной водой КОС при их соотношениях равных 1:36, 1:18 и 1:12 приведены в таблице 3.11. Установлено, что остаточная концентрация активного хлора 0,5-1,1 мг/дм³ в сточной воде достигается при ее взаимодействии с электрохимически обработанной оборотной водой при плотностях тока на электродах от 125 до 750 А/м² в зависимости от соотношения их смешения равного 1:12-1:36, соответственно (таблица 3.11).

Также установлено, что полное обеззараживание сточной воды обеспечивается наличием в ней активного хлора 4 мг/дм³, что достигается исходной концентрацией активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде до смешения со сточными водами равной от 50 до 145 мг/дм³.

Таблица 3.11 – Зависимость остаточной концентрации активного хлора в сточной воде от параметров процесса обеззараживания

Время контакта, мин	Смешение 1:36			Смешение 1:18			Смешение 1:12		
	250 А/м ² (77 мг/дм ³)	500 А/м ² (153 мг/дм ³)	750 А/м ² (230 мг/дм ³)	250 А/м ² (77 мг/дм ³)	500 А/м ² (153 мг/дм ³)	750 А/м ² (230 мг/дм ³)	250 А/м ² (77 мг/дм ³)	500 А/м ² (153 мг/дм ³)	750 А/м ² (230 мг/дм ³)
0 (расч.)	2,1	4,3	6,4	4,3	8,5	12,8	6,4	12,8	19,2
5	0,0	0,9	2,3	2,0	4,0	8,0	4,1	8,3	13,8
10	0,0	0,8	2,2	1,9	3,9	7,8	3,7	6,7	12,8
15	0,0	0,7	2,1	1,6	3,7	7,5	3,3	6,6	12,5
20	0,0	0,6	2,0	1,4	3,5	7,3	3,2	6,4	11,8
25	0,0	0,6	1,9	1,2	3,4	7,1	2,9	6,3	11,6
30	0,0	0,5	1,7	1,1	3,2	6,9	2,6	6,1	11,5
35	0,0	0,4	1,7	0,9	3,0	6,7	2,0	6,0	10,9
40	0,0	0,4	1,6	0,6	2,7	6,4	2,1	5,8	10,8
45	0,0	0,3	1,5	0,5	2,6	6,2	1,8	5,7	10,7
50	0,0	0,2	1,4	0,3	2,4	6,0	1,5	5,5	10,6
55	0,0	0,1	1,3	0,1	2,3	5,8	1,3	5,4	10,6
60	0,0	0,0	1,1	0,0	2,2	5,7	1,3	5,4	10,5

Низкая величина исходной концентрации в электрохимически обработанной оборотной воде активного хлора (от 50 до 145 мг/дм³), требуемая для полного обеззараживания сточных вод КОС, по сравнению с расчетной (150-451,6 мг/дм³) объясняется более высокой эффективностью электрохимически

полученного активного хлора по сравнению с жидким хлором, используемым на КОС. Это обусловлено присутствием микрокомпонентов (обычно в количествах менее десяти миллиграммов на литр) соединений йода, брома, марганца и др., которые в процессе электролиза образуют сильные окислители, способствующие более быстрому и эффективному протеканию процесса обеззараживания.

Установлены следующие оптимальные параметры электрохимической обработки воды, обеспечивающие концентрацию в ней активного хлора 145 мг/дм^3 (рисунок 3.20): анодная плотность тока – 326 А/м^2 , продолжительность обработки – $34,2 \text{ с}$. При этом удельный расход электроэнергии составит: на получение 1 кг активного хлора – $10,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$; на обработку 1 м^3 техногенной воды – $1,12 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

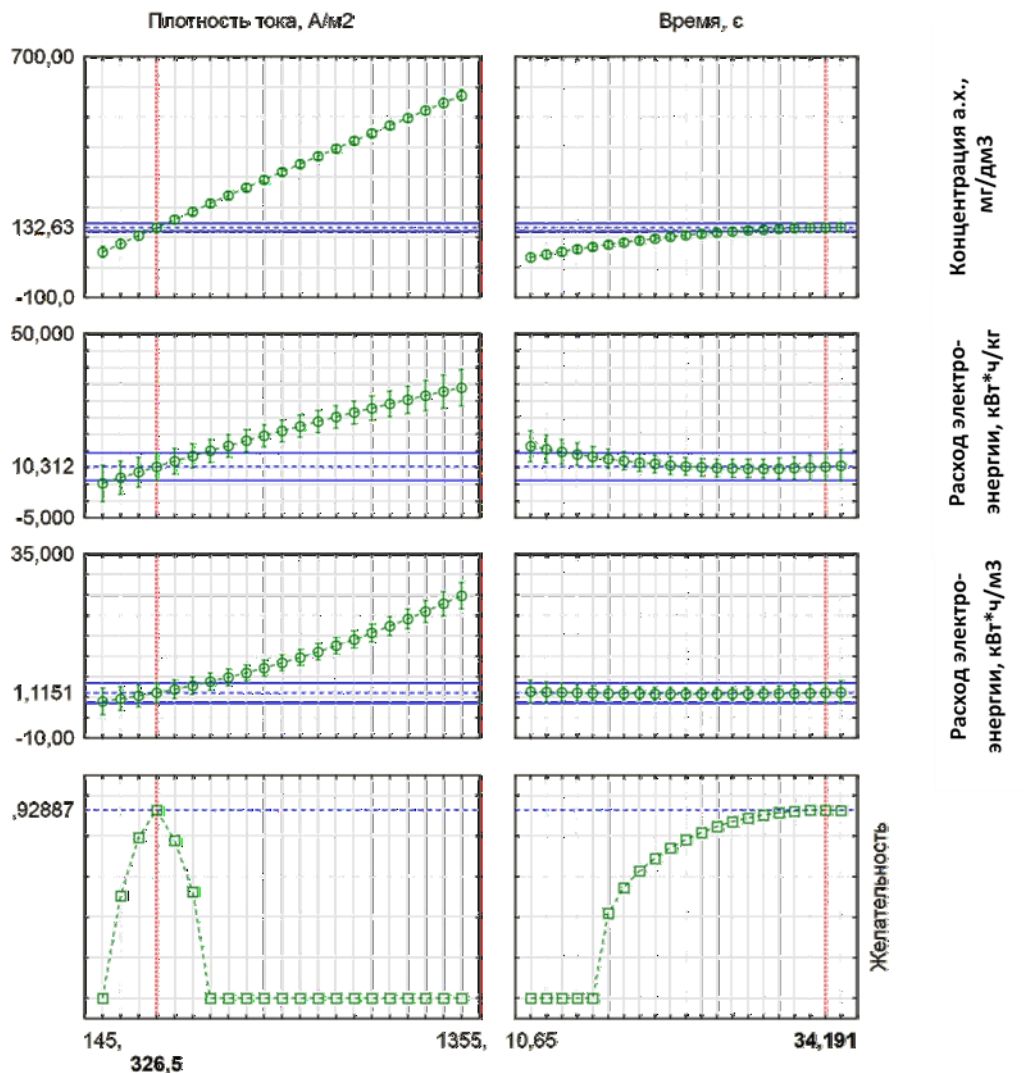


Рисунок 3.20 – Профили предсказанных значений и функции желательности

Экспериментально установлено, что хранение растворов гипохлорита, полученных при плотностях тока на электродах более 750 А/м^2 , более 21 час приводит к снижению величины их рН. Так например, хранение раствора гипохлорита, полученного при продолжительности электрохимической обработки воды 23 с и плотности тока на электродах 1000 А/м^2 , в течение 44-х часов приводит к снижению величины его рН с 8,2 до 4,2, что резко повышает его коррозионные свойства.

Хранение растворов активного хлора, полученных при плотностях тока на электродах до 750 А/м^2 , не приводит к значительному снижению величины их рН. Например, хранение раствора гипохлорита, полученного при производительности аппарата $500 \text{ дм}^3/\text{ч}$ и плотности тока на электродах 750 А/м^2 , в течение 4-х час приводит к снижению величины рН раствора только на 0,4 ед. с 8,2 до 7,8, что, соответственно, не вызывает повышения коррозионных свойств растворов активного хлора. При хранении растворов активного хлора, полученных при анодной плотности тока на электродах менее 500 А/м^2 и продолжительности обработки менее 22 с величина рН практически не изменяется в течение 21 час.

Таким образом, хранение растворов активного хлора, полученных электролизом техногенной воды, целесообразно проводить не более 4-х час; при этом снижение в них концентрации активного хлора происходит не более чем на 10-15 %. Допускается увеличение времени хранения растворов (полученных при анодной плотности тока на электродах менее 500 А/м^2) до 21 час при снижении в них концентрации активного хлора на 20-30 %. Величину анодной плотности тока на электродах при получении растворов активного хлора с целью осуществления возможности их хранения и дальнейшего использования для обеззараживания сточных вод рекомендуется не превышать $500\text{-}750 \text{ А/м}^2$ для предотвращения смещения значений рН растворов в кислую область.

Также в работе проведены эксперименты по применению для обеззараживания сточных вод растворов гипохлорита после их хранения (рисунок 3.21), которые показали, что использование раствора гипохлорита после его

хранения в течение 21 час оказывает такое же обеззараживающее воздействие на сточные воды, как и свежеполученные растворы.

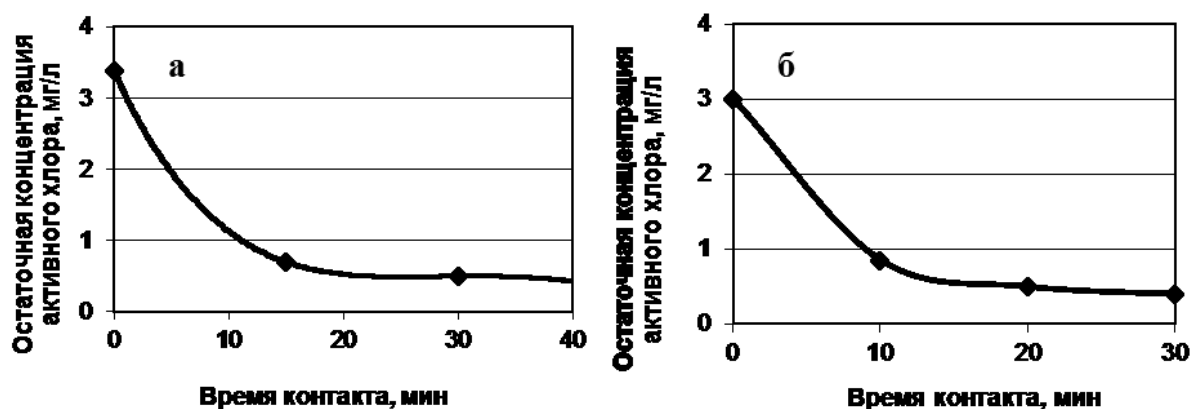


Рисунок 3.21 – Кинетика изменения концентрации активного хлора в продукте смешения электрохимически обработанной техногенной воды со сточной водой КОС (1:36) (а – с исходным раствором активного хлора (продолжительность обработки – 11,5 с, анодная плотность тока – 500 А/м²); б – с тем же раствором активного хлора после хранения в течение 21 час

3.2.6. Контрольные испытания процесса переработки минерализованных вод ОФ №3 в растворы активного хлора и их использования для обеззараживания сточных вод

На основании полученных ранее результатов по электрохимической переработке минерализованных вод ОФ №3 в растворы активного хлора и их использования для обеззараживания сточных вод г. Мирный проведены контрольные испытания электрохимической технологии с привлечением аккредитованной «Промышленно-санитарной лаборатории Мирнинского ГОКа.

Согласно проведенным испытаниям (Приложение А, протоколы №№ 98 ПС, 122 ПС, 231 ПС) подтверждена возможность утилизации минерализованной воды ОФ №3 в виде растворов активного хлора для обеззараживания сточных вод г. Мирный, установлена возможность допустимого соотношения смешения электрохимически обработанной минерализованной воды ОФ №3 со сточными водами от 1:36 до 1:18, при котором обеспечивается требуемый уровень обеззараживания сточных вод (остаточная концентрация активного хлора после

30 мин контакта составила от 1,1 до 1,2 мг/дм³), минерализации (менее 1 г/дм³), ионного состава по отдельным компонентам и кислотно-основных свойств (рН от 6,7 до 7,5) продуктов смешения минерализованной техногенной и сточной вод для сброса в речную сеть.

3.3. Разработка технологической схемы установки по переработке высокоминерализованных натрий-хлоридного типа техногенных вод ОФ №3

Исходные данные для разработки технологической схемы:

- метод производства активного хлора: получение растворов с массовой концентрацией активного хлора до 200 мг/дм³ (с учетом возможного увеличения объемов сточных вод) методом электролиза оборотной воды в бездиафрагменном биполярном электролизере с анодами и катодами ПТА (титановая основа с платинированным покрытием);

- объем производства активного хлора: 11 кг/ч (264 кг в сутки, 90-95 тонн в год) по активному хлору (1 кг активного хлора по своему действию эквивалентен 1 кг жидкого хлора);

- режим работы непрерывный, 8 500 часов в год. Процесс одностадийный, проектируется в одну технологическую линию без резерва основного технологического аппарата – электролизера;

- минимальная температура воды, поступающей на обработку – 10 °С;

- минимальная скорость движения электролита в межэлектродных зазорах электролизера для снижения скорости осаждения солей жесткости на катодах – 1 м/с.

Принципиальная технологическая схема процесса электрохимического получения гипохлорита из слива хвостохранилища ОФ №3 представлена на рисунке 3.22.

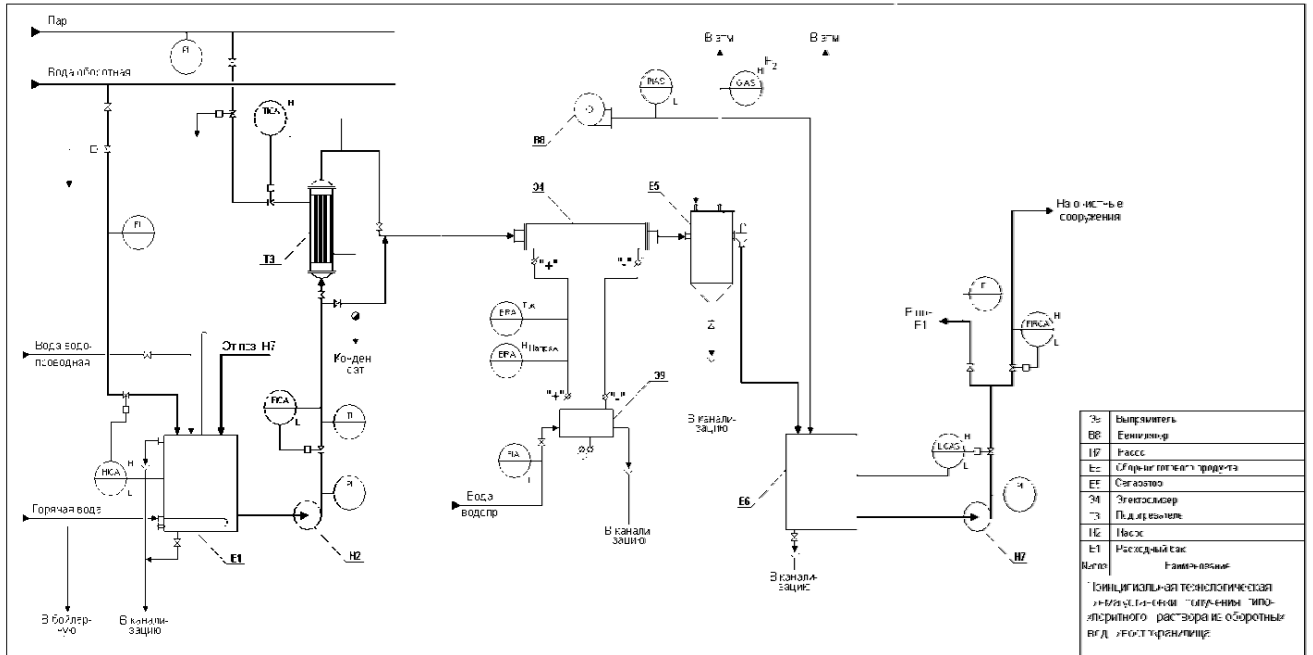


Рисунок 3.22 – Принципиальная технологическая схема процесса электрохимического получения гипохлорита из слива хвостохранилища ОФ №3

Согласно представленной технологической схеме, техногенная вода хвостохранилища из напорного трубопровода с расходом в пределах от 60 м³/ч (в период ледостава) до 120 м³/ч (в теплый сезон года) поступает в расходный бак поз. Е1 вместимостью 80 м³. Во избежание замерзания воды в зимнее время, бак теплоизолируется. Внутри бака устанавливается змеевик для компенсации потерь тепла в окружающую среду. Обогрев змеевика в зимнее время осуществляется паром или теплофикационной водой с температурой 60-80 °С. Внутреннюю поверхность бака защищают от коррозии полиэтиленом, либо составом «Ремахлор».

Уровень воды в баке поз. Е1 поддерживается автоматически регулятором уровня. Номинальный коэффициент заполнения бака составляет 70-80 %. При коэффициенте заполнения бака более 90 % избыток воды сливается в канализацию через переливной штуцер.

На трубопроводе подачи воды ОФ №3 в расходный бак поз. Е1 установлены расходомер для контроля поступления воды на установку и отсечной клапан, автоматически перекрывающий поступление воды в бак поз. Е1 при возникновении аварийных ситуаций.

При прекращении подачи воды в расходный бак поз. Е1, запаса воды в нем достаточно для непрерывной работы электролизера в течение около 30 мин.

Из расходного бака поз. Е1 техногенная вода насосом поз. Н2 непрерывно подается в электролизер поз. Э4 на электрохимическую обработку. Объемный расход воды на электролиз регулируется автоматически регулятором расхода «после себя» в пределах 115-125 м³/ч, что обеспечивает требуемую линейную скорость электролита в межэлектродных зазорах электролизера для снижения скорости осаждения солей жесткости на катодах.

При температуре оборотной воды, поступающей из расходного бака поз. Е1 на электролиз, менее 10 °С включают в работу подогреватель поз. Т3, где вода подогревается до температуры 10-15 °С.

Электролизный агрегат для получения гипохлоритного раствора состоит из электролизера поз. Э4, сепаратора поз.Е5 и выпрямителя поз. Э9.

Электролизер поз. Э4 бездиафрагменный, биполярный, состоит из двух секций по три ячейки в каждой секции. По току и по электролиту все ячейки электролизера соединены последовательно. Катоде и аноды электролизера изготовлены из листового платинированного титана с начальной толщиной платинового покрытия 5 мкм. Расстояние между анодом и катодом в анодно-катодных пакетах составляет 4 мм и обеспечивается дистанционными вставками из стойких в среде активного хлора пластмасс. Анодно-катодные пакеты размещаются в цилиндрическом корпусе из винипласта, упрочненного стеклопластиком.

Сепаратор (фазоразделитель) поз. Е5 предназначен для отделения электролизных газов от полученного при электролизе гипохлоритного раствора. Сепаратор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем и плоской крышкой. Сепаратор имеет боковой штуцер для ввода газожидкостной суспензии, переливную трубу для свободного слива раствора активного хлора в сборник готового продукта поз. Е6, штуцер для подачи воздуха на разбавление электролизных газов и штуцер для отвода газоз-воздушной смеси в атмосферу. Внутри сепаратора установлена перегородка,

открытая снизу и отделенная от газового пространства сепаратора сверху, образуя гидравлический затвор, исключающий попадание электролизных газов в производственное помещение.

Питание электролизера поз. Э4 постоянным током осуществляется от полупроводникового выпрямителя с водяным охлаждением поз. Э9. Выпрямитель обеспечивает регулирование силы постоянного тока в пределах от 0 до 3,2 кА при напряжении до 48 В и снабжен системой автоматической стабилизации заданной силы тока и устройством для реверсирования тока по команде оператора. Выпрямитель питается от сети переменного тока напряжением 380 В.

В процессе электрохимической обработки оборотной воды ток на выпрямителе поз. Э9 устанавливается в пределах 2,7-2,8 кА так, чтобы на выходе из электролизера поз. Э4 массовая концентрация активного хлора составляла 90-100 мг/дм³ в летний период и 180-200 мг/дм³ в зимний период времени. Начальное напряжение на электролизере должно находиться в пределах 27-30 В (уточняется в процессе пуско-наладочных работ). В процессе электролиза из-за осаждения на катодах солей жесткости напряжение на электролизере поз. Э4 постепенно возрастает. При увеличении напряжения на 3 В от первоначального, производится реверсирование тока (перемена полярности электродов) для удаления осадка с катодов электролизера. Продолжительность операции составляет 30-60 минут (уточняется в ходе запуска производства).

В ходе электрохимической обработки оборотной воды на катоде электролизера выделяется водород, на аноде – небольшое количество кислорода. Электролизные газы смешиваются с электролитом и выносятся из электролизера потоком воды в виде газо-жидкостной суспензии с содержанием газовой фазы около 7 % по объему. Эта газо-жидкостная суспензия поступает в сепаратор поз. Е5, где газы отделяются от жидкости. Освобожденный от пузырьков газов раствор активного хлора самотеком через гидрозатвор сливается в сборник готового продукта поз. Е6.

Выделившиеся из раствора электролизные газы разбавляются под крышкой сепаратора воздухом до объемной доли водорода в газо-воздушной смеси не

более 2 % и через вытяжную трубу выбрасываются в атмосферу на высоту не менее 2 м над выступающими частями крыши производственного помещения. Содержание водорода в газо-воздушной смеси контролируется автоматически газоанализатором горючих газов.

Воздух под крышку сепаратора поз. Е5 нагнетается вентилятором поз. В8 производительностью по воздуху не менее 500 м³/ч. Воздух для разбавления электролизных газов забирается из помещения гипохлоритной установки с температурой не ниже +10 °С. В нагнетательном воздуховоде вентилятора автоматически контролируется избыточное давление.

Полученный гипохлоритный раствор из сепаратора поз. Е5 самотеком сливается в сборник готового продукта поз. Е6 вместимостью 80 м³. Сборник поз. Е6 – горизонтальный цилиндрический бак с коническими или плоскими крышками. Внутренняя поверхность бака защищена от коррозии полиэтиленом, либо составом «Ремахлор».

Т.к. в газовой фазе сборника поз. Е6 возможно накопление водорода вследствие понижения его растворимости в гипохлоритном растворе, в сборник непрерывно производится поддув воздуха от вентилятора поз. В8. со сбросом его через воздушный клапан в атмосферу вне производственного помещения.

Из сборника поз. Е6 раствор активного хлора насосом поз. Н7 непрерывно откачивается на очистные сооружения города с расходом до 120 м³/ч в летний период и до 60 м³/ч – в период ледостава. Заданный расход раствора активного хлора устанавливается оператором с помощью задатчика регулятора расхода со щита КИП в соответствии с сезонным потреблением оборотной воды очистными сооружениями.

Так как на электролизер должно постоянно поступать 120 м³/ч оборотной воды, в зимний период времени, когда потребление очистных сооружений составляет 60 м³/ч, избыток раствора активного хлора автоматически сбрасывается в расходный бак поз. Е1, где, смешиваясь с исходной оборотной водой хвостохранилища, вновь поступает на электролиз, что обеспечивает

увеличение концентрации активного хлора в готовом продукте до 180-200 мг/дм³ в зимний период при постоянстве нагрузки на электролизер поз. Э4.

Насосы поз. Н2 и поз. Н7 должны быть изготовлены из титана. Применение насосов из нержавеющей сталей и сплавов типа «Хастеллой» не допускается, т.к. продукты коррозии этих материалов являются катализаторами разрушения гипохлорита.

3.4. Разработка регламента получения гипохлоритных соединений из сливов хвостохранилищ и их утилизации в схемах обеззараживания водных систем

На основе результатов анализа литературы, лабораторных, опытно-промышленных и контрольных испытаний электрохимического способа утилизации воды ОФ №3 в виде раствора активного хлора для использования в схеме обеззараживания сточных вод КОС (Приложение А, приложение №3 «Акт опытно-промышленных и контрольных испытаний»; приложение №4 «Методика и программа проведения опытно-промышленных и контрольных испытаний ...») в ИПКОН РАН при участии автора работы была разработана техническая документация в составе:

- «Техническое задание на проектирование схемы утилизации оборотной воды хвостохранилища фабрики №3 МГОКа» (Приложение А, приложение №5).

- «Техническое задание (откорректированное) на проектирование установки для получения раствора гипохлорита из оборотной воды хвостохранилища фабрики №3 МГОКа» (Приложение А, приложение №6).

Далее, на основе разработанной технической документации, Заключения ЦИГТ (Некоммерческое партнерство Научно-образовательный центр «Инновационные горные технологии»), Заключения ФГУП НИИ «Синтез» с КБ о возможности реализации предложенной электрохимической технологии переработки вод ОФ№3 Мирнинского ГОКа и ОФ №12 Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА» в растворы активного хлора с последующим использованием для обеззараживания сточных вод КОС, анализов результатов КХА сточных, минерализованных вод после электрохимической обработки и продуктов их

смешения, полученных Промышленно-санитарной лабораторией Мирнинского ГОКа АК «АЛРОСА» (Приложение А, приложения №2 и №7) в ИПКОН РАН при участии автора работы была разработана схема (Приложение А, приложение №1) и собственно «Регламент на технологию получения гипохлоритных соединений из оборотной воды оф№3 МГОКа и их утилизацию в схеме обеззараживания городских сточных вод» (Приложение А) в составе следующих основных разделов:

1. Вводная часть.
2. Теоретическое обоснование технологии переработки оборотной воды в гипохлоритные растворы.
3. Экспериментальное обоснование разработанной технологии.
4. Рекомендации по реализации разработанной технологии в условиях АК «АЛРОСА» (исходные данные для проектирования), включая подразделы:
 - Описание технологической схемы установки;
 - Расчет и выбор основного промышленного технологического оборудования;
 - Рекомендации по автоматизации и управлению технологическим процессом;
 - Аналитический контроль производства;
 - Характеристика производимой продукции;
 - Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергосредств;
 - Физико-химические и теплофизические свойства исходных, промежуточных, побочных, готовых продуктов и отходов производства;
 - Рекомендации по охране окружающей среды и утилизации отходов производства.
 - Рекомендации по безопасной эксплуатации производства и охрана труда.
5. Эффективность применения разработанной технологии, включая подразделы:
 - Материальный баланс потоков;
 - Расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов;

- Ожидаемый экономический эффект.

Необходимо особо отметить, что ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения схемы подготовки оборотной воды для ликвидации излишков воды из хвостохранилища ОФ №3, рассчитанный Институтом «Якутнипроалмаз», составит 57,82 млн. рублей (таблица 5.9 Регламента, С.122).

Таким образом, в результате проведенных исследований теоретически и экспериментально обоснована целесообразность, технологическая и экономическая эффективность и процесса электрохимической переработки и утилизации минерализованных (хлоридного типа) техногенных вод ОФ №3 (по аналогии и ОФ №12) в виде растворов активного хлора.

Выводы по главе

1. Впервые теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости концентрации активного хлора в техногенных высокоминерализованных водах от параметров электрохимической обработки и натрий-хлоридной минерализации воды. На основе оптимизации процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных техногенных вод получены уравнения модифицированных полиномиальных моделей, на основе которых определены оптимальные параметры электрохимического кондиционирования техногенных вод натрий-хлоридного типа (анодная плотность тока 327 А/м^2 , продолжительность обработки воды 34 с, исходная концентрация хлорид-ионов от 5 до 11 г/дм^3), обеспечивающие при минимальных энергетических затратах ($0,5-1,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ воды; $10-10,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ активного хлора) получение растворов с заданной концентрацией активного хлора до 145 мг/дм^3 .

2. Разработаны рациональные параметры процесса обеззараживания сточных вод г. Мирный, обеспечивающие полное обеззараживание сточных городских вод в объеме до $2200 \text{ м}^3/\text{ч}$ и утилизацию техногенной высокоминерализованной воды в объеме до $1 \text{ млн. м}^3/\text{год}$: соотношение смешения электрохимически обработанной техногенной воды и сточных вод от 1:18 до 1:36,

продолжительность контакта – 30 мин; исходная концентрация активного хлора в продукте смешения раствора активного хлора из минерализованной техногенной воды и сточной воды – 4 мг/дм³.

3. На основе результатов анализа литературных данных, лабораторных, опытно-промышленных и контрольных испытаний электрохимического способа утилизации воды ОФ №3 в виде раствора активного хлора для использования в схеме обеззараживания сточных вод КОС в ИПКОН РАН при участии автора разработаны: «Техническое задание на проектирование схемы утилизации оборотной воды хвостохранилища фабрики №3 МГОКа», «Техническое задание (откорректированное) на проектирование установки для получения раствора гипохлорита из оборотной воды хвостохранилища фабрики №3 МГОКа», «Регламент на технологию получения гипохлоритных соединений из оборотной воды ОФ №3 МГОКа и их утилизацию в схеме обеззараживания городских сточных вод».

4. На разработанную технологию на основе результатов анализов сточных, минерализованных вод после электрохимической обработки и продуктов их смешения, проведенных Промышленно-санитарной лабораторией Мирнинского ГОКа АК «АЛРОСА» получены Заключение ЦИГТ и ФГУП НИИ «Синтез» с КБ о возможности реализации предложенной электрохимической технологии переработки техногенных вод ОФ№3 Мирнинского ГОКа и ОФ №12 Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА», обеспечивающей утилизацию до 1 млн. м³ в год минерализованных вод в виде растворов активного хлора.

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения схемы переработки воды ОФ№3 в растворы активного хлора и использования для обеззараживания сточных вод КОС, согласно расчетам Института «Якутнипроалмаз», составит 57,8 млн. рублей.

На разработанную технологию при участии автора работы получен патент «Способ обеззараживания водных систем минерализованными промышленными водами в виде растворов гипохлорита» РФ №2540616. Заявка № 2013130259 от 03.07.2013 г.

ГЛАВА 4. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА И ОБЕСШЛАМЛИВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ АО «СЕВЕРАЛМАЗ»

Как и все смектиты, сапонит обладает уникальными физико-химическими свойствами, вызывающими научный интерес, а именно: высокая емкость катионного обмена, набухание и реологические свойства, гидратация и дегидратация, высокая пластичность, связывающая способность и способность реагировать с неорганическими и органическими реагентами [197]. Эти свойства являются результатом слоистого характера кристаллической структуры, содержащей слабосвязанные катионы; широкого диапазона вариаций химического состава; чрезвычайно малого размера частиц, плоской формы и, соответственно, большой удельной площади поверхности. В связи с чем, структура и свойства сапонита, весьма привлекательны для промышленности, подробно описаны в монографиях, учебниках, справочниках и статьях.

Кроме того, сапонит отличается от других смектитов тем, что часть отрицательного заряда тетраэдрического слоя может уравниваться замещением октаэдрического Mg^{2+} трехвалентными катионами Al^{3+} или Fe^{3+} , т.е. октаэдрический в таких случаях несет положительный заряд. Однако отрицательный тетраэдрический заряд из-за замещения Si^{4+} на Al^{3+} намного больше и всегда перевешивает любой возможный положительный заряд октаэдрического слоя [116], что подтверждает данные, приведенные в главе 1, о возможности извлечения сапонита из минеральных суспензий на положительно заряженной поверхности (аноде).

Катионные замещения, их количество и вид катионов существенно влияют на свойства и заряд минерала. Более того, свойства минерала дополнительно изменяются, когда железо, присутствующее в минерале в виде изоморфной примеси, меняет степень окисления в зависимости от определенных условий.

В данном разделе рассмотрены и изучены электроповерхностные свойства сапонита, обеспечивающие возможность его эффективного извлечения методом электрохимической сепарации.

4.1. Анализ и изучение свойств сапонита

4.1.1. Структура сапонита

Глинистые минералы – самые распространенные и исключительно разнообразные породообразующие компоненты верхней, или экзогенной, оболочки Земли, где их содержание, по оценке многих авторов, достигают более 40-50 % от общего состава пород [19]. При этом среди глинистых образований наиболее широко распространены минералы, объединенные под групповым названием "сметиты" [184], характерной особенностью которых является способность к внутрикристаллическому набуханию. Сметиты представляют весьма сложную группу тонкодисперсных глинистых минералов (монтмориллонит, нонтронит, гекторит, **сапонит**, сауконит), встречающуюся в самых разнообразных геологических обстановках верхней оболочки земной коры и отличающуюся очень широким диапазоном вариаций структурно-кристаллохимических характеристик. Несмотря на огромное число работ, посвященных исследованию сметитов, до последнего времени многие вопросы, связанные с выяснением условий их формирования и генетической типизацией, не были решены.

В общем случае структуру сметитов можно представить как совокупность силикатных слоев, разделенных межслоевыми промежутками, которые заполнены молекулами воды и обменными катионами (рисунок 4.1).

Силикатные слои в таких структурах представляют комбинацию двух тетраэдрических и одной октаэдрической сеток (рисунок 4.2). В соответствии с числом сеток разного типа их называют 2:1 слоями [19].

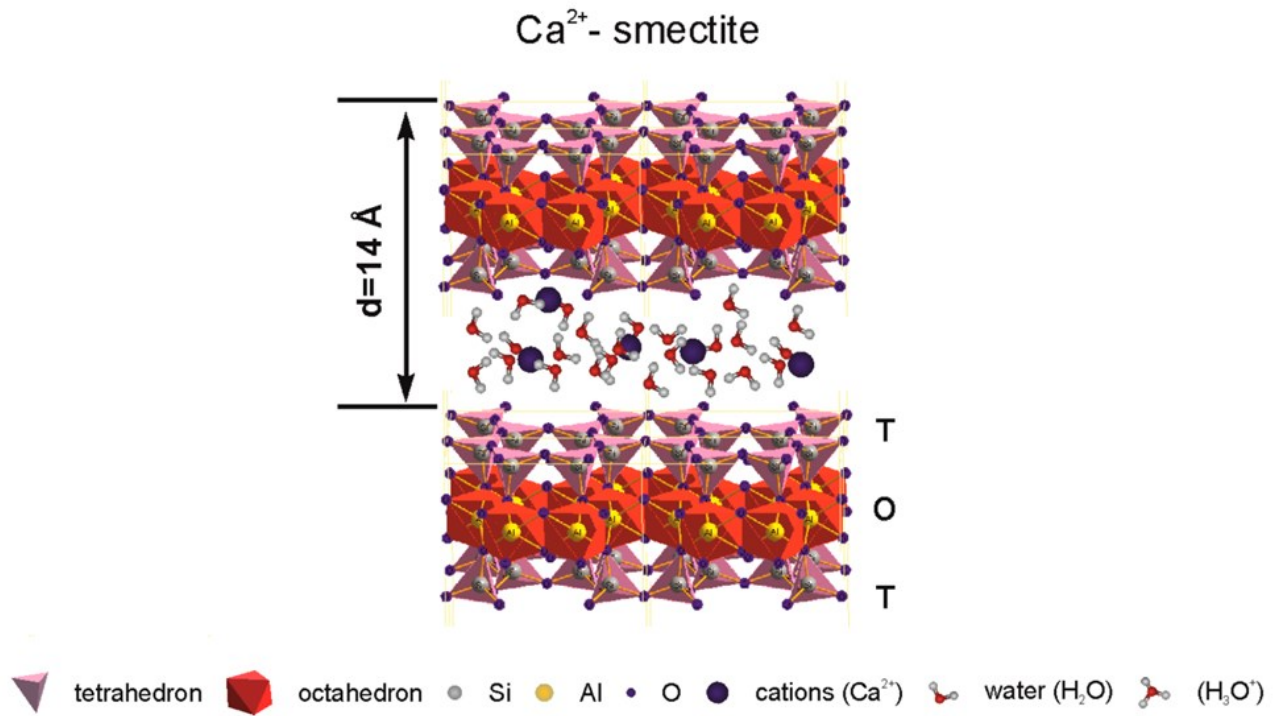


Рисунок 4.1 – Схематическое изображение структуры природного смектита (Са-монтмориллонит) [169]

Кремнекислородный тетраэдр состоит из атома кремния (его радиус $R=0,39 \text{ \AA}$) и четырех равноудаленных атомов кислорода ($R=1,32 \text{ \AA}$) [8, 17] (рисунок 4.3, а).

Три атома кислорода образуют основание тетраэдра (базальные кислороды), а четвертый является вершиной тетраэдра (апикальный кислород). Расстояние между кислородами $\text{O}-\text{O}$ в правильном тетраэдре равно $2,61 \text{ \AA}$, а расстояние $\text{Si}-\text{O}$ – $1,61 \text{ \AA}$. Пространство, доступное для иона в тетраэдрической координации, имеет размер $0,55 \text{ \AA}$.

Отдельные тетраэдры, соединяясь друг с другом, образуют непрерывную трехмерную октаэдрическую сетку (рисунок 4.3, б), в которой все базальные кислороды располагаются в одной плоскости, а апикальные в другой. Соседние тетраэдры в тетраэдрической сетке соединяются своими основаниями так, что в проекции на плоскость ab образуют правильную гексагональную ячейку (рисунок 4.3, в), размер которой по оси b составляет $9,04 \text{ \AA}$.

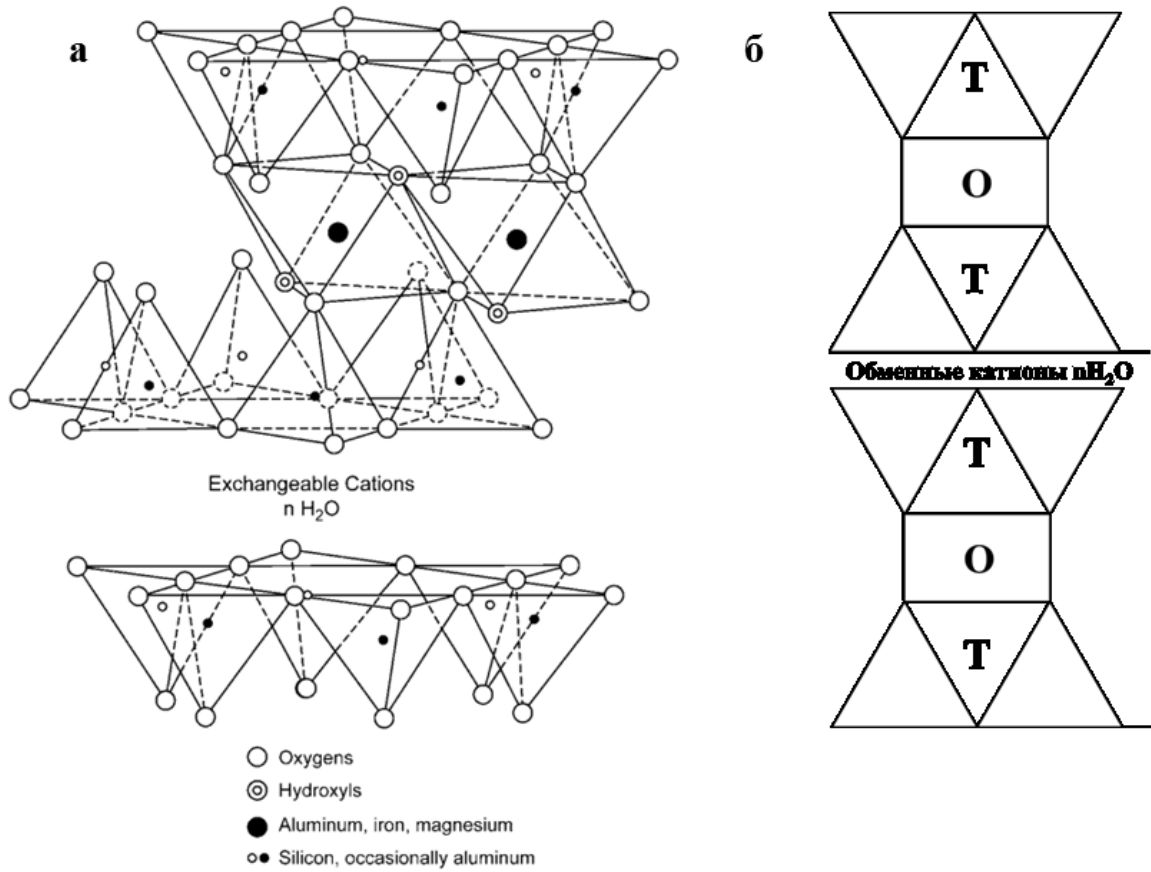


Рисунок 4.2 – Схематическая диаграмма (а) [23] и схема (б) структуры смектита

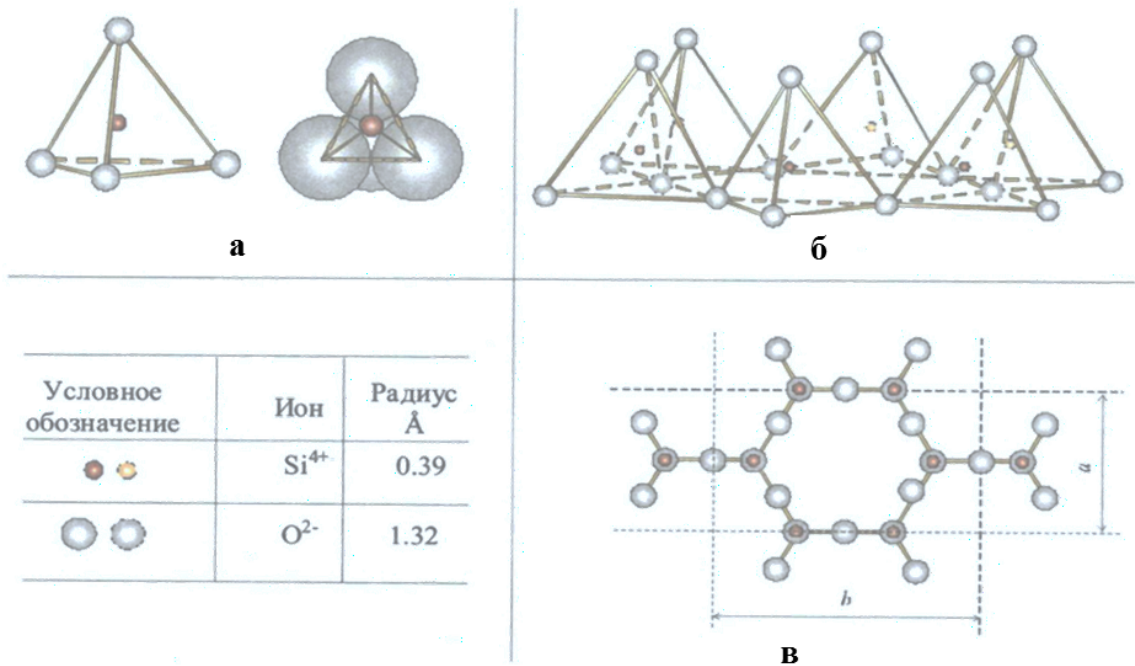


Рисунок 4.3 – Схематичное строение (а – отдельного тетраэдра, б – тетраэдрической сетки и в – проекции тетраэдрической сетки на плоскость *ab*) [48]

Другой структурный элемент глинистых минералов – октаэдр, состоящий из шести атомов кислорода, или гидроксильных групп ($R=1,32 \text{ \AA}$), в центре которого в октаэдрической координации расположен атом алюминия ($R=0,57 \text{ \AA}$), железа ($R=1,67 \text{ \AA}$) или магния ($R=0,65 \text{ \AA}$) [8, 17]. Атомы кислорода и гидроксилы в октаэдре группируются так, что образуют крышки октаэдров, между которыми находится катион (рисунок 4.4, а). Расстояние О–О в правильных октаэдрах равно $2,6 \text{ \AA}$, а расстояние ОН–ОН равно $2,94 \text{ \AA}$; пространство, доступное для катиона в октаэдрической координации, составляет $0,61 \text{ \AA}$.

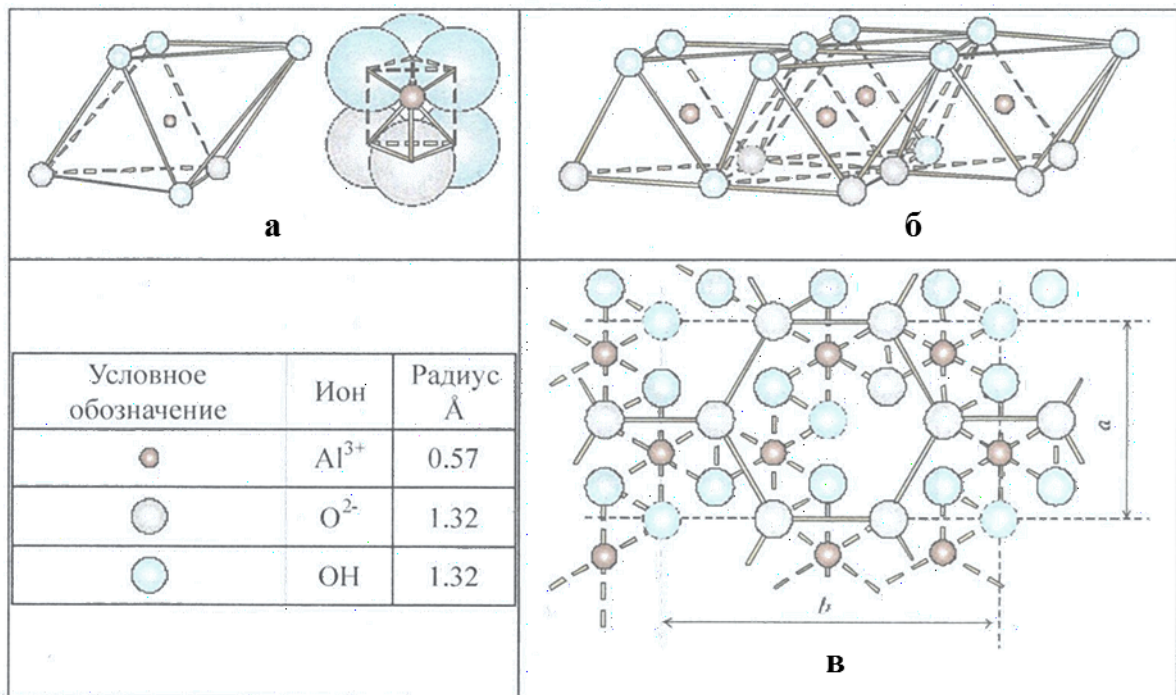


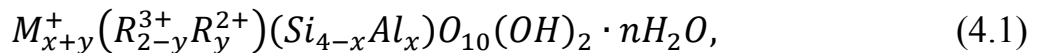
Рисунок 4.4 – Схематичное строение (а – отдельного октаэдра, б – октаэдрической сетки и в – проекции октаэдрической сетки на плоскость ab) [48]

Отдельные октаэдры, соединяясь, образуют двухмерную октаэдрическую сетку, в которой соседние октаэдры имеют общее ребро. А кислородные (гидроксильные) атомы крышек октаэдров образуют две параллельные плоскости (рисунок 4, б). В проекции на плоскость ab атомы кислорода крышек октаэдров в октаэдрической сетке также образуют гексагональные кольца со стороной гексагона близкой по размерам к таковой у тетраэдрической сетки (рисунок 4, в).

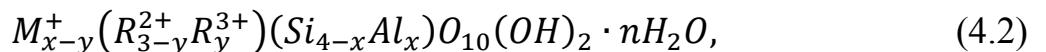
Октаэдрические сетки в зависимости от способа заселения катионами подразделяются на диоктаэдрические и триоктаэдрические. В сетках диоктаэдрического типа на каждые три позиции приходится одна вакансия, тогда как в триоктаэдрическом варианте все октаэдры заполнены катионами.

В элементарной ячейке на половину содержания ячейки приходится анионный состав $O_{10}(OH)_2$, в пределах которого катионы заполняют четыре тетраэдрических и три или две октаэдрических позиций. Число заселенных октаэдров на ячейку определяет принадлежность минералов к триоктаэдрической или диоктаэдрической разновидностям соответственно. В диоктаэдрических структурах октаэдрическими катионами являются, как правило, катионы трехвалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}), а в триоктаэдрических – катионы двухвалентных металлов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и т.д.). Структурные формулы для этих смектитов могут быть представлены следующим образом [19]:

диоктаэдрические смектиты



триоктаэдрические смектиты



триоктаэдрические смектиты



где M^+ обозначает одновалентные катионы,

R^{3+} – трехвалентные катионы, обычно представленные Al и Fe^{3+} ,

R^{2+} – двухвалентные – Mg и Fe^{2+} .

При расчете структурных формул обычно предполагается, что суммарный катионный заряд равен +22 в соответствии с составом анионов $O_{10}(OH)_2$.

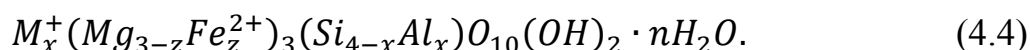
Тетраэдрические позиции обычно занимают Si и Al так, чтобы их сумма равнялась 4. При отсутствии Al дефицит тетраэдрических катионов заполняется Fe^{3+} .

Однако в ряде работ показано, что тетраэдрические позиции могут заселяться Fe^{3+} , несмотря на наличие Al в октаэдрах. Проблемы возникают также при распределении катионов Mg по структурным позициям, так как они могут занимать как октаэдры 2:1 слоев, так и межслоевые промежутки.

Расчет кристаллохимических формул осложняется, когда анионный каркас минерала $O_{10-x}(OH)_{2+x}$ или $O_{10+x}(OH)_{2-x}$. В этих случаях необходимо независимое определение содержания в минерале структурно связанной гидроксильной воды [20]. J. Mering [184] показал, что наличие небольших количеств окислов Al и Fe в качестве примеси существенно влияет на результаты расчета структурных формул смектитов. Например, если к монтмориллониту состава $M_{0,4}^+(Al_{1,6}Mg_{0,4})Si_4O_{10}(OH)_2$ добавить 3 % свободного Al, то рассчитанная формула примет вид $M_{0,47}^+(Al_{1,65}Mg_{0,35})(Si_{3,9}Al_{0,1})O_{10}(OH)_2$. Таким образом, наличие столь незначительной примеси достаточно, чтобы приписать почти одну четверть отрицательного заряда тетраэдрическим сеткам, которого в них вовсе не содержится.

4.1.2. Кристаллохимическая классификация триоктаэдрических смектитов

Сапониты широко распространены среди триоктаэдрических разновидностей смектитов и входят в тройку наиболее распространенных минералов группы смектита, наряду с монтмориллонитом и нонтронитом [185]. Идеализированный состав сапонитов определяется формулой (4.4):



При этом согласно списку Международной минералогической ассоциации (ИМА) [260], минерал характеризуется формулой (4.5):



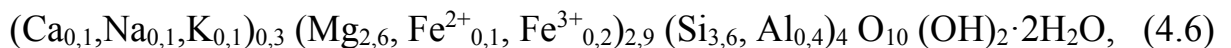
Авторы [29] предложили в зависимости от величины x выделять низкозарядные ($0,15 \leq x < 0,5$) и высокозарядные ($x \geq 0,5$) сапониты; по степени железистости: Mg-сапонит ($0 < Z \leq 0,75$), Mg-Fe²⁺-сапонит ($0,75 < Z \leq 1,5$), Fe²⁺-Mg-сапонит ($1,5 < Z \leq 2,25$) и Fe²⁺-сапонит ($Z > 2,25$) (таблица 4.1).

Химический состав сапонитов природного происхождения сильно варьируется из-за обычных замещений Fe³⁺ и Al³⁺ на Fe²⁺ и Mg²⁺ в октаэдрическом листе, которые сопровождаются частичными замещениями Si⁴⁺ на Al³⁺ и Fe³⁺ в тетраэдрическом листе [121, 156].

Таблица 4.1 – Кристаллохимическая классификация сапонитов

Разновидности смектитов	Триоктаэдрические смектиты со структурной формулой $M_x^+(Mg_{3-x}Fe_z^{2+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$			
	$0 < Z \leq 0,75$	$0,75 < Z \leq 1,5$	$1,5 < Z \leq 2,25$	$Z > 2,25 \leq 3,0$
Слоевой заряд				
Низкозарядные разновидности $0,15 \leq x < 0,5$	Mg-сапонит $(Mg_{2,4}Fe_{0,6})(Si_{3,8}Al_{0,2})$	Mg-Fe ²⁺ -сапонит $(Mg_2Fe_1^{2+})(Si_{3,8}Al_{0,2})$	Fe ²⁺ -Mg-сапонит $(Mg_1Fe_2^{2+})(Si_{3,8}Al_{0,2})$	
Высокозарядные разновидности $x \geq 0,5$	Mg-сапонит $(Mg_{2,4}Fe_{0,6})(Si_{3,4}Al_{0,6})$	Mg-Fe ²⁺ -сапонит $(Mg_2Fe_1^{2+})(Si_{3,4}Al_{0,6})$	Fe ²⁺ -Mg-сапонит $(Mg_1Fe_2^{2+})(Si_{3,4}Al_{0,6})$	Fe ²⁺ -сапонит $(Mg_{0,7}Fe_{2,3}^{2+})(Si_{3,4}Al_{0,6})$

На основе анализа литературы [199], а также минерального и химического составов исходного сапонитсодержащего продукта (табл. 5.5, 5.6) кристаллохимические формулы сапонита Архангельской кимберлитовой провинции, рассчитанные на 22 заряда, предположительно можно представить в следующем виде:



На основе данных формул и кристаллохимической классификации сапонитов (таблица 4.1) можно сделать вывод о том, что исследуемые сапониты Ломоносовского ГОКа относятся к Mg-сапонитам и характеризуются среднезарядной разновидностью ($x = 0,3-0,4$, находится в области между низкозарядными ($0,15 \leq x < 0,5$) и высокозарядными ($x \geq 0,5$) сапонитами).

4.1.3. Расчет величины заряда сапонита

В структурной минералогии глин расчет заряда проводится на основе анализа структурных формул минерала. Такой расчет позволяет получить величины тетраэдрического и октаэдрического зарядов, заряда слоя, а также изменяющегося заряда боковых сколов и суммарную величину всего заряда минерала.

Определение заряда слоя производится на основе структурной формулы по избытку отрицательного заряда на формульную единицу [48].

Для формулы (4.6) $(Ca_{0,1}, Na_{0,1}, K_{0,1})_{0,3} (Mg_{2,6}, Fe^{2+}_{0,1}, Fe^{3+}_{0,2})_{2,9} (Si_{3,6}, Al_{0,4})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$ заряд слоя составит:

$$-22 + 2 \cdot 2,6 + 2 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 3,6 + 3 \cdot 0,4 = -0,4. \quad (4.9)$$

Для формулы (4.7) $Ca_{0,4} (Mg_{2,6}, Al_{0,2})_{2,8} (Si_{3,4}, Al_{0,6})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$ заряд слоя составит:

$$-22 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 3,4 + 3 \cdot 0,6 = -0,8. \quad (4.10)$$

Для формулы (4.8) $Ca_{0,35} (Mg_{2,6}, Al_{0,2})_{2,8} (Si_{3,5}, Al_{0,5})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$ заряд слоя составит:

$$-22 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 3,5 + 3 \cdot 0,5 = -0,7. \quad (4.11)$$

Заряды слоев компенсируются эквивалентным количеством катионов-компенсаторов:

$$2 \cdot 0,1 + 1 \cdot 0,1 + 1 \cdot 0,1 = 0,4, \quad (4.12)$$

$$2 \cdot 0,4 = 0,8, \quad (4.13)$$

$$2 \cdot 0,35 = 0,7. \quad (4.14)$$

Заряды тетраэдрических сеток рассчитываются как разность между теоретическим анионным зарядом сетки -16,0 и суммой зарядов тетраэдрических катионов: для формул (4.6-4.8), соответственно:

$$-16 + 4 \cdot 3,6 + 3 \cdot 0,4 = -0,4, \quad (4.15)$$

$$-16 + 4 \cdot 3,4 + 3 \cdot 0,6 = -0,6, \quad (4.16)$$

$$-16 + 4 \cdot 3,5 + 3 \cdot 0,5 = -0,5. \quad (4.17)$$

Аналогичным образом заряды октаэдрических сеток находятся как разница между теоретическим зарядом анионной октаэдрической сетки -6,0 и суммой зарядов октаэдрических катионов для формул (4.6-4.8), соответственно:

$$-6 + 2 \cdot 2,6 + 2 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 = 0, \quad (4.18)$$

$$-6 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 = -0,2, \quad (4.19)$$

$$-6 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 = -0,2. \quad (4.20)$$

Приведенные выше расчеты предполагают, что анионный заряд формульной единицы равен -22,0. При этом считается, что изменяющимся

зарядом боковых сколов можно пренебречь, так как для октаэдрического заряда разница значений (с учетом заряда боковых сколов) варьирует около 5 %, для общего заряда минерала еще меньше [48].

4.1.4. Поверхностная плотность заряда

По величине суммы тетраэдрического (x) и октаэдрического (y) зарядов возможно определить поверхностную плотность заряда (σ_0), под которой понимается величина нескомпенсированного заряда слоя, отнесенная к единице площади базальной поверхности минерала. Величину (σ_0) принято выражать в кулонах на 1 м^2 (Кл/м²) или в микрокулонах на 1 см^2 (мкКл/см²). Расчет поверхностной плотности заряда проводится следующим образом [48]:

$$\sigma_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (x+y)/ab \quad (4.21)$$

Для сапонита с параметрами ячейки: $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,21 \text{ \AA}$ [71] и зарядом слоя 0,4; 0,8 и 0,7 (формулы (4.6-4.8) сапонита, соответственно) поверхностная плотность заряда составит, соответственно:

$$\sigma_{01} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (0,4 + 0)/(5,3 \cdot 9,21) \cdot 10^{-20} = 0,131 \text{ Кл/м}^2, \quad (4.22)$$

$$\sigma_{02} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (0,6 + 0,2)/(5,3 \cdot 9,21) \cdot 10^{-20} = 0,263 \text{ Кл/м}^2, \quad (4.23)$$

$$\sigma_{03} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (0,5 + 0,2)/(5,3 \cdot 9,21) \cdot 10^{-20} = 0,230 \text{ Кл/м}^2. \quad (4.24)$$

Еще одна важная характеристика распределения зарядов на поверхности глинистых частиц – площадь базальной поверхности минерала (A_c), приходящаяся на один межслоевой катион при условии монослойного расположения катионов в межслойном пространстве [48]:

$$A_c = ab/2 \cdot (x + y) [\text{\AA}^2/\text{заряд}] \quad (4.25)$$

С учетом формул сапонита (4.6-4.8) площадь базальной поверхности минерала, приходящаяся на один межслоевой катион, составит, соответственно:

$$A_{c1} = 5,3 \cdot 9,21/2 \cdot (0,4 + 0,0) = 61,01 \text{ \AA}^2/\text{заряд}, \quad (4.26)$$

$$A_{c2} = 5,3 \cdot 9,21/2 \cdot (0,6 + 0,2) = 30,51 \text{ \AA}^2/\text{заряд}, \quad (4.27)$$

$$A_{c3} = 5,3 \cdot 9,21/2 \cdot (0,5 + 0,2) = 34,86 \text{ \AA}^2/\text{заряд}. \quad (4.28)$$

Таким образом, с учетом анализа литературных данных установлены возможные точные формулы $((Ca_{0,1}, Na_{0,1}, K_{0,1})_{0,3} (Mg_{2,6}, Fe^{2+}_{0,1}, Fe^{3+}_{0,2})_{2,9} (Si_{3,6}, Al_{0,4})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca_{0,4} (Mg_{2,6}, Al_{0,2})_{2,8} (Si_{3,4}, Al_{0,6})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca_{0,35} (Mg_{2,6}, Al_{0,2})_{2,8} (Si_{3,5}, Al_{0,5})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$) сапонита Архангельской алмазонасной провинции, на основе которых установлен его отрицательный заряд и ориентировочно определены величины (для трех установленных формул соответственно): - заряда слоя (на основе структурной формулы по избытку отрицательного заряда на формульную единицу) равные: -0,4; -0,8 и -0,7; - заряды тетраэдрических сеток (разность между теоретическим анионным зарядом сетки - 16,0 и суммой зарядов тетраэдрических катионов) равные: -0,4; -0,6 и -0,5; - заряды октаэдрических сеток (разница между теоретическим зарядом анионной октаэдрической сетки -6,0 и суммой зарядов октаэдрических катионов) равные: 0; -0,2 и -0,2; - поверхностная плотность заряда равная: 13,1 мкКл/см²; 26,3 мкКл/см² и 23,0 мкКл/см²; площадь базальной поверхности минерала, приходящаяся на один межслоевой катион, равная: 61,01 Å²/заряд; 30,51 Å²/заряд и 34,86 Å²/заряд.

4.1.5. Экспериментальное изучение электроосмотических и электрофоретических свойств тонкодисперсных сапонитсодержащих суспензий в поле постоянного электрического тока

Вода – основной компонент глин, значительно влияющий на их состояние и свойства. Вода заполняет поровое пространство глин, участвует в поверхностных процессах на границе минерал-вода, влияет на прочность связей между частицами глинистых минералов и формирование структуры глин. С водой связаны фильтрационные процессы, капиллярные эффекты и проявление сил гидростатического взвешивания, влияющих на напряженное состояние глин. Одновременно, попадая в дисперсную минеральную среду, обладающую большой поверхностной энергией, вода испытывает влияние силового действия электрического поля минералов, что изменяет ее структуру и свойства. Поэтому находящаяся в глинах вода характеризуется большим разнообразием своего состояния и свойств.

Различные виды воды в глинистых системах изучали многие отечественные и зарубежные ученые. Наиболее полные классификации видов воды были разработаны А.И. Лебедевым и Е.М. Сергеевым.

По природе и условиям образования можно выделить три вида воды в глинах: свободную, физически связанную и химически связанную (таблица 4.2).

Значительная часть воды, заполняющая крупные и средние поры, находится в свободном состоянии, т.е. не испытывает воздействия силового поля минеральных компонентов и подчиняется действию гравитационных сил. Свободная вода влияет на прочность, деформируемость, фильтрационные и другие свойства глин.

Химически связанная вода образуется молекулами воды, входящими в кристаллическую структуру минерала. Содержание химически связанной воды в структурах глинистых минералов, как правило, не превышает 14 %. Удаление химически связанной воды возможно только при значительном давлении и

температуре. С ее потерей происходит изменение структуры минерала или его разрушение.

Таблица 4.2 – Виды воды в глинах [48]

Виды воды	Разновидности	Состояние
Свободная	Вода грунтового потока	Заполняет открытые поры
	Иммобилизованная	Изолирована в замкнутых порах
	Капиллярная	Удерживается капиллярными менисками
Физически связанная	Адсорбционная	Адсорбирована на минеральных поверхностях
	Осмотическая	Связана ионами диффузной части ДЭС частиц
Химически связанная	Конституционная	Входит в кристаллическую структуру минералов в виде ОН-групп
	Кристаллизационная	Входит в структуру кристаллогидратов в виде $(n \cdot H_2O)$

Наряду с химически связанной водой и водой в свободном состоянии часть жидкой фазы в глинах находится под влиянием поверхностных сил минеральных частиц и ионов растворенных солей. Молекулы этой воды оказываются в адсорбированном состоянии, т.е. имеют ограниченную подвижность и не подчиняются гравитационным силам. Поэтому они образуют физически связанную воду, характеризующуюся рядом специфических свойств, отличных от свойств свободной воды. Выделяют две разновидности физически связанной воды: адсорбционную и осмотическую.

На минеральных поверхностях формируется адсорбционная вода, удерживаемая за счет молекулярных (ион-дипольных, диполь-дипольных), а также водородных связей. Такая вода не может быть отжата из породы даже при очень высоких геостатических нагрузках.

Скопление воды вокруг минеральных частиц обусловлено наличием двойного электрического слоя (ДЭС) и повышенным содержанием в нем ионов компенсаторов по сравнению с поровым раствором. За счет формирования

разницы концентраций ионов вблизи поверхности частиц и поровом растворе появляются осмотические силы, под влиянием которых формируется гидратная оболочка частицы, приуроченная к диффузной части ДЭС. Физически связанная вода, удерживаемая вокруг частиц ионами ДЭС, получила название осмотической.

Природа осмотической воды принципиально отличается от адсорбционно-связанной воды. Это отличие заключается в том, что ее образование не зависит от кристаллохимических особенностей минеральной поверхности, а определяется зарядом частицы и степенью развития у нее диффузного слоя ионов. В отличие от адсорбционной, осмотическая вода может быть частично отжата.

В связи с вышеизложенным, в работе рассмотрена возможность обезвоживания сапонитсодержащих продуктов за счет удаления свободной (уплотнение глин) и осмотической воды в постоянном электрическом поле.

Формирование двойного электрического слоя

Частицы глинистых минералов несут электрический заряд, который нейтрализуется ионами-компенсаторами, располагающимися на внешних и внутренних гранях кристаллитов. Так на поверхности частиц формируется двойной электрический слой (ДЭС), внутренняя часть которого представлена заряженной частью минерала, а внешняя ионами-компенсаторами (противоионами). При отсутствии влаги в окружающей среде ионы-компенсаторы полностью нейтрализуют заряд частицы и обуславливают ее электронейтральность.

При контакте частицы с водой строение ДЭС изменяется: происходит гидратация ионов компенсаторов, в результате которой их взаимодействие с поверхностью частицы ослабевает. У некоторых ионов энергия взаимодействия с минеральной поверхностью становится меньше энергии их теплового движения, что приводит к «размытию» ионного покрова частиц и отходу (диффузии) части ионов на некоторой расстояние от поверхности минерала. Отошедшие от поверхности ионы остаются в пределах ее электростатического поля. Таким образом, в водной среде часть противоионов остается вблизи поверхности

минерала, образуя адсорбционный слой противоионов – слой Штерна-Гельмгольца, а часть отходит от поверхности и формирует внешний-диффузный слой противоионов или слой Гуи-Чэмпена. С учетом того, что заряд смектитов отрицательный, в адсорбционной и диффузной частях ДЭС удерживаются положительно заряженные катионы, а отрицательно заряженные анионы, наоборот, вытесняются в свободный раствор.

Образование диффузного слоя вносит существенное изменение в структуру электрического поля частицы: если в воздушной среде поверхностный потенциал частицы, получивший название термодинамического (Ψ_0), полостью компенсируется ионами-компенсаторами, находящимися на поверхности частиц, то в водной среде с образованием диффузного слоя ионов компенсируется только часть поверхностного потенциала (Ψ_ε – адсорбционный потенциал), а некомпенсированный заряд образует электростатическое поле, распространяющееся на некоторое расстояние от поверхности частиц. Потенциал этого поля (Ψ_σ – потенциал Штерна) постепенно снижается с удалением от поверхности частицы за счет компенсации заряда ионами диффузного слоя. За пределами электростатического поля частицы внешний раствор (электролит) становится симметричным, т.е. количество катионов и анионов в нем выравнивается. Диффузный слой имеет значительно большую толщину по сравнению с адсорбционным слоем и определяет расстояние, на которое действует электростатическое поле частицы в водном растворе.

Электроосмос

Если взять суспензию из смеси глинистых частиц и воды и поместить ее между электродами с заданной разностью потенциалов постоянным электрическим током, то под влиянием электрического поля (постоянного тока) часть ионных гидратных комплексов, входящих в состав диффузной части ДЭС, начнет перемещаться в сторону катода, увлекая за собой некоторое количество окружающих их молекул воды в соответствии с величиной их гидратного числа. В результате данного процесса вблизи катода будет скапливаться водный раствор, а зона анода окажется частично обезвоженной.

Наблюдающееся электроосмотическое явление сопровождается изменением структуры ДЭС. При приложении электрического поля катионы адсорбционного слоя и часть катионов вблизи внутренней границы диффузной части ДЭС остаются с частицей. Но большая часть катионов, входящих в более отдаленную от поверхности частицы зону ДЭС, преодолевая силы притяжения частицы и внутреннего трения (вязкости среды), перемещаются по направлению электрического поля. Потенциал условной плоскости смещения катионов внутри диффузного слоя получил название *электрокинетического*.

Электрофорез

Электрофорезом называется перемещение к аноду отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле.

Таким образом, создавая постоянное (стационарное) электрическое поле можно реализовать процесс обезвоживания сапонитсодержащей суспензии.

С целью подтверждения вышеизложенной информации об отрицательном заряде частиц сапонита, присутствии значительного количества подвижных катионов в составе минерала и возможности обезвоживания тонкодисперсных суспензий под действием постоянного тока были проведены эксперименты по определению величины дзета-потенциала поверхности частиц сапонита методами «электроосмоса» и «электрофореза», а также определение электрофоретической скорости частиц сапонита (к аноду) и осмотической скорости воды к катоду.

В результате проведения экспериментов было установлено, что величина дзета-потенциала (ζ) частиц сапонита, определенная методом «электроосмоса» (таблица 4.3, рисунок 4.5) в зависимости от напряжения (U), подаваемого на электроды изменялась в области отрицательных значений от -55 мВ (при 10 В) до -42,7 мВ (при 60 В) и в незначительной зависела от подаваемого на электроды напряжения. Тогда как наблюдалась четкая зависимость электроосмотической скорости (v) движения воды между электродами (катодом и анодом) от величины подаваемого напряжения (таблица 4.3, рисунок 4.6). Так, например, при изменении величины напряжения на электродах с 10 В до 60 В (при этом плотность тока на электродах возрастает с 11,9 А/м² до 76,8 А/м²) происходит

увеличение электроосмотической скорости воды с 28,5 мкм/с до 142,2 мкм/с при величинах доверительного интервала (Δ) (95 %) от 3,8 до 20,7 мкм/с, стандартного отклонения (σ) – от 3,1 до 16,6 мкм/с (рассчитаны по 5 значениям).

Таблица 4.3 – Статистические показатели определения дзета-потенциала (ζ) поверхности сапонита, объема перемещенной жидкости за 1 час (V) и скорости перемещения жидкости между электродами (v) методом «электроосмоса»

U, В	10	20	30	40	50	60
$I, \text{ мА}/I_s, \text{ А}/\text{м}^2$	0,12/11,93	0,25/25,93	0,39/40,46	0,51/52,91	0,62/64,32	0,74/76,76
$V, \text{ мдм}^3/\text{ч}$	0,989	1,873	2,873	3,567	4,153	4,933
$\sigma, \text{ мдм}^3/\text{ч}$	0,143	0,44	0,451	0,526	0,577	0,107
$\Delta, \text{ мдм}^3/\text{ч}$	0,177	0,547	0,56	0,654	0,717	0,133
$\zeta, \text{ мВ}$	-55	-47,9	-47,2	-44,8	-42,9	-42,7
$\sigma, \text{ мВ}$	7,94	11,27	7,41	6,61	5,96	0,92
$\Delta, \text{ мВ}$	9,86	14	9,2	8,2	7,4	1,15
$v, \text{ мкм}/\text{сек}$	28,5	54	82,8	102,8	119,7	142,2
$\sigma, \text{ мкм}/\text{сек}$	4,11	12,69	13	15,17	16,63	3,08
$\Delta, \text{ мкм}/\text{сек}$	5,1	15,8	16,2	18,8	20,7	3,8

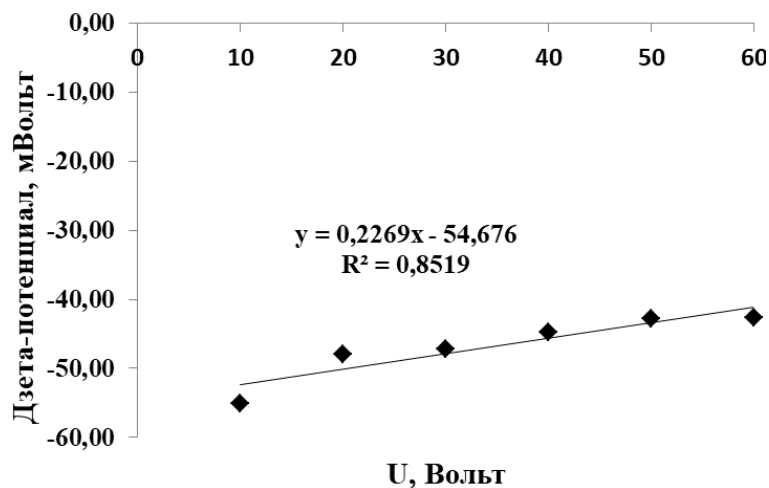


Рисунок 4.5 – Зависимость дзета-потенциала поверхности частиц сапонита от величины напряжения на электродах (метод «электроосмоса»)

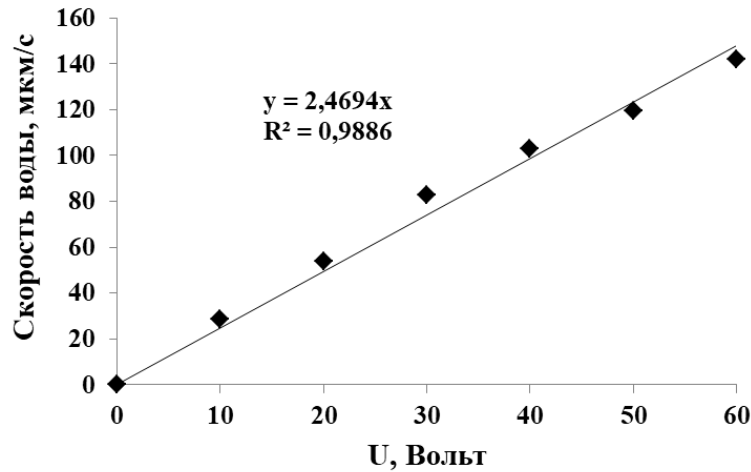


Рисунок 4.6 – Зависимость осмотической скорости воды от величины напряжения на электродах

Установлено, что с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 \sim 0,99$) зависимость электроосмотической скорости движения воды (U_0 , мкм/с) от величины напряжения (разницы потенциалов) на электродах ($U = \Delta\varphi$, В) описывается линейным уравнением:

$$U_0 = k \cdot \Delta\varphi = 2,4694 \cdot \Delta\varphi. \quad (4.29)$$

Если принять, что электроосмотическая подвижность воды в электрическом поле (напряженностью 1 В/м) $U_{осм} = l \cdot U_0 / \Delta\varphi$, то U_0 можно записать, как:

$$U_0 = U_{осм} \cdot \Delta\varphi / l, \quad (4.30)$$

где l – расстояние между электродами, см.

Тогда из выражения (4.29) следует, что k (равное 2,4694) представляет собой соотношение $U_{осм} / l$ (мкм/В·с).

Следовательно на основе анализа экспериментальной зависимости электроосмотической скорости движения частиц сапонита от величины потенциала на электродах (рисунок 4.6) установлено, что $U_{осм}$ – электроосмотическая подвижность воды в электрическом поле напряженностью 1 В/м соответствует произведению ($k \cdot l$) и при $l = 2,0$ см, составляет:

$$2,4694 \text{ (мкм/В}\cdot\text{с)}\cdot 0,02 \text{ (м)} = 4,94\cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}. \quad (4.31)$$

В последующих экспериментах методом «электрофореза» с использованием электрофоретической ячейки в комплекте с микроскопом МБУ-5 и источником постоянного тока была определена величина дзета-потенциала поверхности частиц сапонита и их электрофоретическая скорость в зависимости от приложенного к частицам напряжения (таблица 4.4, рисунки 4.7, 4.8).

Таблица 4.4 – Статистические показатели определения дзета-потенциала (ζ) поверхности сапонита и электрофоретической скорости (v) перемещения частиц к аноду методом «электрофореза»

U, В	10	20	30	40	50	60
ζ , мВ	-17,9	-20,01	-17,04	-19,56	-22,4	-22,55
σ , мВ	3,03	4,23	3,71	4,63	4,31	3,32
Δ , мВ	1,42	1,98	1,73	2,17	2,02	1,55
v , мкм/сек	2,52	5,64	7,2	11,02	15,77	19,06
σ , мкм/сек	0,43	1,19	1,57	2,61	3,03	2,8
Δ , мкм/сек	0,2	0,56	0,73	1,22	1,42	1,31

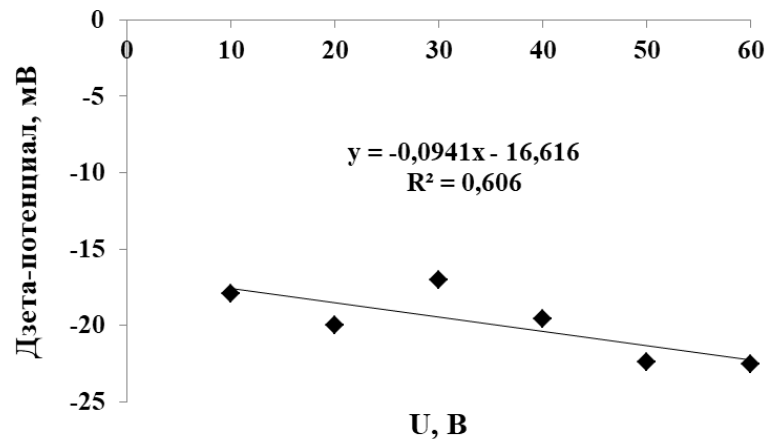


Рисунок 4.7 – Зависимость дзета-потенциала поверхности частиц сапонита от величины напряжения на электродах (метод «электрофореза»)

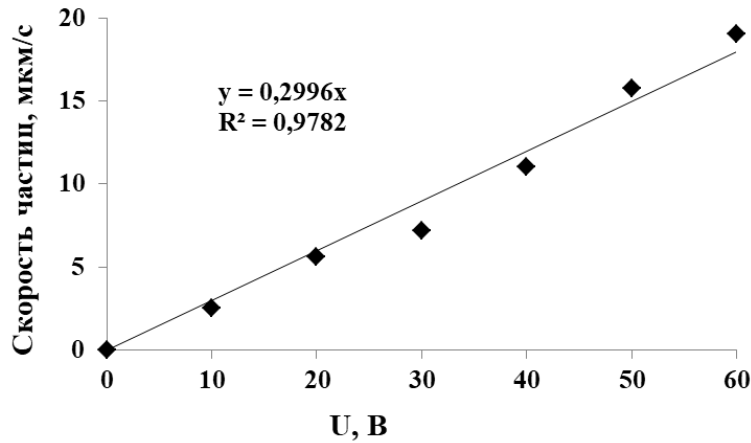


Рисунок 4.8 – Зависимость электрофоретической скорости движения частиц сапонита от величины потенциала на электродах

Установлено, что при изменении напряжения в 6 раз с 10 В до 60 В величина дзета-потенциала изменяется незначительно и находится в пределах от -17,9 мВ до -22,55 мВ (рисунок 4.7), тогда как величина электрофоретической скорости минеральных частиц увеличивается в 7,6 раза с 2,52 мкм/с до 19,06 мкм/с (рисунок 4.8) при величинах доверительного интервала (95 %) от 0,2 до 1,42 мкм/с, стандартного отклонения – от 0,43 до 3,03 мкм/с (рассчитаны по 20 значениям). Установлено, что с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 \sim 0,98$) зависимость электрофоретической скорости движения частиц сапонита (U_0 , мкм/с) от величины потенциала на электродах ($\Delta\varphi$, В) описывается линейным уравнением:

$$U_0 = k \cdot \Delta\varphi = 0,2996 \cdot \Delta\varphi. \quad (4.32)$$

Если принять, что $U_{\text{эф}} = l \cdot U_0 / \Delta\varphi$, то U_0 можно записать как:

$$U_0 = U_{\text{эф}} \cdot \Delta\varphi / l. \quad (4.33)$$

Тогда из выражения (4.32) следует, что k (равное 0,2996) представляет собой соотношение $U_{\text{эф}}/l$ (мкм/В·с).

Следовательно на основе анализа экспериментальной зависимости электрофоретической скорости движения частиц сапонита от величины потенциала на электродах (рисунок 4.8) установлено, что $U_{эф}$ – электрофоретическая подвижность частицы сапонита в электрическом поле напряженностью 1 В/м соответствует произведению ($k \cdot l$) и при $l = 1$ см, составляет $0,2996$ (мкм/В·с) $0,01$ (м) или около $0,3 \cdot 10^{-8}$ (м²/В·с).

Разница в значениях дзета-потенциала частиц сапонита, определенных методами «электроосмоса» и «электрофореза» объясняется тем, что в первом случае определение величины дзета-потенциала основано на перемещении жидкости в пористых телах (в минеральной навеске) под действием электрического поля, а во втором – на явлении перемещения отдельной минеральной частицы. Важно отметить, что при величине потенциала на электродах от 10 до 60 В скорости перемещения частиц сапонита к аноду 2,52-19,06 мкм/с и электрофоретическая подвижность частиц – $0,3 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с существенно ниже скоростей перемещения воды к катоду 28,5-142,2 мкм/с и электроосмотической подвижности воды – $4,94 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с. Возможно данный факт обусловлен высокой подвижностью катионов. Так, например подвижность катионов кальция составляет $6,2 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с, т.е. при величине напряженности электрического поля от 500 В/м ($U=10$ В, расстояние между электродами – 2,0 см) до 3 000 В/м ($U=60$ В, расстояние между электродами – 2,0 см) скорость катионов кальция (без учета сил сопротивления среды) может составить от 31,0 до 186,0 мкм/с, соответственно.

Таким образом, на основе анализа структуры и кристаллохимических свойств сапонита, расчетов его тетраэдрического, октаэдрического зарядов, величины электрокинетического потенциала научно обоснована возможность применения электрохимического метода (электрохимической сепарации) для извлечения отрицательно заряженного сапонита на аноде и осмотического выделения осветленной воды на катоде.

Конструкция электрохимического сепаратора и используемый источник питания постоянного тока должны обеспечивать возможность регулирования величины потенциала электродной системы от 0 до 60 В. При этом максимальная величина анодной плотности тока должна находиться в пределах 76 А/м^2 . Кроме того, для обеспечения максимального извлечения частиц сапонита на аноде и максимальной степени очистки исходной воды основные конструктивные параметры электрохимического сепаратора должны быть разработаны с учетом электрофоретической скорости частиц сапонита от 10 до 19,06 мкм/с, электроосмотической скорости воды от 90 до 142 мкм/с при расстоянии между электродами не более 1 см.

4.2. Разработка и стендовые испытания аппарата для электрохимической сепарации сапонитсодержащих вод

С учетом рекомендаций к конструкции электрохимического сепаратора, приведенных в разделе 4.1 разработан лабораторный электрохимический барабанный сепаратор и изготовлен стенд для очистки и обесшламливания техногенных вод ОФ Ломоносовского ГОКа с попутным получением сапонитсодержащего продукта.

На рисунке 4.9, представлен внешний вид стенда (а) и лабораторного электрохимического барабанного сепаратора (б). Исходная сапонитсодержащая вода из напорной емкости (рисунок 4.9, поз.1), оборудованной перемешивающим устройством, поступает в электрохимический сепаратор (рисунок 4.9, поз.3). Питание двигателя барабана сепаратора (для его вращения) постоянным током осуществляется от импульсного источника (рисунок 4.9, поз.2) Extech 600 Вт (20 А, 30 В). Подача постоянного тока на анод (барабан) и катод (ванна) сепаратора осуществляется от аналогичного импульсного источника.

На рисунке 4.10 представлена схема электрохимического сепаратора; технические параметры сепаратора приведены в таблице 4.5. Вольт-амперная характеристика сепаратора при обработке исследуемых сапонитсодержащих вод приведена на рисунке 4.11.

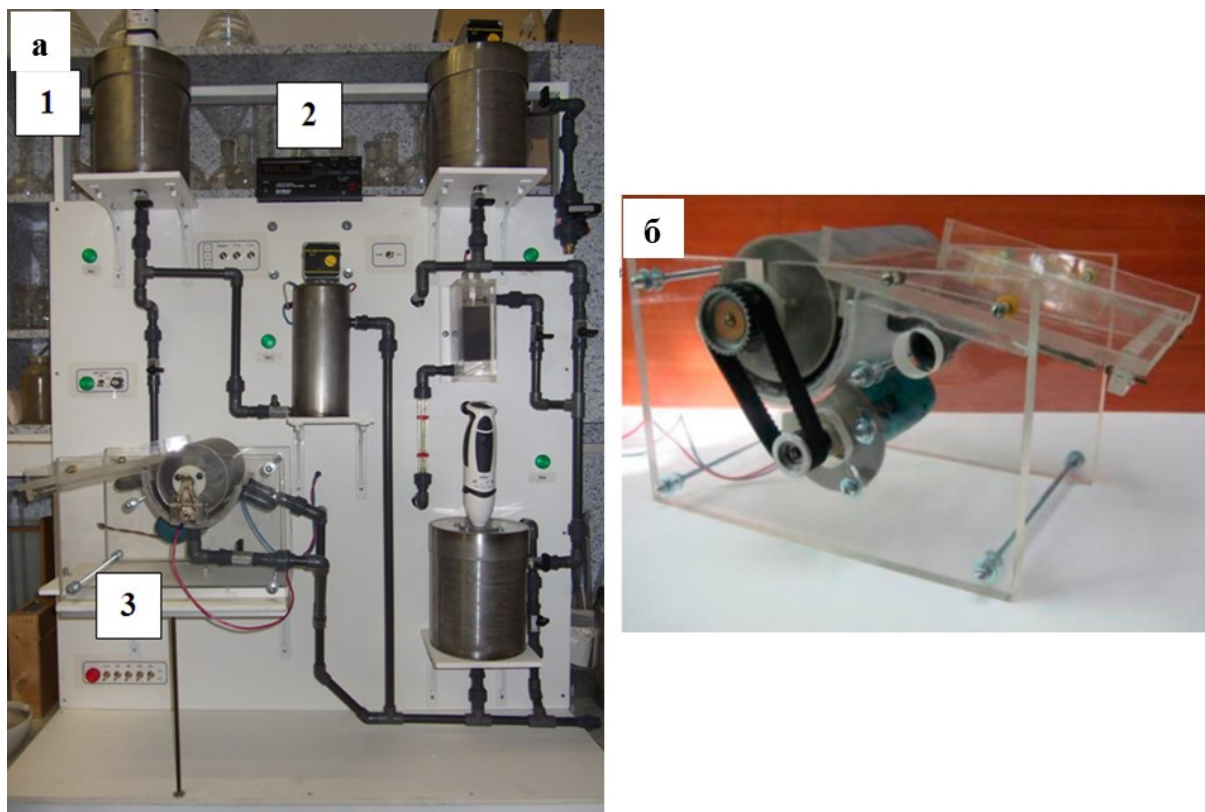


Рисунок 4.9 – Модульный лабораторный стенд для проведения исследований по обесшламливанию техногенных вод (а) и разработанный лабораторный электрохимический сепаратор

Сепаратор состоит из барабана (рисунок 4.10, поз.1), поверхность которого изготовлена из электропроводящего материала. Барабан приводится во вращение от двигателя (рисунок 4.10, поз.5), через редуктор и ременную передачу. Поверхность барабана через токосъемник (рисунок 4.10, поз.6) и шины подключена либо к положительному полюсу источника постоянного напряжения (в первой серии экспериментов), либо к отрицательному (во второй серии экспериментов).

Сапонитсодержащая вода непрерывно подается в ванну (рисунок 4.10, поз.2), расположенную под барабаном.

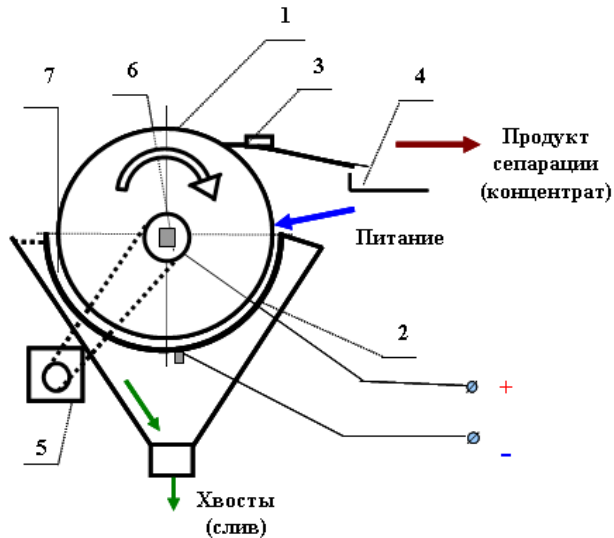


Рисунок 4.10 – Принципиальная схема лабораторного электрохимического сепаратора (1 - барабан; 2 - ванна; 3 - скребок; 4 - разгрузочный лоток; 5 - привод; 6- токосъемник; 7 - питающая полость)

Ванна через шину подключена к отрицательному полюсу источника постоянного напряжения (к положительному – во второй серии экспериментов). Частицы минералов, находящиеся в воде, проходя по питающей полости (рисунок 4.10, поз.7), образованной барабаном и ванной, за счет электростатических сил:

- в первой серии экспериментов закрепляются на положительно заряженной поверхности барабана, далее удаляются с нее скребком (рисунок 4.10, поз.3) и разгружается по лотку (рисунок 4.10, поз.4). Слив электрохимической сепарации отводится через переливные отверстия в ванне сепаратора;

Таблица 4.5 – Технические параметры лабораторного электрохимического сепаратора

Максимальная производительность, $\text{дм}^3/\text{ч}$	4 – 9
Диаметр барабана, мм	110
Длина барабана, мм	195
Частота вращения барабана, мин^{-1}	0,5 – 60
Максимальная линейная скорость вращения барабана (при 60 мин^{-1}), м/с	0,345
Рабочий объем ванны, мдм^3	200
Максимальная токовая нагрузка, А	4
Межэлектродное расстояние, мм	8
Рабочая площадь (погруженной в суспензию части) барабана, м^2	0,025
Максимальная анодная плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$	86

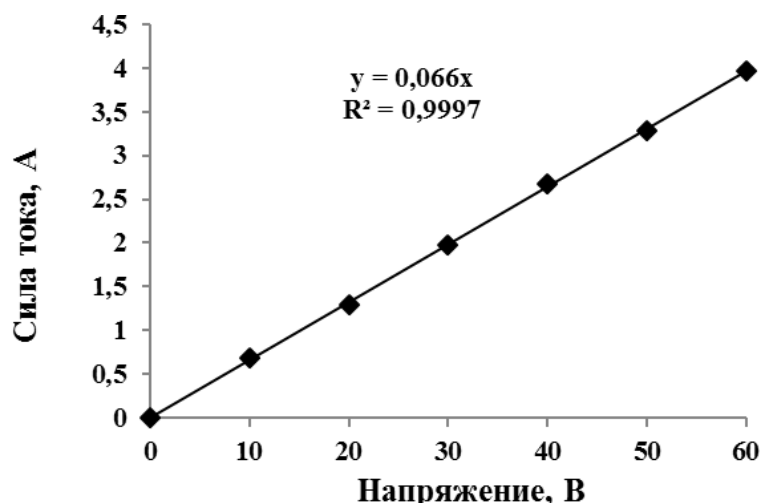


Рисунок 4.11 – Вольт-амперная характеристика электродной системы сепаратора при обработке исследуемых сапонитсодержащих вод

- во второй серии экспериментов (после смены полярности электродной системы) закрепляются уже на положительно заряженной ванне сепаратора. На вращающийся барабан подается отрицательный заряд, при определенной величине которого у барабана скапливается слой чистой воды, который механически выносится при вращении барабана, далее отсекается плотно прилегающим скребком и стекает по лотку. После каждого эксперимента барабан снимался для извлечения сапонитсодержащей фазы из ванны сепаратора.

Обработку исследуемых вод в аппарате проводили в проточном режиме с контролем параметров сепарации, количества и качества выделяемых продуктов.

В ходе сепарации (в первой серии экспериментов) сапонитсодержащих вод с концентрацией твердой фазы 111 г/дм^3 извлеченные минералы постоянно удалялись с барабана, что предотвращало накапливание на ней твердых минеральных продуктов и обеспечивало непрерывность процесса (рисунок 4.12).

Технологические показатели первой серии экспериментов (рисунок 4.13) подтвердили возможность стабильного и высокого извлечения сапонитсодержащего продукта из исследуемых сапонитсодержащих вод. Так, например, при величине потенциала между барабаном и ванной сепаратора 30В, частоте вращения барабана $0,5 \text{ мин}^{-1}$ и продолжительности электрохимической

сепарации сапонитсодержащей суспензии около 3 мин ($\sim 3,9$ дм³/ч) извлечение сапонитсодержащего продукта в сгущенный продукт составляет 71 %.



Рисунок 4.12 – Извлечение глинистых частиц на положительно заряженном барабане

Продолжительность обработки ($t_{\text{обр}}$) 2,3, 3,1, 4,7, 6,2 и 9,3 мин соответствует производительности сепаратора – 5,27, 3,87, 2,55, 1,93 и 1,29 дм³/ч.

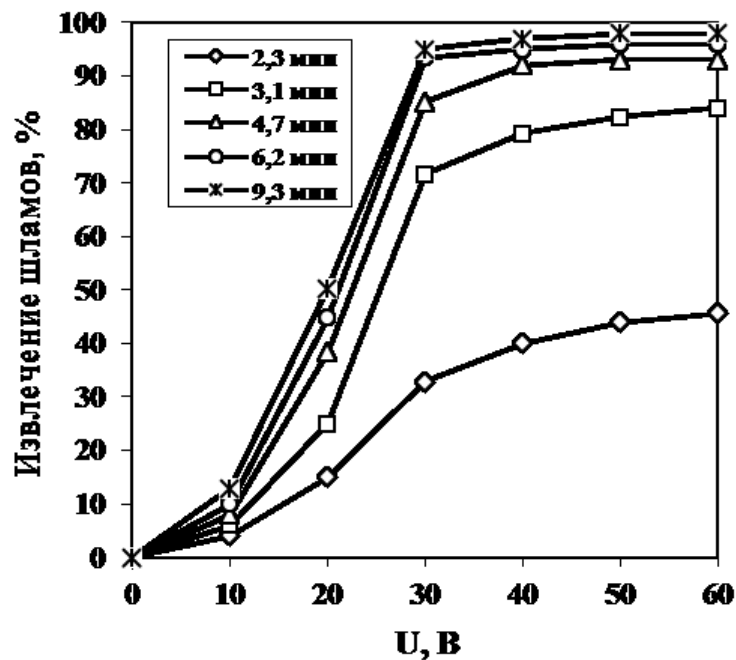


Рисунок 4.13 – Экспериментальное извлечение твердой фазы в сгущенный продукт в зависимости от потенциала электродной системы и продолжительности обработки исходной суспензии

Повышение извлечения сапонитсодержащего продукта на аноде до 85 % обеспечивается увеличением продолжительности обработки суспензии до 4,7 минут ($2,55 \text{ дм}^3/\text{ч}$). При этом расход электроэнергии на электрохимическую обработку 1 м^3 воды составил 23 кВт·ч (рисунок 4.14). Увеличение продолжительности обработки более 4,7 мин и напряжения, подаваемого на электродную систему, более 30 В приводит к резкому увеличению энергозатрат (рисунок 4.15). Так, например, повышение потенциала до 50 В и продолжительности обработки до 6 мин потребует более 80 кВт·ч на обработку 1 м^3 суспензии.



Рисунок 4.14 – Зависимость извлечения твердой фазы в сгущенный продукт (извлечение сапонитсодержащего продукта на барабане – аноде) от затрат электроэнергии на обработку 1 м^3 воды ($U = \text{const} = 30 \text{ В}$; продолжительность обработки $t_{\text{обр}} = 2,3, 3,1, 4,7, 6,2, 9,3$ минут)

На основе анализа результатов проведенных экспериментов установлены следующие рациональные параметры электрохимической сепарации с выделением сапонитсодержащего продукта на положительно заряженном барабане, обеспечивающие извлечение твердой фазы в сгущенный продукт на положительно заряженном барабане от 70 % до 85 %, выход осветленного слива

около 70 %; содержание твердой фазы в осветленном сливе менее 5 г/дм³, степень очистки сапонитсодержащей воды до 95,5 %: напряжение – 30 В, продолжительность обработки – от 3 мин до 4,7 мин, частота вращения барабана 0,5 мин⁻¹.

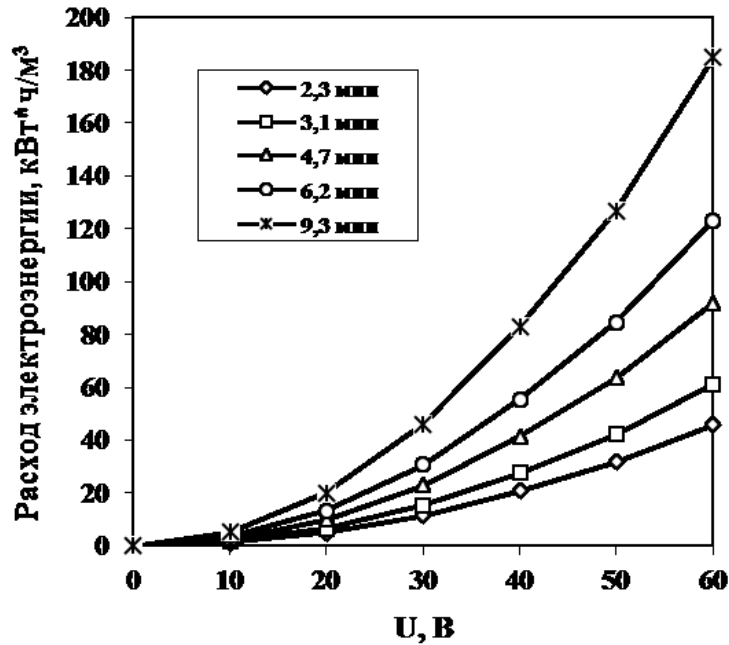


Рисунок 4.15 – Расход электроэнергии на обработку 1 м³ сапонитсодержащей воды в зависимости от потенциала электродной системы и продолжительности процесса

На рисунке 4.16 приведены расчетные показатели извлечения сапонитсодержащего продукта на положительно заряженном барабане лабораторного электрохимического сепаратора с учетом установленных ранее электрофоретических скоростей частиц в зависимости от потенциала на электродах. Теоретический расчет предполагаемой величины извлечения ε (%) проводился по формулам (4.34, 4.35):

$$\varepsilon = 100 \cdot U_0 \cdot t/l = 100 \cdot U_{\text{эф}} \cdot \Delta\varphi \cdot t/l^2 = 0.2996 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta\varphi \cdot t/l \quad (4.34)$$

или

$$\varepsilon = 100 \cdot U_0 \cdot V_p / Q \cdot l = 100 \cdot U_0 \cdot L \cdot B \cdot l / Q \cdot l = 100 \cdot U_0 \cdot L \cdot B / Q, \quad (4.35)$$

где $U_{эф}$ – подвижность частицы сапонита в электрическом поле напряженностью 1 В/м, м²/В·с;

l – расстояние между электродами, м;

$\Delta\varphi$ – разность потенциалов на электродах, В;

U_0 – электрофоретическая скорость частиц, м/с.

t – продолжительность обработки минеральной суспензии в сепараторе, с;

V_p – рабочий объем ванны сепараторы, см³;

L – длина окружности барана погруженная в суспензию, м;

Q – производительность аппарата, см³/с.

Приведенные формулы имеют ограничения (если расчетное извлечение более 100 %, то его величина принимается за 100 %).

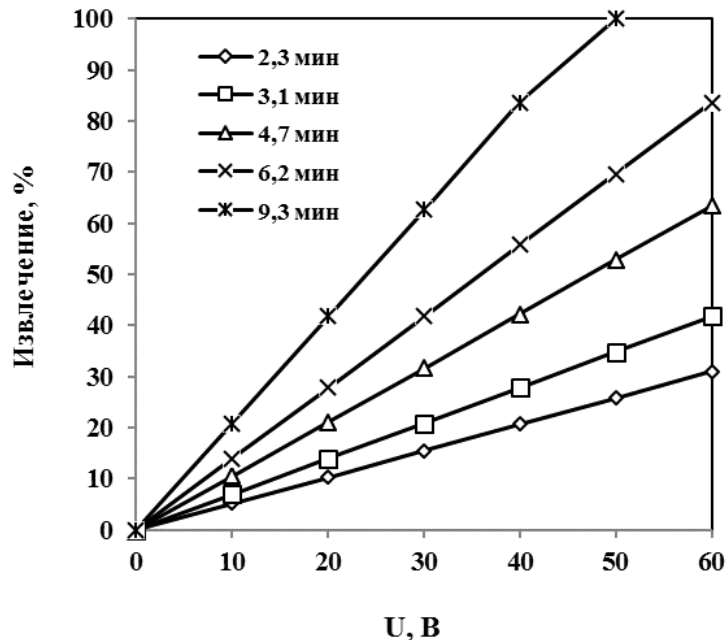


Рисунок 4.16 – Расчетное извлечение твердой фазы в сгущенный продукт в зависимости от потенциала электродной системы и продолжительности обработки исходной суспензии

Методом корреляционного анализа установлена высокая степень связи расчетных (рисунок 4.16) и экспериментальных (рисунок 4.15) показателей извлечения сапонитсодержащего продукта (таблица 4.6). Так, например, выборочный коэффициент корреляции Пирсона (r) находится в пределах 0,91 – 0,97; случайная величина (t) составляет от 4,89 до 8,54 и превышает t -распределение Стьюдента (95 %) 2,45, что подтверждает высокую корреляцию экспериментальных и расчетных значений извлечения.

Таблица 4.6 – Результаты корреляционного анализа взаимосвязи расчетных ($\epsilon_{рас}$) и экспериментальных ($\epsilon_{экс}$) показателей извлечения сапонитсодержащего продукта

U, В	2,3 мин		3,1 мин		4,7 мин		6,2 мин		9,3 мин	
	$\epsilon_{экс}$	$\epsilon_{рас}$	$\epsilon_{экс}$	$\epsilon_{рас}$	$\epsilon_{экс}$	$\epsilon_{рас}$	$\epsilon_{экс}$	$\epsilon_{рас}$	$\epsilon_{экс}$	$\epsilon_{рас}$
10	4,00	5,17	6,00	6,97	8,00	10,56	10,00	13,93	12,90	20,90
20	15,00	10,34	25,00	13,93	38,30	21,12	44,80	27,86	50,30	41,79
30	32,80	15,50	71,60	20,90	85,20	31,68	93,50	41,79	95,00	62,69
40	40,00	20,67	79,30	27,86	92,00	42,24	95,00	55,73	97,00	83,59
50	44,00	25,84	82,30	34,83	93,00	52,80	96,00	69,66	98,00	100,00
60	45,60	31,01	84,00	41,79	93,00	63,37	96,00	83,59	98,00	100,00
Статистические показатели										
r	0,97		0,94		0,92		0,91		0,95	
R^2	0,94		0,88		0,85		0,83		0,90	
t	8,54		5,95		5,36		4,89		6,83	
p	0,0004		0,0019		0,0030		0,0045		0,0010	

Однако, несмотря на все достоинства, вышеуказанный способ извлечения сапонитсодержащего продукта имеет существенные недостатки: высокий удельный расход электроэнергии на обработку минеральной суспензии, отсутствие постоянного выделения осмотического выделения воды в прикатодной части электродной системы, а также разгрузка жидкой фазы (осветленного слива) через отверстие в центре ванны сепаратора, не обеспечивающая равномерный излив вдоль всей длины барабана (ванны), что снижает эффективность как осмотических, так и электрофоретических процессов.

В связи с указанными недостатками, был испытан второй вариант разработанного метода и устройства электрохимической сепарации,

закрывающийся в смене полярности (заряда) барабана. В этом случае на вращающийся барабан подается отрицательный заряд, при определенной величине которого из суспензии (на барабан) начинает извлекаться чистая водная фаза (рисунок 4.17), отсекаемая скребком при вращении барабана, а глинистый материал остается в виде твердой фазы в ванне сепаратора. Недостаток данного способа заключается в невозможности продолжительной работы сепаратора из-за заиливания ванны сепаратора сапонитсодержащим продуктом.

Как и в первом случае, наиболее рациональная величина потенциала электродной системы, обеспечивающая высокое извлечение сапонита при минимальных расходах электроэнергии, составляет 30 В (рисунок 4.18).

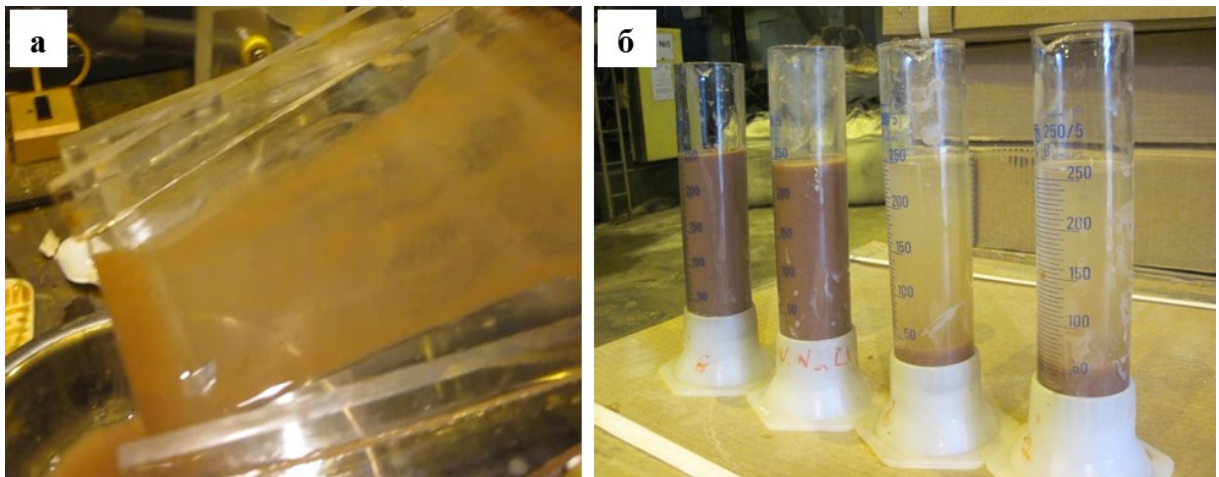


Рисунок 4.17 – Извлечение жидкой фазы на отрицательно заряженной подвижной поверхности барабана (а – стекание осветленной воды по лотку сепаратора, б – пробы сапонитсодержащих вод после 30 мин отстаивания: слева-направо – 1, 2 – исходная вода, 3, 4 – вода, извлеченная с барабана)

В результате проведенных экспериментов (рисунок 4.19) установлено, что в случае проведения сепарации в условиях электрофоретического извлечения шламов в положительно заряженной ванне сепаратора при параллельном осмотическом извлечении воды с отрицательно заряженного барабана-анода за счет повышения производительности аппарата с 1,3-5,3 дм³/ч до 4,2-15 дм³/ч при идентичных показателях извлечения сапонитсодержащего продукта происходит значительное снижение расхода электроэнергии на ее обработку (извлечение сапонита). Так, например, извлечение твердой фазы около 85 % достигается при

удельных энергозатратах ~ 10 кВт·ч на 1 м^3 суспензии, что почти в 2,3 раза ниже расхода электроэнергии при ее извлечении на положительно заряженном барабане-аноде равном $23 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ (рисунки 4.14 и 4.15).

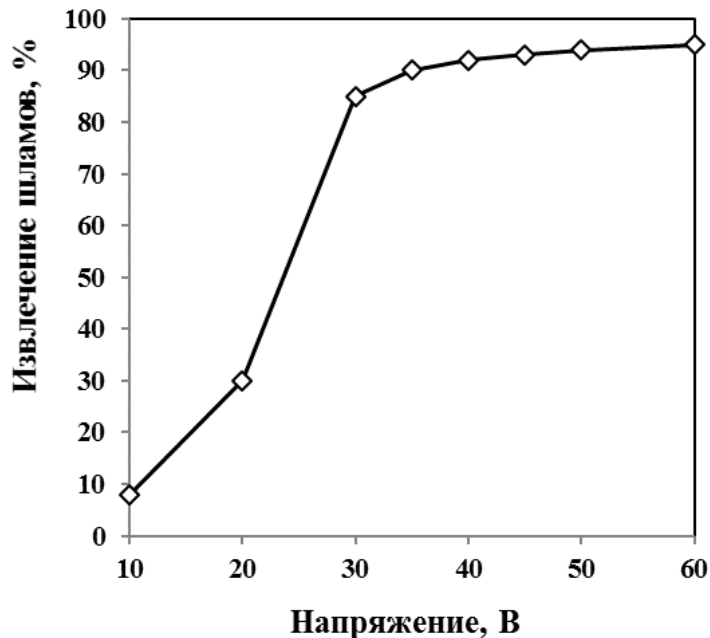


Рисунок 4.18 – Зависимость извлечения твердой фазы от потенциала электродной системы (частота вращения барабана 20 мин^{-1} , продолжительность обработки 2 мин)

Таким образом, установлены следующие рациональные параметры обработки (барабан – катод), обеспечивающие более 80 % извлечения сапонитсодержащего продукта из техногенных вод с содержанием твердой фазы $111 \text{ г}/\text{дм}^3$: производительность сепаратора – $6 \text{ дм}^3/\text{ч}$, потенциал электродной системы – 30 В, частота вращения барабана $\sim 20 \text{ мин}^{-1}$, линейная скорость поверхности барабана – $11,6 \text{ см}/\text{с}$, удельный расход электроэнергии $\sim 10 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$. При этом выход осветленного слива составил около 58 %, содержание твердой фазы в сливе – $28 \text{ г}/\text{дм}^3$, извлечение сапонитсодержащего продукта на аноде – 85 %, при содержании твердой фазы – около $227 \text{ г}/\text{дм}^3$ (при частоте вращения барабана-катода 20 об/мин извлекается $72,7 \text{ мл}/\text{мин}$ воды на катоде, что позволяет рассчитать толщину слоя извлекаемой воды – 54 мкм).

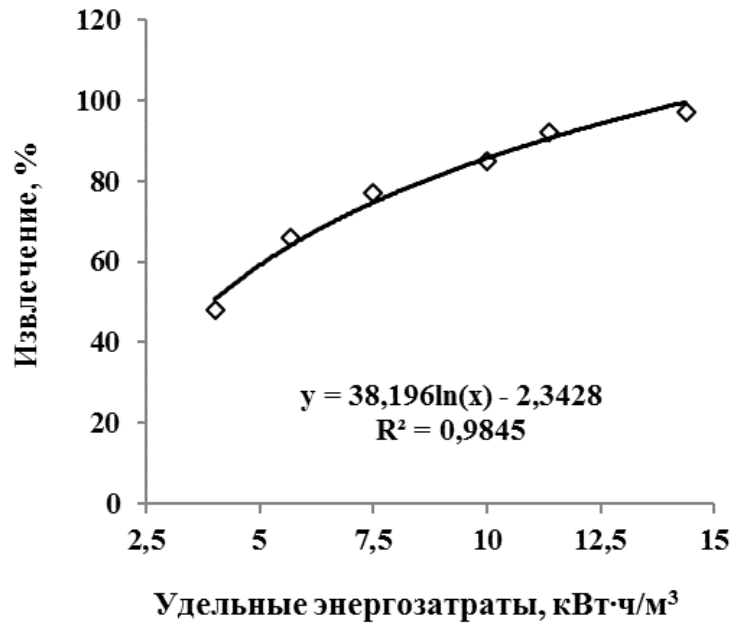


Рисунок 4.19 – Извлечение твердой фазы (в положительно заряженной ванне сепаратора) при параллельном выделении воды на отрицательно заряженном барабане от затрат электроэнергии на обработку 1 м³ воды (U = 30 В, частота вращения барабана 20 мин⁻¹, производительность (точки слева направо) 18,7, 13,2, 10,0, 6,6, 5,2 дм³/ч)

В результате проведенных экспериментов также было установлено, что применение второго способа электрохимической обработки при линейной скорости барабана до 10,4 см/с (рисунки 4.20 и 4.21), обеспечивает при выходе осветленного слива от 20 до 76 % получение следующих показателей:

- содержание твердой фазы в сливе от 20 до 30 г/дм³;
- степень очистки сапонитсодержащей воды от 75 до 90 %.

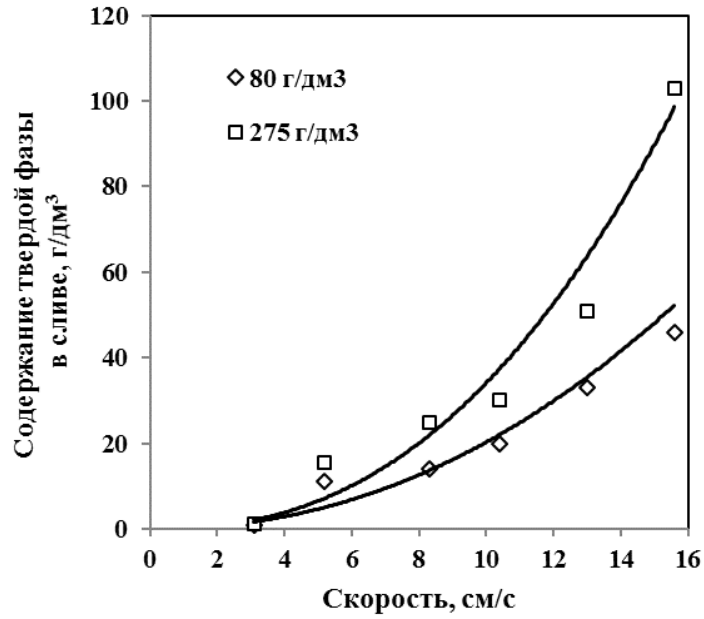


Рисунок 4.20 – Зависимость содержания твердой фазы в осветленном сливе от линейной скорости барабана (катод) при $U = 30$ В

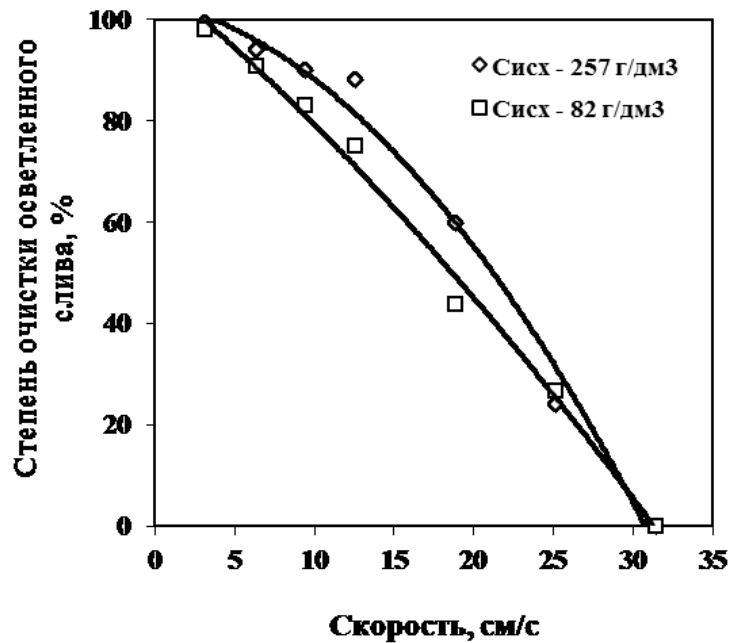


Рисунок 4.21 – Степень очистки осветленного слива в зависимости от линейной скорости барабана (катод) при $U = 30$ В

В результате проведенных исследований установлена возможность извлечения и осаждения шламов из техногенных вод хвостохранилища ОФ №1 Ломоносовского ГОКа двумя способами:

- использование электрохимического сепаратора с положительно заряженным барабаном позволяет извлекать (на барабане) до 85 % минералов монтмориллонитовой группы в концентрат с содержанием твердой фазы более 400 г/дм³, и получать до 65 % осветленного слива с содержанием твердой фазы менее 30 г/дм³ (что удовлетворяет требованиям обогатительных процессов);

- применение электрохимического сепаратора с отрицательно заряженным барабаном (для электроосмотического выделения воды на барабане-катоде) позволяет получать из исходных сапонитсодержащих вод до 76 % осветленного слива с содержанием твердой фазы до 30 г/дм³. При этом сгущенный продукт, остающийся в ванне сепаратора, также характеризуется содержанием твердой фазы до 400 г/дм³ и более.

Установлен диапазон изменения рациональных параметров электрохимической сепарации, обеспечивающий извлечение сапонита более 80 % и выход осветленного слива до 76 % при степени его очистки более 75 %: величина потребляемого постоянного линейного тока на 1 метр барабана-анода 9-12 А/м; производительность по твердому осадку с 1 метра барабана-анода 5-20 кг/ч; линейная скорость барабана – катода до 10,4 см/с, барабана – анода 0,05-0,1 см/с; величина рабочего напряжения 30 В.

Внедрение разработанного электрохимического метода позволит решить на объектах АО «Севералмаз» проблему переполнения хвостохранилища, за счет очистки техногенной воды и интенсификации процесса водооборота, стабилизировать процессы извлечения алмазов, снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также получать в промышленных масштабах целевые сапонитовые продукты, востребованные в народном хозяйстве.

4.3. Опытнo-промышленные испытания электрохимического метода воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения тонкодисперсных шламов

4.3.1. Разработка конструкции и изготовление опытнo-промышленного электрохимического модуля ЭХМ

На основании проведенных лабораторных экспериментов в ИПКОН РАН при непосредственном участии автора работы для обесшламливания техногенных вод АО «Севералмаз» была разработана принципиальная схема действующей модели электрохимического сепаратора ЭХМ-0.1 производительностью по исходному питанию до 100 дм³/ч (рисунок 4.22). Сепаратор состоит из двух отрицательно заряженных барабанов – катодов (1) и одного положительно заряженного барабана – анода (2). Поверхность барабанов изготовлена из электропроводящего материала. Барабаны крепятся к корпусу, выполненному из диэлектрического материала, через подшипниковые узлы (7), оборудованные уплотнителями (сальниками) для предотвращения попадания шламовых частиц внутрь подшипников. Барабаны – катоды приводятся во вращение от одного двигателя, через цепную передачу, редуктор и карданный вал. Крутящий момент барабана – анода обеспечивается серводвигателем через планетарный редуктор. Движение элеваторного колеса также осуществляется от двигателя через редуктор. Поверхности барабана – анода и барабанов – катодов через токосъемники (9) и шины подключены к положительному и отрицательному полюсам источника постоянного напряжения соответственно. Исходная сапонитсодержащая вода подается в сепаратор сверху между барабанами – катодами. При этом чистая вода (осветленный слив) движется к катодам (осмотическое движение) и далее при вращении барабанов – катодов с помощью прижимных пластин (10) отводится через отверстия в двух переливных карманах (6). Отрицательно заряженные частицы сапонита, находящиеся в воде, проходя между барабанами – катодами и барабаном – анодом, за счет электростатических сил закрепляются на положительно заряженной поверхности барабана – анода и

удаляются с нее скребковым устройством (8) в область шнековой разгрузки. Далее с помощью шнека (5) твердая фаза сепарации разгружается в ванну элеваторного устройства, из которой далее выгружается ковшами (3).

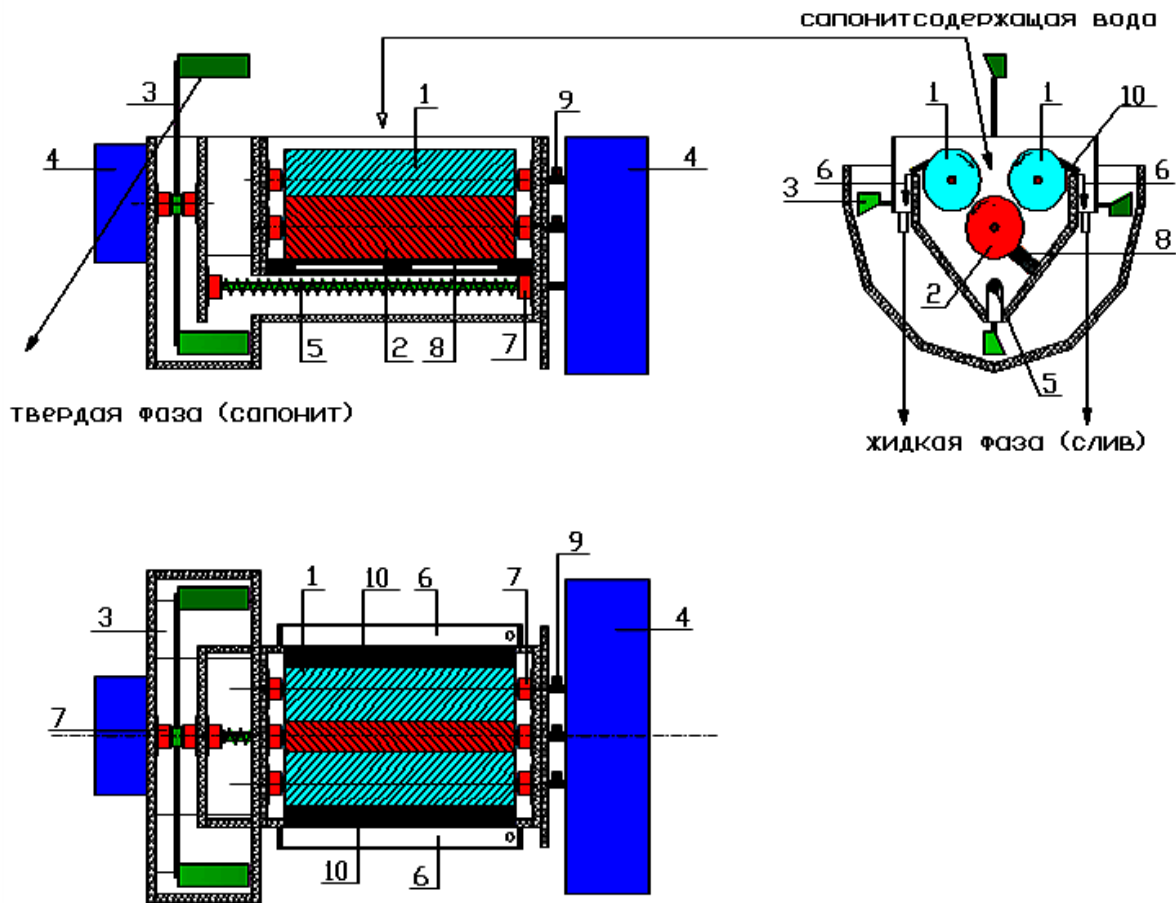


Рисунок 4.22 – Принципиальная схема электрохимического сепаратора ЭХМ-0.1 (1 – отрицательно заряженный барабан (катод); 2 – положительно заряженный барабан (анод); 3 – элеваторное устройство; 4 – приводы элеватора, шнека, барабанов; 5 – шнек; 6 – переливные карманы для осветленной воды; 7 – подшипниковые узлы в комплекте с сальниками; 8 – скребковое устройство для снятия шлама (сапонита) с анода; 9 – токосъемники; 10 – прижимные пластины из оргстекла для снятия слоя воды с барабанов –катодов и ее транспортировки в переливные карманы)

На основе разработанной схемы устройства была изготовлена действующая модель сепаратора (рисунок 4.23), техническая характеристика которого приведена в таблице 4.7. Конструкция аппарата позволяет проводить электрохимическую обработку исследуемых шламсодержащих вод в непрерывном проточном режиме с контролем параметров сепарации

(производительность, линейный ток, напряжение, частота вращения барабана и др.), количества и качества выделяемых продуктов.

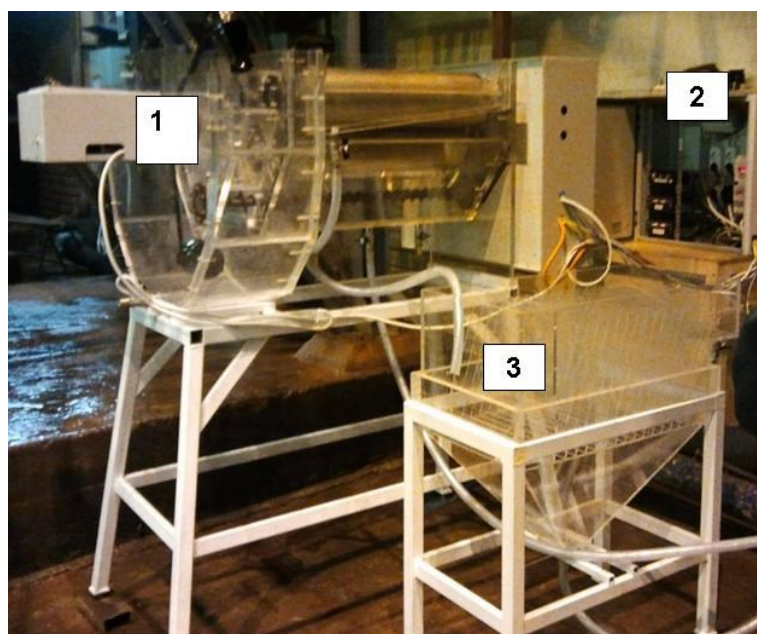


Рисунок 4.23 – Опытно-промышленный электрохимический сепаратор ЭХМ-0.1 (в комплексе с пакетным сгустителем) для очистки сапонитсодержащих вод (1 – электрохимический сепаратор ЭХМ-0.1; 2 – шкаф управления; 3 – пакетный сгуститель ПС-0.1)

Таблица 4.7 – Характеристика ЭХМ-0.1

№	Наименование параметра	Ед. измерения	Величина
1	Производительность по исходному питанию	дм ³ /ч	50-80
2	Производительность по осветленному сливу	дм ³ /ч	40-60
3	Производительность по твердому осадку	дм ³ /ч	10-40
4	Производительность по твердому осадку до	кг/ч	8-12
5	Удельный расход электроэнергии на получение 1 м ³ осветленного слива	кВт·ч/м ³	4-12
6	Величина потребляемого линейного тока (постоянного)	А	9-12
7	Величина рабочего напряжения	В	20-60
8	Расстояние между барабаном – катодом и барабаном – анодом	мм	11-30
9	Частота вращения барабанов – катодов	мин ⁻¹	10-60
10	Частота вращения барабана – анода	мин ⁻¹	0,01-2
11	Объем ванны ЭХМ-0,1	дм ³	120
12	Частота вращения вала элеватора	мин ⁻¹	0,2-5
13	Объем ковша элеватора	дм ³	0,3
14	Количество ковшей элеватора	шт	3

Технический результат, обеспечиваемый ЭХМ-0.1, заключается в снижении содержания тонкодисперсных взвешенных веществ, образованных разрушением минералов группы смектиты (в том числе сапонита и монтмориллонита) в техногенной воде хвостохранилища ОФ до уровня качества воды оборотного водоснабжения. Метод включает воздействие электрического тока на шламсодержащую воду при ее прохождении в промежутке между барабаном – катодом и барабаном – анодом, выполненных из электропроводящего материала (сталь марки Ст.3). Барабаны – катоды наполовину погружены в объем сепаратора. Барабан – анод находится под барабанами – катодами ровно посередине (поверхности всех барабанов строго параллельны). Расстояние между барабаном – анодом и барабанами – катодами регулируется поднятием или опусканием нижнего барабана – анода.

Рабочее напряжение между разноименно заряженными барабанами от 20 до 60 В; величина потребляемого постоянного тока от 9 до 12 А. Частота вращения барабанов-катодов (вращение осуществляется в противоположные стороны от 10 до 60 мин⁻¹; барабана-анода – от 0,01 до 2 мин⁻¹. Снятие сапонитсодержащего продукта с поверхности барабана – анода осуществляется непрерывно скребком.

Принципиальная схема управления ЭХМ-0.1 представлена на рисунке 4.24.

С целью доочистки осветленного слива с ЭХМ-0.1 был разработан и изготовлен пакетный сгуститель ПС-0.1 (рисунок 4.23, поз.3). Данный сгуститель в сравнении со стандартным пакетным сгустителем имеет больший (более вертикальный) – до 70 град угол наклона пластин пакета (в обычном ПС – 40-60 град) и большее расстояние (30 мм) между пластинами (в обычном ПС – 15-25 мм). Это объясняется высоким содержанием шламов в водных системах ОФ №1 и их малой крупностью (7 мкм).

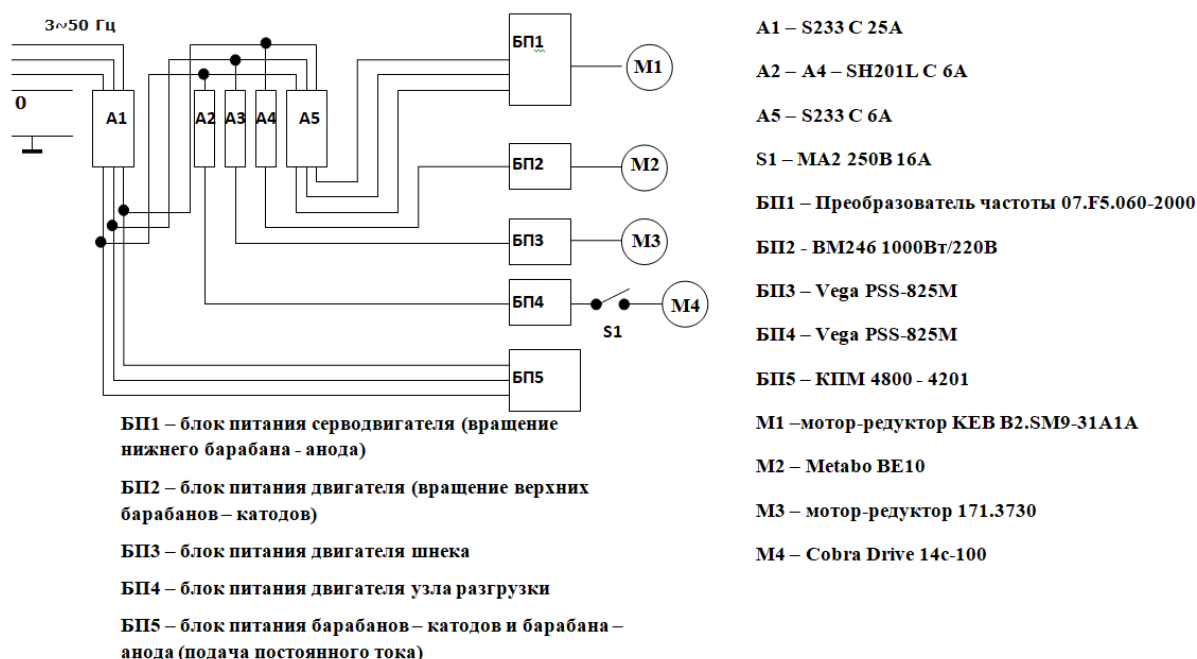


Рисунок 4.24 – Принципиальная схема шкафа управления ЭХМ-0.1

Техническая характеристика разработанного ПС-0.1 представлена в таблице 4.8.

Принцип работы пакетного сгустителя заключается в следующем: исходная шламовая вода поступает в ПС через питающий карман и далее поднимается снизу – вверх через набор пластин (пакет). При этом более крупные частицы оседают как в конусе, так и на пластинах сгустителя и далее разгружаются через дренажное отверстие. Более тонкие частицы вместе с осветленным сливом выносятся в сливной карман.

Таблица 4.8 – Характеристика ПС-0.1

№	Наименование параметра	Ед. измерения	Величина
1	Производительность по исходному питанию	дм ³ /ч	50-100
2	Производительность по осветленному сливу		45-135
3	Производительность по твердому осадку		5-15
4	Содержание твердого в питании, не более	г/дм ³	50
5	Содержание твердого в сливе, не более		20
6	Рабочий объем	дм ³	80

Таким образом, на основе принципиальной схемы и конструкции экспериментальной лабораторной модели электрохимического сепаратора

разработаны основные технологические параметры и документация, согласно которым изготовлен опытно-промышленный электрохимический сепаратор ЭХМ-0.1 в комплексе с пакетным сгустителем ПС-0.1.

4.3.2. Результаты испытаний опытно-промышленного электрохимического сепаратора ЭХМ в условиях ОФ №1 Ломоносовского ГОКа

Испытания электрохимического модуля ЭХМ-0.1 в комплексе с пакетным сгустителем ПС-0.1 проведены в цехе обогащения ОФ №1 в период с 14.12.2012 г. по 18.12.2012 г. с использованием сапонитсодержащих вод, характеризующихся содержанием твердой фазы от 50 до 257 г/дм³.

С целью последующих расчетов удельного расхода электроэнергии на обработку сапонитсодержащих вод в сепараторе ЭХМ-0.1 определена его вольт-амперная характеристика (рисунок 4.25).

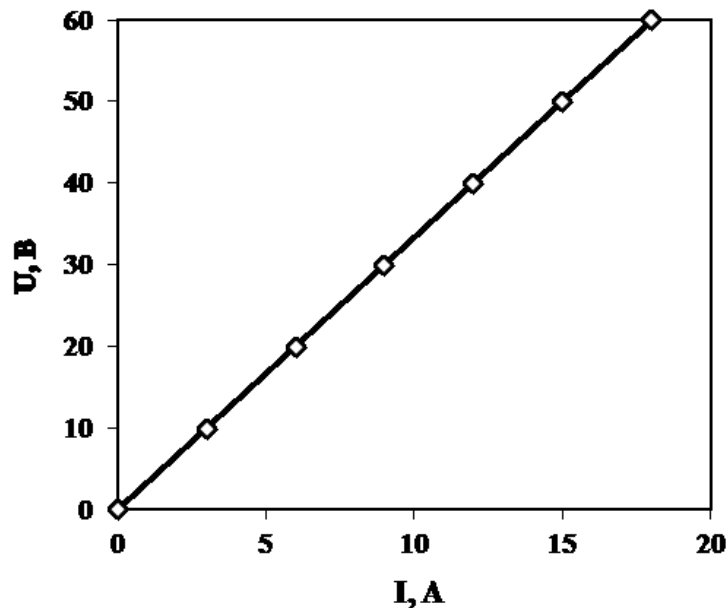


Рисунок 4.25 – Вольт-амперная характеристика ЭХМ-0.1

Из данных, представленных на рисунке 4.25 видно, что величина тока, обеспечивающая рабочее напряжение ~ 30 В между барабанами – катодами и барабаном – анодом находится в пределах до 10 А.

Производительность ЭХМ-0.1 по сливу регулируется числом оборотов барабанов – катодов (рисунок 4.26). Так, увеличение частоты вращения барабанов – катодов с 10 до 60 мин⁻¹ приводит к увеличению выхода слива с 20 до 240 дм³/ч.

В процессе испытаний было изучено влияние производительности ЭХМ-0.1 на изменение величины содержания твердой фазы в сливе сепаратора (рисунок 4.27). Из данных, представленных на рисунке 4.28 видно, что увеличение производительности аппарата с 20 до 80 дм³/ч приводит к увеличению содержания твердой фазы в осветленном сливе с 0,5 до 60 г/дм³. При этом слив, полученный при производительности ЭХМ-0.1 40 дм³/ч осветляется в пакетном сгустителе до 3-5 г/дм³; при производительности ЭХМ-0.1 60 дм³/ч до 19-32 г/дм³ при требуемом на ОФ №1 содержании 10-30 г/дм³. Таким образом, рациональная производительность по сливу ЭХМ-0.1 – 40 дм³/ч.

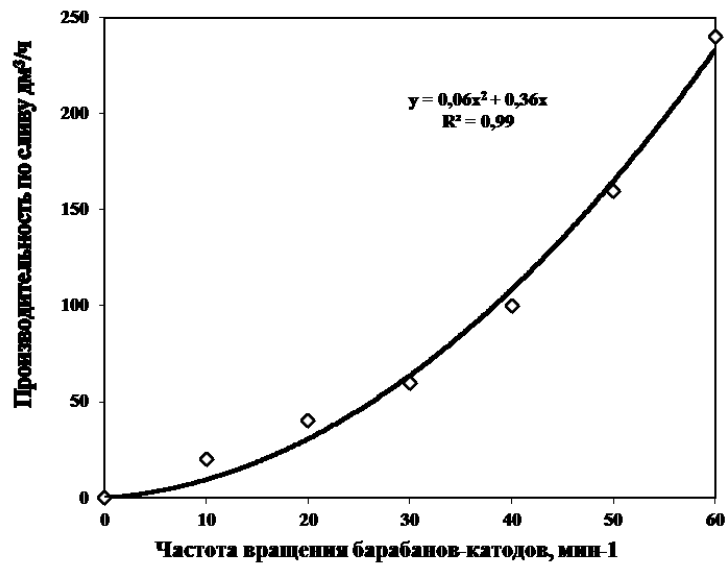


Рисунок 4.26 – Изменение выхода слива с ЭХМ-0.1 в зависимости от частоты вращения барабанов – катодов

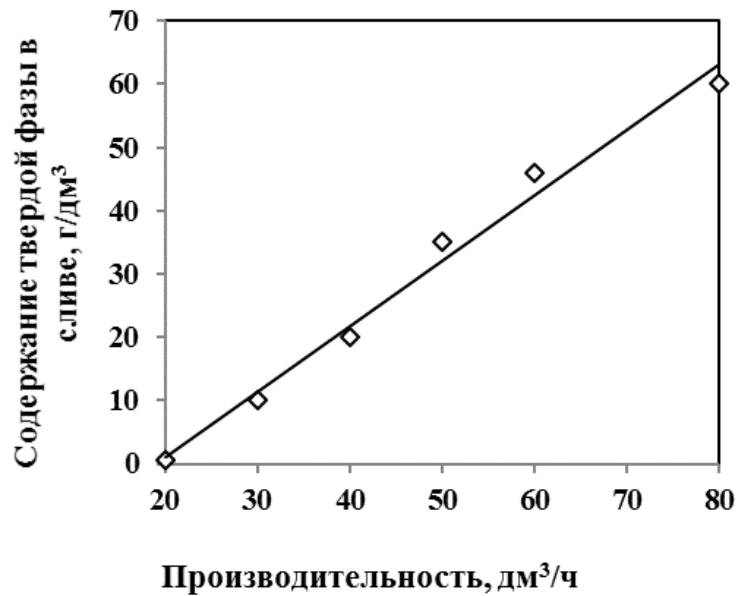


Рисунок 4.27 – Изменение содержания твердой фазы в сливе ЭХМ-0.1 в зависимости от его производительности

На рисунке 4.28 представлены результаты изучения изменения содержания твердой фазы в сливе ЭХМ-0.1 в зависимости от содержания шламов в питании (исходной воде) при производительности по сливу ЭХМ-0.1 – 40 дм³/ч и рабочем напряжении 30 В. Анализ данных результатов позволяет сделать вывод о том, что содержание шламов в исходной воде практически не влияет на качество осветленного слива и производительность ЭХМ-0.1. Так, например, увеличение содержания шламов в исходной воде более чем на 200 г/дм³ (с 50 до 257 г/дм³) приводит к увеличению содержания шламов в осветленном сливе всего на 10 г/дм³. Т.е. содержание твердой фазы в исходной воде практически не влияет на работу ЭХМ-0.1, что является положительным фактором для процесса обезвоживания и сгущения хвостовой пульпы и попутного получения сапонита.

Необходимо также отметить, что электрохимический метод позволяет получать сгущенный продукт с содержанием твердой фазы до 450-600 г/дм³.



Рисунок 4.28 – Изменение содержания твердой фазы в сливе ЭХМ-0.1 в зависимости от содержания шлама в питании (производительность по сливу ЭХМ-0.1 – 40 дм³/ч, рабочее напряжение 30 В)

Результаты контрольных (сводных) испытаний электрохимического метода для обесшламливания вод и извлечения твердой фазы – сапонита представлены в таблице 4.9.

Из данных, представленных в таблице 4.9 видно, что эффективное извлечение и осаждение тонкодисперсных шламов, как из оборотной воды участка хвостового хозяйства (УХХ) с содержанием шлама до 82 г/дм³, так и слива классификатора 1-КСН-24 с содержанием шлама 257 г/дм³, применением электрохимических воздействий осуществляется при следующих параметрах: производительность установки по сливу 40 дм³/ч, обеспечиваемая частотой вращения двух барабанов – катодов 20 мин⁻¹, барабана–анода – 0,1-0,5 мин⁻¹; удельный расход электроэнергии 4-7 кВт·ч/м³ исходной или 8-8,8 кВт·ч/м³ осветленной воды.

Данные параметры электрохимического модуля позволяют получить, независимо от исходной концентрации шлама в пульпе, осветленные сливы с содержанием твердой фазы от 20 до 40 г/дм³ и сапонитсодержащий продукт с содержанием твердой фазы до 450 (600) г/дм³ при ее извлечении до 80 %. При

этом доочистка слива в пакетном сгустителе обеспечивает получение осветленной воды с содержанием твердой фазы 3-15 г/дм³.

Таблица 4.9 – Качественно-количественные показатели работы электрохимического модуля (ЭХМ-0.1) в комплексе с пакетным сгустителем (ПС-0.1)

Наименование продукта	Выход продукта, дм ³ /ч	Содержание твердого, г/дм ³	Выход слива от исходного, %	Расход эл.энергии, кВт·ч/м ³ (исходной)/осветленной воды
Оборотная вода с УХХ				
Питание ЭХМ-0.1	50-80	50-82	-	-
Слив ЭХМ-0.1	40	20-34	50-80	(4-6,4)/8
Слив ПС-0.1	36	3-5	90	-
Слив ЭХМ-0,1	60	36-57	50-80	(2,7-4,3)/5,3
Слив ПС-0.1	54	19-32	90	-
Слив ЭХМ-0.1	60	34	50-80	(10,8-17,2)/21,6
Слив ПС-0.1	54	5	90	-
Слив классификатора 1-КСН-24				
Питание ЭХМ-0.1	80-100	257	-	-
Слив ЭХМ-0.1	40	30-41	40-50	(4,4-7,0)/8,8
Пески ЭХМ-0.1	40-60	до 450 (600)	50-60	-
Слив ПС-0.1	36	5-15	90	-

Увеличение производительности модуля по сливу в 1,5 раза (до 60 дм³/ч) за счет увеличения частоты вращения барабанов – катодов до 27-30 мин⁻¹ при тех же энергетических параметрах его работы приводит к повышению содержания твердой фазы в сливе ЭХМ-0.1 до 36-50 г/дм³; в сливе ПС-0.1 19-32 г/дм³. Однако при этом удельный расход электроэнергии на обработку пульпы снижается в 1,5 раза до 2,7-4,3 кВт·ч/м³ исходной или 5,3 кВт·ч/м³ осветленной воды.

Полученные результаты зафиксированы актом и протоколом испытаний (Приложения Б и В).

Таким образом, в результате проведенных опытно-промышленных испытаний подтверждена высокая эффективность электрохимического метода для обесшламливания вод ОФ №1 и извлечения из них сапонитсодержащего продукта, обеспечивающего получение осветленного слива с содержанием

шламов 3-15 г/дм³ и извлечение сапонитсодержащего продукта до 80 %. Экономическую эффективность применения данного метода можно обеспечить при сбыте сапонита, как попутного товарного продукта, например, в виде сырья для производства строительных материалов или сорбентов тяжелых металлов.

Разработанные технология и аппараты для извлечения сапонита из техногенных вод ОФ АО «Севералмаз» защищены двумя патентами (Приложение Г и Д).

Выводы по главе

На основе анализа литературных данных, минерального и химического составов исследуемого сапонитового продукта Архангельской алмазоносной провинции за возможные минеральные формулы приняты следующие: $((Ca_{0,1}, Na_{0,1}, K_{0,1})_{0,3} (Mg_{2,6}, Fe^{2+}_{0,1}, Fe^{3+}_{0,2})_{2,9} (Si_{3,6}, Al_{0,4})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca_{0,4} (Mg_{2,6}, Al_{0,2})_{2,8} (Si_{3,4}, Al_{0,6})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca_{0,35} (Mg_{2,6}, Al_{0,2})_{2,8} (Si_{3,5}, Al_{0,5})_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$. В соответствии с формулами рассчитаны величины: - заряда слоя (-0,4; -0,8 и -0,7); - заряды тетраэдрических сеток (-0,4; -0,6 и -0,5); - заряды октаэдрических сеток (0; -0,2 и -0,2); - поверхностная плотность заряда (13,1 мкКл/см²; 26,3 мкКл/см² и 23,0 мкКл/см²); площади базальной поверхности минерала, приходящиеся на один межслоевой катион (61,01 Å²/заряд; 30,51 Å²/заряд и 34,86 Å²/заряд).

На основе анализа электрокинетических явлений и специфических особенностей поведения дисперсных частиц при воздействии постоянного электрического тока и результатов экспериментальных исследований по изучению электроповерхностных свойств сапонитсодержащих продуктов подтвержден отрицательный заряд их поверхности и научно обоснована возможность применения электрохимического метода (электрохимической сепарации) для электрофоретического извлечения отрицательно заряженного сапонита на аноде и осмотического выделения осветленной воды на катоде.

Установлены зависимости электроосмотической скорости движения воды и электрофоретической скорости движения частиц сапонита от величины

потенциала на электродах и, как следствие, определены величины электроосмотической подвижности воды ($4,94 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и электрофоретической подвижности частицы сапонита ($0,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) в электрическом поле напряженностью 1 В/м. Более высокая подвижность воды, обусловленная высокой подвижностью катионов, в сравнении с подвижностью частицы сапонита обосновывает и более высокие скорости перемещения воды к катоду 28,5-142,2 мкм/с по сравнению со скоростью перемещения частиц сапонита к аноду 2,52-19,06 мкм/с при потенциалах электродной системы от 10 до 60 В.

С учетом установленных величин электроосмотической подвижности воды и электрофоретической подвижности частицы сапонита, разработана модель экспериментального электрохимического сепаратора, а также установлены эмпирические зависимости извлечения сапонита от параметров процесса электрохимической сепарации (расстояние между электродами, разность потенциалов на электродах, продолжительность обработки минеральной суспензии в сепараторе, рабочий объем ванны сепаратора, длина окружности барабана, погруженная в суспензию, производительность аппарата). Методом корреляционного анализа установлена высокая корреляционная зависимость расчетных и экспериментальных показателей извлечения сапонитсодержащего продукта.

С учетом конструкции экспериментальной лабораторной модели и анализа результатов исследований по извлечению на ней сапонитсодержащих продуктов и осветленной воды разработаны основные технологические параметры и комплект конструкторской и технической документации, согласно которым изготовлен опытно-промышленный электрохимический сепаратор ЭХМ-0.1 в комплексе с пакетным сгустителем ПС-0.1.

Опытно-промышленными испытаниями подтверждена высокая эффективность электрохимического метода для обесшламливания техногенных вод ОФ №1 и извлечения из них сапонитсодержащего продукта, обеспечивающего получение осветленного слива с содержанием шламов 3-15 г/дм³ и извлечение сапонитсодержащего продукта до 80 % при удельном расходе

электроэнергии 4-7 кВт·ч на 1м³ исходной или 8,0-8,8 кВт·ч/м³ осветленной воды. Экономическую эффективность применения данного метода можно повысить путем сбыта сапонита, как попутного товарного продукта, например, в виде сырья для производства строительных материалов или сорбентов тяжелых металлов.

Новизна и эффективность технологии подтверждена тремя патентами (№ 2529220 от 27.09.2014, №2535048 от 10.12.2014, № 2640437 от 09.01.2018) и актом опытно-промышленных испытаний на ОФ АО «Севералмаз».

ГЛАВА 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

5.1. Влияние процессов электрохимической и термической обработки на структурные, физико-химические и механические свойства сапонитсодержащих продуктов

5.1.1. Структура исследуемых сапонитсодержащих продуктов (форма, размер и удельная поверхность)

Структура – важнейшее качество дисперсных и поликристаллических твердых тел, определяющее их физические, физико-химические, механические и другие свойства [48]. Роль структуры при оценке поведения и свойств глин исключительно велика. Несмотря на это, изучение структур глин долгое время отставало от потребности практики, что было связано с высокой дисперсностью глинистых минералов и необходимостью использования высокоразрешающей исследовательской аппаратуры для их изучения при больших увеличениях. С появлением и развитием растровой электронной микроскопии (РЭМ) стало возможным изучение микроструктурных особенностей глинистых образований.

В природных условиях глинистые минералы встречаются в виде тонкодисперсных кристаллитов и их обломков, которые называются глинистыми частицами. Глинистые частицы обладают определенными физическими параметрами, наиболее важные из которых – размер, форма (габитус), удельная поверхность, пористость и др. При изучении физико-химических и технологических свойств глин эти параметры исключительно важны и во многом определяют свойства минералов.

Прочность кристаллитов глинистых минералов определяется прочностью энергии связи элементных слоев в их структуре. При прочих равных условиях, чем выше энергия связи слоев, тем больше размеры кристаллитов. Наиболее прочные структуры имеют каолиниты, хлориты и гидрослюды с низким

содержанием разбухающих межслоев. Перечисленные минералы имеют относительно прочные водородные или ионно-электростатические связи между структурными слоями, превышающие энергию гидратации межслоевого пространства. Сметиты и, в том числе, сапонит со структурой 2:1 (две тетраэдрических сетки и одна октаэдрическая), содержащие разбухающие слои, имеют меньшую энергию связи слоев. Поэтому частицы этих минералов обладают исключительно высокой дисперсностью.

Форма и размер частиц – важнейшие морфометрические характеристики глинистых минералов. Высокая дисперсность глин является их естественным состоянием. Дисперсность оценивается размером частиц, для характеристики которого берется максимальная длина и толщина частиц. Толщина частицы определяется количеством слагающих ее элементарных слоев и характеризует ее поперечный размер. Наименьшую длину имеют частицы наименее прочных сметитов.

Глинистые частицы имеют разнообразный внешний вид: от тонких пластинок до чешуек, трубок и листообразных образований.

Методом РЭМ установлено, что сапонитсодержащий продукт, полученный методом электрохимической сепарации шламсодержащих вод ОФ №1 (рисунок 5.1) представлен микроагрегатами частиц сапонита, имеющих вид высушенных листьев различной толщины и конфигурации со сморщенной поверхностью и слегка закрученными краями. Границы микроагрегатов практически не выделяемы в связи с тем, что, один микроагрегат перекрывает другой.

Микроструктура исследуемого сапонитсодержащего продукта схожа с микроструктурой осадка монтмориллонита, описанного в [48], и характеризуется крупноячеистым строением. При этом преобладают ячейки округлой формы размером 3-5 мкм. Стенки ячеек образованы листообразными микроагрегатами толщиной 0,2-0,4 мкм и длиной до 3-4 мкм с нечеткими контурами и часто завернутыми краями, взаимодействующими друг с другом по типу базис-скол и базис-базис, реже скол-скол. Стенки ячеек сложены тонкими листообразными ультрамикроагрегатами толщиной менее 0,1 мкм и длиной до 2 мкм.

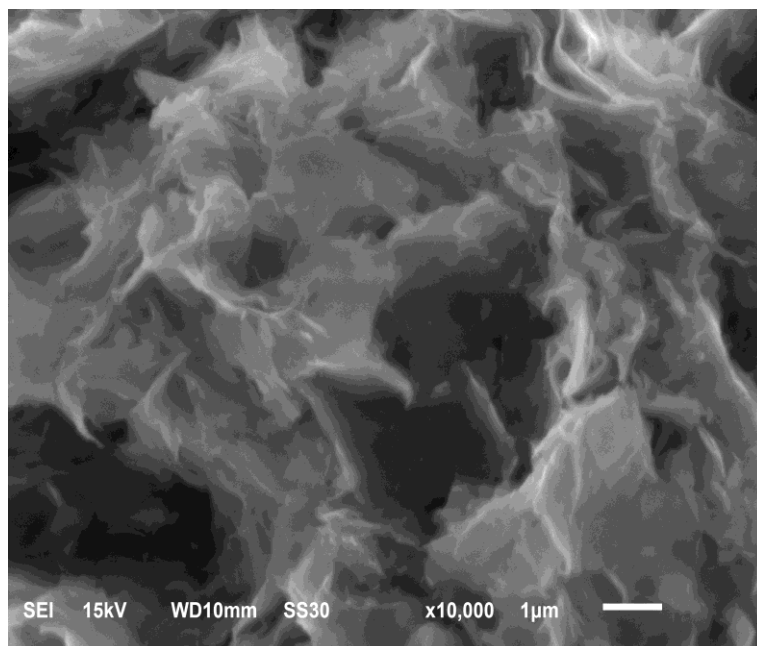


Рисунок 5.1 – РЭМ-изображение микроструктуры сапонитсодержащего продукта, полученного методом электрохимической сепарации

Кроме того, помимо микроагрегатов встречаются многочисленные пылеватые зерна крупностью до 200 мкм, покрытые глинистыми рубашками.

На рисунке 5.2 представлены РЭМ-изображения микроструктуры сгущенного продукта электрохимической сепарации – (рисунок 5.2, а) и твердой фазы, выделенной из исходной сапонитсодержащей техногенной воды (рисунок 5.2, б), из которых видно, что электрохимически модифицированный сапонитсодержащий продукт характеризуется более плотной упаковкой и меньшим размером частиц, что обеспечивает концентрацию твердой фазы в сгущенном продукте до 400-600 г/дм³, тогда как и при естественном осаждении под действием гравитационных сил и с применением реагентов-флокулянтов концентрация твердой фазы в сгущенном продукте не превышает 200-400 г/дм³.

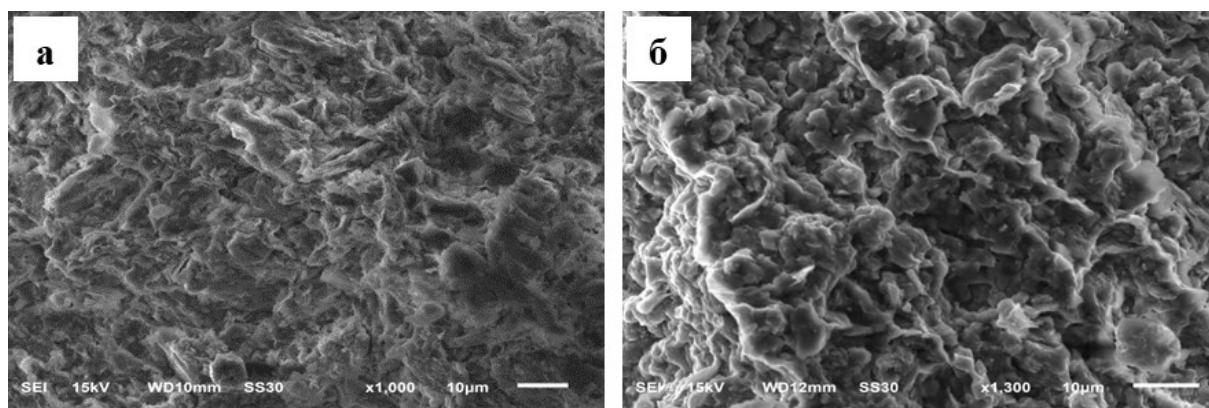


Рисунок 5.2 – РЭМ-изображения микроструктуры сгущенного сапонитсодержащего продукта (концентрата) электрохимической сепарации (а) и сапонитсодержащей фазы, выделенной из исходной техногенной воды (б)

Характеристики крупности минеральных частиц трех проб исходной сапонитсодержащей техногенной воды, отобранных с глубины от 1-го до 2-х метров в центральной части хвостохранилища ОФ №1 Ломоносовского ГОКа, определенные методом лазерной дифракции, представлены в таблице 5.1. И на рисунке 5.3 (проба №1). Установлено, что крупность частиц составляет 95 % класса -100 мкм, в том числе 50,0 % класса -7,33 мкм. Среднестатистические показатели (с вероятностью 90%) распределения частиц в пробах: среднеарифметический диаметр (D1) – (14,83±1,8) мкм, средний геометрический диаметр (D2) – (7,56±0,6) мкм, гармонический средний диаметр (D3) – (3,79±0,19) мкм, медиана (M) – (7,33±1,12) мкм.

Таблица 5.1 – Показатели крупности исходного сапонитсодержащего продукта

Статистические параметры	D1, мкм	D2, мкм	D3, мкм	M, мкм
Проба №1	15,51	7,58	3,78	7,11
Проба №2	15,05	7,91	3,92	8,07
Проба №3	13,92	7,20	3,68	6,80
Среднее	14,83	7,56	3,79	7,33
Доверительный интервал -90%	13,45	6,96	3,60	6,21
Доверительный интервал +90%	16,21	8,16	3,98	8,45
Дисперсия	0,67	0,13	0,01	0,44
Стандартное отклонение	0,82	0,36	0,12	0,66
Коэффициент вариации	5,53	4,70	3,09	9,04
Стандартные ошибки	0,47	0,21	0,07	0,38

Концентрат электрохимической сепарации (электрохимически модифицированный) – сапонитсодержащий продукт, выделяемый на положительно заряженном аноде, характеризуется наименьшей крупностью (таблица 5.2, рисунок 5.4): среднеарифметический диаметр – $(12,71 \pm 0,88)$ мкм, средний геометрический диаметр – $(6,93 \pm 0,21)$ мкм, гармонический средний диаметр – $(3,58 \pm 0,09)$ мкм, медиана – $(6,38 \pm 0,35)$ мкм. Данный факт обусловлен тем, что на аноде в первую очередь выделяются частицы сапонита (смектитов) в виду наличия у них отрицательного заряда, которые характеризуются, как правило, размером агрегатов от 3-5 мкм. Ввиду того, что в концентрат электрохимической сепарации извлекается до 80 % минеральной фазы из исходной минеральной сапонитсодержащей суспензии, области доверительных интервалов среднестатистических показателей крупности исходного продукта и концентрата электрохимической сепарации в незначительной степени пересекаются.

Таблица 5.2 – Показатели крупности концентрата электрохимической сепарации

Статистические параметры	D1, мкм	D2, мкм	D3, мкм	M, мкм
Проба №1	12,01	6,67	3,46	6,04
Проба №2	12,41	6,94	3,55	6,16
Проба №3	12,21	6,89	3,55	6,15
Проба №4	14,31	7,28	3,72	6,88
Проба №5	12,62	6,88	3,65	6,64
Среднее	12,71	6,93	3,58	6,38
Доверительный интервал -90%	11,83	6,72	3,49	6,03
Доверительный интервал +90%	13,59	7,14	3,68	6,73
Дисперсия	0,85	0,05	0,01	0,13
Стандартное отклонение	0,92	0,23	0,01	0,36
Коэффициент вариации	7,25	3,25	2,79	5,73
Стандартные ошибки	0,41	0,10	0,05	0,16

Хвосты электрохимической сепарации, обогащенные кварцем, доломитом, рутилом и др. минералами, характеризуются наибольшей крупностью (таблица 5.3, рисунок 5.5): среднеарифметический диаметр – $(15,19 \pm 0,85)$ мкм, средний геометрический диаметр – $(8,26 \pm 0,8)$ мкм, гармонический средний диаметр –

($4,06 \pm 0,28$) мкм, медиана – ($8,74 \pm 1,69$) мкм. При этом необходимо отметить, что области доверительных интервалов среднестатистических показателей крупности концентрата и хвостов электрохимической сепарации не пересекаются (таблица 5.4). Т.е., с вероятностью 90%, можно утверждать, что концентрат электрохимической сепарации в сравнении с хвостами характеризуется заметным снижением крупности частиц. Так, например, средний геометрический диаметр (наиболее корректный показатель крупности) частиц хвостов составляет – 8,26 мкм, концентрата – 6,93 мкм.

Таблица 5.3 – Показатели крупности хвостов электрохимической сепарации

Статистические параметры	D1, мкм	D2, мкм	D3, мкм	M, мкм
Проба №1	14,62	7,73	3,87	7,63
Проба №2	15,58	8,62	4,18	9,58
Проба №3	15,38	8,43	4,12	9,03
Среднее	15,19	8,26	4,06	8,74
Доверительный интервал -90%	14,34	7,46	3,78	7,05
Доверительный интервал +90%	16,04	9,05	4,33	10,40
Дисперсия	0,26	0,22	0,03	1,01
Стандартное отклонение	0,51	0,47	0,16	1,01
Коэффициент вариации	3,33	5,71	4,00	11,51
Стандартные ошибки	0,29	0,27	0,09	0,58

Таблица 5.4 – Сводные средние показатели крупности исходного сапонитсодержащего продукта, концентрата и хвостов электрохимической сепарации

Статистические параметры	D1, мкм	D2, мкм	D3, мкм	M, мкм
Исходный сапонитсодержащий продукт	$14,83 \pm 1,38$ (13,45–16,21)	$7,56 \pm 0,6$ (6,96–8,16)	$3,79 \pm 0,19$ (3,6–3,98)	$7,33 \pm 1,12$ (6,21–8,45)
Концентрат электрохимической сепарации (электрохимически модифицированный)	$12,71 \pm 0,88$ (11,83–13,59)	$6,93 \pm 0,21$ (6,72–7,14)	$3,58 \pm 0,09$ (3,49–3,68)	$6,38 \pm 0,35$ (6,03–6,73)
Хвосты электрохимической сепарации	$15,19 \pm 0,85$ (14,34–16,04)	$8,26 \pm 0,8$ (7,46–9,05)	$4,06 \pm 0,28$ (3,78–4,33)	$8,74 \pm 1,69$ (7,05–10,4)

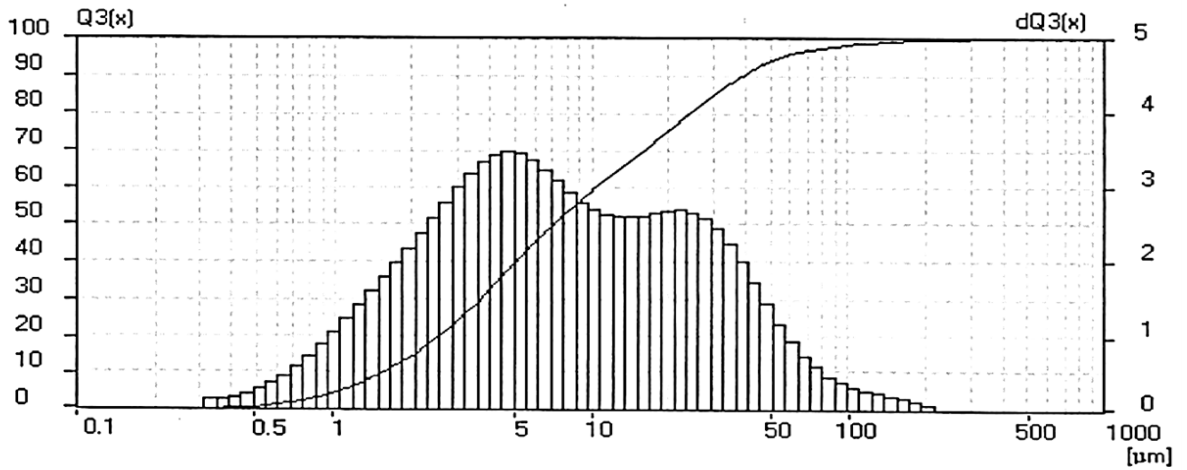


Рисунок 5.3 – Распределение частиц по крупности в исходном сапонитсодержащем продукте (проба №1, таблица 5.1)

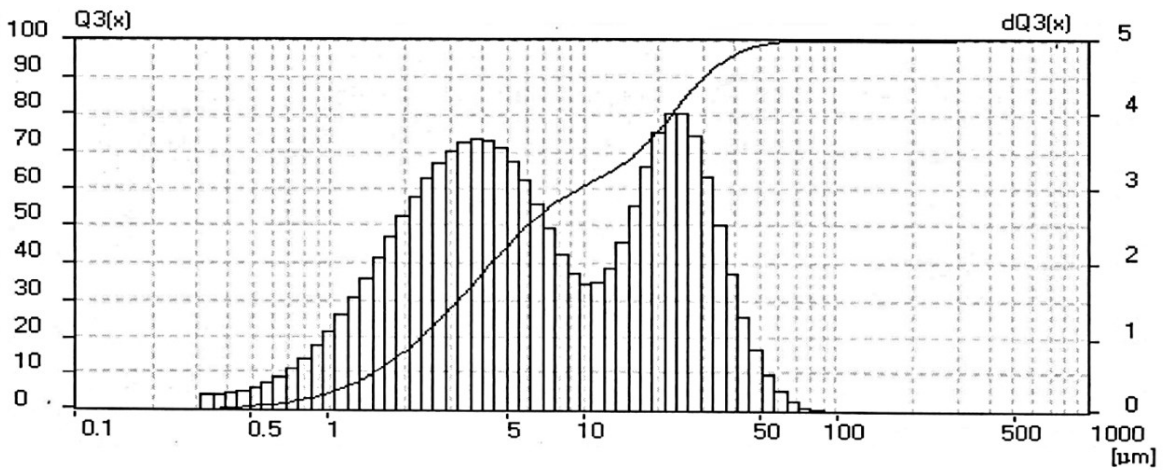


Рисунок 5.4 – Распределение частиц по крупности в концентрате электрохимической сепарации (проба №1, таблица 5.2)

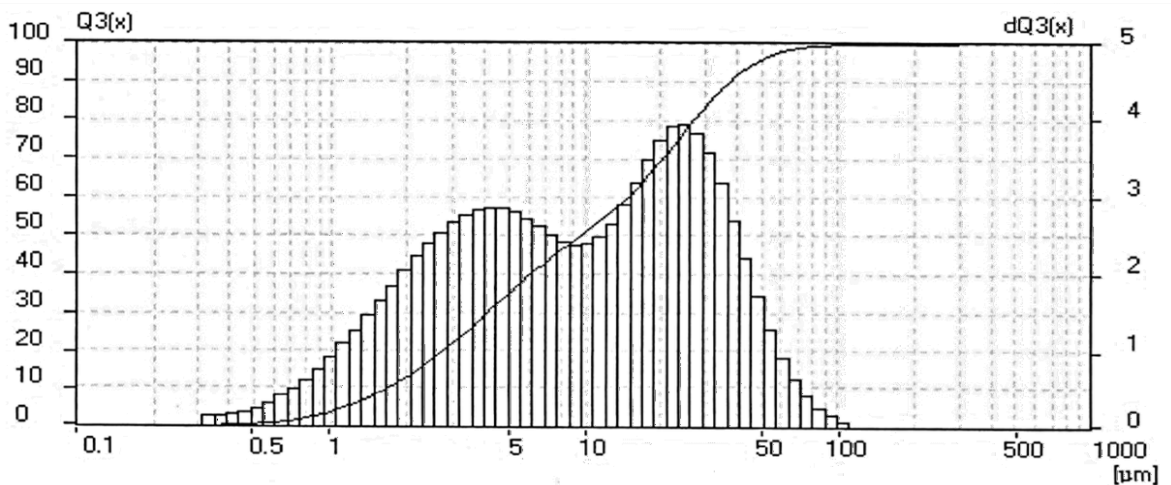


Рисунок 5.5 – Распределение частиц по крупности в хвостах электрохимической сепарации (проба №2, таблица 5.3)

Методом БЭТ с использованием высокопроизводительного анализатора AUTOSORB-1 было установлено, что электрохимически модифицированный сапонитсодержащий продукт характеризуется более высокой величиной удельной поверхности 43 м²/г по сравнению с исходным продуктом (40 м²/г).

5.1.2. Минеральный и химический составы исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта

На основе исследований минерального состава пробы сапонитсодержащего концентрата электрохимической сепарации, установлено повышение содержания минералов монтмориллонитовой группы с 68,0 % до 74,5%, при снижении содержания кварца и доломита на 4,0 % (таблицы 5.5 и 5.6). Данный факт подтверждается тем, что хвосты электрохимической сепарации техногенных сапонитсодержащих вод в основном представлены кварцем (спектры 1 и 2, рисунок 5.6) и доломитом (спектр 3, рисунок 5.6), а также и снижением крупности концентрата электрохимической сепарации.

Таким образом, в процессе электрохимической сепарации на аноде преимущественно выделяется тонкодисперсный сапонит.

Таблица 5.5 – Минеральный состав исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащих продуктов

Минерал	Содержание, %	
	Исходный сапонитсодержащий продукт	Электрохимически модифицированный сапонитсодержащий продукт
Сапонит (+монтмориллонит)	68,0	74,5
Кварц	14,0	12,0
Доломит	7,0	5,0
Кальцит	2,0	2,0
Гематит	2,5	2,5
Фторapatит	2,0	1,0
Рутил	1,5	1,0
Анатаз	1,0	1,0
Иллит	2,0	1,0
Сумма	100,0	100,0

Таблица 5.6 – Химический состав исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащих продуктов

Соединение	Содержание, %	
	Исходный	Электрохимически модиф.
Na ₂ O	0,40	0,24
MgO	15,85	16,19
Al ₂ O ₃	6,76	7,15
SiO ₂	48,43	46,58
K ₂ O	1,62	1,74
CaO	4,37	4,21
TiO ₂	0,86	0,92
MnO	0,12	0,12
Fe ₂ O ₃	7,19	7,62
P ₂ O ₅	0,48	0,51
п.п.п.*	13,83	14,65
прочие	0,09	0,07
Сумма, %	100,00	100,00

*- потери при прокаливании

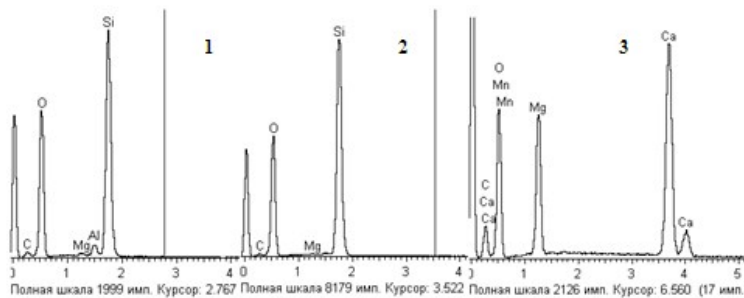
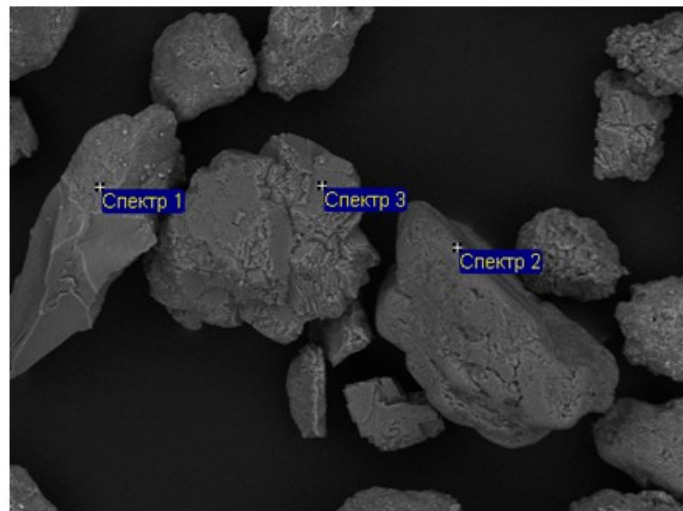


Рисунок 5.6 – РЭМ-изображение и рентгеновский спектр поверхности минеральных частиц хвостов электрохимической сепарации

5.1.3. Термогравиметрические исследования исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере воздуха и аргона выполнено исследование исходного сапонитсодержащего продукта (образец 1, рисунок 5.7) и полученного в процессе электрохимической сепарации (образец 2, рисунок 5.8). На термических кривых обоих образцов выделяется два основных эндотермических эффекта. Первый эндоэффект, позволяющий установить состав и характер гидратированных обменных катионов, связан с выделением адсорбционной и межпакетной воды. Его минимум составил 134,7 °С в первом образце и 136,3 °С – во втором; это позволяет сделать вывод о том, что основное минеральное вещество продукта – сапонит. При этом малоинтенсивные пики от 570 °С до 660 °С характеризуют присутствие в незначительных (до 10 %) количествах монтмориллонита. Пики при 770 °С – говорят об изоморфных замещениях Al на Mg в октаэдрических решетках сапонита. Дополнительные перегибы на кривых ДСК и термогравиметрии при температуре 210 °С и 214 °С, свидетельствуют о том, что в сапоните межслой представлен катионами Ca и Mg, а не Na – типа.

Примесь кварца фиксируется в обоих образцах и на кривых ДСК характеризуется небольшим эндоэффектом с минимумом при температуре 570-571 °С, отвечающим обратимому полиморфному превращению α -кварца в β -кварц.

Второй эндотермический эффект с минимумом при 771,7 °С в первом образце и 761,6 °С во втором, отвечает за выделение так называемой конституционной воды или гидроксила. Этот эффект характеризует термическую устойчивость минерала, так как при этом происходит частичная аморфизация вещества, и зависит от соотношения Al, Fe и Mg в октаэдрических слоях решетки и положения октаэдров в пределах октаэдрического слоя. Изоморфное замещение алюминия железом способствует понижению температуры этого эффекта, а алюминия магнием – повышению. В первом образце температура второго

эндоэффекта сместилась с 771,7 °С в 765,3 °С, что свидетельствует об отсутствии атомов железа в октаэдрах кристаллической решетки. Во втором образце температура, как в среде аргона, так и в воздушной среде осталась неизменной (761,6 °С), а ее абсолютная величина, ниже чем в первом образце, что свидетельствует о вхождении атомов железа в структуру минерала, и более высоком содержании железа во втором образце соответственно. Данный факт подтвержден результатами химического анализа: в первом образце содержание Fe_2O_3 составляет около 7,2 %, во втором – 7,6 %.

Таким образом, в результате дифференциально-сканирующей калориметрии получены следующие результаты:

- основное минеральное вещество исследуемых образцов – сапонит Са, Mg– типа с незначительным присутствием монтмориллонита;

- концентрат характеризуется присутствием атомов железа в структуре сапонита, более высоким общим содержанием железа (на 0,43 % по Fe_2O_3), а также большим на 1,2 % количеством структурированной воды по сравнению с исходным образцом, что косвенно подтверждает более высокое (на 6,8 %) в концентрате содержание сапонита (сметитов) (таблица 5.5).

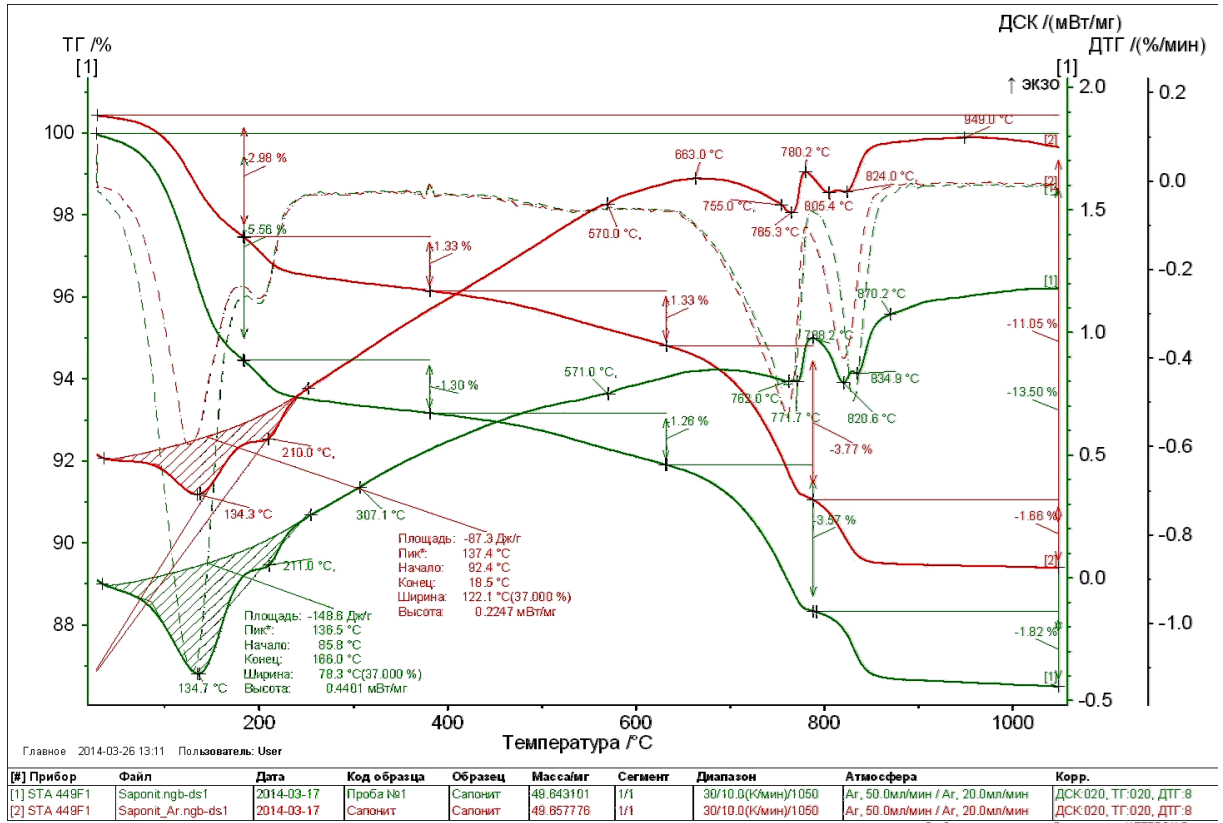


Рисунок 5.7 – Дериватограмма в атмосфере воздуха (верхние красные кривые) и аргона (нижние зеленые кривые) исходного сапонитсодержащего продукта

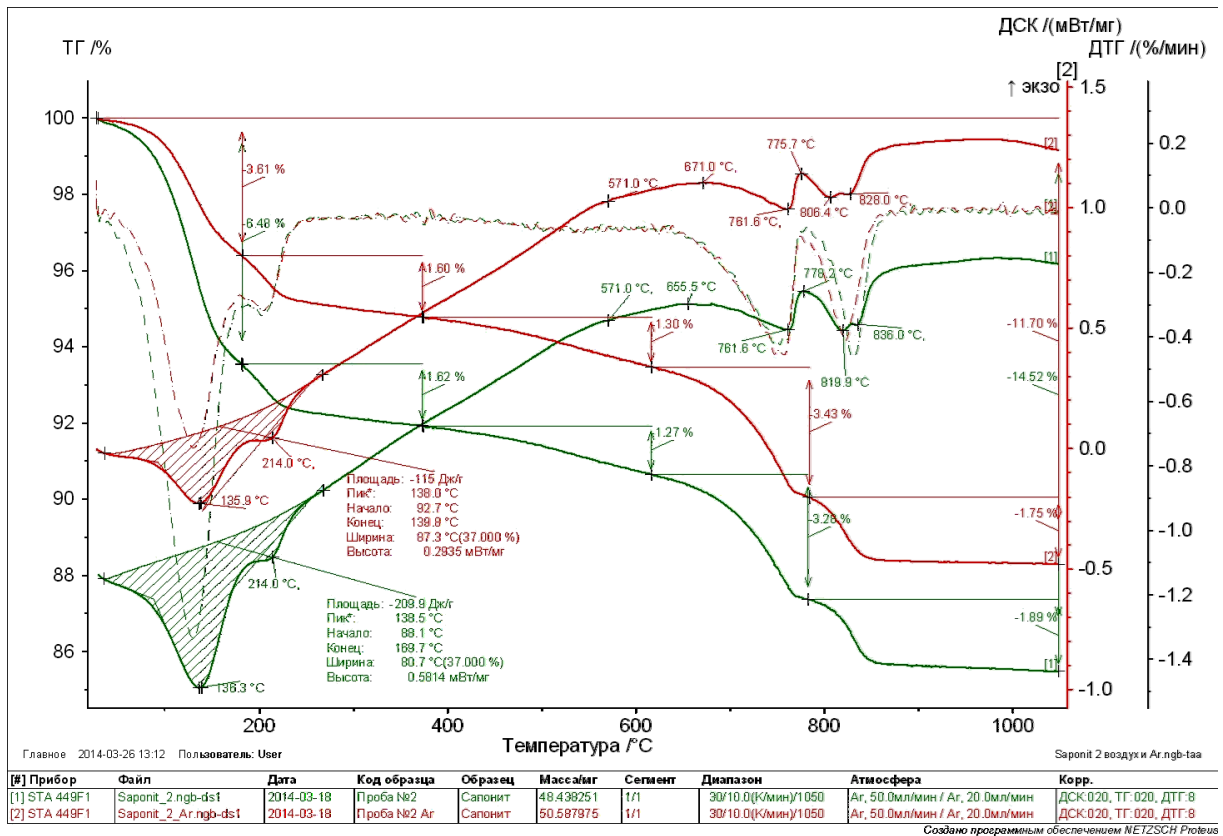


Рисунок 5.8 – Дериватограмма в атмосфере воздуха и аргона электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта

5.1.4. Механические свойства исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта

5.1.4.1. Теоретическое обоснование электрохимического модифицирования сапонитсодержащего продукта для повышения прочности, получаемых из него керамических изделий

При малых расстояниях между коллоидными частицами теория ДЛФО (сокр. от теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) дает значительные отклонения от реальной картины и не может использоваться при расчетах энергий взаимодействия. Наряду с расклинивающим действием адсорбционных пленок причиной погрешностей является сложное изменение величины электростатической составляющей между частицами. Это связано с поведением катионов-компенсаторов при сокращении расстояния между частицами. На контакте двух частиц, разделенных узким промежутком (зазором) h , может возникать специфическое явление, приводящее к уменьшению сил электростатического отталкивания, а при некоторых условиях и к изменению их знака, т.е. смене отталкивания на силы притяжения [18, 46, 122].

Отмеченное явление обычно проявляется при уплотнении глин, либо путем сжатия внешней нагрузкой, либо удалением воды (высушиванием). В обоих случаях глины приобретают прочность, намного превышающую ее значение, определяемое молекулярными силами. Это позволяет предположить, что при уплотнении и высушивании в глинах формируются дополнительные связи, повышающие их структурное сцепление.

При осмотическом уплотнении глины в постоянном электрическом поле из зазора между частицами раствор отжимается вместе с катионами. В результате возникает некомпенсированность диффузного слоя, что приводит к переходу части катионов из адсорбционного слоя в диффузный и, вместе с этим, к увеличению потенциалов Ψ_σ (на границе слоя Штерна) и Ψ_m в плоскости симметрии зазора. Это сопровождается увеличением сил электростатического

отталкивания и требует значительного наращивания внешних сил для дальнейшего сближения частиц.

В то же время при уменьшении зазора между частицами в нем изменяется распределение катионов. При значительном расстоянии между частицами, несмотря на перекрытие диффузных слоев, ионы продолжают сохранять связь с одной из поверхностей, в диффузный слой которой они входят (рисунок 5.9, а). Однако с уменьшением зазора и увеличением потенциала Ψ_m в плоскости симметрии зазора, часть катионов, находящихся в его центре, вступает во взаимодействие одновременно с обеими поверхностями (рисунок 5.9, б). Это приводит к появлению между частицами дополнительных сил ионно-электростатического притяжения, которые вместе с молекулярными силами значительно увеличивают энергию взаимодействия частиц.

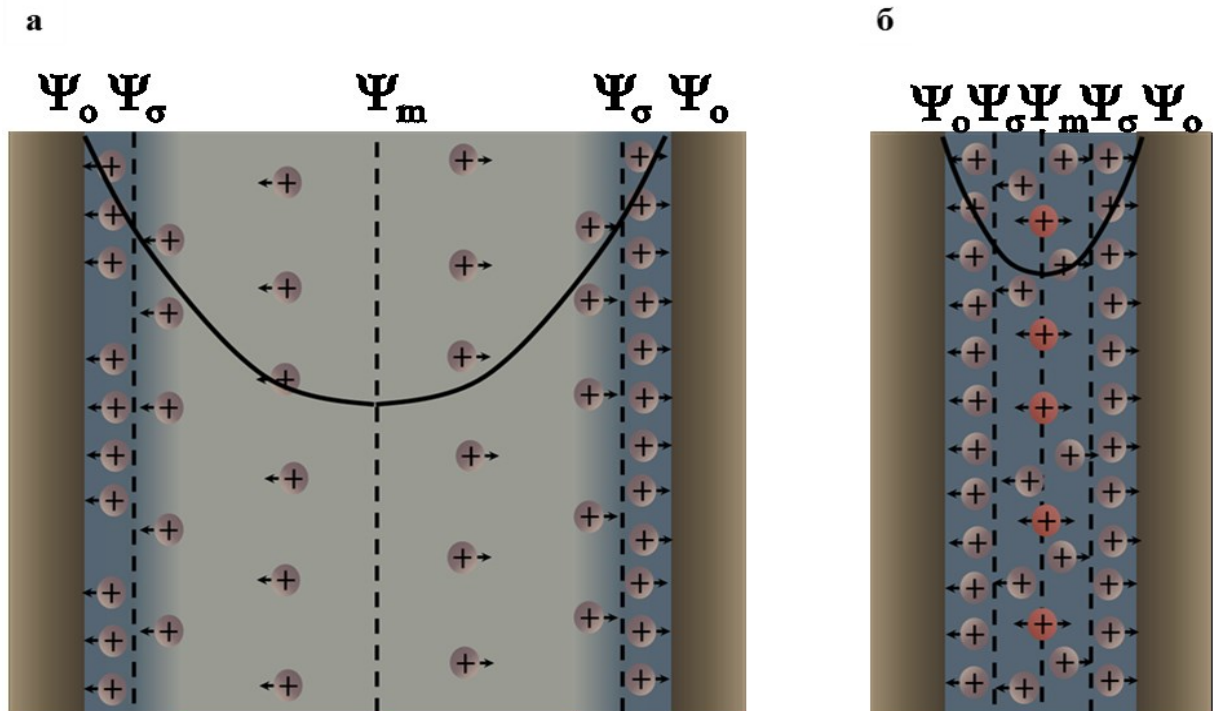


Рисунок 5.9 – Изменение потенциала в зазоре между двумя плоскими частицами при уплотнении (осмотическом удалении раствора из зазора) (а) и появление сил ионно-электростатического притяжения при снижении толщины гидратной прослойки (б)

При этом необходимо отметить, что в случае выпаривания растворов из глин (высушивание) суммарное количество катионов в зазоре сохраняется неизменным, а их концентрация возрастает. Следовательно диффузный слой

остается скомпенсированным, но заряд на границе слоя Штерна Ψ_σ уменьшается в результате перераспределения катионов в адсорбционной и диффузной частях ДЭС (рисунок 5.10, а). Это способствует снижению сил отталкивания между частицами и их сближению. Важно, что, так же как и при осмотическом удалении воды (уплотнении), часть катионов в зазоре частиц, удерживаемых ранее одной из поверхностей, в результате высушивания и сближения частиц начинает взаимодействовать с обеими поверхностями с образованием ионно-электростатического «мостика» (рисунок 5.10, б).

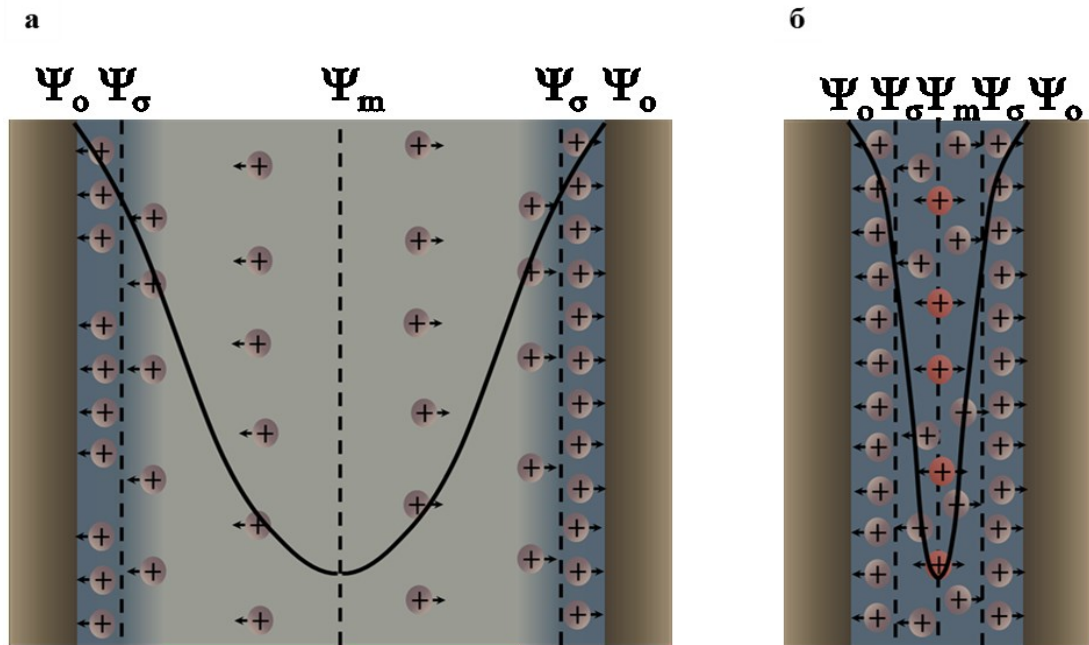


Рисунок 5.10 – Изменение потенциала в зазоре между двумя плоскими частицами при высушивании (а) и появление сил ионно-электростатического притяжения при снижении толщины гидратной прослойки (б)

Таким образом, можно предположить, что предварительное удаление осмотической воды (вместе с подвижными катионами) из сапонитсодержащего продукта с использованием постоянного электрического поля обеспечит повышение прочности, получаемых из него изделий (строительных материалов), за счет увеличения числа катионов, взаимодействующих с обеими поверхностями, и, как следствие, большего снижения потенциала Штерна в процессе их последующего высушивания.

5.1.4.2. Исследование структурных и прочностных свойств керамических материалов из исходных и электрохимически модифицированных сапонитсодержащих продуктов

На основе вышеизложенного и с учетом соответствия химического состава электрохимически модифицированного сапонита требованиям к глинистому сырью для производства строительных материалов (таблица 5.7), более плотной структуры, высокого содержания минералов группы смектитов, а также результатов исследований [44, 45, 47] предложено использование данного геоматериала для производства различных керамических материалов с улучшенными механическими свойствами.

Образцы для исследований готовили следующим образом: обезвоженный продукт сушили на воздухе до оптимальной влажности и формовали прессованием при удельном давлении 20 МПа (рисунок 5.11). Далее после сушки при 120 °С образцы обжигали в муфельной печи при температурах 800 °С, 900 °С и 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч с последующим снижением температуры до 500 °С со скоростью 2,0-3,5 °С/мин. Дальнейшее остывание проводили в печи в течение 8 ч. Обожженные образцы испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Также определяли среднюю плотность, огневую усадку и водопоглощение.

Важным положительным технологическим параметром для исследуемых образцов является относительно низкая температура обжига, а также широкий интервал спекания – не менее 150 °С. Об этом свидетельствует зависимость прочности при сжатии и изгибе керамических материалов от температуры обжига (рисунок 5.12). Прочностные характеристики образцов (прочность на сжатие составляет от 35,0 до 80,9 МПа, на изгиб – от 8,0 до 26,7 МПа) в диапазоне температур обжига от 800 °С до 1000 °С отвечают показателям высокомарочного керамического кирпича марок М-300 (таблица 5.8). Материалы пригодны также для получения керамической плитки. Плотность образцов незначительно растет с повышением температуры обжига от 1,9 до 2,2 г/см³. Водопоглощение снижается

с 14,2 % и 13,6 % до 11,0 %. Величина огневой усадки образцов в исследованном диапазоне температур обжига составила 1,15-3,2 %.

Таблица 5.7 – Требования к составу глинистого сырья для производства строительных материалов

Состав глинистого сырья	Электрохимически модифицированный сапонитсодержащий продукт	Сырье глинистое для производства керамзитовых гравия, щебня, песка и пр. (ГОСТ 32026)	Строительная керамика (ГОСТ 9169)
Средний состав, %			
Na ₂ O + K ₂ O	1,98-2,02	1,5-6,0	
Диоксид кремния SiO ₂	46,0-60,0	не более 70	53,0-81,0
Диоксид кремния свободный SiO ₂	11,0-13,0	не более 30	
Al ₂ O ₃	6,7-8,0	7,0-25,0	7,0-23,0
CaO	1,5-4,5	не более 6,0	
SO ₃	0,0	не более 2,0	не более 2,0
Fe ₂ O ₃ + FeO	7,0-7,7	2,5-12,0	2,5-8,0
TiO ₂	0,8-1,0	0,1-2,0	

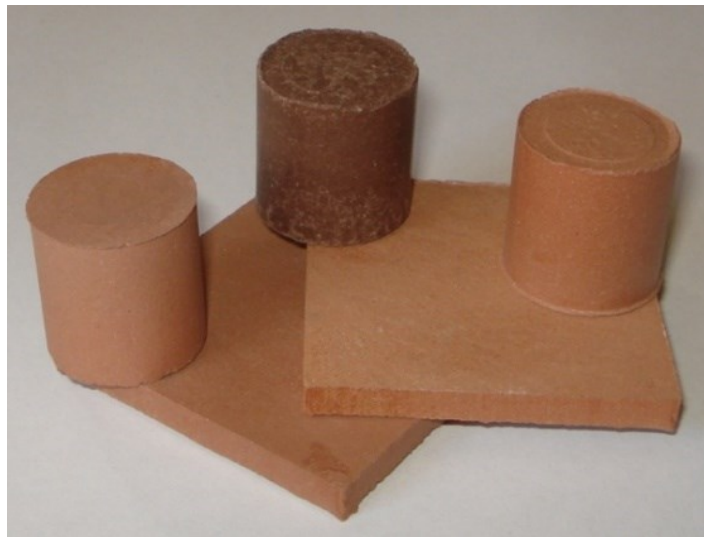


Рисунок 5.11 – Образцы керамических материалов из сапонитсодержащего продукта

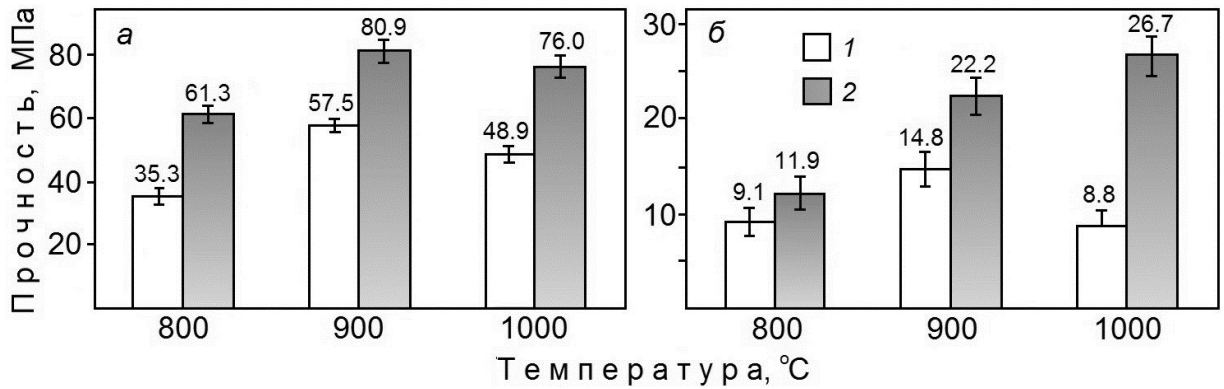


Рисунок 5.12 – Зависимости предела прочности при сжатии (а) и изгибе (б) керамических материалов из исходного (1) и электрохимически модифицированного (2) сапонита от температуры обжига

Таблица 5.8 – Требования к свойствам строительных материалов (ГОСТ 530, ГОСТ 6141)

Материал	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %
Керамический материал из электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта	61,3-80,9	11,9-26,7	11-13,6
Кирпич и камень М300	30	3,9-4,4	Более 6
М25 – 250	2,5-30	2,2-3,9	Более 6
Плитка керамическая для облицовки стен	-	Не менее 15	Не более 16

Более того, керамические образцы, полученные из сапонитсодержащих продуктов, характеризовались однородной и гладкой поверхностью без каких-либо дефектов (рисунок 5.11).

Изменения фазового состава керамики в зависимости от температуры обжига исследовали методом РФА (рисунок 5.13, таблица 5.9). Как видно, уже при температуре 800 °C сапонит в продукте обжига отсутствует. Неполное удаление конституционной воды из сапонита в процессе обжига при 800 °C приводит к тому, что остается небольшое количество слоистой фазы в сжатом состоянии, условно названной «тальком» (таблица 5.9).

Кварц присутствует как в образце 1, так и в образце 2, однако соотношение содержаний минерала в керамике заметно отличается и изменяется в зависимости от температуры обжига. При температуре 800 °С кварца больше в образце 1, при 900 °С соотношения содержаний SiO₂ в образцах выравнивается. После обжига при 1000 °С кварца становится намного больше в образце 1 (рисунок 5.13).

При температуре обжига 800 °С практически полностью исчезает доломит, вместо него появляется кальцит (рисунок 5.13, таблица 5.9). Периклаз, гематит и анатаз находятся в обоих образцах примерно в равных количествах. Диагностируется энстатит.

При температуре обжига 900°С исчезает кальцит. Содержание энстатита растет. Периклаза и гематита в составе керамики также становится больше, содержание анатаза падает, особенно мало его в образце 2.

После обжига при 1000 °С энстатита в составе керамики становится еще больше. Начинает кристаллизоваться новая фаза, предположительно это кальцийсодержащий пироксен: от кальциевого энстатита до диопсида (рисунок 5.13). В составе керамики также присутствуют периклаз и гематит.

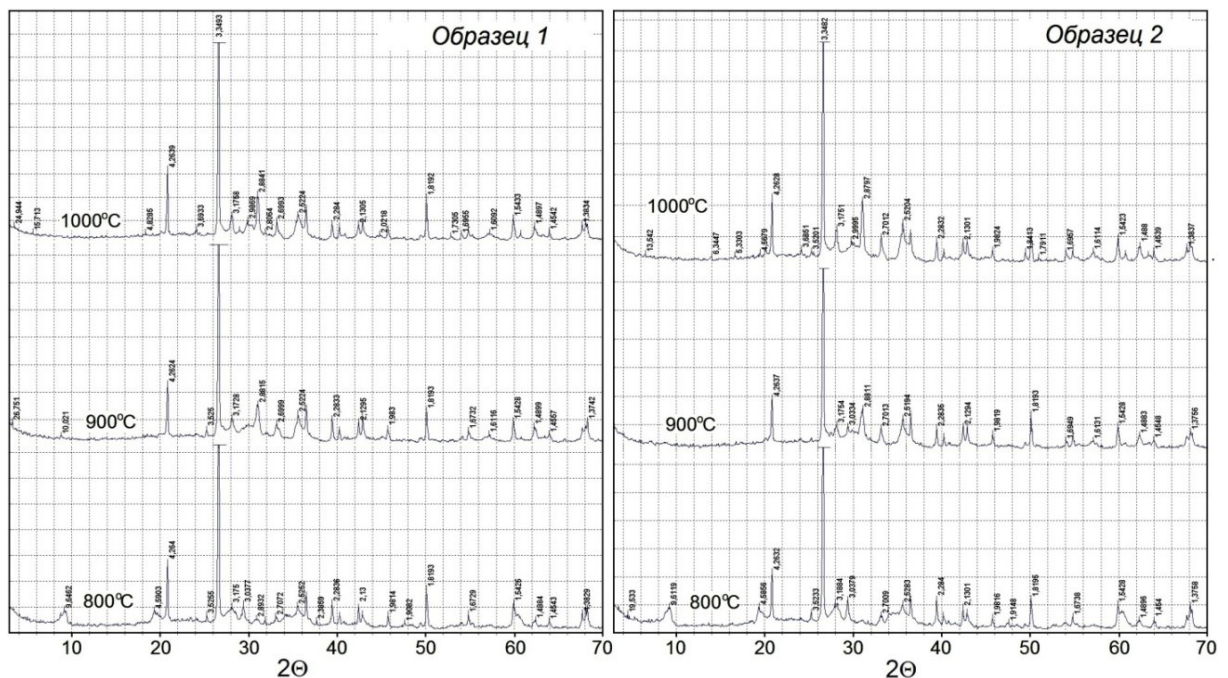


Рисунок 5.13 – Дифрактограммы керамических материалов из исходного сапонитсодержащего продукта (образец 1) и из продукта электрохимической сепарации (образец 2). Температуры обжига 800 °С, 900 °С и 1000 °С.

Таблица 5.9 – Изменения фазового состава керамических материалов при обжиге

Температура	800 °С		900 °С		1000 °С	
	Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2
Кварц	++	+	++	++	++	++
Доломит	+/-	-	-	-	-	-
Кальцит	+	+	+/-	+	-	-
«Тальк»	+	+	-	-	-	-
Энстатит	+/-	+/-	++	++	++	++
Са-энстатит	-	-	-	+	+	+
Периклаз	+	+	+	+	+	+
Анализ	+	+	+	+/-	+/-	+
Гематит	+	+	+	+	+	+

Условные обозначения: фаза отсутствует -, содержание фазы мало +/-, содержание среднее +, содержание высокое ++

По данным микроскопических исследований качественно керамика, полученная из исходного сапонитсодержащего продукта и из электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта, схожа. Текстура керамического черепка пятнистая (рисунок 5.14, а, б). Для керамики, полученной обжигом модифицированного сапонитсодержащего продукта характерны более низкое содержание кварца, более ранний и полный переход сапонита при нагревании в аморфную фазу, и, как следствие, более высокое содержание стекла. При повышении температуры обжига увеличивается количество и основность стекла, за счет распада сапонита и постепенного поглощения продуктов данного распада расплавом. В качестве продуктов распада сапонита также наблюдаются периклаз и вторичный кварц (рисунок 5.14, в, г).

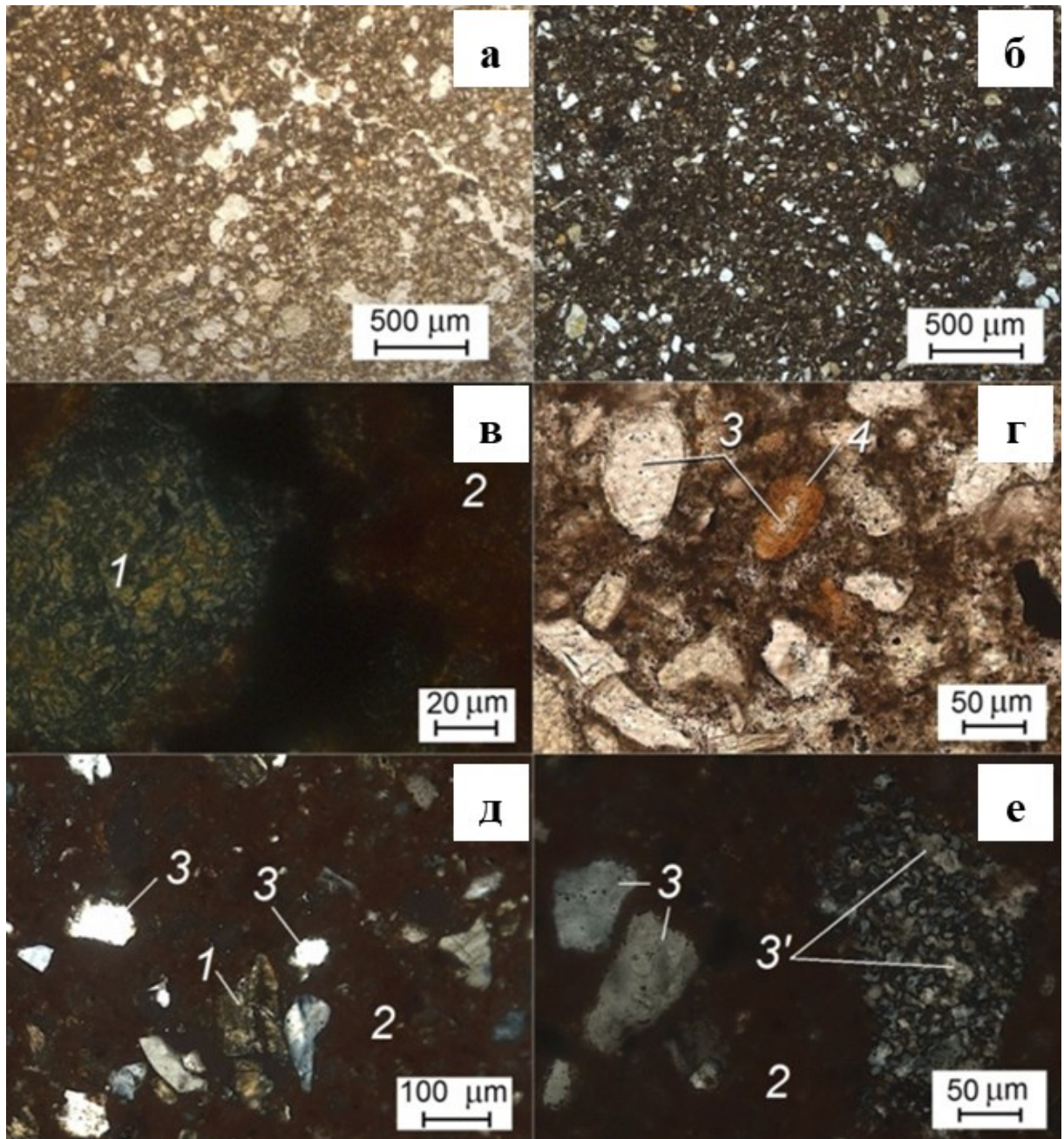


Рисунок 5.13 – Микрофотографии шлифов образцов керамики. Общий вид материала из исходного сапонитсодержащего продукта (а) и из продукта электрохимической сепарации (б), температура обжига 800 °С, николи II. Керамика, полученная при различных температурах обжига: в – реликты сапонита (1) и стекло (2), температура обжига 800 °С, николи +; г – зерно кварца (3) в окаймлении периклаза (4), температура обжига 900 °С, николи II; д – распад сапонита (1), стекло (2), кварц (3), температура обжига 1000 °С, николи +; е – мозаика мелкозернистого вторичного кварца (3'), стекло (2), первичный кварц (3), температура обжига 1000 °С, николи +

5.1.4.2.1. Испытания керамических материалов из исходного и модифицированного сапонитового продукта

На основе проведения контрольных испытаний совместно с сотрудниками института ИППЭС КНЦ РАН по изучению физико-технических свойств образцов керамических материалов были подтверждены ранее полученные результаты о том, что использование электрохимически модифицированного сапонита для получения высококачественных керамических строительных материалов с улучшенными механическими и декоративными характеристиками обеспечивает в сравнении с образцами из исходного продукта более высокую прочность на сжатие и изгиб: в 1,4-1,7 и 1,3-3,3 раза соответственно. Предел прочности на сжатие керамических образцов из исходного сапонитсодержащего продукта составил 35,0-57,9 МПа, на изгиб – 8,7-14,5 МПа; из электрохимически модифицированного сапонита предел прочности на сжатие – 59,8-84,0 МПа, на изгиб – 11,3-26,8 МПа (таблица 5.10).

Установлено, что плотность образцов незначительно растет с повышением температуры обжига от 1,93 до 2,15 г/см³. Водопоглощение снижается с 14,0 % до 11,1 %. Величина огневой усадки образцов в исследованном диапазоне температур обжига составила 1,15-3,2 %; морозоустойчивость – от 45 до 53 циклов; пористость – от 28,5 % до 33 % (таблица 5.10).

На базе аккредитованного Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН проведены сертификационные испытания партии керамических материалов полусухого прессования из сапонитового концентрата (модифицированного сапонитового продукта).

Для проведения испытаний была использована проба сапонитового концентрата - сгущенного продукта электрохимической сепарации техногенных вод ОФ АО «Севералмаз». Концентрат содержал 600 г/дм³ твердой фазы. Влажность сгущенного сапонитового продукта доводили до 8 % путем сушки при 100 °С в течение 8 ч. Полусухое прессование вели при давлении 20 МПа. Обжиг осуществляли по следующему температурно-временному режиму: подъем до

температуры 850 °С в течение 4 ч, изотермическая выдержка - 1 ч, снижение температуры до 500 °С со скоростью 2-3,5 °С/мин и остывание в печи в течение 8 ч.

Таблица 5.10 – Физико-технические свойства образцов керамических материалов, полученных из исходного и электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта. Результаты контрольных испытаний

№ оп.	Параметры сушки			Давление прессования, МПа	Параметры обжига		Предел прочности керамического материала, МПа		Водопоглощение, %	Огневая усадка, %	Средняя плотность, г/см ³	Морозостойчивость, цикл	Пористость, %
	t, °С	Время, ч	Влажность, %		t, °С	Время, час	При сжатии	При изгибе					
Исходный сапонит													
1	110	11	9	20	800	1	35,0	9,1	13,6	0,91	1,93	-	30,6
2	110	11	9	20	900	1	57,9	14,5	13,0	1,85	2,02	-	30,5
3	110	11	8,5	24	1000	1	48,1	8,7	11,5	2,90	2,15	-	28,5
Электрохимически модифицированный сапонит													
4	100	8	9	16	800	1	59,8	11,3	14,0	1,15	1,95	41	31
5	100	8	8	20	850	1	63,0	16,5	12,3	2,61	1,9	52	32
6	100	7	8	16	900	1	85,1	26,8	13,0	2,80	2,01	52	31
7	110	7	7,5	20	900	1	84,0	24,4	12,1	2,63	2,04	55	33
8	110	8	8	20	1000	1	74,9	26,5	11,1	3,20	2,06	54	32

Обожженные образцы испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Также определяли среднюю плотность, огневую усадку и водопоглощение. Испытания проводили согласно ГОСТ 7025-91 “Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости”; ГОСТ 8462-85 “Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе”; ГОСТ 27180-2001 “Плитки керамические. Методы испытаний”.

За значения пределов прочности при сжатии, изгибе, водопоглощения, усадки, морозостойкости изделий принимали среднее арифметическое результатов определения показателей 5 образцов.

Свойства исследуемых керамических образцов представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Свойства образцов керамических материалов, получаемых методом полусухого прессования

Свойство	Показатель
Предел прочности при сжатии, МПа	62±2
Предел прочности при изгибе, МПа	16±1
Средняя плотность, г/см ³	1,9±0,1
Пористость, %	32±2
Водопоглощение, %	12±1
Усадка огневая, %	2,6±0,2
Морозостойкость, циклы	52±1

На основе результатов сертификационных испытаний образцов керамических материалов, полученных методом полусухого прессования из модифицированного сапонитового продукта, получено Заключение Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий о соответствии керамических материалов согласно ГОСТ 530-2012 “Кирпич и камень керамические. Общие технические условия” марке по прочности М-300 и марке по морозостойкости F50. Класс средней плотности образцов 2,0 (Приложение Е).

5.2. Исследование сорбционных свойств химически, электрохимически и термически модифицированных сапонитсодержащих продуктов

5.2.1. Обоснование использования модифицированных сапонитсодержащих продуктов в качестве сорбентов тяжелых металлов

5.2.1.1. Ионы-компенсаторы и ионный обмен

Структурная формула сапонита может быть описана как $M_{x/z}^{z+}[Mg_6][Si_{8-x}Al_x]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, где M^{z+} – межслоевые катионы ($x =$ от 0,4 до 1,2) [297]. Величина межслоевого расстояния – d_{001} (рисунок 5.14), получаемая из

экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, позволяет определить толщину межслоевого пространства и, как следствие, число слоев воды в минерале [174].

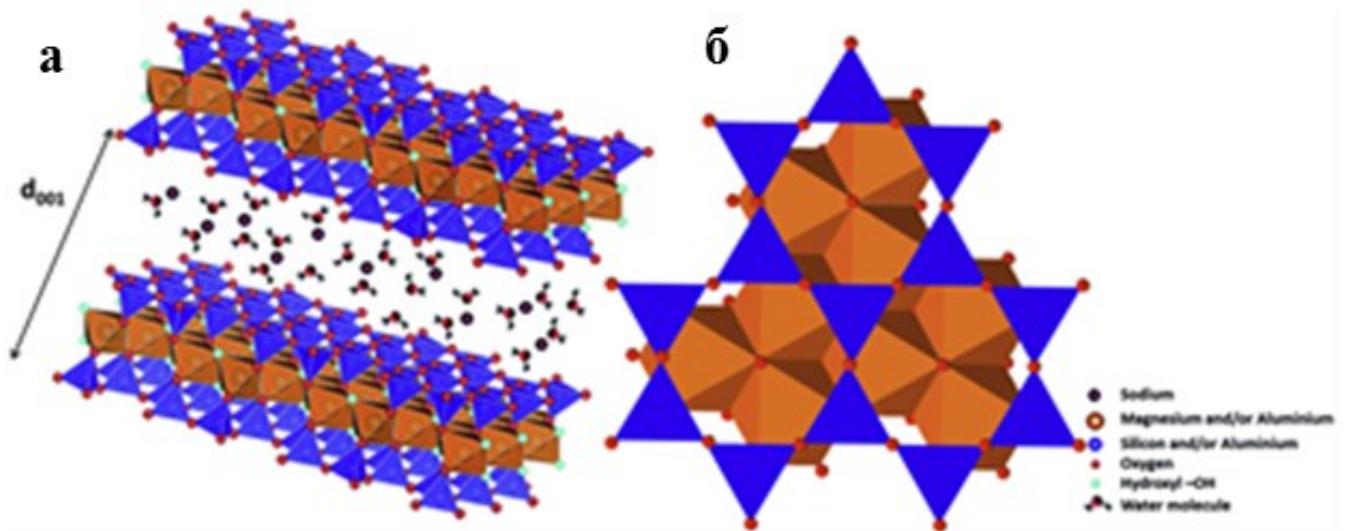


Рисунок 5.14 – Структура сапонита (а), два тетраэдрических листа TO_4 ($T = Si^{4+}$ и/или Al^{3+}) с каждой стороны октаэдрического листа, образующих 2D-слои. Каждый слой тетраэдр-октаэдр-тетраэдр (ТОТ) имеет толщину примерно 9 Å. (б) Вид сверху на структуру [174]

Сапонит характеризуется большой удельной поверхностью, емкостью катионного обмена и наличием поверхностной кислотности. Кроме того, в отличие от диоктаэдрических смектитов (монтмориллонит, нонтронит) сапонит обладает более высокой термостойкостью [111, 259, 280], меньшим размером частиц [130, 237] и легче расслаивается на нанопластинки в воде [256].

Отрицательный структурный заряд глинистых минералов, образующийся при изоморфизме, нейтрализуется положительными ионами, располагающимися на внешних поверхностях и межслоевом зазоре минералов.

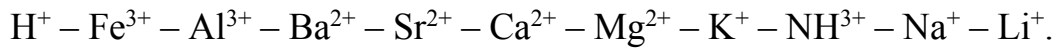
Ионы, не входящие в состав кристаллических решеток минералов и выполняющие роль компенсаторов избыточного структурного заряда, получили название ионов-компенсаторов. Ионы-компенсаторы существенно влияют на поведение глинистых минералов в природных условиях и технологических процессах. Они участвуют в формировании связей между слоями внутри

минералов и поверхностных явлениях на границе минерал-вода, определяют устойчивость глинистых частиц в водных суспензиях, влияют на структурные связи, прочностные и деформационные свойства глинистых пород. Изменяя состав катионов-компенсаторов, можно в определенной степени управлять свойствами глинистых пород.

В качестве ионов-компенсаторов в глинистых образованиях встречаются положительные ионы (катионы), входящие в состав легко выветриваемых и растворимых пород и содержащиеся в значительном количестве в поровых растворах и подземных водах. К числу таких катионов относятся Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и др. В зависимости от состава материнских пород, из которых формируются глины, в катионном комплексе могут содержаться специфические элементы, такие как Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Состав поглощенного комплекса катионов природных глинистых пород зависит от их генезиса и условий постгенетических преобразований. В морских глинистых осадках чаще всего встречается Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ . В континентальных глинистых образованиях – Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и др.

В основе образования катионного комплекса лежат электростатическое притяжение и адсорбция на глинистых минералах катионов, находящихся во внешней водной среде. Образование катионного покрова контролируется величиной и локализацией активных центров в структурах глинистых минералов, составом и концентрацией ионов во внешнем растворе, валентностью и ионным радиусом катионов.

Наибольшим адсорбционным потенциалом обладают многовалентные катионы. Среди катионов одной валентности адсорбция идет тем активнее, чем больше радиус катиона. Это обусловлено тем, что катионы с большим ионным радиусом сильнее поляризуются и менее гидратированы, что позволяет им ближе подходить к поверхности твердого тела и создавать более прочную связь. По способности входить в состав адсорбционного комплекса ионы располагаются в известный лиотропный ряд Гофмайстера:



Емкость обмена – важная характеристика физико-химической активности дисперсных тел. Применительно к глинистым минералам чаще рассматривается катионный обмен, поэтому используется понятие емкости катионного обмена (ЕКО).

Величина ЕКО определяется структурой минерала, ее дефектами и прежде всего общей удельной поверхностью минерала. У неразбухающих минералов ионный обмен происходит только на внешних гранях минерала (экстрамицелярный обмен). У разбухающих минералов со структурой типа 2:1 обмен может быть экстра- и интрамицелярным, т.е. в обменных реакциях участвуют катионы не только во внешних, но и внутренних базальных поверхностях минерала. Такой обмен наблюдается у смектитов, вермикулитов, частично гидрослюд. Разумеется, с увеличением суммарной поверхности минерала, участвующей в обмене, растет общая величина емкости обмена. Поэтому существует взаимосвязь ЕКО с типом структуры минерала и его удельной поверхностью.

Исследования обменной способности почв и грунтов, выполненные отечественными почвоведом и грунтоведом К.К. Гедройцем, Г. Вигнером, И.Н. Антиповым-Каратаевым, Н.И. Горбуновым, С.С. Морозовым, Б.П. Никольским и др., позволили установить основные закономерности ионного обмена, а именно:

1. Ионный процесс проходит в строгих эквивалентных по заряду соотношениях, т.е. с сохранением электронейтральности системы частица + катионы-компенсаторы.

2. Ионный обмен происходит в соответствии с адсорбционным потенциалом катионов и подчиняется общей закономерности расположения катионов в приведенном выше лиотропном ряду Гофмайстера: каждый предыдущий катион может вытеснить последующий.

3. Соотношение двух катионов одинаковой валентности в адсорбционном комплексе помимо значений адсорбционных потенциалов Φ_1 и Φ_2 определяется их концентрацией во внешнем растворе [89].

4. Ионный обмен – термически активированный процесс: с увеличением температуры активность процесса возрастает.

Таким образом, из-за значительного содержания ионов-компенсаторов в глинах (особенно со структурой 2:1) и, как следствие, их высокой ЕКО, на основе сапонитов могут быть получены сорбенты тяжелых металлов, работающие по принципу ионного обмена.

Однако химический состав природного сапонита изменчив в зависимости от геологического генезиса [272], что ограничивает его применение в катализе [145], адсорбции [140] и оптике [268]. В связи с чем, природный сапонит в большинстве случаев нуждается в модификации, включая реконструирование поверхности, интеркаляцию и гибридизацию. Используя склонность сапонита к набуханию [138, 118, 137, 255] в настоящее время проводится много исследований по введению различных функциональных молекул в структуру минерала для изменения пористости, кислотности, емкости катионного обмена и других физических и химических свойств.

5.2.1.2. Выбор и обоснование перспективных методов модификации глинистых материалов для повышения их сорбционных свойств

В главе 1.3 настоящей работы были подробно рассмотрены современные и перспективные методы модификация сапонита, в том числе с помощью инженерии поверхности и интеркаляции, основанные на введении различных компонентов в его структуру и обеспечивающие модифицированному минералу исключительную термическую стабильность, поверхностную кислотность, оптические свойства и адсорбцию.

Из всех изученных методов модификации глин, наиболее реализуемыми с практической точки зрения для направленного регулирования свойств сапонитсодержащих продуктов, выделенных из техногенных вод ОФ АО

«Севералмаз», являются неорганическая модификация (включая кислотную обработку и пилларинг), термические и электрохимические воздействия, а также комбинирование указанных методов.

5.2.2. Экспериментальное получение различных типов модифицированных сорбентов на основе сапонитсодержащих продуктов, исследование сорбционных (по отношению к катионам тяжелых металлов), физико-химических и текстурно-структурных свойств

5.2.2.1. Кислотная активация и обмен неорганических катионов

В качестве реагентов для исследования возможности кислотной активации электрохимически модифицированного сапонита выбраны растворы серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот. Установлена возможность незначительного повышения сорбционной емкости сапонита на 12-20 % кислотами. При этом начальный рост адсорбции с 87,1 до 105,0 и 97,0 мг/г с ростом концентрации серной и азотной кислот обусловлен увеличением площади поверхности за счет удаления минеральных примесей, замещения обменных катионов ионами водорода и выщелачивания Al^{3+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} из октаэдрических и тетраэдрических участков (рисунок 5.15, таблица 5.12). Снижение сорбционной емкости при более высоких концентрациях кислот, вероятно, обусловлено уменьшением площади поверхности сорбента из-за более глубокого проникновения кислот в пустоты и выщелачивания более значительного количества катионов, что приводит к разрушению слоистой структуры сапонита.

Кислотная активация сапонита обеспечивается его взаимодействием с 1,5 М серной и 4 М азотной кислотами, соответственно, в течение 6 ч (продолжительность выбрана на основе анализа литературы).

Таким образом, установлена возможность незначительного повышения сорбционной емкости на 12-20 % неорганическими кислотами, обусловленная увеличением площади поверхности за счет удаления минеральных примесей, замещения обменных катионов ионами водорода и выщелачивания Al^{3+} , Fe^{3+} и

Mg^{2+} из октаэдрических и тетраэдрических участков. При этом, кислотная активация, обеспечивающая максимальную величину сорбционной емкости сапонита 105,0 и 97,0 мг/г, обеспечивается его взаимодействием с 1,5 М серной и 4 М азотной кислотами, соответственно, в течение 6 часов.

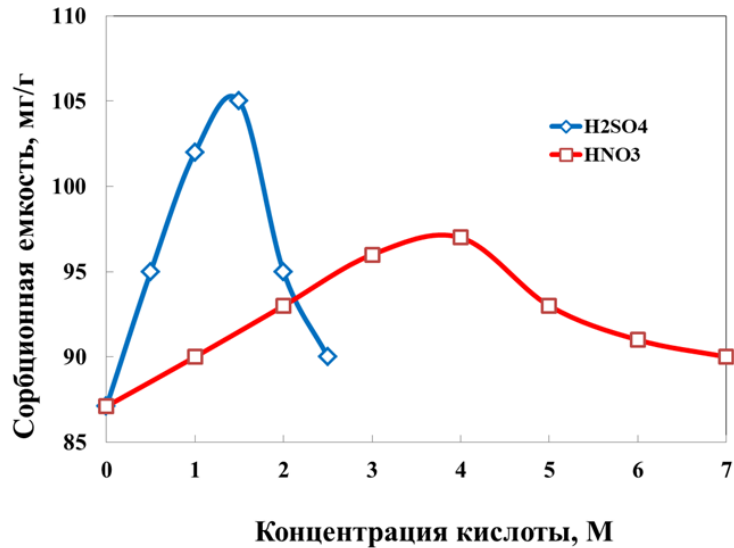


Рисунок 5.15 – Изменение сорбционной емкости электрохимически модифицированного сапонита после активации серной и азотной кислотами

Таблица 5.12 – Химический состав сорбента до и после активации кислотой (6 ч)

Соединение	Содержание, %		
	Исходный сорбент	После активации 1,5М H ₂ SO ₄	После активации 4М HNO ₃
SiO ₂	46,58	49,23	48,32
Al ₂ O ₃	7,15	5,83	6,14
Fe ₂ O ₃	7,62	7,26	7,41
CaO	4,21	4,25	4,22
K ₂ O	1,74	1,87	1,79
Na ₂ O	0,24	0,24	0,25
MgO	16,19	14,42	15,11
TiO ₂	0,92	1,02	0,98
MnO	0,12	0,15	0,13
P ₂ O ₅	0,51	0,50	0,51
п.п.п.*	14,65	15,18	15,02
прочее	0,07	0,05	0,07

* - потери при прокаливании

5.2.2.2. Пилларинг

Композит Sap:Fe₃O₄ (далее Fe-Sap) синтезировали следующим образом: к 60 грамм исходного сапонита полученного из оборотной воды АО «Севералмаз» добавляли 540 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 60 мин при 400-600 об/мин. Затем в суспензию добавляли 5,13 г 4-х водного хлорида железа(II) (в пересчете на Fe – 1,44 г) и 13,95 г шестиводного хлорида железа(III) (в пересчете на Fe – 2,88 г) и перемешивали в течение 20 мин до полного растворения. Соотношение ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ соответствовало их соотношению в магнетите (Fe₃O₄ или Fe₂O₃·FeO).

Далее в Sap суспензию в течение 2 ч при постоянном перемешивании дозировали 0,54 дм³ раствора NaOH. Раствор NaOH готовили растворением 24,8 г NaOH в 0,54 дм³ воды. После того, как дозирование было завершено, суспензию дополнительно перемешивали в течение 20 мин. В итоге получалась суспензия композита Sap:Fe₃O₄ = 10:1. Композит Sap:Fe₃O₄ трижды промывали от хлорид-ионов дистиллированной водой по 0,5 дм³ с попутным центрифугированием в течение 10 мин для отделения Fe-Sap (тест AgNO₃ на хлориды: хлоридов не должно остаться) и сушили при температуре 100 °С в течение 6 ч.

Далее полученный Fe-Sap подвергали обжигу в муфельной печи в течение 3-х часов при 400 °С. Нагрев до 400 °С осуществлялся со скоростью 2 °С/мин.

Al-Sap синтезировали следующим образом: 60,4 г AlCl₃·6H₂O растворяли в 0,5 дм³ дистиллированной водой и далее гидролизовали в течение часа 0,44 М раствором NaOH (17,45 г в 1 дм³ NaOH) объемом 2 дм³, используя молярное соотношение OH⁻/Al³⁺, равное 2,2. В итоге получен 0,1 М раствор по Al.

Полученный раствор интенсивно перемешивали 24 ч для образования поликатионов алюминия (Al₁₃), а затем добавляли к глинистой суспензии в соотношении 5 ммоль Al³⁺/грамм сапонита. Для получения глинистой суспензии в соотношении 5 ммоль Al³⁺/грамм сапонита 135 мг Al добавляли на 1 грамм сапонита или 2,5 дм³ раствора 0,1 М раствора по Al на 50 грамм сапонита). Полученную таким образом суспензию выдерживали при перемешивании в течение 24 ч, а затем трижды промывали до полного отсутствия хлоридов.

Твердую фазу выделяли центрифугированием, сушили при 70 °С до полного высыхания (до постоянной массы). Далее полученный Al-Sap нагревали в муфельной печи со скоростью 2 °С/мин до 400 °С и прокаливали при этой температуре в течение 3 ч.

Внешний вид исходного сапонита (Sap), электрохимически модифицированного сапонита (Sap_{эхо}), исходного сапонита после обжига (Sap₄₀₀) и полученных (Fe-Sap₄₀₀) и (Al-Sap₄₀₀) представлены на рисунке 5.16.



Рисунок 5.16 – Внешний вид композитов (а - исходный сапонит (Sap), б - электрохимически модифицированный сапонит (Sap_{эхо}), в - исходный сапонит после обжига (Sap₄₀₀), г - Fe-Sap₄₀₀, д - Al-Sap₄₀₀)

Результаты изучения химического состава исследуемых проб сапонита методом МЭ-ИСП (сплавление с метаборатом лития с последующим определением элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой) представлены в таблице 5.13.

Как видно из данных, представленных в таблице 5.13, Fe-Sap₄₀₀ по сравнению с исходным Sap характеризуется повышенным на 9 % содержанием Fe₂O₃ (или на 6,3 % Fe); Al-Sap₄₀₀ – повышенным на 15,4 % содержанием Al₂O₃ (или на 8,2 % Al).

В результате исследования сорбционных свойств Sap и его модификаций: Sap_{эхо}, Sap₄₀₀, Fe-Sap₄₀₀ и Al-Sap₄₀₀ было установлено, что статическая обменная емкость (продолжительность контакта 4 ч, исходная концентрация катионов меди – 1 г/дм³; соотношение сорбента к жидкой фазе 1:100) изменяется следующим образом: Sap – 20,1-20,8 мг/г; Sap₄₀₀ – 18,8-19,5 мг/г; Sap_{эхо} – 20,8-21,7 мг/г; Fe-Sap₄₀₀ – 34,8-36,6 мг/г; Al-Sap₄₀₀ – 34,2-35,5 мг/г.

Таким образом установлена возможность повышения статической обменной емкости сапонита за счет пилларинга (Al и Fe), обеспечивающего повышение емкости катионного обмена в 1,75-1,8 раза за счет расширения слоев сапонита 2:1, образования дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров и получения сапонита с пористостью от микро- до мезопористости.

Таблица 5.13 – Химический состав исследуемых проб сапонита, %

Образец	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	TiO ₂
Sap	5,06	0,02	1,84	0,03	5,89	0,80	25,75	0,09	1,67	0,29	43,46	0,04	0,37
Sap	4,95	0,03	1,79	0,03	5,99	0,76	25,77	0,10	1,71	0,30	43,24	0,04	0,38
Sap	4,80	0,02	1,77	0,03	5,60	0,79	24,52	0,09	1,58	0,30	45,03	0,05	0,36
Sap. ср. знач.	4,94	0,02	1,80	0,03	5,83	0,78	25,35	0,09	1,65	0,30	43,91	0,04	0,37
Sap ₄₀₀	5,27	0,02	1,86	0,04	5,76	0,76	24,59	0,10	1,63	0,31	51,00	0,04	0,36
Sap _{эхо}	4,83	0,03	1,77	0,03	6,46	0,74	24,72	0,09	0,74	0,29	43,59	0,04	0,37
Fe-Sap ₄₀₀	4,53	0,03	1,76	0,06	14,51	0,66	22,52	0,13	3,00	0,28	42,08	0,04	0,35
Fe-Sap ₄₀₀	4,61	0,03	1,82	0,05	15,03	0,67	23,61	0,13	2,86	0,29	39,31	0,04	0,34
Fe-Sap ₄₀₀	4,52	0,03	1,81	0,06	14,92	0,71	23,35	0,13	2,90	0,31	39,80	0,05	0,34
Fe-Sap ₄₀₀ ср. знач.	4,55	0,03	1,80	0,06	14,82	0,68	23,16	0,13	2,92	0,29	40,40	0,04	0,34
Al-Sap ₄₀₀	20,08	0,02	1,46	0,03	4,39	0,55	21,94	0,08	2,23	0,26	30,22	0,03	0,31
Al-Sap ₄₀₀	20,57	0,03	1,42	0,03	4,54	0,57	22,61	0,08	2,13	0,25	29,43	0,04	0,33
Al-Sap ₄₀₀	20,39	0,02	1,50	0,03	4,31	0,54	19,71	0,08	2,28	0,25	38,67	0,03	0,29
Al-Sap ₄₀₀ ср. знач.	20,35	0,02	1,46	0,03	4,41	0,55	21,42	0,08	2,21	0,25	32,77	0,03	0,31

5.2.2.2.1. Исследование структуры и состава сорбентов после взаимодействия с растворами тяжелых металлов

На рисунке 5.17 представлены РЭМ-изображения соединений меди на поверхности исходного Sap (а-в), Fe-Sap₄₀₀ (г-е) и Al-Sap₄₀₀ (ж-и) после взаимодействия с раствором сульфата меди и энергодисперсионные спектры от новообразований. Из представленных изображений видно, что на модифицированных (Fe-Sap₄₀₀ и Al-Sap₄₀₀) сапонитах образованные соединения меди характеризуются большими размерами в 1,5-2,0 раза – до 4,0-5,0 мкм.

Важно отметить, что на исходном Sap, Sap₄₀₀ и Sap_{эхо} соединения меди (после контакта с раствором сульфата меди) присутствуют в виде кристаллов познякита и брошантита (соотношение Cu:S находится в пределах от 2:1 до 5:1);

на Fe-Sap₄₀₀ и Al-Sap₄₀₀ соотношение Cu:S находится в более высоких пределах до 6:1-10:1, что говорит об образовании на модифицированных пилларингом сапоните кроме познякита и брошантита, вероятно, оксидов и гидроксидов меди.

Таким образом, теоретически и экспериментально обоснованы эффективные методы получения и модифицирования (кислотная активация и пилларинг) сорбентов на основе сапонитсодержащих отходов переработки алмазосодержащих кимберлитов Ломоносовского месторождения, обеспечивающие повышение емкости катионного обмена в 1,2-2,0 раза за счет удаления минеральных примесей, увеличения площади поверхности и замещения обменных катионов ионами водорода (кислотная активация); расширения слоев сапонита 2:1, образования дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров и получения сапонита с пористостью от микро- до мезопористости (пилларинг).

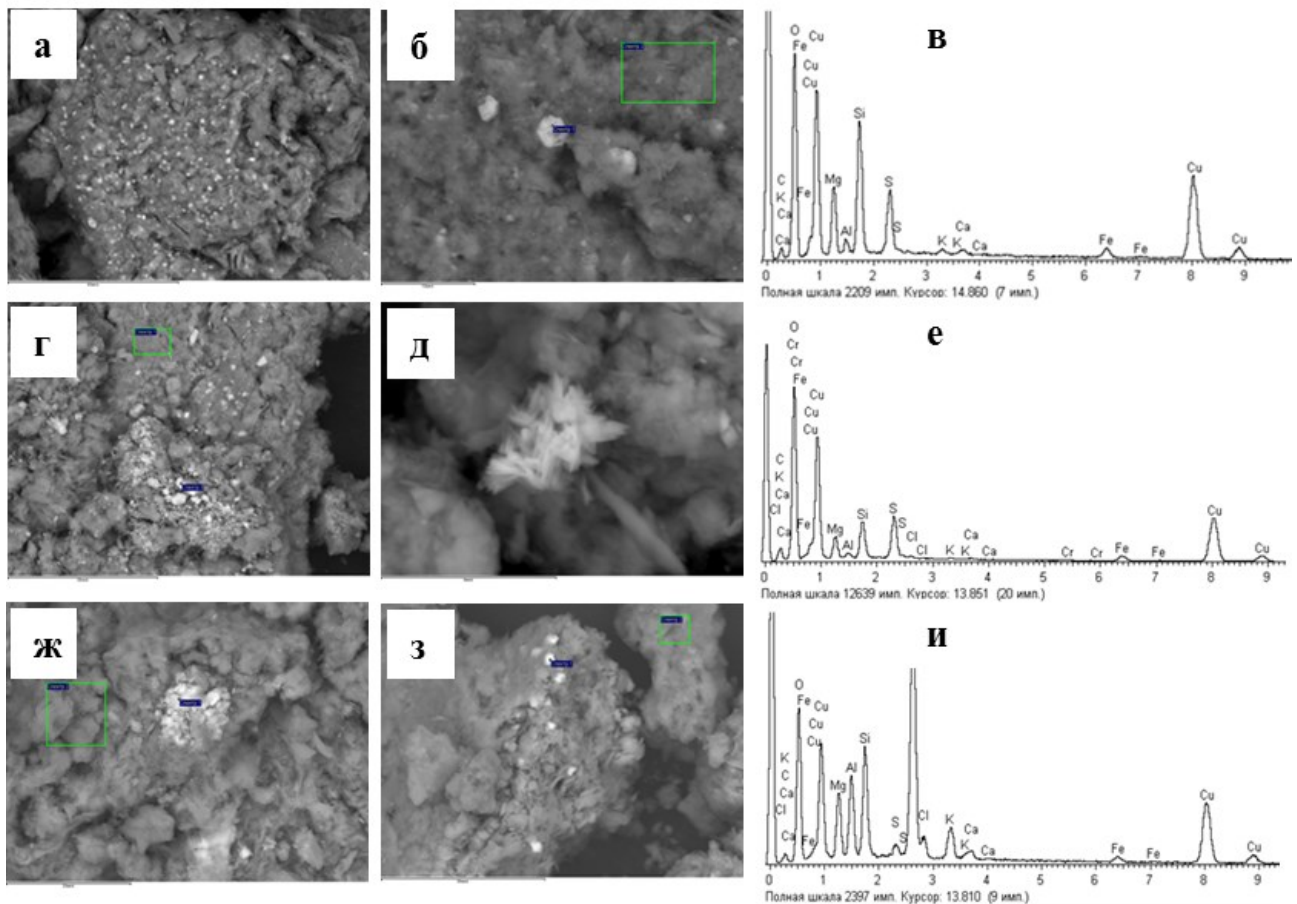


Рисунок 5.17 – Новообразования соединений меди на исх. Sap (а-в), Fe-Sap₄₀₀ (г-е) и Al-Sap₄₀₀ (ж-и)

5.2.2.3. Электрохимическое и термическое модифицирование сапонитсодержащих продуктов

В качестве материала исследований использован исходный сапонитсодержащий продукт крупностью ~ 7 мкм (без гранулирования), полученный из техногенных вод ОФ Ломоносовского ГОКа методом электрохимической сепарации (электрохимически модифицированный), и после его термической обработки – обжиг в течение 2-х часов в электрической печи СНОЛ 6/11-В при температурах $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот температурный диапазон выбран на основе анализа результатов, представленных в работах [35, 114], касающихся структурных модификаций разнородных слоистых гидросиликатов и их сорбционных свойств в процессе спекания.

Зависимости извлечения ионов меди и никеля в статических условиях на исследуемых сапонитсодержащих продуктах от начальной их концентрации в растворе (модельные растворы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) при соотношении сорбента к раствору 1:200 (5 г/дм^3) и времени взаимодействия 3 ч представлены на рисунке 5.18. Установлено, что для всех сорбентов извлечение катионов меди равное 100% достигается при начальной их концентрации в растворе 50 мг/дм^3 (рисунок 5.18, а). Термоактивация электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивает очистку растворов от катионов меди (рисунок 5.18, а) и никеля (рисунок 5.18, б) до показателей ПДК для рыбохозяйственных водоемов при повышении их начальной концентрации до 250 мг/дм^3 .

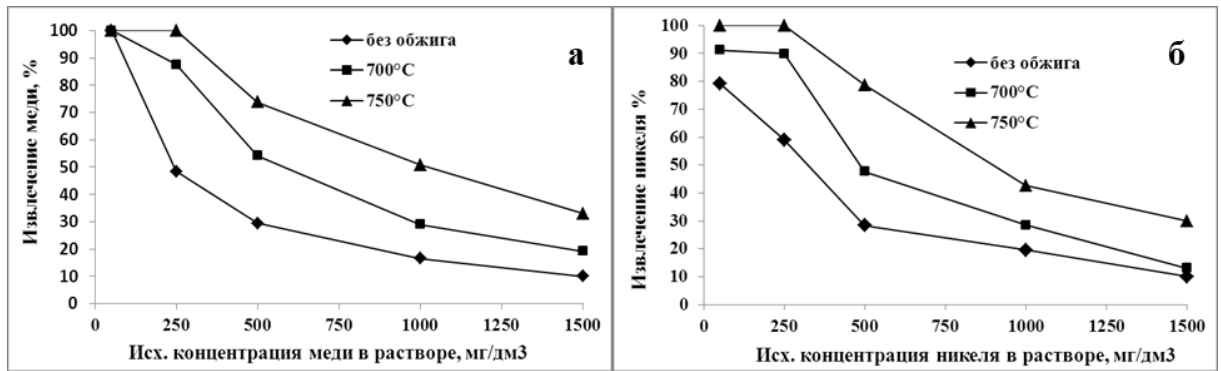


Рисунок 5.18 – Зависимости извлечения меди (а) и никеля (б) необожженным и обожженным при 700 °С и 750 °С электрохимически модифицированными сапонитсодержащими сорбентами от исходной концентрации сульфатных растворов

На рисунке 5.19 приведены зависимости статической обменной емкости (СОЕ) исследуемых сапонитсодержащих продуктов от исходной концентрации меди (рисунок 5.19, а) и никеля (рисунок 5.19, б) в растворах при соотношении сорбента к раствору (Т:Ж) – 1:200 и времени взаимодействия 3 ч. Установлено, что в результате термоактивации электрохимически модифицированного сапонита существенно возрастает его сорбционная емкость.

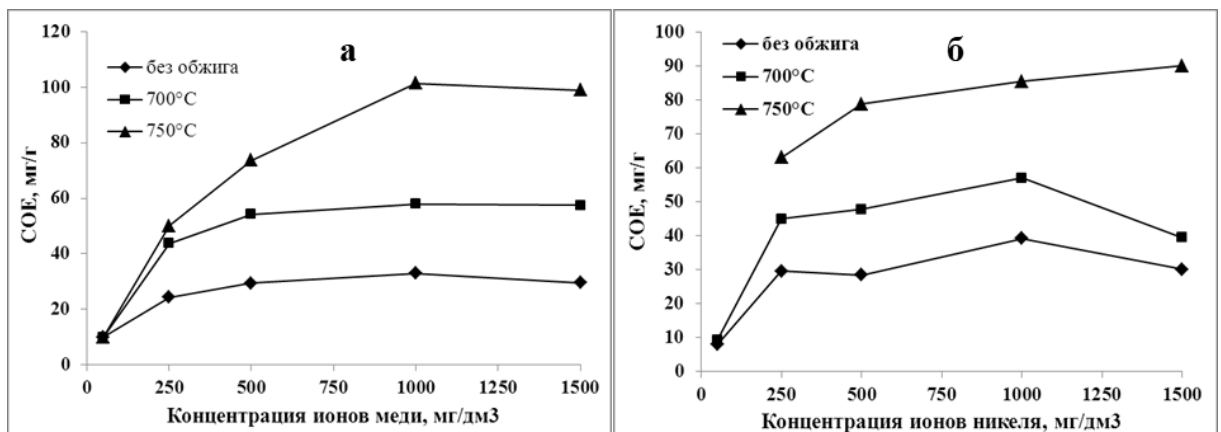


Рисунок 5.19 – Зависимости СОЕ исследуемых сорбентов по катионам меди (а) и никеля (б) от исходной их концентрации в сульфатных растворах

Для установления статических параметров адсорбции ионов тяжелых металлов используют методы построения и последующей математической обработки изотерм адсорбции.

После измерения равновесных концентраций ионов в растворах строят, как правило, зависимости в координатах « $A-C_{равн}$ », при этом величину A вычисляют по формуле (5.1):

$$A = \frac{C_0 - C_{равн}}{Vm}, \quad (5.1)$$

где A – адсорбция определяемого иона по отношению к 1г сорбента, мг/г;

C_0 и $C_{равн}$ – начальная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/дм³;

V – объем раствора, л;

m – навеска сорбента, г.

При обработке зависимостей по уравнению Ленгмюра часто используют его преобразование к линейному виду.

По результатам экспериментов строят линейные зависимости $\frac{C_{равн}}{A}$ от $C_{равн}$. Параметр A_{max} находят по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, K – представляет собой отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат.

На основе вышеизложенного в работе, для определения значений максимальной адсорбции A_{max} (COE_{max}) и константы адсорбционного равновесия K , для исследуемых образцов сапонитсодержащих продуктов были построены изотермы адсорбции в линеаризованной по Ленгмюру форме (5.2):

$$\frac{C_{равн}}{A} = \frac{1}{A_{max}} C_{равн} + \frac{1}{A_{max}K}, \quad (5.2)$$

где A – адсорбция определяемого иона по отношению к 1г сорбента, мг/г ($A = COE$);

$C_{равн}$ – равновесная концентрации ионов в растворе, мг/дм³.

Параметр A_{max} находили по формуле (5.3):

$$A_{max} = 1/tg\alpha, \quad (5.3)$$

где $tg\alpha$ – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Константу адсорбционного равновесия выражали как:

$$K = 1/b A_{max}, \quad (5.4)$$

где b – отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат ($b = \frac{1}{A_{max}K}$).

Изотермы адсорбции катионов Cu^{2+} в линейаризованной по Ленгмюру форме представлены на рисунке 5.20 (а), катионов Ni^{2+} – на рисунке 5.20 (б).

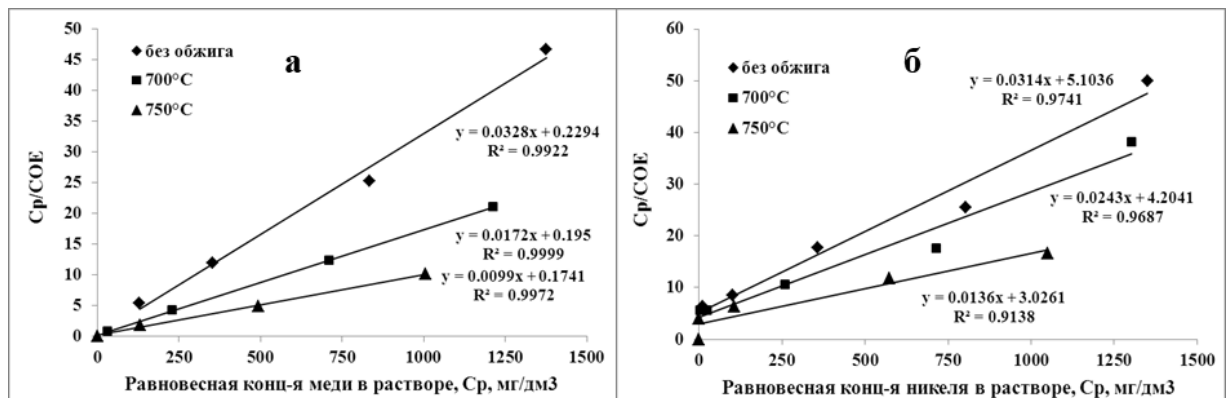


Рисунок 5.20 – Линейаризация изотерм адсорбции катионов Cu^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) в координатах Ленгмюра на электрохимически модифицированном сапоните без обжига, с последующим обжигом при 700 °С и 750 °С

Результаты математической обработки линейаризованных изотерм адсорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в координатах Ленгмюра сведены в таблице 5.14.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что:

– изотермы адсорбции катионов меди и никеля исследуемыми модифицированными сапонитсодержащими продуктами корректно описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о протекании процесса мономолекулярной сорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на поверхности сорбентов;

– величина максимальной адсорбции катионов Cu^{2+} (у образцов обожженного сапонита при температуре 750 °С) составляет 101,0 мг/г, Ni^{2+} – 73,5 мг/г;

– исследуемые катионы тяжелых металлов адсорбируются неодинаково. Сорбционная активность продуктов увеличивается в ряду $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, при этом величина максимальной адсорбции катионов Cu^{2+} у образцов необожженного сапонита в 1,26 раза ниже чем Ni^{2+} , а у обожженного при температурах 700 °С и 750 °С, наоборот, выше в 1,19 и 1,37 раза соответственно.

Таблица 5.14 – Результаты обработки линеаризованных изотерм адсорбции (R^2 – достоверность аппроксимации, К – константа адсорбц. равн.)

Сорбент	Адсорбция Cu^{2+}			Адсорбция Ni^{2+}		
	R^2	К	A_{max} , мг/г	R^2	К	A_{max} , мг/г
Исх. э.х. модифиц. сапонитсодержащий продукт	0,9922	0,171	25,3	0,9741	0,0062	31,8
После термообработки при 700 °С	0,9999	0,105	49,0	0,9687	0,0058	41,2
После термообработки при 750 °С	0,9972	0,057	101,0	0,9138	0,0045	73,5

Можно утверждать, что обжиг улучшает сорбционные свойства исходного электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта. Улучшение сорбционных показателей у обожженных образцов, вероятно, связано с тем, что, нагрев до 700 °С приводит к нарушению хлорит-сапонитовой структуры. Свыше 700 °С – к разрушению доломита и образованию оксидов двух и трех валентного железа, а также удалению межслоевой воды, что способствует увеличению числа центров молекулярной и ионообменной адсорбции на поверхности образцов.

Для изучения возможности более полного насыщения сорбента катионами меди и никеля в дальнейших исследованиях продолжительность взаимодействия растворов металлов (1,5 г/дм³) и сорбентов увеличили до 10 суток.

В таблице 5.15 представлены результаты изучения статической обменной емкости (СОЕ) электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта и продуктов его обжига в зависимости от соотношения Т:Ж и продолжительности взаимодействия с раствором. Для исходного электрохимически модифицированного продукта максимальная СОЕ по отношению к катионам никеля и меди составляет 40,7 и 99,8 мг/г соответственно, и достигается за 5 сут взаимодействия с растворами. Дальнейшее взаимодействие с раствором приводит к снижению сорбционной емкости, что свидетельствует о начале разрушения и обратного растворения новообразований на сорбенте.

Таблица 5.15 – Зависимость сорбционной емкости модифицированного сапонита и продуктов его обжига от времени обработки растворами

t, ч	без обжига			700 °С			750 °С		
	1:200	1:100	1:25	1:200	1:100	1:25	1:200	1:100	1:25
Сорбционная емкость по Cu, мг/г									
0,5	21,1	18,5	13,6	26,9	13,3	31,1	73,8	46,9	10,0
1	30,0	19,6	15,2	47,4	28,3	34,5	78,7	50,0	35,4
5	24,9	28,8	14,7	96,3	30,5	35,5	102,1	84,9	35,2
24	33,1	72,9	19,1	73,0	53,2	33,9	145,7	85,0	37,5
120	99,8	89,1	28,5	89,2	66,9	37,5	185,0	96,4	37,5
240	71,4	75,4	36,2	116,9	126,0	37,5	212,8	139,5	37,3
Сорбционная емкость по Ni, мг/г									
0,5	24,1	17,6	5,9	27,1	19,7	25,6	21,3	34,5	28,6
1	23,9	22,6	12,0	32,3	34,7	35,6	33,7	41,9	37,5
5	36,7	24,0	15,2	46,4	34,1	32,6	99,4	52,7	37,4
24	38,6	40,3	22,6	46,0	30,6	32,2	144,9	56,9	37,5
120	40,7	39,1	18,1	69,1	48,9	35,5	194,2	103,8	37,4
240	40,2	36,0	16,0	77,8	51,2	36,4	129,4	76,7	37,5

Обжиг электрохимически модифицированного сапонита при 700 °С повышает его сорбционную емкость до 77,8 и 126,0 мг/г соответственно. Максимальная сорбционная емкость по никелю и меди 194,2 и 212,8 мг/г соответственно, выявлена на образцах сапонита, обожженных при 750 °С и соотношении Т:Ж – 1:200. Увеличение соотношения Т:Ж до 1:25 позволяет добиться 100 % очистки растворов от катионов меди и никеля уже через 24 ч взаимодействия с сорбентом. Кроме того, особенно важно отметить, что при

концентрациях металлов в растворе менее 250 мг/дм³ 100 % очистка растворов от никеля и меди достигается менее чем за 3 ч их взаимодействия с продуктом, обожженным при 750 °С.

Таким образом, электрохимически модифицированный сапонитсодержащий продукт обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам меди и никеля, которая может быть дополнительно повышена путем обжига в интервале температур 700-750 °С. При обжиге из всех фаз наибольшим изменениям подвергается сапонит, составляющий большую часть продукта, в связи с чем его вклад в повышение интенсивности сорбции преобладает и обусловлен повышением активности выделения щелочных катионов после эксфолиации (процесс расслоения на единичные наноэлементы частиц) сапонита в процессе обжига, а также снижением размеров частиц и увеличением их удельной поверхности.

5.2.2.3.1. Рентгеноструктурный анализ и растровая электронная микроскопия

РФА проб сорбентов максимально насыщенных медью зафиксированы следующие изменения фазового состава: межслоевое расстояние - d_{001} необожженного продукта заметно снизилось с 15,2 до 14,6 Å, что свидетельствует в пользу выноса кальция и натрия из межслоевого пространства (рисунок 5.21, а). При этом возможна замена этих катионов, как на катионы меди, так и на протоны (ионы водорода H⁺).

Термообработка при 700 °С (рисунок 5.21, б) приводит к резкому снижению интенсивности рефлексов сапонита. Происходит более заметное снижение d_{001} до ~13,8 Å в результате интенсивного гидролиза сапонита. Одновременно появляется отражение при ~ 9,4 Å, характеризующее замещение участков сапонита сжатой слоистой талькоподобной фазой (рисунок 5.21, б). После термообработки при 750 °С сапонит практически полностью исчезает (рисунок 5.21, в, г). Начинается разложение доломита, в результате чего фиксируются слабые рефлексы кальцита.

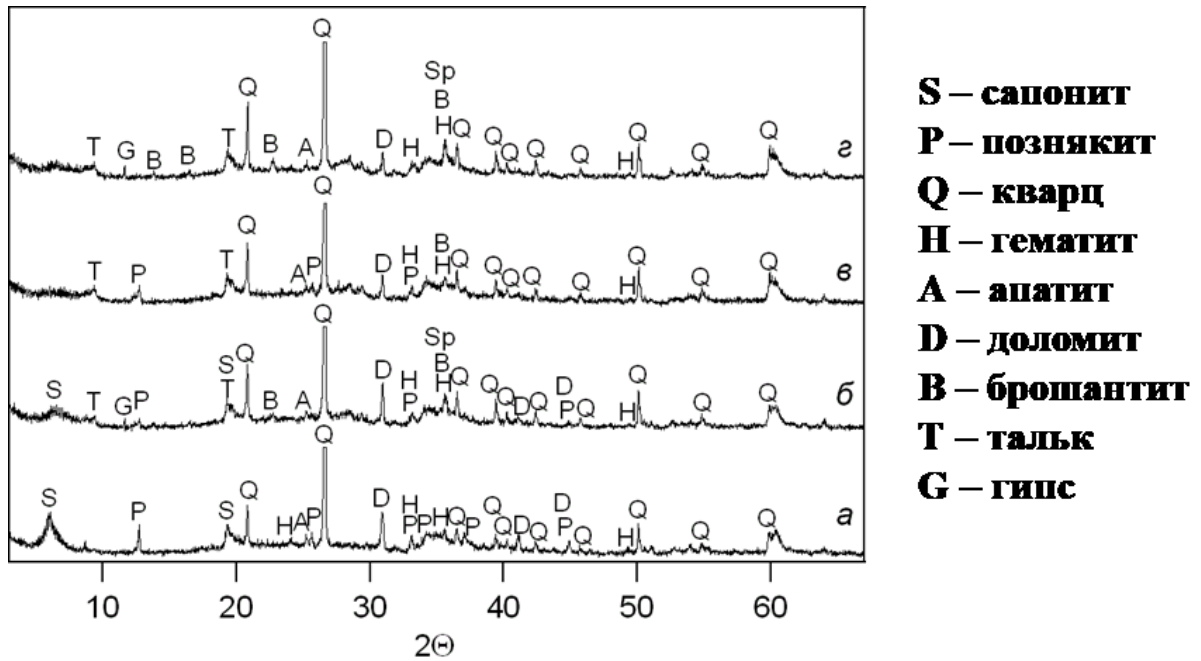


Рисунок 5.21 – Дифрактограммы сорбентов после взаимодействия с раствором сульфата меди. Необожженный сорбент (а, 10 сут); обожженный при 700 °С (б, 10 сут); обожженный при 750 °С (в, 5 сут) и (г, 10 сут)

Установлено, что новообразованные медьсодержащие фазы – это сульфаты, нерастворимые в воде. Познякит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зафиксирован после взаимодействия исходного и обожженного при 700 °С продукта (рисунок 5.21 а, б), а брошантит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ для обожженных при 700 °С и 750 °С (рисунок 5.21, в, г).

Наблюдается небольшое различие фазового состава образцов, обожженных при 750 °С, взаимодействовавших с сульфатным раствором различное время. После 5 суток видны отражения познякита, после 10 их нет, но появляются рефлексы гипса и брошантита (рисунок 5.21, в, г). Длительное взаимодействие обожженного продукта с раствором сульфата меди (в течение 10 суток) приводит к усилению отражения с $d = 2,52 \text{ \AA}$ ($2\theta = 35,5^\circ$), соответствующего фазам со структурой шпинели.

Методом РЭМ – РСМА во всех пробах диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с приблизительным соотношением $\text{Cu}:\text{S} = 4,5\text{-}5,0:1$, близким к стехиометрии броншантита или познякита, но различным обликом кристаллов. Зерна необожженного сапонита покрыты корочкой плохо

образованных кристаллов познякита (рисунок 5.22, а). Обожженный при 700 °С продукт содержит как тонкоигольчатые кристаллики брошантита длиной до 1 мкм, прорастающие комки расслоившегося сапонита (рисунок 5.22, б), так и корочки (агрегаты) пластинчатых кристаллов познякита (рисунок 5.22, в). В продукте обожженном при 750 °С брошантит наблюдается уже в виде табличек размером до 10 мкм (рисунок 5.22, г, точки 3 и 4), содержащих расслоившийся сапонит в виде включений.

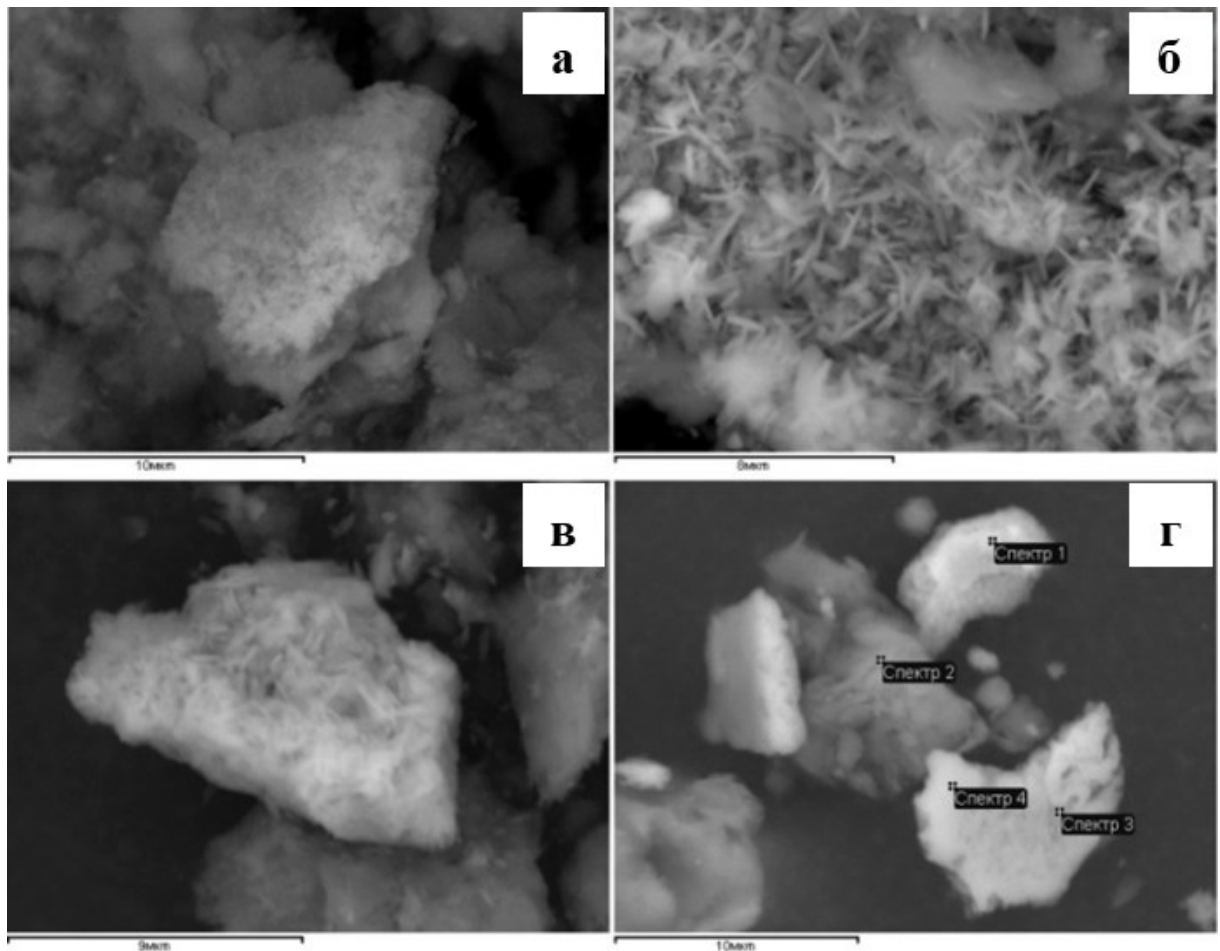


Рисунок 5.22 – РЭМ изображение основных сульфатов меди (а – кристаллы познякита на зернах необожженного продукта, б – игольчатые кристаллы броншантита, в – агрегаты пластинчатых кристаллов познякита на обожженном при 700 °С продукте, г – таблички брошантита, содержащие расслоившийся сапонит в виде включений на продукте, обожженном при 750 °С)

РФА проб сорбентов максимально насыщенных никелем показал, что сорбция металла на необожженном электрохимически модифицированном

сапонитсодержащем продукте, вероятнее всего, происходит по механизму катионного обмена с размещением катионов металла между пакетами структуры минерала (рисунок 5.23, а). Кроме того, фиксируется образование фазы со структурой шпинели, возможно, никельсодержащей. Образование шпинели происходит и после взаимодействия раствора сульфата никеля с обожженными при 700 °С и 750 °С продуктами (рисунок 5.23, б, в). В этих случаях сапонит трансформируется в слоистую талькоподобную фазу, в которой также возможно размещение никеля в межпакетном пространстве структуры.

На дифрактограмме образцов в районе углов $2\theta=27,0-28,5^\circ$ фиксируются небольшие рефлексы, которые, вероятно, принадлежат недокристаллизованной силикатной фазе, например, энстатиту.

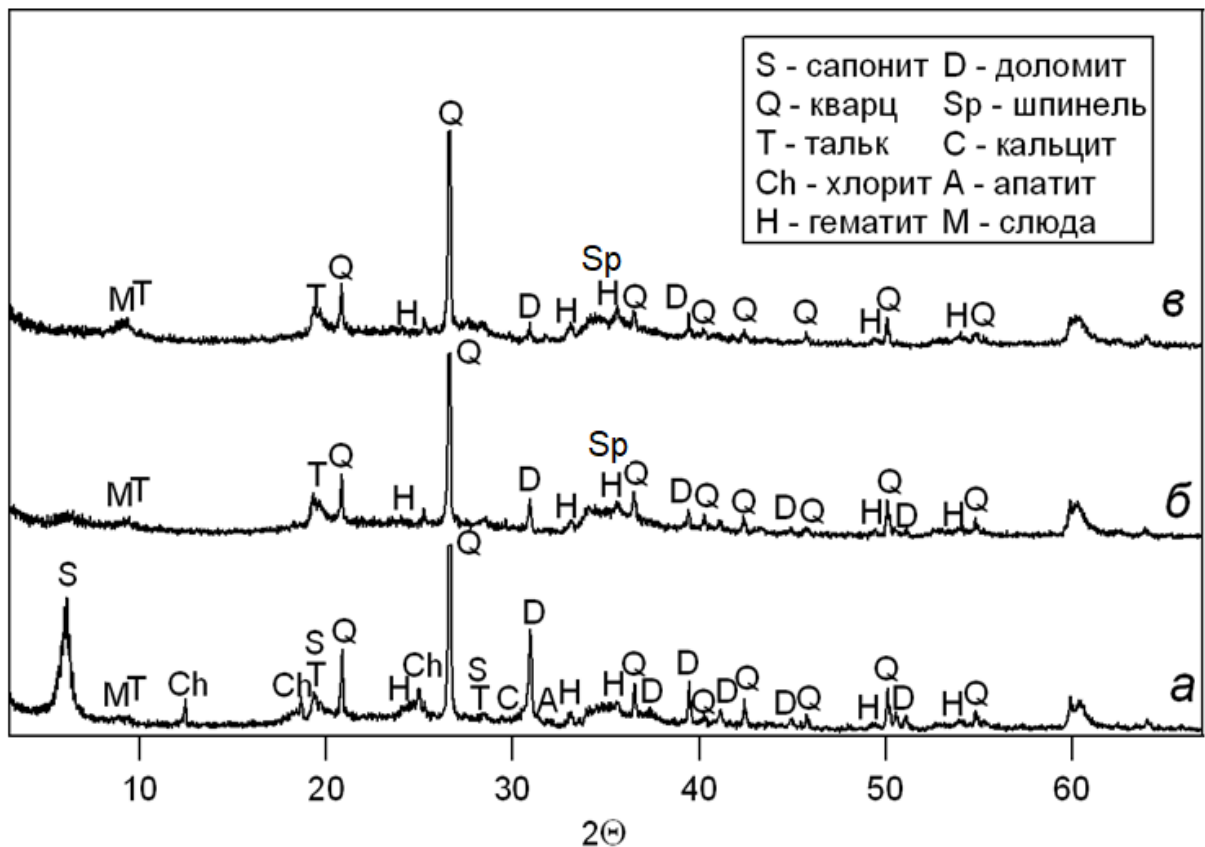


Рисунок 5.23 – Дифрактограммы сорбентов после взаимодействия с раствором сульфата никеля (а – необожженный сорбент, время взаимодействия 5 сут, б – обожженный при 700 °С, время взаимодействия 10 сут, в – обожженный при 750 °С, время взаимодействия 5 сут)

Методом РЭМ зафиксированы тонкодисперсные никель-сульфатные образования без явно-выраженной морфологии (рисунок 5.24).

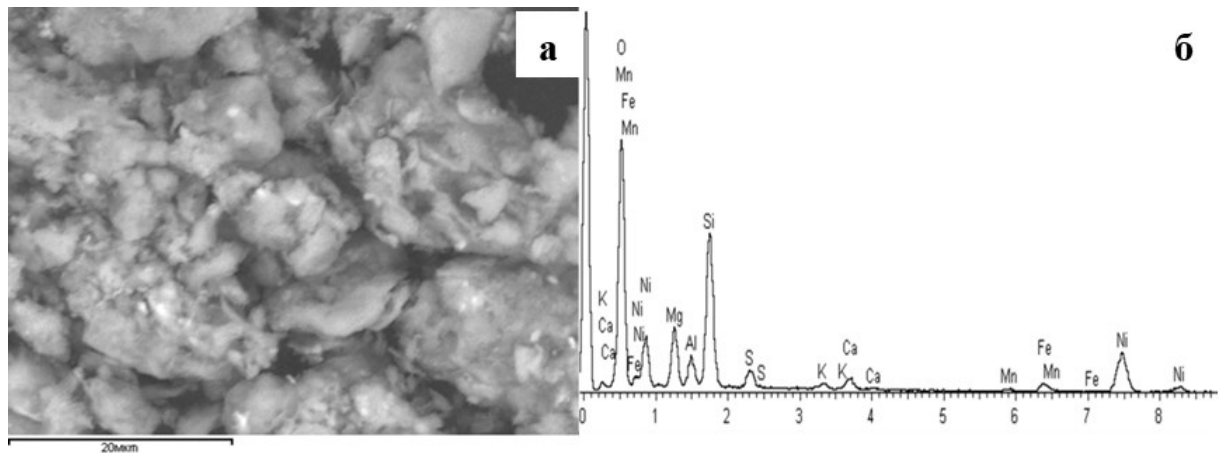


Рисунок 5.24 – РЭМ изображение (а) и рентгеновский спектр (б) от поверхности сорбента из обожженного при 700 °С сапонита после взаимодействия с раствором сульфата никеля

Выводы по главе

В результате изучения влияния процессов электрохимического и термического воздействий на структурные, физико-химические и механические свойства сапонитсодержащих продуктов установлено следующее:

- микроструктура исследуемого сапонитсодержащего продукта характеризуется крупноячеистым строением. При этом преобладают ячейки округлой формы размером 3-5 мкм;

- концентрат электрохимической сепарации сапонитсодержащих вод по сравнению с хвостами характеризуется более плотной упаковкой и меньшим размером пор; более высокой величиной удельной поверхности, заметным снижением крупности (средний геометрический диаметр концентрата составляет – 6,93 мкм, хвостов – 8,26 мкм), а также повышенным (до 74,5 %) содержанием минералов группы смектиты, при снижении содержания кварца и доломита;

- структура, химический и минеральный составы модифицированного сапонитсодержащего продукта соответствуют требованиям производства строительных материалов. Керамика, полученная обжигом модифицированного сапонитсодержащего продукта, характеризуется более низким содержанием

кварца, более ранним и полным переходом сапонита при нагревании в аморфную фазу, и, как следствие, более высоким содержанием стекла, что обеспечивает более высокие пределы прочности на сжатие и изгиб (в 1,4-1,7 и 1,3-3,3 раза, соответственно). Получено Заключение о соответствии керамических материалов марке по прочности М-300 и марке по морозостойкости F50 (Приложение Е);

- электрохимическая модификация с последующей термической обработкой сапонитсодержащего продукта при 750 °С обеспечивают повышение статической обменной емкости в 2,4-4,9 раза за счет интенсификации процессов образования вторичных металлсодержащих фаз и ионного обмена. Максимальная сорбционная емкость полученных на основе модифицированных сапонитов сорбентов по никелю и меди составила 194,2 и 212,8 мг/г соответственно. При концентрациях металлов в растворе менее 250 мг/дм³, 100 % очистка растворов от никеля и меди достигается менее чем за 3 ч их взаимодействия с сорбентом.

Изотермы мономолекулярной адсорбции катионов меди и никеля на поверхности исследуемых модифицированных сапонитсодержащих продуктах (сорбентов) корректно описываются уравнением Ленгмюра.

ГЛАВА 6. ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ И ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

6.1. Статическая обменная емкость. Кинетика и механизм взаимодействия сорбента с катионами тяжелых металлов

В предыдущих разделах показана высокая сорбционная способность модифицированных сапонитсодержащих продуктов по отношению к катионам меди и никеля. Однако крупность продуктов составляла около 7 мкм, что делает невозможным их использование в промышленных масштабах. В связи с чем в дальнейших исследованиях использованы образцы электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта после гранулирования и термообработки при 750 °С (далее сорбенты) различных классов крупности: -2 +1 мм, -1,0 +0,5 мм, -0,5 +0,16 мм, -0,16 +0,044 мм, -0,044 мм и -0,007 мм (рисунок 6.1).



Рисунок 6.1 – Образец сорбента на основе модифицированного сапонитсодержащего продукта класса крупности -2 +1 мм

На рисунке 6.2 представлены результаты определения статической обменной емкости (СОЕ) сорбента по отношению к катионам Cu^{2+} в зависимости от его крупности. Установлено, что снижение крупности сорбента с 2 мм до 7 мкм обеспечивает увеличение его СОЕ более чем в 11 раз (с 9 до 101 мг/г). Однако в связи с тем, что промышленное использование сорбента крупностью менее 0,044

мм затруднительно, дальнейшие эксперименты проведены на классе крупности - $0,16 + 0,044$ мм.

В таблице 6.1 представлены результаты определения СОЕ сорбента по отношению к катионам Cu^{2+} и извлечения катионов из растворов в зависимости от исходной концентрации и соотношения сорбента к раствору за 4 ч контакта. Установлено, что максимальные значения СОЕ по отношению к катионам меди (81,3 и 87,1 мг/г) получены при соотношении сорбента к раствору 1:400 и 1:200 и исходной концентрации катионов меди в растворе 1000 мг/дм^3 . Диапазон изменения доверительного интервала СОЕ сорбента в исследованиях составил $(81,3 \pm 3,03) \text{ мг/г}$ и $(87,1 \pm 7,9) \text{ мг/г}$. При исходной концентрации ионов меди в растворе до 125 мг/дм^3 достигается их 100 % извлечение.

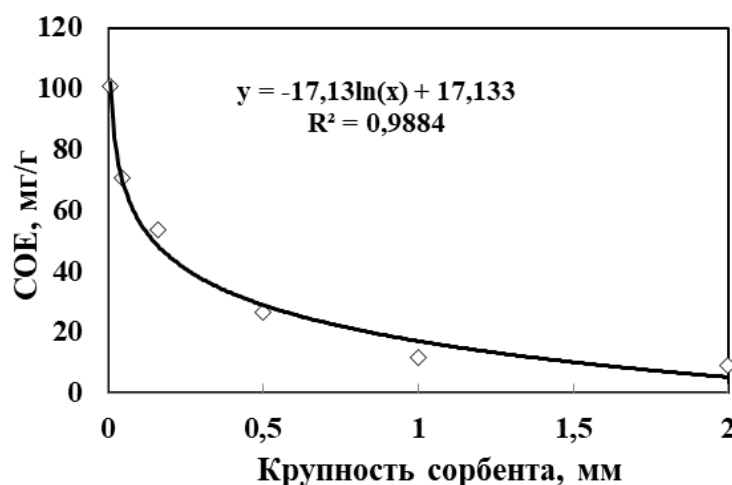


Рисунок 6.2 – Зависимость СОЕ сорбента от его крупности (исх. концентрация катионов меди в растворе – 1000 мг/дм^3 , время контакта – 4 ч, соотношение сорбента к раствору 1:100)

Необходимо отметить, что изотермы адсорбции (рисунок 6.3) катионов Cu^{2+} из растворов сульфата меди с концентрацией меди до 2 г/дм^3 исследуемым **гранулированным** сорбентом адекватно описываются уравнением Ленгмюра, как и модифицированным сапонитсодержащим продуктом без грануляции крупностью $\sim 7 \text{ мкм}$ (см. раздел 5.2.2.3), что свидетельствует о протекании процесса мономолекулярной сорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на поверхности гранулированного сорбента.

Таблица 6.1 – Извлечение катионов Cu^{2+} и СОЕ сорбента в зависимости от исходной концентрации и соотношения сорбента к раствору

$C_{\text{исх}},$ мг/дм ³	Соотношение сорбент : раствор													
	1:5		1:25		1:50		1:100		1:200		1:400		1:1000	
	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\varepsilon, \%$
125	—	—	—	—	—	—	—	—	25,0	100	—	—	—	—
250	—	—	—	—	12,7	100	25,4	100	43,4	86,8	64,6	64,6	81,3	32,5
500	—	—	12,5	100	25,2	100	28,5	57,0	59,6	59,6	50,1	25,1	70,0	14,0
1000	—	—	24,9	99,7	48,9	97,7	53,6	59,6	87,1	43,5	83,2	20,8	—	—
2000	—	—	44,0	87,9	58,3	58,3	44,8	22,4	65,7	30,0	—	—	—	—
4000	20,0	100	59,9	59,9	55,5	27,8	27,4	6,9	17,1	2,1	—	—	—	—

Примечание. Класс крупности сорбента -0,16 +0,044 мм, продолжительность контакта – 4 ч

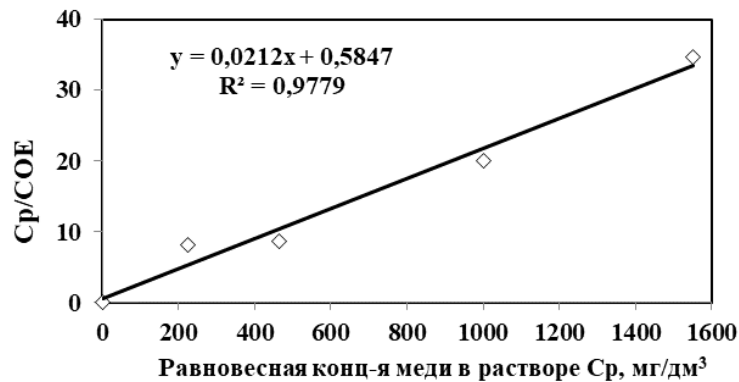


Рисунок 6.3 – Линеаризация изотермы адсорбции катионов меди в координатах Ленгмюра на гранулированном сорбенте (соотношение сорбента к раствору – 1:100, время контакта – 4 часа, класс крупности – -0,16 +0,044 мм)

Увеличение исходной концентрации меди в растворе до 4 г/дм³ способствует снижению рН раствора до 4,2 ед и, как следствие, значительному увеличению концентрации ионов водорода H^+ в растворе. Данные ионы не только снижают отрицательный заряд поверхности сорбента (за счет перезарядки боковых поверхностей минеральных структур и сколов), но и способствуют десорбции с сорбента катионов меди, кальция, магния и других, так как занимают левую позицию в лиотропном ряду Гофмайстера (способности входить в состав

адсорбционного комплекса): $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{K}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{Li}^+$.

Поэтому при низких значениях pH вместе с процессом сорбции происходит и обратный процесс десорбции катионов меди с сорбента. Данный факт приводит к резкому увеличению соотношения равновесной концентрации катионов меди к СОЕ при исходной (равновесной) концентрации металла в растворе 4 г/дм^3 , что уже не позволяет описывать изотермы адсорбции уравнением Ленгмюра. При построении линеаризованных изотерм адсорбции катионов меди с увеличением равновесной концентрации катионов меди в растворе более 2 г/дм^3 из-за увеличения тангенса угла наклона кривые начинают пересекать ось ординат в отрицательных значениях.

Для изучения возможности более полного насыщения гранулированного сорбента катионами меди была исследована кинетика сорбции в течение 10 суток при низком соотношении сорбента к раствору равном 1:400 и исходной концентрации ионов Cu^{2+} в растворе 1 г/дм^3 (рисунок 6.4).

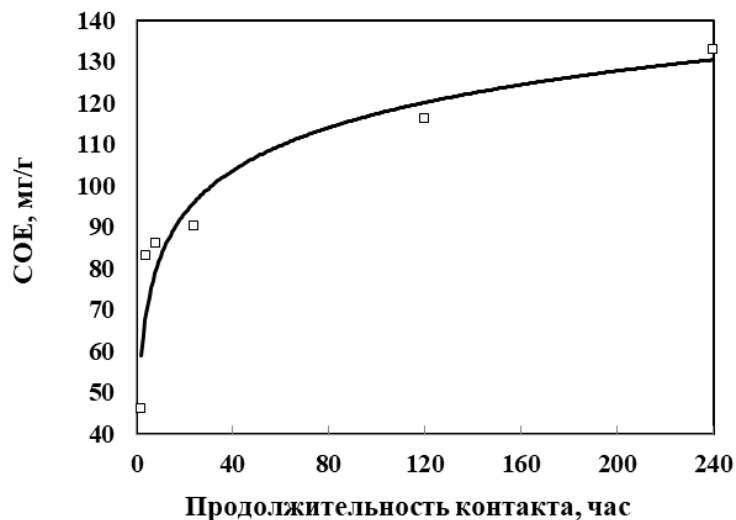


Рисунок 6.4 – Зависимость СОЕ сорбента от продолжительности контакта с раствором

Установлено, что с увеличением продолжительности контакта сорбента с раствором с 2 до 240 ч происходит увеличение его СОЕ с 47 до 133 мг/г, при этом наиболее эффективное поглощение сорбентом меди происходит за первые 4 ч.

Кинетика изменения (за 4 ч) pH растворов в зависимости от соотношения сорбента и раствора, а также концентрации катионов меди в растворе представлены на рисунке 6.5.

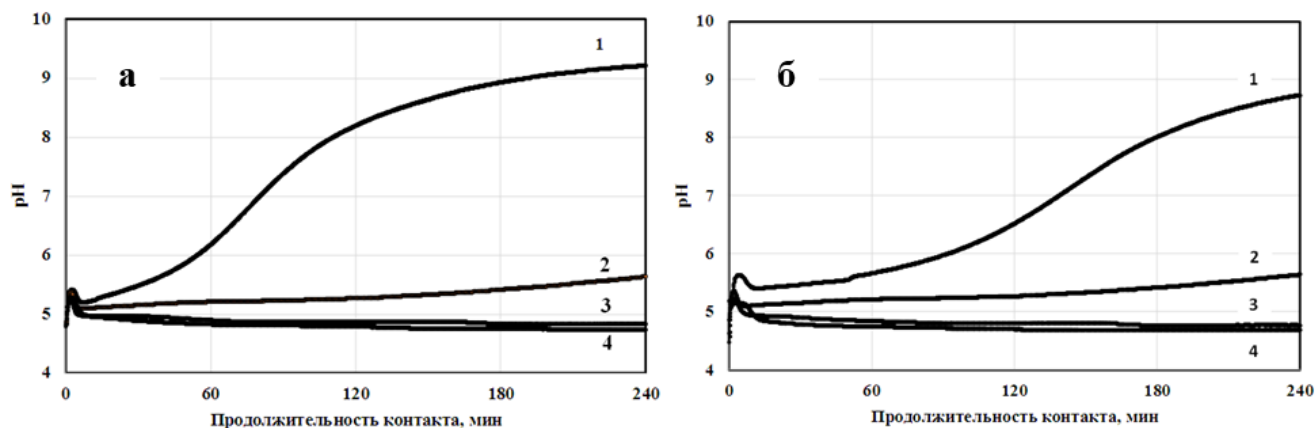


Рисунок 6.5 – Кинетика изменения pH раствора (*а* – в зависимости от соотношения сорбент:раствор: 1 – 1:25; 2 – 1:50; 3 – 1:200; 4 – 1:400 (исх. концентрация ионов Cu^{2+} в растворе – 1 000 мг/дм³); *б* – в зависимости от исх. концентрации ионов Cu^{2+} в растворе: 1 – 500; 2 – 1 000; 3 – 2 000; 4 – 4 000 мг/дм³ (соотношение сорбента к раствору 1:50)

Показано, что с увеличением соотношения между сорбентом и раствором и со снижением исходной концентрации меди в растворе происходит увеличение pH с 4,5-4,8 до 9,2, обусловленное сорбцией катионов меди по катионно-обменному механизму. Меньшее изменение pH растворов с увеличением исходной концентрации катионов меди и снижением соотношения между сорбентом и раствором связано с высокой остаточной концентрацией меди в растворе и, как следствие, ионов водорода H^+ , так как соль CuSO_4 образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Кроме того, на снижение величины pH после 5-10 минут контакта возможно оказывает процесс насыщения растворов CO_2 газом из воздуха с образованием соединений H_2CO_3 и HCO_3^- .

Тенденция повышения pH растворов подтвердилась при взаимодействии сорбента и растворов с концентрацией катионов Ni, Cu, Co, Sr, Mo, Zn и Mn – 1000 мг/дм³, при соотношении сорбента к раствору 1:200 (рисунок 6.6). Исходные водные растворы металлов Cu, Ni, Zn, Sr, Mn, Co, Mo готовили разбавлением

химически чистых солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дистиллированной водой.

При взаимодействии с сорбентом pH растворов растет в следующей последовательности: Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Sr и Mo. Вместе с тем COE изменялась в ряду, отличающемся от ряда pH: Mn (42,52 мг/г), Ni (42,52 мг/г из сульфатного раствора), Co (51,57 мг/г), Ni (52,01 мг/г из хлоридного раствора), Zn (59,82 мг/г), Sr (84,97 мг/г), Cu (87,1 мг/г).

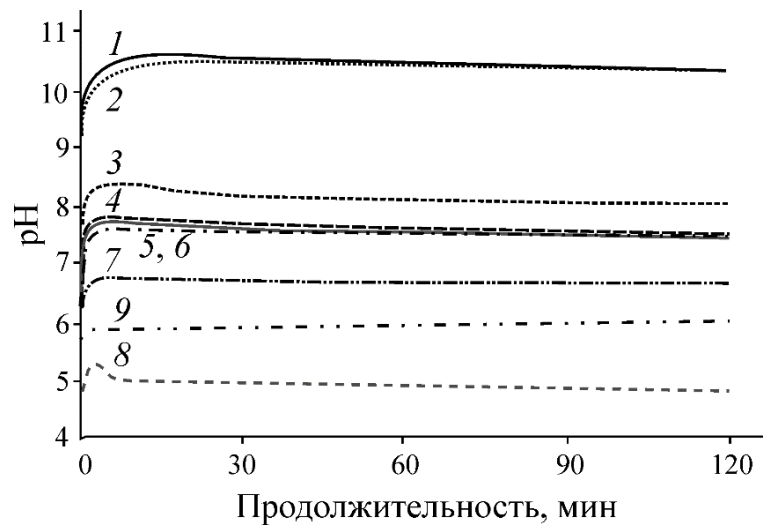


Рисунок 6.6 – Кинетика изменения pH раствора в зависимости от сорбируемых ионов (1 – Mo; 2 – Sr; 3 – Mn; 4 – $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 6 – Co; 7 – Zn; 8 – Cu (соотношение сорбента к раствору – 1:200, концентрации элемента ~ 1 000 мг/дм³); 9 – смесь растворов катионов с суммарной концентрацией металлов ~ 1 г/дм³)

Дополнительно проведены исследования по коллективной адсорбции катионов Cu, Ni, Co, Sr, Mo, Zn и Mn на сорбенте из модельного раствора (суммарное содержание металлов ~ 1 г), содержащего металлы в количествах 147-157 мг/дм³ (таблица 6.2) при соотношении сорбента к раствору 1:200 и продолжительности контакта 4 ч. При коллективной адсорбции исследуемых элементов COE возрастала в ряду: Sr (1,40 мг/г), Co (1,49 мг/г), Mn (1,66 мг/г), Ni (2,39 мг/г), Zn (3,07 мг/г), Mo (17,56 мг/г) и Cu (26,39 мг/г), суммарная адсорбция – 53,97 мг/г или 0,32 мг-экв/г. Важно отметить, что десорбция с сорбента катионов Ca, Mg, Na и K составила также 0,32 мг-экв/дм³, что подтверждает

катионно-обменный механизм сорбции исследуемых элементов на сорбенте. В раствор переходят в основном катионы кальция и магния. Это согласуется с результатами исследования состава и структуры модифицированного сапонита, показавшими, что изученный сапонит относится к Ca – Mg типу (глава 4).

Таблица 6.2 – Результаты экспериментов по изучению процесса коллективной адсорбции катионов сорбентом из раствора

Концентрация C	Co	Cu	Mn	Ni	Sr	Zn	Mo	Ca	K	Mg	Na
$C_{исх}$	$\frac{146}{1,24}$	$\frac{141}{1,11}$	$\frac{146}{1,33}$	$\frac{157}{1,34}$	$\frac{147}{0,84}$	$\frac{153}{1,17}$	$\frac{143}{0,25}$	$\frac{4,50}{0,06}$	$\frac{1,26}{0,03}$	$\frac{1,78}{0,04}$	$\frac{67,4}{2,93}$
$C_{равн}$	$\frac{138}{1,17}$	$\frac{9,17}{0,07}$	$\frac{138}{1,25}$	$\frac{145}{1,24}$	$\frac{140}{0,80}$	$\frac{138}{1,06}$	$\frac{55,0}{0,10}$	$\frac{60,1}{0,75}$	$\frac{8,65}{0,22}$	$\frac{24,0}{0,49}$	$\frac{72,8}{3,17}$
$C_{исх} - C_{равн}$	$\frac{7}{0,06}$	$\frac{132}{1,04}$	$\frac{8}{0,08}$	$\frac{12}{0,10}$	$\frac{7}{0,04}$	$\frac{15}{0,12}$	$\frac{88}{0,15}$	$\frac{-56}{-0,70}$	$\frac{-7}{-0,19}$	$\frac{-22}{-0,46}$	$\frac{-5}{-0,24}$
СОЕ сорбции (десорбции)	$\frac{1,49}{0,01}$	$\frac{26,39}{0,21}$	$\frac{1,66}{0,02}$	$\frac{2,39}{0,02}$	$\frac{1,40}{0,01}$	$\frac{3,07}{0,02}$	$\frac{17,56}{0,03}$	$\frac{-11,12}{-0,14}$	$\frac{-1,48}{-0,04}$	$\frac{-4,44}{-0,09}$	$\frac{-1,08}{-0,05}$
Суммарная адсорбция	$\frac{53,97}{0,32}$							$\frac{-18,13}{-0,32}$			

Примечание. Для $C_{исх}$, $C_{равн}$, $C_{исх} - C_{равн}$, а также суммарной адсорбции числитель – мг/дм³, знаменатель – мг-экв/дм³; для СОЕ сорбции (десорбции) числитель – мг/г, знаменатель – мг-экв/г

На рисунках 6.7-6.8 представлены микрофотографии поверхности сорбента после контакта с модельными растворами металлов. На поверхности сорбента после контакта практически со всеми модельными растворами диагностируются новообразованные фазы в виде отдельных агрегатов размером 10-100 мкм. Наиболее интенсивный рост новообразований наблюдается после контакта сорбента с растворами солей меди, стронция и кобальта.

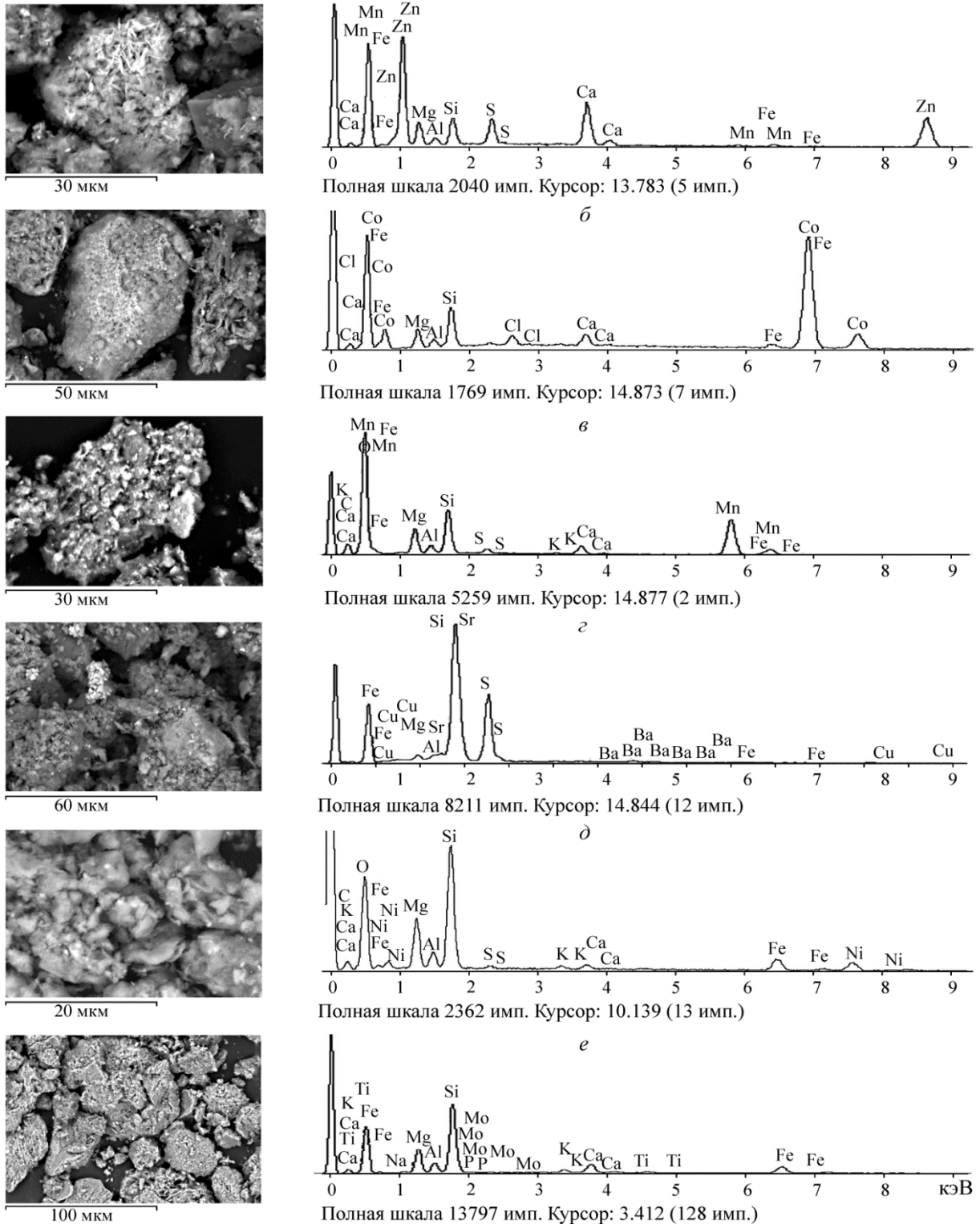


Рисунок 6.7 – РЭМ-изображение и энергодисперсионные спектры поверхности сорбента после контакта с растворами солей цинка (*a*), кобальта (*б*), марганца (*в*), стронция (*г*), никеля (*д*), молибдена (*е*) (рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия соединений меди подробно описано ранее в разделе 5.2.2.3.1)

Анализ энергодисперсионных спектров новообразованных фаз (рисунки 6.7-6.8) выявил присутствие в их составе металлов из модельных растворов. По соотношению основных элементов можно предположить, что данные новообразования близки по составу к таким минералам, как брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, познякит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, родохрозит MnCO_3 , рансьеит $(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бернессит $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, стронцианит SrCO_3 , повеллит CaMoO_4 . Соединения Ni представлены $\text{Ni}(\text{OH}, \text{Cl})_2$, $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ или (в зависимости от анионной составляющей растворов) в виде тонкодисперсных никель-сульфатных образований без явно выраженной морфологии.



Рисунок 6.8 – РЭМ-изображение и энергодисперсионный спектр поверхности сорбента после контакта с раствором катионов Cu, Ni, Co, Sr, Mo, Zn и Mn, содержащим металлы в количествах 147-157 мг/дм³ (суммарное содержание металлов ~ 1 г (таблица 6.2))

6.2. Полная динамическая обменная емкость

Исследования по определению величины полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) модифицированных сапонитах проведены согласно стандарту СТО РосГео 08-002-98 «Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы».

В качестве материала исследований использованы образцы электрохимически модифицированного сапонита после гранулирования и термообработки при 750 °С.

С учетом ранее полученных результатов экспериментов по определению статической обменной емкости сорбента на основе электрохимически и

термически модифицированного сапонита для исследований по определению ПДОЕ сорбента выбраны следующие условия: класс крупности сорбента: -0,16 мм +0,044 мм; объем сорбента – 50 см³; насыпная плотность сорбента – 0,832 г/см³; объем пропускаемого раствора через сорбент за час – 50 см³; исходная концентрация ионов меди (растворы CuSO₄·5H₂O) в растворе – 0,25; 0,625 и 1 г/дм³; диапазон значений pH исследуемых растворов – 4,8-5,2; продолжительность контакта – до 140 ч.

Величину полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) рассчитывали суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{1}{g} \sum_{C_{\text{ВЫХ}}=0}^{C_{\text{ВЫХ}}=C_{\text{ИСХ}}} V_p \cdot (C_{\text{ИСХ}} - C_{\text{ВЫХ}}), \quad (6.1)$$

где g – масса сухого сорбента, г;

V_p – объем раствора суммарный, прошедшего через сорбент, дм³;

$C_{\text{ИСХ}}$ – концентрация элемента в исходном растворе, мг/дм³;

$C_{\text{ВЫХ}}$ – концентрация извлекаемого элемента в растворе после сорбента, мг/дм³.

На рисунке 6.9 представлены результаты изучения кинетики процесса сорбции меди на сорбенте класса крупности -0,160 мм +0,045 мм при исходной концентрации катионов в растворе – 1 г/дм³ и объеме пропускаемого раствора за час равному объему сорбента.

Из данных, представленных на рисунке 6.9, видно, что до 30-35 ч контакта раствора с сорбентом происходит резкое снижение величины сорбции с 42 до 5 мг/100 г·ч. При продолжительности контакта более 35 ч наблюдается весьма незначительное снижение величины сорбции, которое, на основании анализа экспериментальных данных методом регрессионной статистики в программе Excel (таблица 6.3, рисунок 6.10) описывается линейным следующим уравнением:

$$Y = a + b \cdot X = 4.717 - 0.002052 \cdot X, \quad (6.2)$$

где Y – величина сорбции меди за час на 100 граммах сорбента, мг;

X – продолжительность сорбции, ч;

a, b – коэффициенты.

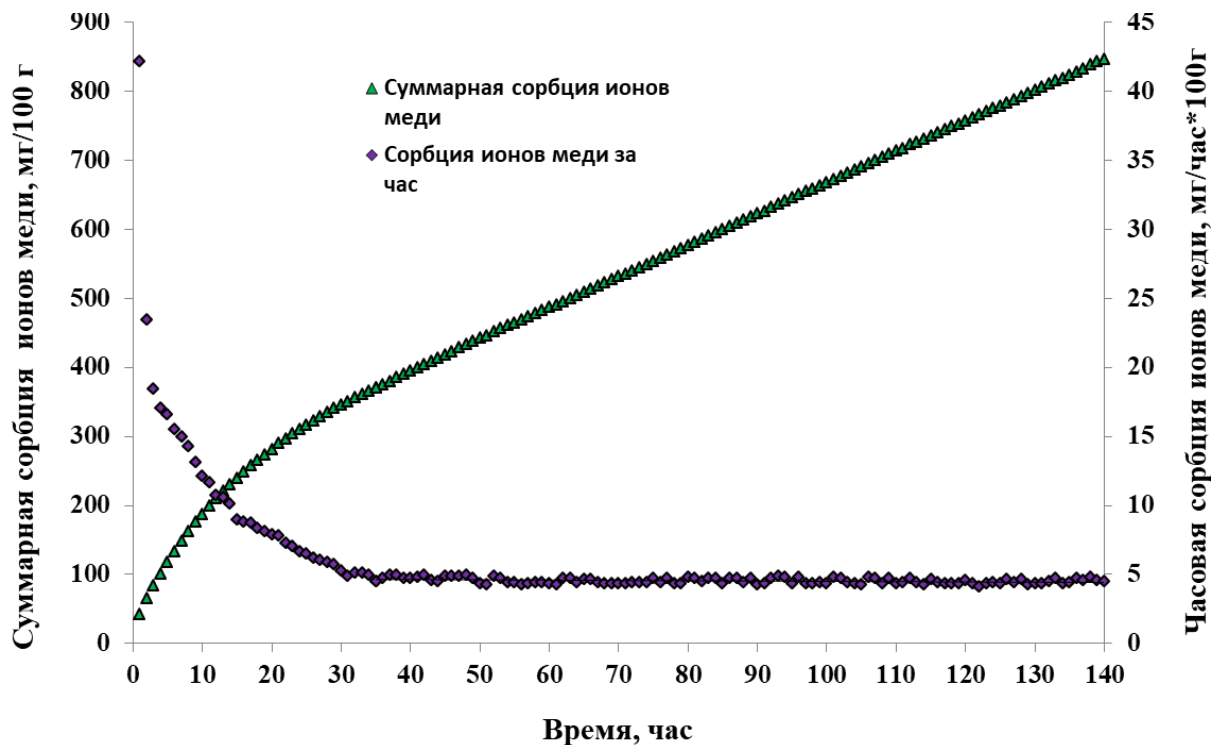


Рисунок 6.9 – Кинетика сорбции катионов меди на сорбенте

Таблица 6.3 – Оценка экспериментальных результатов кинетики сорбции катионов меди на сорбенте методом регрессионной статистики (исходные данные – нижняя кривая рисунка 6.9 с 35 ч)

Регрессионная статистика						
Множественный R	0,287528					
R-квадрат	0,082673					
Нормированный R-квадрат	0,073766					
Стандартная ошибка	0,209157					
Наблюдения	105					
Дисперсионный анализ						
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	Значимость <i>F</i>	
Регрессия	1	0,406086	0,406086	9,282692	0,002939	
Остаток	103	4,505901	0,043747			
Итого	104	4,911988				
	Коэффициенты	Стандартная ошибка	<i>t</i> -статистика	<i>P</i> -значение	Нижние 95%	Верхние 95%
Y-пересечение	4,716933	0,062679	75,25499	7,47E-92	4,592623	4,841242
35	-0,00205	0,000673	-3,04675	0,002939	-0,00339	-0,00072

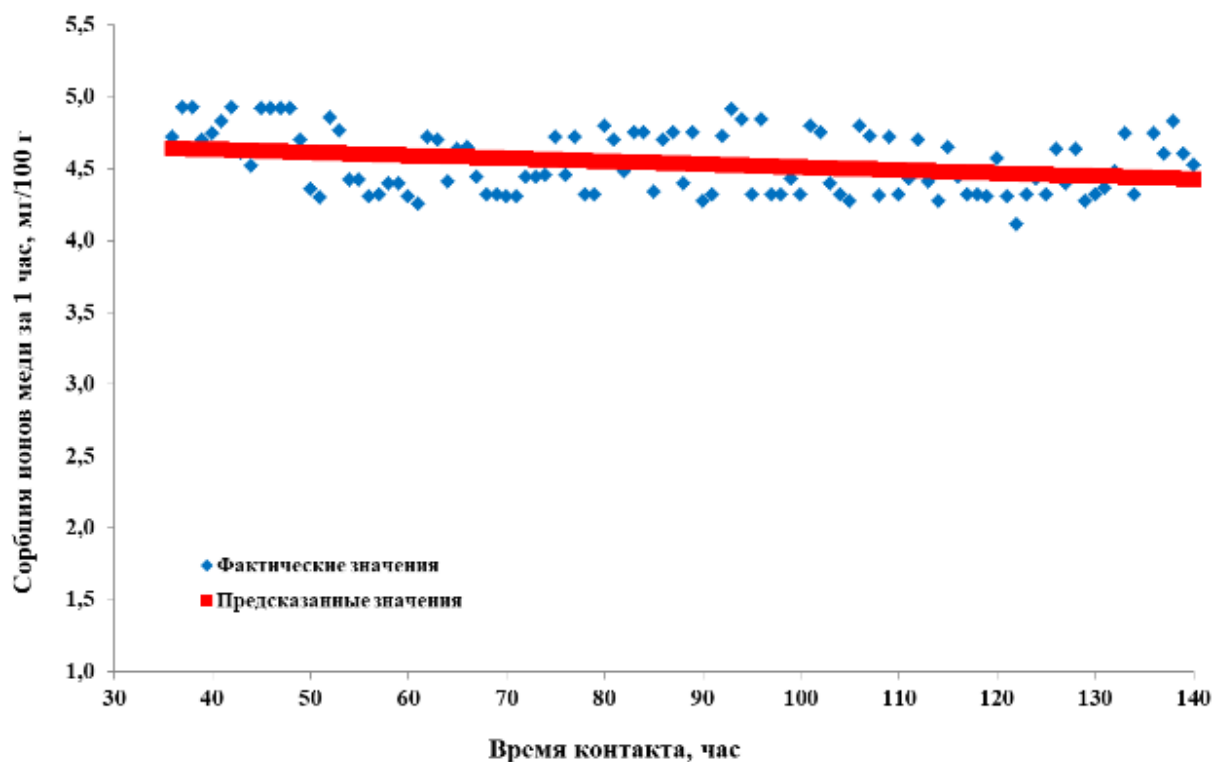


Рисунок 6.10 – Оценка изменений сорбции катионов меди на сорбенте методом регрессионной статистики (исходные данные – нижняя кривая рисунка 5.1 с 35 ч)

При этом методом регрессионной статистики установлено, что с вероятностью (α) 95 % величина a может изменяться в пределах от 4,5926 до 4,8412, величина b от -0,003387 до -0,000716, тогда по аналогии с формулой 6.2:

- максимальная продолжительность работы ($X_{\text{макс}}$, час) сорбента (когда $Y=0$) составит:

$$X_{\text{макс}} = (0 - a)/b = -a_{\text{макс}}/b_{\text{мин}} = -4.841242/-0,0007162 = 6\ 760, \quad (6.3)$$

- минимальная продолжительность работы ($X_{\text{мин}}$, час) сорбента (когда $Y=0$) составит:

$$X_{\text{мин}} = (0 - a)/b = -a_{\text{мин}}/b_{\text{макс}} = -4.592623/-0,0033874 = 1\ 356. \quad (6.4)$$

На основе рассчитанной максимальной (6 760 часов) и минимальной (1 356 часов) продолжительности работы сорбента до полного насыщения:

- максимально возможная величина ПДОЕ сорбента составит $4,841242 \cdot 6760/2 = 16,36$ г/100 г сорбента;

- минимально возможная величина ПДОЕ сорбента составит $4,592623 \cdot 1356/2 = 3,113$ г/100 г сорбента.

Таким образом, на основе оценки экспериментальных результатов кинетики сорбции катионов меди на сорбенте методом регрессионной статистики с вероятностью 95 % можно утверждать, что величина ПДОЕ сорбента на основе модифицированного сапонита по катионам меди составит от 3,13 до 16,36 г/100 г.

2М диаграммы рассеяния (представление элементов выборки как точек на плоскости), построенные с использованием программного комплекса STATISTICA подтвердили, что диапазон времени полного насыщения сорбента в исследуемых условиях при вероятности 95 % находится в диапазоне от 1 400 до 6 750 часов (рисунок 6.11). При этом снижение вероятности до 80 % диапазон продолжительности насыщения сорбента сужается до 1800-4050 часов (рисунок 6.12).

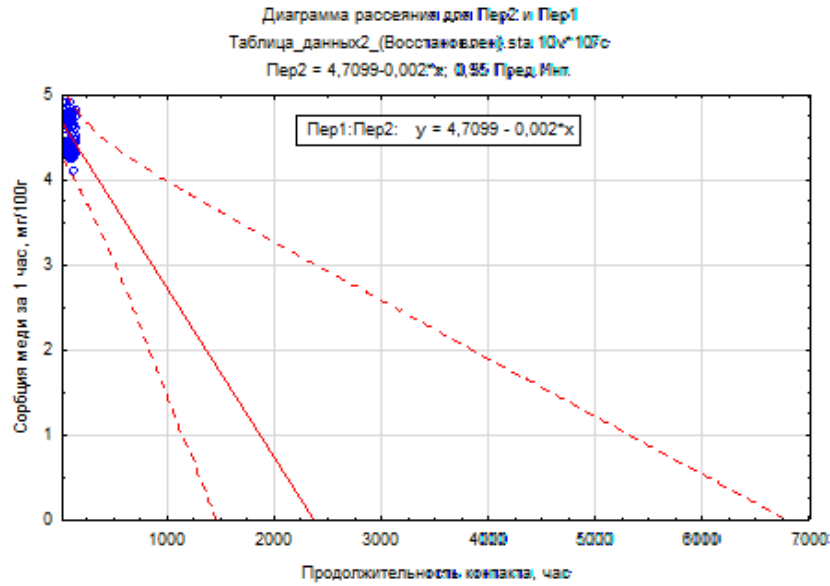


Рисунок 6.11 – 2М диаграммы рассеяния зависимости часовой сорбции сорбента от продолжительности контакта с раствором меди ($\alpha = 95\%$, $C_{Cu} = 1 \text{ г/дм}^3$)

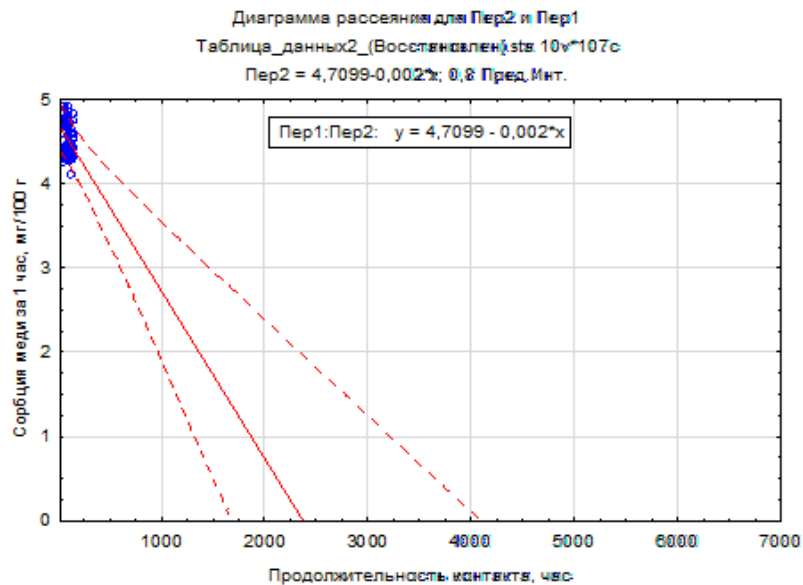


Рисунок 6.12 – 2М диаграммы рассеяния зависимости часовой сорбции сорбента от продолжительности контакта с раствором меди ($\alpha = 80\%$, $C_{Cu} = 1 \text{ г/дм}^3$)

В результате изучения пробы сорбента, характеризующегося содержанием меди около 0,87 % (МС-ИСП) после 140 часов контакта с раствором сульфата меди, методом РЭМ со съемкой энергодисперсионных спектров установлено, что в пробе диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с приблизительным соотношением $Cu:S = 4,5-5:1$, близким к стехиометрии брошантита $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (рисунок 6.13) и познякита $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$

(рисунок 6.14), что согласуется с ранее полученными дифрактограммами сорбента после контакта с растворами сульфата меди, устанавливающими присутствие познякита и брошантита. Кроме того, в сорбенте обнаружено присутствие соединений меди без серы (рисунок 6.15).

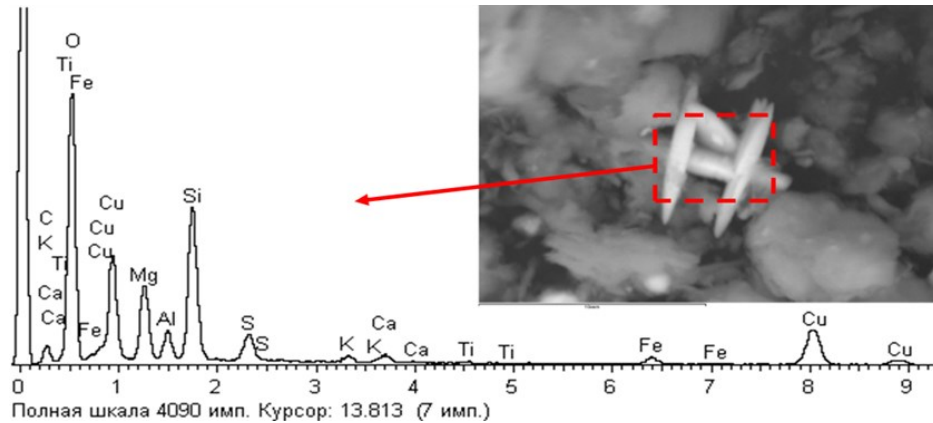


Рисунок 6.13 – Кристаллы брошантита в сорбенте

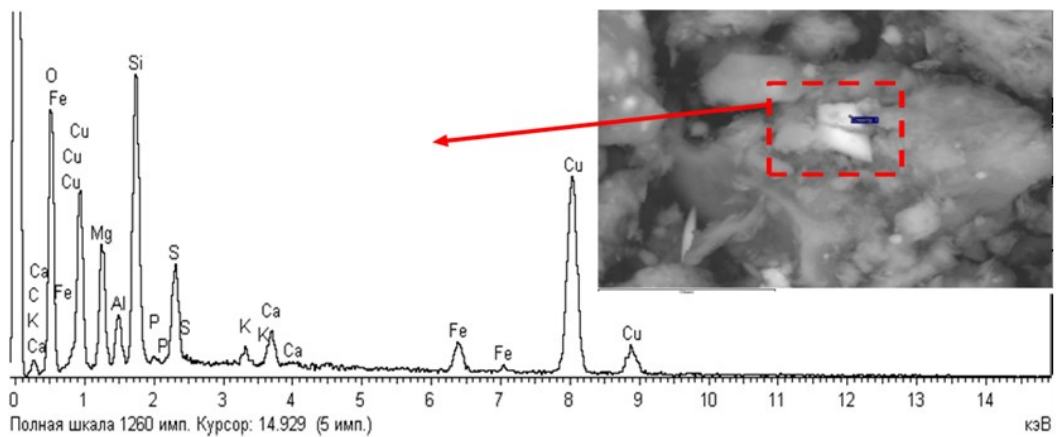


Рисунок 6.14 – Кристаллы познякита в сорбенте

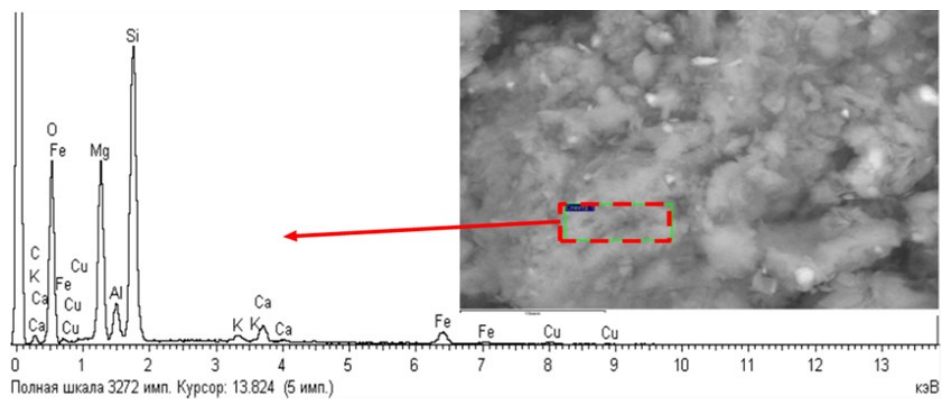


Рисунок 6.15 – Медь, не связанная с серой

В работе также исследована кинетика сорбции меди (II+) на сорбенте в зависимости от исходной концентрации катионов в растворе (рисунок 6.16).

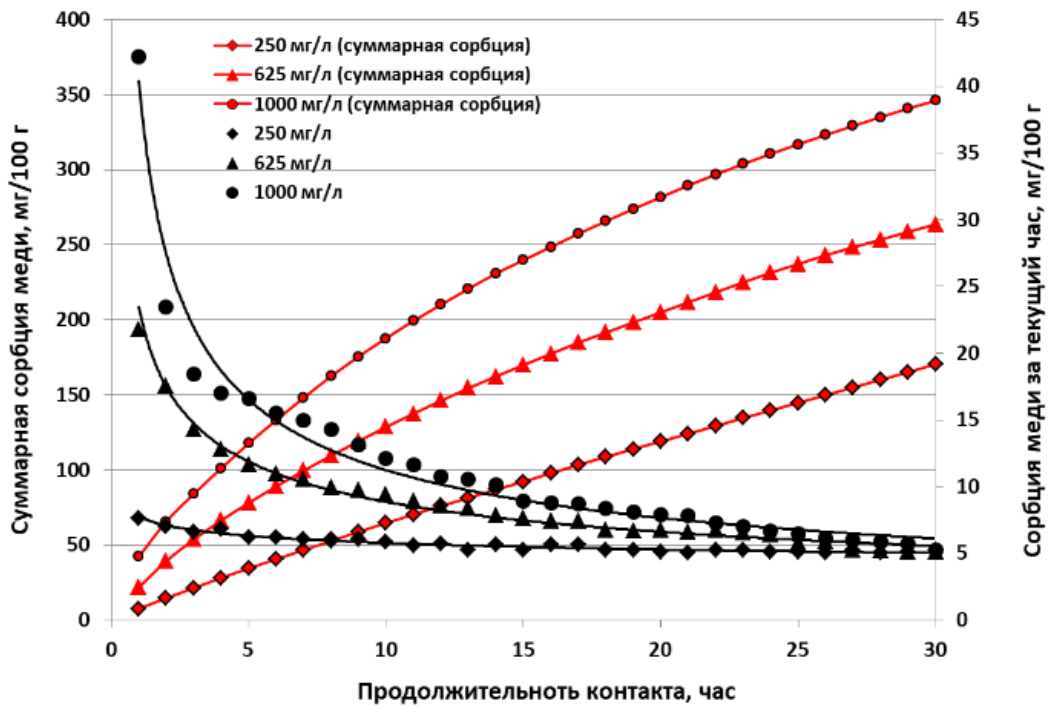


Рисунок 6.16 – Кинетика сорбции меди (II+) на сорбенте в зависимости от исходной концентрации катионов в растворе

Экспериментально установлено, что с увеличением исходной концентрации меди в растворе в первые 20-25 часов наблюдаются повышенные значения сорбции катионов на сорбенте. Так, например, за первый час процесса величина сорбции катионов с увеличением исходной их концентрации с 250 до 625 и 1 000 мг/дм³ возрастает с 7,66 до 21,78 и 42,19 мг/100 г соответственно. Однако при времени контакта сорбента с раствором более 25 ч происходит выравнивание значений сорбции меди на сорбенте независимо от исходной концентрации в растворе в пределах величины 5 мг/100 г. Данный факт, вероятно, обусловлен тем, что на начальном этапе сорбции доминирует процесс ионного обмена на поверхности гранул сорбента. По мере насыщения поверхности катионами меди лимитирующей стадией становится диффузия катионов внутрь гранул.

Тем не менее, исходя из вышеприведенных данных можно утверждать, что в условиях проведения эксперимента (при равенстве объема пропускаемого

раствора за 1 час и объема сорбента) сорбент на основе модифицированного сапонита обеспечит 100 % очистку (извлечение) раствора от меди и других тяжелых металлов с исходной концентраций до 30-35 мг/дм³.

Таким образом, на основе оценки экспериментальных результатов по изучению кинетики сорбции катионов меди на модифицированном сапоните с использованием статистических методов обработки данных ($\alpha = 95\%$) установлен диапазон величины ПДОЕ сорбента по катионам меди, составляющий от 3,13 до 16,36 г/100 г и предельная концентрация катионов (30-35 мг/дм³), при которой сорбент обеспечит 100 % очистку раствора.

6.3. Апробация минеральных сорбентов на основе модифицированных сапонитсодержащих продуктов для очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов

Результаты испытаний по очистке реальной оборотной воды Ковдорского ГОКа от катионов меди и никеля приведены в таблице 6.4. Испытания проведены при следующих условиях: соотношение Т:Ж = 1:25, продолжительность контакта – 4 часа; крупность сорбента -0,5 мм. Из данных видно, что при взаимодействии оборотной воды с сорбентом происходит снижение концентрации тяжелых металлов (меди и никеля) до норм ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Кроме того, после взаимодействия с сорбентом наблюдается повышение концентрации в оборотной воде щелочных и щелочноземельных металлов: К – на 2,3 мг/дм³, Na – на 3,2 мг/дм³, Ca – на 6,6 мг/дм³, Mg – на 3,1 мг/дм³, что подтверждает катионно-обменный механизм сорбции.

Таким образом, укрупненными лабораторными испытаниями показана эффективность разработанного сорбента на основе модифицированного сапонита для очистки технологических вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов до норм ПДК.

Таблица 6.4 – Показатели очистки оборотной воды Ковдорского ГОКа сорбентом на основе модифицированного сапонита

Водная система	Концентрация элемента, мг/дм ³							
	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ni
Исходная оборотная вода КГОКа	0,06	31,7	0,033	0,670	27,1	33,2	142,6	0,21
Оборотная вода КГОКа после очистки на сорбенте	0,07	38,3	0,001	0,045	29,4	36,3	145,8	0,01
Рыбохозяйственные водоемы – ПДК	0,74	180,0	0,001	0,100	—	—	—	0,01

6.4. Обоснование рациональных параметров сернокислотной регенерации сорбентов на основе электрохимически модифицированных сапонитов

Для исследования возможности извлечения ценных металлов с насыщенных сорбентов и регенерации последних были подготовлены образцы электрохимически и термически (750 °С) модифицированных сапонитсодержащих продуктов (далее сорбентов) насыщенных ионами меди до 146 мг/г и никеля до 53 мг/г.

В результате изучения влияния концентрации серной кислоты (в водном растворе) в пределах от 1,5 % до 10 % установлено, что максимальное извлечение меди (96,18 %) и никеля (70,1 %) обеспечивается использованием 2,5 % раствора кислоты (таблица 6.5). При этом рациональное время процесса десорбции, обеспечивающее при 2,5 % концентрации кислоты извлечение меди 96,2 %, никеля – 70,1 %, составляет 30 мин. Увеличение продолжительности процесса десорбции в 4 раза (до 120 минут) снижает извлечение никеля более чем на 4 % при увеличении извлечения меди только на 2,8 % (таблица 6.6). В таблице 6.7 приведены результаты изучения влияния соотношения массовой доли сорбента и водных растворов серной кислоты в пределах от 1:10 до 1:40 на извлечение ионов меди и никеля в продуктивный раствор при концентрации кислоты 2,5 % и продолжительности взаимодействия 30 мин. Установлено, что соотношение

насыщенного сорбента к раствору, обеспечивающее максимальное извлечение меди – 96,2 % и никеля – 70,1 %, равно 1:20.

Таблица 6.5 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение меди и никеля в раствор с насыщенных сорбентов (продолжительность взаимодействия с раствором кислоты – 30 мин, соотношение сорбента к раствору – 1:20)

Конц-я кислоты, %	Никель		Медь	
	Содержание в растворе, мг/дм ³	Извлечение, %	Содержание в растворе, мг/дм ³	Извлечение, %
1,5	2485,00	93,76	5020,52	68,64
2,5	2549,27	96,18	5130,13	70,14
5,0	2339,17	88,26	5132,67	70,17
10	2113,75	79,75	4419,02	60,42

Таблица 6.6 – Влияние продолжительности процесса десорбции 2,5 % раствором серной кислоты на извлечение меди и никеля в раствор с насыщенного сорбента (Т:Ж = 1:20)

Время взаимодействия, мин	Никель		Медь	
	Содержание в растворе, мг/дм ³	Извлечение, %	Содержание в растворе, мг/дм ³	Извлечение, %
15	2423,44	87,08	4777,16	65,31
30	2549,27	96,18	5130,13	70,14
45	2600,35	98,11	5093,20	69,63
60	2645,50	99,81	4993,12	68,27
120	2649,93	99,98	4829,21	66,03

Таблица 6.7 – Влияние соотношения Т:Ж в процессе десорбции меди и никеля 2,5 % раствором серной кислоты с насыщенного сорбента в раствор на их извлечение (продолжительность взаимодействия – 30 мин)

Т:Ж	Никель		Медь	
	Содержание в растворе, мг/дм ³	Извлечение, %	Содержание в растворе, мг/дм ³	Извлечение, %
1:10	4945,57	88,85	9115,73	62,32
1:20	2549,27	96,18	5130,13	70,14
1:30	1605,31	86,53	3450,67	70,77
1:40	1245,52	89,51	2362,78	64,61

Таким образом, установлены рациональные параметры кислотной промывки насыщенных сорбентов, обеспечивающие максимальное извлечение меди до 96,2 % и никеля – до 70,1 %: соотношение Т:Ж – 1:20, продолжительность промывки – 30 мин, концентрация серной кислоты 2,5 %. При этом «промывные» кислые растворы характеризуются концентраций никеля более 2,5 г/дм³, меди – более 5 г/дм³, что обуславливает возможность эффективной последующей их переработки.

Возможность получения в сорбенте высокой концентрации металлов (до 22 масс %) за один цикл использования и отсутствие в нем вредных соединений снижают целесообразность его кислотной промывки и регенерации, так как насыщенный сорбент можно сразу направлять на переработку, например, методом плавки.

На основе выполненных экспериментальных исследований разработаны и утверждены Методические рекомендации по использованию электрохимически модифицированных сапонитов из техногенных вод алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной продукции (Приложение Ж).

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

Экспериментально установлено, что электрохимическая сепарация с последующей термоактивацией при 750 °С исходного сапонитового продукта является наиболее эффективным методом для модификации его сорбционных свойств. Снижение крупности сорбента с класса -2+1 мм до класса -0,16 +0,044 мм обеспечивает увеличение его сорбционной емкости по катионам меди в 6 раз – с 9,01 до 53,6 мг/г. При этом максимально установленная СОЕ по меди сорбента класса крупности -0,16 +0,044 мм 133 мг/г сорбента (10 сут).

Получены новые научные знания об ионообменных свойствах сорбентов на основе электрохимически модифицированных и термически обработанных сапонитсодержащих продуктов переработки техногенных вод ОФ Ломоносовского ГОКа.

Экспериментально выявлено образование вторичных металлсодержащих фаз на поверхности сорбента в результате взаимодействия с растворами тяжелых металлов, изучен фазовый состав новообразований и их структура. Установлено, что сорбция металлов на сорбенте обеспечивается протеканием процессов ионного обмена, обеспечивающего замену щелочных и щелочно-земельных металлов сорбента (подвижных катионов) на ионы тяжелых металлов из раствора.

На основе оценки экспериментальных результатов кинетики сорбции катионов меди на сорбенте методом регрессионной статистики с вероятностью 95 % установлено, что величина ПДОЕ сорбента на основе модифицированного сапонита по катионам меди составит от 3,13 до 16,36 г/100 г. При этом диапазон времени полного насыщения сорбента в исследуемых условиях находится в диапазоне от 1400 до 6750 часов, а предельная концентрация катионов меди, при которой сорбент обеспечит 100 % очистку раствора составляет от 30 до 35 мг/дм³.

Установлены рациональные параметры кислотной промывки насыщенных сорбентов, обеспечивающие максимальное извлечение меди до 96,2 % и никеля – до 70,1 %: соотношение Т:Ж – 1:20, продолжительность промывки – 30 минут, концентрация серной кислоты 2,5 %. При этом «промывные» кислые растворы характеризуются концентрацией никеля более 2,5 г/дм³, меди – более 5 г/дм³, что обуславливает возможность эффективной последующей их переработки.

Укрупненными лабораторными испытаниями показана эффективность разработанного сорбента на основе модифицированного сапонита для очистки технологических вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов до норм ПДК.

На основе выполненных экспериментальных исследований разработаны и утверждены методические рекомендации по использованию электрохимически модифицированных сапонитов из техногенных вод алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В диссертации на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований разработаны теоретические положения по обоснованию и разработке комбинированных процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, обеспечивающих извлечение сапонита и получение гипохлорита, модифицирование их физико-химических и механических свойств для использования сапонита в качестве керамического материала и сорбента ионов тяжелых металлов и гипохлорита для очистки бытовых вод от токсичных веществ.

Основные выводы работы, отражающие научную и практическую значимость, заключаются в следующем:

1. Анализ условий накопления техногенных вод алмазодобывающих фабрик, характеристик вод, концентрации, состава и свойств минеральных примесей, а также причин, затрудняющих процессы переработки и утилизации позволил сформулировать задачу исследований, заключающуюся в теоретическом обосновании и разработке процессов комплексной переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий с получением дополнительной товарной продукции в объемах, требуемых для эффективного функционирования обогатительных фабрик, решение которой обеспечит, как прирост технико-экономических показателей алмазоизвлекающих фабрик, так и экологическую безопасность производства.

2. На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований с использованием комплекса современных методов изучения кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств и ионного состава техногенных вод; текстурно-структурных, физико-химических, электроповерхностных, кристаллохимических свойств, минерального и фазового составов тонкодисперсной твердой фазы техногенных вод алмазодобывающих фабрик впервые научно обоснован механизм электрохимического получения гипохлорита из минерализованных вод и электрохимической сепарации сапонитсодержащих техногенных вод с попутным извлечением сапонита и осветленной воды.

3. Впервые теоретически и экспериментально обоснованы зависимости концентрации активного хлора в техногенных высокоминерализованных водах от параметров электрохимической обработки и натрий-хлоридной минерализации воды. Разработана модель оптимизации процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных техногенных вод и получены уравнения полиномиальных моделей, на основе которых определены оптимальные параметры электрохимического кондиционирования техногенных вод натрий-хлоридного типа, обеспечивающие при минимальных энергетических затратах ($0,5-1,1$ кВт·ч/м³ воды; $10-10,3$ кВт·ч/кг активного хлора) получение растворов с заданной концентрацией активного хлора ~ 145 мг/дм³.

4. Установлены рациональные параметры процесса обеззараживания сточных вод г. Мирный при смешении электрохимически обработанной воды хвостохранилища со сточными водами, обеспечивающие полную очистку бытовых стоков в объеме до 2200 м³/ч от токсичных веществ: соотношение смешения электрохимически обработанной высокоминерализованной техногенной воды ОФ №3 и сточных вод от $1:18$ до $1:36$, продолжительность контакта – 30 мин; концентрация активного хлора в продукте смешения электрохимически обработанной техногенной и сточной вод – 4 мг/дм³.

5. Разработаны комплекс оборудования, включая электролизер, и технологическая схема бездиафрагменной электрохимической переработки минерализованных техногенных вод натрий-хлоридного типа (с учетом высокой концентрации в них солей жесткости), реализующие установленные режимы их электролиза и утилизацию до 1 млн. м³ в год оборотных вод в виде растворов активного хлора для обеззараживания сточных городских вод в объеме до $2\ 200$ м³/ч. Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения схемы переработки воды ОФ №3 в растворы активного хлора и использования для обеззараживания сточных вод комплекса очистных сооружений составит $57,82$ млн. рублей.

6. На разработанную технологию переработки высокоминерализованной техногенной воды в растворы активного хлора для обеззараживания сточных вод

получены Заключение ЦИГТ и ФГУП НИИ «Синтез» с КБ о возможности реализации предложенной электрохимической технологии переработки техногенных вод ОФ№3 Мирнинского ГОКа и ОФ №12 Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА».

Разработан «Регламент на технологию получения гипохлоритных соединений из оборотной воды ОФ №3 МГОКа и их утилизацию в схеме обеззараживания городских сточных вод».

7. На основе анализа электроповерхностных и физико-химических свойств дисперсных частиц в поле постоянного электрического тока, результатов расчетов зарядов слоя, тетраэдрических и октаэдрических сеток, поверхностной плотности заряда сапонита и экспериментальных исследований по изучению электрических свойств сапонитсодержащих продуктов научно обоснован процесс электрохимической сепарации и вскрыт механизм извлечения сапонита из техногенных вод предприятий АО «Севералмаз», заключающийся в электрофоретическом закреплении отрицательно заряженных тонкодисперсных частиц сапонита на аноде, и электроосмотическом движении и выделении осветленной воды на катоде.

8. Установлены эмпирические зависимости электроосмотической скорости движения воды и электрофоретической скорости движения частиц сапонита от величины потенциала на электродах и, как следствие, определены величины электроосмотической подвижности воды ($4,94 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и электрофоретической подвижности частицы сапонита ($0,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) в электрическом поле напряженностью 1 В/м.

Выявлены эмпирические зависимости извлечения сапонита от параметров процесса электрохимической сепарации, на основе которых разработан электрохимический сепаратор, оптимальные параметры и технологическая схема извлечения тонкодисперсных сапонитсодержащих шламов, обеспечивающие получение в условиях замкнутого водооборота осветленной воды и сапонитового продукта.

9. Опытными промышленными испытаниями подтверждена высокая эффективность электрохимического метода обесшламливания техногенных вод ОФ №1 и извлечения из них сапонита, обеспечивающего получение осветленного слива с содержанием шламов 3-15 г/дм³ и извлечение сапонитсодержащего продукта до 80 % при удельном расходе электроэнергии 4-7 кВт·ч на 1м³ исходной или 8,0-8,8 кВт·ч/м³ осветленной воды.

10. Научно обоснован механизм электрохимической и термической модификации сапонита – техногенного продукта оборотных вод обогатительного процесса алмазосодержащих кимберлитов, заключающийся в направленном изменении структуры (более плотная упаковка, меньший размер частиц, увеличенная удельная поверхность частиц), минерального и химического состава, электрокинетического потенциала частиц и появлении сил ионно-статического притяжения, что способствует консолидации структуры и более раннему и полному переходу сапонита при нагревании в аморфную фазу и, как следствие, получению более прочной керамики с повышенным содержанием стекла.

Получено Заключение Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий о соответствии керамических материалов марке по прочности М-300.

11. Вскрыт механизм химической и электрохимической модификации с последующей термической обработкой при температуре 750 °С сапонита, обеспечивающей повышение статической обменной емкости в 1,2-2,0 при химической модификации и в 2,4-4,9 раза – при электрохимической за счет удаления минеральных примесей, увеличения площади поверхности и замещения обменных катионов ионами водорода (кислотная активация), расширения слоев, образования дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), изменения структуры, состава и электрических свойств (электрохимическая обработка) сапонита, что в комплексе обеспечивает интенсификацию ионного обмена и образования вторичных металлсодержащих фаз на сапоните.

12. Экспериментально установлена величина максимальной сорбционной емкости модифицированного сапонита по никелю и меди 194,2 и 212,8 мг/г соответственно. При концентрациях металлов в модельном растворе менее 250 мг/дм³ достигается 100 % очистка растворов от никеля и меди достигается менее чем за 3 часа.

13. Установлены рациональные параметры кислотной промывки насыщенных сорбентов, обеспечивающие максимальное извлечение меди до 96,2 % и никеля – до 70,1 %: соотношение Т:Ж – 1:20, продолжительность промывки – 30 мин, концентрация серной кислоты 2,5 %. Применяемые кислые растворы характеризуются концентраций никеля более 2,5 г/дм³, меди – более 5 г/дм³, что обуславливает возможность последующей переработки растворов.

14. Укрупненными лабораторными испытаниями подтверждена эффективность использования разработанного сорбента на основе модифицированного сапонита для очистки реальных технологических вод Ковдорского ГОКа от катионов тяжелых металлов до норм ПДК: установлено снижение концентрации катионов меди в оборотной воде с 0,033 до 0,001 мг/дм³, никеля – с 0,21 до 0,01 мг/дм³.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авт. Свидетельство СССР 539.093 Способ получения растворов активного хлора / А. Р. Якубенко, Л. М. Якименко, И.Б. Щербакова, Л.А. Якубенко, В.И. Дюмулен, А.В. Блинов, С.Д. Ходкевич; Дата публикации 15.12.1976.
2. Авт. свидетельство СССР 937341 А1 Устройство для электрохимического кондиционирования технической и оборотной воды / Ю.П. Морозов, О.Л. Колбина, Р.М. Альтдинов; Дата публикации 23.06.1982.
3. Алексеев, А.И. Очистка карьерных вод ПАО «Севералмаз» от дисперсных частиц глинистого минерала сапонита методом сгущения / А.И. Алексеев, О.С. Зубкова, А.С. Полянский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. – 2020. – № 55. – С. 22-27.
4. Алексеев, А.И. Улучшение технологии коагуляционной очистки оборотной воды, содержащей сапонитовую суспензию / А.И. Алексеев, О.В. Зубкова, А.С. Полянский // Инновационные материалы и технологии в дизайне. Санкт-Петербург. – 2020. – С. 92-93.
5. Бахарев, С.А. Очистка оборотной воды алмазодобывающего предприятия на карте намыва акустическим способом / С.А Бахарев // Обогащение руд. – 2014. – № 6. – С. 3-7.
6. Бахир, В.М. Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения / В.М. Бахир // Питьевая вода. – 2003. – № 1. – С. 13-20.
7. Богачев, В.И. Исследование коррозионной активности оборотных вод обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа и продуктов их электрохимической обработки / В.И. Богачев, М.В. Рязанцева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 11. – С. 351-356.
8. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 357 с.
9. Володченко, А.Н. Влияние механоактивации известково-сапонитового вяжущего на свойства автоклавные силикатных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 13-16.

10. Володченко, А.Н. Вяжущее на основе магнезиальных глин для автоклавных силикатных материалов // Современные строительные технологии и материалы. – 2012. – № 3 (30). С. 38-42.
11. Володченко, А.Н. Силикатные материалы на основе вскрышных пород архангельской алмазоносной провинции / А.Н. Володченко, Р.В. Жуков, С.И. Алфимов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2006. – № 3. – С. 67-70.
12. Гаранин, В.К. Введение в минералогию алмазных месторождений / В.К. Гаранин. - М.: Изд-во МГУ, 1989. – 200 с.
13. Горкин, А.П. Современная иллюстрированная энциклопедия. География / А.П. Горкин. – М.: Росмэн, 2006. – 624 с.
14. ГОСТ 11086-76 Гипохлорит натрия. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2006. – 7 с.
15. Григорьев, Ю.И. Изучение эффективности применения хлора, полученного методом электролиза морской воды / Ю.И. Григорьев, Ю.П. Шульгин, С.Н. Степаненко // Гигиена и санитария. – 1984. – № 3. – С. 84-86.
16. Григорьева, Л.В. Применение грубодисперсных порошков в процессах осветления воды / Л.В. Григорьева, С.П. Романова, В.В. Далидович // Матер. VI науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки-2016». – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. – 238 с.
17. Грим, Р.Е. Минералогия глин / Р.Е. Грим. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. – 454 с.
18. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
19. Дриц, В.А. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования / В.А. Дриц, А.Г. Коссовская. – М.: Наука, 1990. – 214 с.
20. Дриц, В.А. Распределение слоев в смешанослойных кристаллах одинакового состава / В.А. Дриц, Б.А. Сахаров, А. Плансон, Д. Бен Брахим // Кристаллография. – 1984. – Т. 29 (2). – С. 350-355.

21. ДСТУ 4906:2008 Корми для тварин. Препарати полімінеральні на основі сапоніту та глауконіту для курчат-бройлерів. Технічні умови. – Киев, 2008.

22. ДСТУ 7110:2009 Мука сапонитовая. Мелиорант комплексного действия. Общие технические требования. – Киев, 2009.

23. Зубкова, О.С. Комплексная переработка сапонитовых руд с добавкой щелочного алюмосиликатного сырья: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Зубкова Ольга Сергеевна. – СПб., 2020. – 131 с.

24. Иванов, И.Н. История становления и современное состояние ОАО «Севералмаз» / И.Н. Иванов, С.Н. Белый // Горный журнал. – 2012. – № 7. – С. 5-8.

25. Карпенко, Ф.С. Условия накопления сапонитсодержащих осадков и технология их сгущения в хвостохранилище месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.08 / Карпенко Федор Сергеевич. – М., 2009. – 39 с.

26. 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.

27. Козин, В.З. Совершенствование технологии нейтрализации шахтных вод Левихинского рудника / В.З. Козин, А.В. Колтунов, Ю.П. Морозов, В.А. Осинцев, В.В. Русский, И.Н. Перестронин, Г.Л. Тюрина // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 1997. – № 11-12. – С. 211-214.

28. Козин, В.З. Хвосты и хвостохранилища обогатительных фабрик / В.З. Козин, Ю.П. Морозов, Б.М. Корюкин, А.В. Колтунов, И.Г. Тарчевская, С.Г. Комлев // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 1996. – № 3-4. – С. 103-116.

29. Коссовская, А.Г. Геокристаллохимия сапонитов и связанных с ними слоистых силикатов в преобразованных океанических базальтах / А.Г. Коссовская, В.А. Дриц // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. – М.: Наука. 1988, – № 5. – С. 3-18.

30. Ксенофонтов, Б.С. Моделирование очистки сточных вод электрофлотацией / Б.С. Ксенофонтов, Е.С. Антонова, А.В. Бондаренко, С.Н.

Капитонова, О.А. Юрьева // Экология промышленного производства. – 2015. – № 1 (89). – С. 36-40.

31. Ксенофонтов, Б.С. Проблемы очистки сточных вод промышленных предприятий / Б.С. Ксенофонтов // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – № S3. – С. 1-24.

32. Ксенофонтов, Б.С. Теоретические основы электрофлотационного способа очистки сточных вод и их экспериментальное подтверждение / Б.С. Ксенофонтов, Е.С. Антонова, А.В. Бондаренко, С.Н. Капитонова // Водоочистка. – 2014. – № 8. – С. 14-25.

33. Кубасов, В.Л. Электрохимическая технология неорганических веществ / В.Л. Кубасов, В.В. Банников. – М.: Химия, 1989 – 288 с.

34. Кузнецова, Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания / Г.А. Кузнецова – Иркутск: ГОУ ВПО ИГУ, 2005. – 28 с.

35. Макаров, В.Н. Взаимодействие природных серпентинов с разбавленными сульфатными растворами, содержащими ионы никеля / В.Н. Макаров, Д.В. Макаров, Т.Н. Васильева, И.П. Кременецкая // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50 (9). – С. 1418-1429.

36. Медриш, Г.Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза / Г.Л. Медриш, А.А. Тейшева, Д.Л. Басин. – М.: Стройиздат, 1982. – 81 с.

37. Миненко, В.Г. Исследование сорбции ионов меди электрохимически модифицированным сапонитом / В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, Е.А. Селиванова, Ю.Л. Баюрова, А.Р. Силикова, Д.В. Макаров // Минералогия техногенеза. – 2017. – № 18. – С.190-199.

38. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин – М.: Машиностроение, 1961. – 289 с.

39. 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.

40. Михайлова, Л.А. Катодное разрушение платинированных титановых электродов в морской воде / Л.А. Михайлова, С.Д. Ходкевич, Л.М. Якименко // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 5. – С. 685-689.

41. Михайлова, Л.А. Прогнозирование ресурса работы платинированных титановых анодов в условиях получения гипохлорита из природных вод / Л.А. Михайлова, С.Д. Ходкевич, Л.М. Якименко, А.Б. Рабинович // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 1. – С. 65-89.

42. Михайлова, Л.А. Прогнозирование ресурса работы платинированных титановых электродов для процессов электролиза природных вод: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / Михайлова Людмила Алексеевна. – М. 1987. – 20 с.

43. Морозов, Ю.П. Закономерности поляризации частиц сульфидных минералов при электрохимической обработке / Морозов Ю.П., Киселев М.Ю. // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2012. – № 1. – С. 99-103.

44. Морозова, М.В. Водопоглощение сапонитсодержащих отходов обогащения кимберлитовых руд / М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт, А.С. Тутыгин // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – № 11. – С. 29-31.

45. Морозова, М.В. Применение сапонитсодержащего материала для получения морозостойких бетонов / М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова // Промышленное и гражданское строительство. – 2015. – № 1. – С. 28-31.

46. Муллер, В.М. Термодинамический метод расчета расклинивающего давления в плоском слое электролита / В.М. Муллер, Б.В. Дерягин // Коллоидн. Жур. – 1975. – Т. 37 (6). – С. 1116-1122.

47. Облицов, А.Ю. Перспективные направления утилизации отходов обогащения алмазоносной породы месторождения имени М.В. Ломоносова / А.Ю. Облицов, В.А. Рогалев // Записки Горного института. – 2012. – Т. 195. – С. 163-167.

48. Осипов, В.И. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств / В.И. Осипов, В.Н. Соколов. М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.

49. Осипов, В.И. Принципы размещения и экологической безопасности хвостохранилища Поморского ГОКа / В.И. Осипов, А.А. Чистяков, Ф.Г. Касаткин // Геоэкология. – 1994. – № 1. – С. 28-43.

50. Отчет об устойчивом развитии. 2021, АЛРОСА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.alrosa.ru/upload/iblock/98b/0bq2z9zjgbav5baauv7fgl5mzqsc0q9l/ALROSA_A_Otchet%20ob%20ustoichivom%20razvitiy_2704_final_RU.pdf

51. Официальный web-site АО «Севералмаз» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.severalmaz.ru/investoram/godovye-otchety/>.

52. Патент РФ 2 100 483 С1 Способ обработки воды гипохлоритом натрия и проточный электролизер для получения гипохлорита натрия / Д.И. Кибирев, К.С. Поживилко, Г.И. Никифоров; Дата публикации 27.12.1997.

53. Патент РФ 2263642 Способ гранулирования шламов и при необходимости пылевидного материала и устройство для его осуществления / К. Аихингер, А. Аигнер, Г. Шрей, Ш. Цеттл; Дата публикации: 10.11.2005.

54. Патент РФ 2206534 Способ переработки отходов алмазодобывающей промышленности (варианты) / С.М. Безбородов, В.В. Вержак, Д.В. Вержак, В.К. Гаранин, К.В. Гаранин, В.М. Зуев, Г.П. Кудрявцева, Н.Ф. Пылаев; Дата публикации 20.06.2003.

55. Патент РФ 2264254 Гидротермически стабильные, имеющие высокий объем пор композиционные материалы типа оксид алюминия / набухаемая глина и способы их получения и использования / Р.Ж. Люссьер, С. Плеша, Ч.С. Вэар, Г.Д. Уитерби; Дата публикации 20.11.2005.

56. Патент РФ 2360933 Способ приготовления полиолефиновых нанокompозитов / Г. Моад, Д.Ф.Саймон, К.М. Дин, Г. Ли, Р.Т.А. Маяданне, Х. Вермтер, Р. Пфэнднер, А. Шнайдер; Дата публикации 10.07.2009.

57. Патент РФ 2404208 Диспергаторы в нанокompозитах / Г. Моад, Д.Ф.Саймон, К.М. Дин, Г. Ли, Р.Т.А. Маяданне, Х. Вермтер, Р. Пфэнднер; Дата публикации 20.11.2010.

58. Патент РФ 2448052 Способ сгущения сапонитовой суспензии / А.В. Утин; Дата публикации 20.04.2012.

59. Патент РФ 2448841 Огнезащитный пленочный ламинат / Ч.Е. Гарви; Дата публикации 27.04.2012.

60. Патент РФ 2475454 Способ уплотнения осадков в хвостохранилищах *osipov* / В.И. Осипов, В.С. Карпенко; Дата публикации 20.02.2013.

61. Патент РФ 2640437 Способ изготовления керамических стеновых изделий и плитки / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, В.А. Маслобоев, Д.В. Макаров, О.В. Суворова; Дата публикации 09.01.2018.

62. Патент РФ 2743229 С1 Способ осаждения сапонитовой пульпы с применением сульфатов щелочных металлов и двухкальциевого силиката / А.И. Алексеев, О.С. Зубкова, А.С. Полянски; Дата публикации 16.02.2021.

63. Прокопенко, А.В. Исследования института «Иргиредмет» в области обогащения алмазосодержащих руд месторождения им. М. В. Ломоносова / А.В. Прокопенко, Т.В. Баранова, В.В. Коленченко // Горный журнал. – 2012. – № 7. – С. 61-63.

64. Пчельников И.В. Исследование режимов и выбор оптимальных условий непроточного электролиза при получении гипохлорита натрия из морской воды / И.В. Пчельников // Химические технологии. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2013, – № 6, – С. 112-117.

65. Пчельников, И.В. Совершенствование технологии производства обеззараживающего реагента-гипохлорита натрия электролизом морской воды (на примере Черного моря): дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Пчельников Игорь Викторович. – Волгоград, 2015. – 155 с.

66. Самарина, В.С. Гидрохимическое опробование подземных вод / В.С. Самарина. – Л.: ЛГУ, 1958. – 257 с.

67. Самусев, А.Л. Об эффективности химико-электрохимического выщелачивания золота из упорного минерального сырья / А.Л. Самусев, В.Г.

Миненко // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №1. – С. 171-175.

68. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. – Москва: Минздрава России, 2002. – 145 с.

69. СанПиН 2.1.4.1175-02 Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованных систем питьевого водоснабжения. Санитарная охрана источников. – Москва: Минздрава России, 2003. – 20 с.

70. СанПиН 2.1.5.980-00 Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. – Москва: Минздрава России, 2000. – 18 с.

71. Сапонит [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://deru.abcdef.wiki/wiki/Saponit>

72. Технология алмазосодержащих руд. Алмазы, кимберлиты, минералы кимберлитов : минерально-сырьевая база алмазодобывающей промышленности мира : учебник : для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150100 / Б.Е. Горячев – М: МИСиС, 2010. – 326 с.

73. Трубецкой, К.Н. Проблемы комплексного освоения суперкрупных рудных месторождений: монография / под ред. К.Н. Трубецкой, Д.Р. Каплунов. – М.: ИПКОН РАН, 2004. – С. 276-282.

74. Тутыгин, А.С. Влияние природы электролита на процесс коагуляции сапонитсодержащей суспензии / А.С. Тутыгин, М.А. Айзенштадт, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2012. – № 5. – С. 470-474.

75. Тутыгин, А.С. Выделение сапонит-содержащего материала из отходов горнодобывающей промышленности / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, А.А. Шинкарук // Русский инженер. – 2012. – № 2 (33). – С. 74-75.

76. Устинов, В.Н. Месторождение им. М. В. Ломоносова: Геологическое строение и алмазоносность / В.Н. Устинов, С.И. Митюхин // Горный журнал. – 2012. – № 7. – С. 18-24.

77. Фортыгин, В.А. Из истории открытия Архангельской алмазоносной провинции / В.А. Фортыгин, Н.Ф. Ларченко, В.С. Пылаев // Горный журнал. – 2012. – № 7. – С. 9-11.

78. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1988. – 464 с.

79. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман – М.: Химия, 1976. – 88 с.

80. Чантурия, В.А. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира / В.А. Чантурия, С.С. Бондарь, К.В. Годун, Б.Е. Горячев // Горный журнал. – 2015. – № 2. – С. 55-58.

81. Чантурия, В.А. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира (Часть 2) / В.А. Чантурия, К.В. Годун, Ю.Г. Желябовский, Б.Е. Горячев // Горный журнал. – 2015. – № 3. – С. 67-75.

82. Чантурия, В.А. Электрохимическая сепарация сапонитсодержащей хвостовой пульпы предприятий ОАО «Севералмаз» / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, А.С. Тимофеев, Г.Х. Островская // Обогащение руд. – 2014. – № 1. – С. 49-52.

83. Чантурия, В.А. Электрохимический способ извлечения минералов монтмориллонитовой группы из вод хвостохранилищ / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.С. Тимофеев, Г.П. Двойченкова, Ю.Л. Самофалов // Горный журнал. – 2012. – № 12. – С. 83-87.

84. Чантурия, В.А. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах флотации и выщелачивания Cu-Zn колчеданных руд / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, В.Д. Лунин, И.В. Шадрунова, Н.Н. Орехова // Цветные металлы. – 2008. – №9. – С. 16-21.

85. Чантурия, В.А. Электрохимическая технология водоподготовки в процессе выщелачивания Cu-Zn руд / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, А.Л. Самусев, Е.Л. Чантурия // Цветные металлы. – 2011. – №4. – С. 11-15.

86. Чантурия, В.А. Обоснование эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в процессах кучного выщелачивания руд / В.А. Чантурия, А.Л. Самусев, В.Г. Миненко, Е.В. Копорулина, Е.Л. Чантурия // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – №5. – С. 68-77.

87. Шендерович, Е.М. Развитие технологии обогащения алмазосодержащих руд месторождения им. М. В. Ломоносова / Е.М. Шендерович, И.В. Белевич, А.М. Костров, Ю.Л. Самофалов, А.Ф. Махрачев // Горный журнал. – 2012. – № 7. – С. 54-57.

88. Шпилевая, Д.В. Геологическое строение, минеральный состав и эколого-экономические аспекты освоения трубки Архангельская: месторождение алмазов им. М.В. Ломоносова: дисс. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.11 / Дарья Владимировна Шпилевая. – М., 2008. – 150 с.

89. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелина. – М.: МГУ, 1982. – 352 с.

90. Эвентов, В.Л. Детоксикация и дезинфекция гипохлоритом натрия / В.Л. Эвентов, М.Ю. Андрианова, Е.А. Кукаева // Современная хирургическая практика. – 1998. – С. 24-28.

91. Якименко, Л.М. Платино-титановые аноды в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко, С.Д. Ходкевич, Е.К. Спасская, Л.С. Зильберман, Л.А. Михайлова // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1982. – Т. 20. – С. 112-147.

92. Якименко, Л.М. Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984, – 160 с.

93. Электронный справочник: удельная электрическая проводимость растворов KCl в интервале 0-30 °С [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.chemport.ru/data/data38.shtml>

94. Adraa, K.E. Cysteine-montmorillonite composites for heavy metal cation complexation: a combined experimental and theoretical study / K.E. Adraa, T. Georgelin, J.F. Lambert, F. Jaber, F. Tielens, M. Jaber // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 314. – P. 406-417.
95. Albeniz, S. Synthesis and characterization of organosaponites. Thermal behavior of their poly (vinyl chloride) nanocomposites / S. Albeniz, M.A. Vicente, R. Trujillano, S.A. Korili, A. Gil // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 99. – P. 72-82.
96. Alietti, A. Structure of a talc/saponite mixed-layer mineral / A. Alietti, J. Mejsner // *Clays Clay Miner.* – 1980. – 28. – P. 388-390.
97. Apollonov, V.N. Saponite of diamond deposits them. mv Lomonosov / V.N. Apollonov, V.V. Verzhak, K.V. Garanin, V.K. Garanin, G.P. Kudryavtseva, V.G. Shlikov // *Standard Global Journal of Geology and Explorational Research.* – 2003. – № 3. – P. 20-31.
98. Asonchik, K.M. Tailings slurry carbonization plant pilot-scale testing at the Lomonosovsky mining and concentration complex / K.M. Asonchik, A.V. Utin, T.M. Kovkova, A.M. Kostrov // *Obogashchenie Rud.* – 2016. № 1 (361). – C. 47-53.
99. Bajpai, S. Application of central composite design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: modeling, optimization, and study of interactive variables / S. Bajpai, S.K. Gupta, A. Dey, M.K. Jha, V. Bajpai, S. Joshi, A. Gupta // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 227 – 228. – P. 436-444.
100. Baldermann, A. The Fe-Mg-saponite solid solution series – a hydrothermal synthesis study / A. Baldermann, R. Dohrmann, S. Kaufhold, C. Nickel // *Clay Minerals.* – 2014. – 49. – P. 391-415.
101. Bandla, M. Silver nanoparticles incorporated within intercalated clay/polymer nanocomposite hydrogels for antibacterial studies / M. Bandla, B.R. Abbavaram, V. Kokkarachedu, R.E. Sadiku // *Polym. Compos.* – 2017. – Vol. 38 (S1). – P. E16-E23.

102. Bhatnagar, A. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review / A. Bhatnagar, M. Sillanpää // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 157 (2). – P. 277-296.
103. Bhattacharyya, K.G. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics / K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta // *Desalination.* – 2011. – Vol. 272. – P. 66-75.
104. Bian, L. DFT and two-dimensional correlation analysis for evaluating the oxygen defect mechanism of low- density 4f (or 5f) elements interacting with Ca-Mt / L. Bian, M.X. Song, F.Q. Dong, T. Duan, J.B. Xu, W.M. Li, X.Y. Zhang // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 28601-28610.
105. Bian, L. DFT and two-dimensional correlation analysis methods for evaluating the Pu³⁺-Pu⁴⁺ electronic transition of plutonium-doped zircon / L. Bian, F.Q. Dong, M.X. Song, H.L. Dong, W.M. Li, T. Duan, J.B. Xu, X.Y. Zhang // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 294 (8). – P. 47-56.
106. Bisio, C. One-pot synthesis and physicochemical properties of an organo-modified saponite clay / C. Bisio, F. Carniato, G. Paul, G. Gatti, E. Boccaleri, L. Marchese // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27 (11). – P. 7250-7257.
107. Budnyak, T.M. Natural minerals coated by biopolymer chitosan: synthesis, physicochemical, and adsorption properties / T.M. Budnyak, E.S. Yanovska, O.Y. Kichkiruk, D. Sternik, V.A. Tertykh // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 11 (1). – P. 492-503.
108. Carniato, F. Niobium (V) saponite clay for the catalytic oxidative abatement of chemical warfare agents / F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53 (38). – P. 10095-10098.
109. Carrado, K.A. Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites / K.A. Carrado, P. Komadel // *Elements.* – 2009. – Vol. 5. – P. 111-116.
110. Carraro, A. Clay minerals as adsorbents of aflatoxin M 1 from contaminated milk and effects on milk quality / A. Carraro, A. De Giacomo, M.L. Giannossi, L. Medici, M. Muscarella, L. Palazzo, V. Quaranta, V. Summa, F. Tateo // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 88. – P. 92-99.

111. Casagrande, M. Solid acid catalysts from clays: Oligomerization of 1-pentene on Al-pillared smectites / M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda, S. Rossini // *Catalysis Communications*. – 2005. – Vol. 6 (8). – P. 568-572.
112. Chang, J.H. Comparison of properties of poly (vinyl alcohol) nanocomposites containing two different clays / J.H. Chang, M. Ham, J.C. Kim // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 14 (11). – P. 8783-8791.
113. Chanturiya, V. Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials / V. Chanturiya, V. Minenko, O. Suvorova, V. Pletneva, D. Makarov // *Applied Clay Science*. – 2017. – 135. – P. 199-205.
114. Chanturiya, V. Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals / V. Chanturiya, V. Masloboev, D. Makarov, D. Nesterov, J. Bajurova, A. Svetlov, Y. Men'shikov // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, – 2014. – Vol. 49 (12). – P. 1409-1415.
115. Chanturiya, V.A. Advanced Techniques of Saponite Recovery from Diamond Processing Plant Water and Areas of Saponite Application / V.A. Chanturiya, V.G. Minenko, D.V. Makarov, O.V. Suvorova, E.A. Selivanova // *Minerals*. – 2018. – 8(12). – 549.
116. Christidis, G.E. The concept of layer charge of smectites and its implications for important smectite-water properties / G.E. Christidis // *EMU Notes in mineralogy*. – 2011. – 11. – Chapter 6. – P. 239-260.
117. Cruz-Guzmán, M. Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations / M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín, W.C. Koskinen, E.A. Nater, J. Cornejo // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 2012. – Vol. 70 (1). – P. 215-221.
118. Dazas, B. Influence of tetrahedral layer charge on the organization of interlayer water and ions in synthetic Na-saturated smectites / B. Dazas, B. Lanson, A. Delville, J.L. Robert, S. Komarmeni, L.J. Michot, E. Ferrage // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 4158-4172.

119. De Paiva, L.B. Organoclays: properties, preparation and applications / L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Díaz // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – Vol. 42. – P. 8-24.
120. De Stefanis, A. Catalytic pyrolysis of polyethylene: a comparison between pillared and restructured clays / A. De Stefanis, P. Cafarelli, F. Gallese, E. Borsella, A. Nana, G. Perez // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2013. – Vol. 104. – P. 479-484.
121. Decarreau, A. Synthesis and crystallogenesi at low temperature of Fe(III)-smectites by evolution of coprecipitated gels: Experiments in partially reducing conditions / A. Decarreau, D. Bonnin // *Clay Minerals.* – 1986. – Vol. 21 (5). – P. 861-877.
122. Derjaguin, B.V. Effect of contact deformations on the adhesion of particles / B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Yu.P. Toporov // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1975. – Vol. 53 (2). – P. 314-326.
123. Derringer, G. Simultaneous optimization of several response variables / G. Derringer, R. Suich // *J. Qual. Technol.* – 1980. – Vol. 12. – P. 214-219.
124. Ding, Z. Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications / Z. Ding, J.T. Klopogge, R.L. Frost, G.Q. Lu, H.Y. Zhu // *J. Porous. Mater.* – 2001. – Vol. 8 (4). – P. 273-293.
125. Dizon, A.R. Mathematical model and optimization of continuous electro-osmotic dewatering / A.R. Dizon, M.E. Orazem // *Electrochimica Acta.* – 2019. – Vol. 304. – P. 42-53.
126. Dubikova, M. Experimental soil acidification / M. Dubikova, P. Cambier, V. Sucha, M. Caplovicova // *Appl. Geochem.* – 2002. – Vol. 17. – P. 245-257.
127. Dvoychenkova, G.P. Experimental substantiation of the use of non-standard methods for recycled water clarification at the processing plants AK ALROSA / G.P. Dvoychenkova, V.G. Minenko, A.I. Kaplin, D.A. Kobelev, G.M. Bychkova // *Proceedings of International Conference «The Plaksin's Readings – 2007».* – Apatity: Kola Science Centre of RAS. – 2007. – P. 332-336.
128. Dzene, L. Influence of tetrahedral layer charge on the fixation of cesium in synthetic smectite / L. Dzene, H. Verron, A. Delville, L.J. Michot, J.L. Robert, E.

Tertre, F. Hubert, E. Ferrage // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – P. 23422-23435.

129. Eberl, D.D. Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada / D.D. Eberl, G. Jones, H.N. Khoury // *Clays and Clay Minerals.* – 1982. – 57. – P. 115-133.

130. Ebina, T. Flexible transparent clay films with heat-resistant and high gas-barrier properties / T. Ebina, F. Mizukami // *Adv. Mater.* – 2007. – № 19 (18). – P. 2450-2453.

131. Eguchi, M. Inert layered silicate improves the electrochemical responses of a metal complex polymer / M. Eguchi, M. Momotake, F. Inoue, T. Oshima, K. Maeda, M. Higuchi // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9 (40). – P. 35498-35503.

132. Farmer, V.C. hk-ordering in aluminous nontronite and saponite synthesized near 90 °C: Effects of synthesis conditions on nontronite composition and ordering / V.C. Farmer, W.J. McHardy, F. Elsass, M. Robert // *Clays and Clay Minerals.* – 1994. – 42. – P. 180-186.

133. Fatimah, I. Microwave assisted preparation of TiO₂/Al-pillared saponite for photocatalytic phenol photo-oxidation in aqueous solution / I. Fatimah, K. Wijaya // *Arab. J. Chem.* – 2015. – Vol. 8 (2). – P. 228-232.

134. Fatimah, I. Novel sulphated zirconia pillared clay nanoparticles as catalyst in microwave assisted conversion of citronellal / I. Fatimah, D. Rubiyanto, T. Huda, Z. Zuhrafa, S.P. Yudha, N.C. Kartika // *Mater. Technol.* – 2016. – Vol. 31 (4). – P. 222-228.

135. Fatimah, I. Preparation and characterization of Ni/Zr-saponite as catalyst in catalytic hydrogen transfer reaction of isopulegol / I. Fatimah, D. Rubiyanto, T. Huda // *Materials Science Forum.* – 2015. – Vol. 827. – P. 311-316.

136. Faust, S.D. Chemistry of water treatment / S.D. Faust, O.M. Aly. – 2nd edition. – NY, W. D.C.: Lewis Publishers, 1998. – 582 p.

137. Ferrage, E. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray

diffraction profile modeling / E. Ferrage, B. Lanson, L.J. Michot, J.L. Robert // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 4515-4526.

138. Ferrage, E. Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives / E. Ferrage // *Clay Clay Miner.* – 2016. – Vol. 64. – P. 346-371.

139. Franco, F. Effectiveness of microwave assisted acid treatment on dioctahedral and trioctahedral smectites. The influence of octahedral composition / F. Franco, M. Pozo, J.A. Cecilia, M. Benítez-Guerrero, M. Lorente // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 120. – P. 70-80.

140. Franco, F. Low-cost aluminum and iron oxides supported on dioctahedral and trioctahedral smectites: a comparative study of the effectiveness on the heavy metal adsorption from water / F. Franco, M. Benítez-Guerrero, I. Gonzalez-Triviño, R. Pérez-Recuerda, C. Assiego, J. Cifuentes-Melchor, J. Pascual-Cosp // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 119. – P. 321-332.

141. Gebretsadik, F. Microwave synthesis of delaminated acid saponites using quaternary ammonium salt or polymer as template. Study of pH influence / F. Gebretsadik, D. Mance, M. Baldus, P. Salagre, Y. Cesteros // *Applied Clay Science.* – 2015. – Vol. 114. – P. 20-30.

142. Gebretsadik, F.B. Glycidol hydrogenolysis on a cheap mesoporous acid saponite supported Ni catalyst as alternative approach to 1, 3-propanediol synthesis / F.B. Gebretsadik, J. Ruiz-Martinez, P. Salagre, Y. Cesteros // *Appl. Catal. A Gen.* – 2017. – Vol. 538. – P. 91-98.

143. Gebretsadik, F.B. Potential of Cu–saponite catalysts for soot combustion / F.B. Gebretsadik, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Giménez-Mañogil, A. Garcia-Garcia, A. Bueno-López // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6 (2). – P. 507-514.

144. Gil, A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays / A. Gil, L.M. Gandia, M.A. Vicente // *Catal. Rev.* – 2000. – Vol. 42 (1-2). – P. 145-212.

145. Gómez-Sanz, F. Acid clay minerals as eco-friendly and cheap catalysts for the synthesis of β -amino ketones by Mannich reaction / F. Gómez-Sanz, M.V. Morales-Vargas, B. González-Rodríguez, M.L. Rojas-Cervantes, E. Pérez-Mayoral // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 143. – P. 250-257.
146. Goto, T. Efficient photocatalytic oxidation of benzene to phenol by metal complex-clay/TiO₂ hybrid photocatalyst / T. Goto, M. Ogawa // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6 (28). – P. 23794-23797.
147. Goto, T. Visible-light-responsive photocatalytic flow reactor composed of titania film photosensitized by metal complex-clay hybrid / T. Goto, M. Ogawa // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7 (23). – P. 12631-12634.
148. Grauby, O. The nontronite-saponite series: An experimental approach / O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau, A. Baronnet // *European Journal of Mineralogy.* – 1994. – 6. – P. 99-112.
149. Guggenheim, S. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy Stanjek Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 / S. Guggenheim, J.M. Adams, D.C. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Gala'n, T. Kogure, H. // *Clay Minerals.* – 2006. – 41. – P. 863-877.
150. Hashemian, S. Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green / S. Hashemian, A. Dehghanpor, M. Moghahed // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 24. – P. 308-314.
151. He, H. A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China / H. He, J. Guo, X. Xie, H. Lin, L. Li // *Clay Miner.* – 2002. – Vol. 37. – P. 337-344.
152. Honda M. X-ray absorption fine structure at the cesium L₃ absorption edge for cesium sorbed in clay minerals / M. Honda, I. Shimoyama, Y. Okamoto, Y. Baba, S. Suzuki, T. Yaita // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120 (10). – P. 5534-5538.
153. Hosokawa, H. Colorimetric humidity and solvent recognition based on a cation-exchange clay mineral incorporating nickel (II)-chelate complexes / H. Hosokawa, T. Mochida // *Langmuir.* – 2015. – Vol. 31 (47). – P. 13048-13053.

154. Intachai, S. Hydrothermal synthesis of zinc selenide in smectites / S. Intachai, N. Khaorapapong, M. Ogawa // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 135. – P. 45-51.
155. Jairam, S. Encapsulation of a biobased lignin–saponite nanohybrid into polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) latex via miniemulsion polymerization / S. Jairam, Z. Tong, L. Wang, B. Welt // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 1 (12). – P. 1630-1637.
156. Jasmund, K. Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt / K. Jasmund, G. Lagaly. – Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993. – 490 p.
157. Jha, P.K. Effects of Carboxymethyl Cellulose and Tragacanth Gum on the Properties of Emulsion-Based Drilling Fluids / P.K. Jha, V. Mahto, V.K. Saxena // *Can. J. Chem. Eng.* – 2015. – Vol. 93. – P. 1577-1587.
158. Ju, J. Comparison of the properties of colorless polyimide nanocomposites containing saponite or organically modified hectorite / J. Ju, J.H. Chang // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* – 2016. – Vol. 29 (4). – P. 558-576.
159. Kannan, V. Acetalation of pentaerithritol catalyzed by an Al-pillared saponite / V. Kannan, K. Sreekumar, A. Gil, M.A. Vicente // *Catal. Lett.* – 2011. – Vol. 141 (8). – P. 1118-1122.
160. Karimifard, S. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review / S. Karimifard, M.R. Alavi Moghaddam // *Sci. Total Environ.* – 2018. Vol. 640 – 641. – P. 772-797.
161. Khumchoo, N. Efficient photodegradation of organics in acidic solution by ZnO–smectite hybrids / N. Khumchoo, N. Khaorapapong, A. Ontam, S. Intachai, M. Ogawa // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 19. – P. 3157-3162.
162. Khumchoo, N. Formation of zinc oxide particles in cetyltrimethylammonium-smectites / N. Khumchoo, N. Khaorapapong, M. Ogawa // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 105 – 106. – P. 236-242.
163. Kim, Y. ²³Na and ¹³³Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: local environments, dynamics, and effects of mixed cations / Y. Kim, R.J. Kirkpatrick // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1997. – Vol. 61 (24). – P. 5199-5208.

164. Kitajima, S. Dielectric relaxations and conduction mechanisms in polyether–clay composite polymer electrolytes under high carbon dioxide pressure / S. Kitajima, F. Bertasi, K. Vezzù, E. Negro, Y. Tominaga, V. Di Noto // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15 (39). – P. 16626-16633.
165. Kők, M.V. Effects of silica nanoparticles on the performance of water-based drilling fluids // M.V. Kők, B. Bal // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 180. – P. 605-614.
166. Komadel, P. Acid activation of clay minerals / P. Komadel, J. Madejová // *Developments in Clay Science (Second Edition)*. – 2013. – Vol. 5. – P. 385-409.
167. Komadel, P. Acid activation of clay minerals / P. Komadel, J. Madejova // *Developments in Clay Science*. – 2006. – Vol. 1. – P. 263-287.
168. Komadel, P. Structure and chemical characteristics of modified clays / P. Komadel // *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. – Kluwer: Alphen aan den Rijn. – 1999; – P. 3-18.
169. Krupskaya, V.V. Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions / V.V. Krupskaya, S.V. Zakusin, E.A. Tyupina, O.V. Dorzhieva, A.P. Zhukhlistov, P.E. Belousov, M.N. Timofeeva // *Minerals*. – 2017. – 7. – 49.
170. Kumar, P. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation / P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – 34. – P. 1440-1448.
171. Kurokawa, H. Self-assembled heterogeneous late transition–metal catalysts for ethylene polymerization; New approach to simple preparation of iron and nickel complexes immobilized in clay mineral interlayer / H. Kurokawa, M. Hayasaka, K. Yamamoto, T. Sakuragi, M.A. Ohshima, H. Miura // *Catal. Commun.* – 2014. – Vol. 47. – P. 13-17.
172. Lagaly, G. Characterization of clays by organic compounds / G. Lagaly // *Clay Miner.* – 1981. – Vol. 16. – P. 1-21.
173. Lagaly, G. Interaction of alkyamines with different types of layered compounds / G. Lagaly // *Solid State Ionics*. – 1986. – Vol. 22. – P. 43-51.

174. Laine, M. Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: influence of the water amount and of the nature of the clay mineral / M. Laine, E. Balan, T. Allard, E. Paineau, P. Jeunesse, M. Mostafavi, J.-L. Robert, S. Le Caer // *RSC Adv.* – 2017. – № 7. – P. 526-534.
175. Laird, D.A. Influence of layer charge on swelling of smectites / D.A. Laird // *Applied Clay Science.* – 2006. – Vol. 34 (1-4). – P. 74-87.
176. Lockhart, N.C. Electroosmotic dewatering of clays. I. Influence of salt, acid, and flocculants / N.C. Lockhart // *Colloids and Surfaces.* – 1983. – 6 (3). – P. 229-238.
177. Lockhart, N.C. Electroosmotic dewatering of clays. II. Influence of salt, acid, and flocculants / N.C. Lockhart // *Colloids and Surfaces.* – 1983. – 6 (3). – P. 239-251.
178. Lockhart, N.C. Electro-osmotic dewatering of fine suspensions: The efficacy of current interruptions / N.C. Lockhart, G.H. Hart // *Drying Technology.* – 1988. – Vol. 6 (3). – P. 415-423.
179. Lockhart, N.C. Electro-osmotic dewatering of fine tailings from mineral processing / N.C. Lockhart // *International Journal of Mineral Processing.* – 1983. – Vol. 10 (2). – P. 131-140.
180. Makarchuk, O.V. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions / O.V. Makarchuk, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 11 (1). – P. 161-168.
181. Malla, P.B. Properties and characterization of Al₂O₃ and SiO₂-TiO₂ pillared saponite as affected by pillaring / P.B. Malla, S. Komarneni // *Clay Clay Miner.* – 1993. – Vol. 41. – P. 472-483.
182. Marcal, L. Organically modified saponites: SAXS study of swelling and application in caffeine removal / L. Marcal, E.H. de Faria, E.J. Nassar, R. Trujillano, N. Martin, M.A. Vicente, V. Rives, A. Gil, S.A. Korili, K.J. Ciuffi // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7 (20). – P. 10853-10862.
183. McBride, M.B. *Environmental Chemistry of Soils* / M.B. McBride // Oxford University Press. – 1994. P. 1-146.

184. Mering, J. Smectites / J. Mering // Soil components. Inorg. Compon. – 1975. – Vol. 2. – P. 97-119.
185. Mindat.org. Smectite Group [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.mindat.org/min-11119.html>.
186. Minenko, V.G. Adsorption Properties of Modified Saponite in Removal of Heavy Metals from Process Water / V.G. Minenko // Journal of Mining Science. – 2021. – Vol. 57 (2). – P. 298-306.
187. Minenko, V.G. Justification and design of electrochemical recovery of saponite from recycled water / V.G. Minenko // Journal of Mining Science. – 2014. – Vol. 50, – P. 595-600.
188. Minenko, V.G. New efficient techniques of saponite recovery from process water of diamond treatment plants yielding high-quality marketable products / V.G. Minenko, D.V. Makarov, A.L. Samusev, O.V. Suvorova, E.A. Selivanova // Innovative technologies are key to successful mineral processing. – Moscow: Ruda i metally. – 2018. – P. 187-188.
189. Miyagawa, M. Diameter-controlled Cu nanoparticles on saponite and preparation of film by using spontaneous phase separation / M. Miyagawa, A. Shibusawa, K. Maeda, A. Tashiro, T. Sugai, H. Tanaka // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7 (66). – P. 41896-41902.
190. Mizukami, N. Preparation and characterization of Eu- magadiite intercalation compounds / N. Mizukami, M. Tsujimura, K. Kuroda, M. Ogawa // Clays and Clay Minerals. – 2002. – Vol. 50 (6). – P. 799-806.
191. Morozova, M.V. Sorption-desorption properties of saponite-containing material / M.V. Morozova, M.A. Frolova, T.A. Makhova // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – 929. – 012111.
192. Morozova, M.V. The use of saponite-containing material for producing frost-resistant concretes / M.V. Morozova, A.M. Ayzenshtadt, T.A. Makhova // Industrial and Civil Construction. – 2015. – 1. – P. 28-31.

193. Nakamura, T. Adsorption of cationic dyes within spherical particles of poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel containing smectite / T. Nakamura, M. Ogawa // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 83. – P. 469-473.
194. Nanan, S. A hybrid of hexakis (hexyloxy) triphenylene and synthetic saponite / S. Nanan, N. Khumchoo, S. Intachai, N. Khaorapapong // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 114. – P. 407-411.
195. Nityashree, N. Synthesis and thermal decomposition of metal hydroxide intercalated saponite / N. Nityashree, U.K. Gautam, M. Rajamathi // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 87. – P. 163-169.
196. Norrish, K. The swelling of montmorillonite / K. Norrish // *Discussions of the Faraday Society.* – 1954. – 18. – P. 120-134.
197. Odom, I.E. Smectite clay minerals: properties and uses / I.E. Odom // *Philosophical Transactions of the Royal Society A.* – 1984. – Vol. 311(1517). – P. 391-409.
198. Ogawa, M. Preparation of inorganic–organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates / M. Ogawa, K. Kuroda // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1997. – Vol. 70 (11). – P. 2593-2618.
199. Ogorodova, L.P. Calorimetric determination of the enthalpy of formation of natural saponite / L.P. Ogorodova, I.A. Kiseleva, L.V. Mel'chakova, M.F. Viggasina, V.V. Krupskaya, V.V. Sud'in // *Geochemistry International.* – 2015. – 53 (7). – P. 617-623.
200. Okada, T. Organoclays in water cause expansion that facilitates caffeine adsorption / T. Okada, J. Oguchi, K.I. Yamamoto, T. Shiono, M. Fujita, T. Iiyama // *Langmuir.* – 2015. – Vol. 31 (1). – P. 180-187.
201. Ostinelli, L. Acid/vanadium-containing saponite for the conversion of propene into coke: potential flame-retardant filler for nanocomposite materials / L. Ostinelli, S. Recchia, C. Bisio, F. Carniato, M. Guidotti, L. Marchese, R. Psaro // *Chemistry.* – 2012. – Vol. 7 (10). – P. 2394-2402.
202. Padilla-Ortega, E. Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake / E. Padilla-Ortega, M. Darder, P.

Aranda, R. Figueredo Gouveia, R. Leyva-Ramos, E. Ruizhitzky // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 130. – P. 40-49.

203. Pashkevich, M.A. Reutilization Prospects of Diamond Clay Tailings at the Lomonosov Mine, Northwestern Russia / M.A. Pashkevich, A.V. Alekseenko // *Minerals.* – 2020. – Vol. 10 (6). – 517.

204. Patent CA 2158711 Thixotropic aqueous plant protection agent suspensions / G. Frisch, T. Maier; Publication date 22.03.1996.

205. Patent DE 3931871 Granulares, phosphatfreies Wasserenthärtungsmittel (Granular, phosphate-free water softener) / H. Upadek, K. Schwadtke, W. Seiter, L. Pioch; Publication date 04.04.1991.

206. Patent DE 4009347 Desodorierende kosmetische Mittel (Deodorizing cosmetic products) / W. Klein, W. Kaden, M. Röckl; Publication date 26.09.1991.

207. Patent DE 4439039 Granulierte Bleichaktivatoren und ihre Herstellung (Granulated bleach activators and their preparation) / A.G. Hoeghst; Publication date 09.05.1996.

208. Patent EP 0568741 Catalysts containing homogeneous layered clay/inorganic oxide / J.S. Holmgren, M.W. Schoonover, S.A. Gembicki, J.A. Kocal; Publication date 10.11.1993.

209. Patent EP 1402875 Powdery composition / S. Tomoko, T. Kanemaru, F. Matsuzaki, T. Yanaki; Publication date 31.03.2004.

210. Patent FR 2722091 Composition cosmetiques detergents et utilisation (Cosmetic detergent composition and utilization) / S. Decoster, B. Beauquey, J. Cotteret; Publication date 12.01.1996.

211. Patent FR 2882997 Procédé d'exfoliation d'argiles intercalées / D. Herve, B. Jocelyne, J. Maguy, L.A. Lucia; Publication date 15.09.2006.

212. Patent JP 02116611 Preparation of clay mineral containing metal / S. Koga, H. Sugiyama, K. Suzuki; Publication date 01.05.1990.

213. Patent JP 10137581 Production of granular adsorbent / S. Ota, K. Kurosaki; Publication date 26.05.1998.

214. Patent JP 10158459 Composite clay material / A. Usuki, O. Hiruta, A. Okada; Publication date 16.06.1998.
215. Patent JP 60081124 Ultraviolet absorbent composition and cosmetic containing the same / S. Takuo, S. Kenji; Publication date 09.05.1985.
216. Patent JP 63275507 Composition for skin and hair / Y. Takeshi, N. Tomiyuki; Publication date 14.11.1988.
217. Patent KR 20020026897 Manufacturing method of construction plastering mortar using natural minerals / D.H. Kim; Publication date 12.04.2012.
218. Patent KR 20030025308 Preparation method of clay-dispersed olefin-based polymer nanocomposite / Y.H. Jin, J.A. Kim, J.G. Kim, S.J. Kwak, H.J. Park, M. Park; Publication date 29.03.2003.
219. Patent KR 20080075813 Antimicrobial nano-particle clay and manufacturing method thereof. / S.I. Hong, H.W. Park, Y.J. Cho, J.W. Rhim; Publication date 19.08.2008.
220. Patent KR 20100068823 Modified clay, a treating method thereof, clay-polymer nanocomposite and a manufacturing method thereof / S.Y. Hwang, S. ImSeung; Publication date 24.06.2010.
221. Patent SU 1748780 Method of obtaining food for pigs / M.F. Kulik, I.N. Velichko, A.I. Ovsienko, V.V. Khimich, V.E. Gricyk, S.V. Vasilenko, A.P. Gerasimchuk; Publication date 23.07.1992.
222. Patent UA 46004 Method for improving the agrochemical properties of ammonium nitrate / M.V. Roik, D.S. Hurskyi, L.A. Barshtein, V.D. Heiko, V.I. Musich, V.S. Metalidi, A.S. Zaryshniak, V.S. Boiko, I.I. Cherednychok, V.P. Yanov; Publication date 15.05.2002.
223. Patent UA 48445 Amidoconcentrate mineral additive kanir-3 / O.Y. Karunskyi, M.I. Nikil'bursky, I.F. Riznichuk; Publication date 15.08.2002.
224. Patent UA 54892 Composition for presowing treatment of winter wheat seeds / O.A. Derecha, M.M. Klyuchevich; Publication date 17.03.2003.
225. Patent UA 77823 Composition material / M.V. Burmistr, K.M. Sukhyi, V.I.A. Ovcharov; Publication date 15.01.2007.

226. Patent US 20030105274 Method for preparing polymers of glycerol with a saponite catalyst / A. Kraft; Publication date 05.06.2003.

227. Patent US 2006016757 Method for adsorption and reduction of hexavalent chromium by using ferrous-saponite / G. Parthasarathy, B. Sreedhar, M.C. Boyapati; Publication date 26.01.2006.

228. Patent US 20100087313 Magnesium aluminosilicate clays-synthesis and catalysis / A.E. Kuperman, T. Maesen, D. Dykstra, I.J. Uckung; Publication date 08.04.2010.

229. Patent US 2012261609 Composition and method for removing metal contaminants / A.M. Angeles-Boza, C.R. Landis, W.W. Shumway; Publication date 18.10.2012.

230. Patent US 3769191 Vibratory conveyor for the continuous electrochemical treatment of massproduced parts / Stockl E. 1973. Publication date 1973.10.30.

231. Patent US 5089458 Synthetic saponite-derivatives, a method for preparing such saponites and their use in catalytic (hydro) conversions / J. Breukelaar, R.A. Van Santen, A.W. De Winte; Publication date 18.02.1992.

232. Patent US 5165915 Spherical clay mineral powder, process for production thereof and composition containing the same / K. Tokubo, M. Yamaguchi, J. Suzuki, T. Yoshioka, F. Kanda, M. Fukuda, T. Ikeda, T. Kawaura, Y. Yagita; Publication date 24.11.1992.

233. Patent US 5536852 Process for the preparation of tocopherol derivatives and catalyst. / M. Matsui, H. Yamamoto; Publication date 16.07.1996.

234. Patent WO 2008020046 Stable suspensions of biomass comprising inorganic particulates / P. O'Connor, S. Daamen; Publication date 21.02.2008.

235. Patent WO 2011082137 Friction reducing coatings / T. Nozoe, Y. Tsuji, W. Black-Wood, K. Kojima, M. Ozaki, S. Hori; Publication date 27.10.2010.

236. Patent WO 2011101508 Method for obtaining laminar phyllosilicate particles having controlled size and products obtained using said method / C. Lagaron; Publication date 25.08.2011.

237. Paul, D.R. Polymer nanotechnology: nanocomposites / D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49 (15). – P. 3187-3204.
238. Petra, L. Mechanochemically activated saponite as materials for Cu^{2+} and Ni^{2+} removal from aqueous solutions / L. Petra, P. Billik, Z. Melichová, P. Komadel // *Applied Clay Science*. – 2017. – 143. – P. 22-28.
239. Pimchan, P. The effect of cetyltrimethylammonium ion and type of smectites on the luminescence efficiency of bis(8-hydroxyquinoline)zinc(II) complex / P. Pimchan, N. Khaorapong, M. Ogawa // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 101. – P. 223-228.
240. Posukhova, T.V. Diamond industry wastes: mineral composition and recycling / T.V. Posukhova, S.A. Dorofeev, K.V. Garanin, Gao Siaoan // *Moscow University Geology Bulletin*. – 2013. – Vol. 68 (2). – P. 96-107.
241. Pshinko, G.N. Treatment of waters containing uranium with saponite clay / G.N. Pshinko, S.A. Kobets, A.A. Bogolepov, V.V. Goncharuk // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2010. – Vol. 32. – P. 10-16.
242. Rafatullah, M. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review / M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 177 (1). – P. 70-80.
243. Rodriguez, M.V. Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponite / M.V. Rodriguez, J.D.D.L. González, M.B. Munoz // *Microporous Mat.* – 1995. – Vol. 4 (4). – P. 251-264.
244. Sas, S. Highly luminescent hybrid materials based on smectites with polyethylene glycol modified with rhodamine fluorophore / S. Sas, M. Danko, V. Bizovská, K. Lang, J. Bujdák // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 138. – P. 25-33.
245. Sato, H. Energy transfer in hybrid langmuir-Blodgett films of iridium complexes and synthetic saponite: dependence of transfer efficiency on interlayer distance / H. Sato, M. Ochi, M. Kato, K. Tamura, A. Yamagishi // *New J. Chem.* – 2014. – Vol. 38 (12). – P. 5715-5720.

246. Sato, K. Molecular studies of Cs adsorption sites in inorganic layered materials: the influence of solution concentration / K. Sato, M. Hunger // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19 (28). – P. 18481-18486.
247. Sato, K. Quantitative elucidation of Cs adsorption sites in clays: toward sophisticated decontamination of radioactive Cs / K. Sato, K. Fujimoto, W. Dai, M. Hunger // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120 (2). – P. 1270-1274.
248. Sefatjoo, P. Evaluating electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis system for simultaneous scaling and colloidal fouling mitigation: application of RSM in performance and cost optimization / P. Sefatjoo, M.R. Alavi Moghaddam, A.R. Mehrabadi // *J. Water Process Eng.* – 2020. – Vol. 35. – 101201.
249. Seki, Y. Concentration of 2-phenylphenol by organoclays from aqueous sucrose solution / Y. Seki, Y. Ide, T. Okada, M. Ogawa // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 109. – P. 64-67.
250. Seki, Y. The removal of 2-phenylphenol from aqueous solution by adsorption onto organoclays / Y. Seki, M. Ogawa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2010. – Vol. 83 (6). – P. 712-715.
251. Shin, J. Flexible clay hybrid films with various poly (vinyl alcohol) contents: thermal properties, morphology, optical transparency, and gas permeability / J. Shin, J.C. Kim, J.H. Chang // *Macromol. Res.* – 2013. – Vol. 21 (12). – P. 1349-1354.
252. Srinivasan, R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water / R. Srinivasan // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2011. – Vol. 2011 (1). – P. 1-5.
253. Status Report on Development of Regulations for Disinfectants and Disinfection By-Products / Stig Regli – Washington: U.S. Environmental Protection Agency. – 1991. – 10 p.
254. Steudel, A. Characterization of a fine-grained interstratification of turbostratic talc and saponite / A. Steudel, F. Friedrich, R. Schuhmann, F. Ruf, U. Sohling, K. Emmerich // *Minerals.* – 2017. – 7 (1). – 5.

255. Suquet, H. Variation du paramètre b et de la distance basale d_{001} dans une série de saponites à charge croissante / H. Suquet, C. Malard, E. Copin, H. Pezerat // *I Etats hydrates. Clay Miner.* – 1981. – Vol. 16 (1). – P. 53-67.
256. Takagi, S. Size-matching effect on inorganic nanosheets: control of distance, alignment, and orientation of molecular adsorption as a bottom-up methodology for nanomaterials / S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29 (7). – P. 2108-2119.
257. Tamura, K. Harvesting light energy by iridium(III) complexes on a clay surface / K. Tamura, A. Yamagishi, T. Kitazawa, H. Sato // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17 (28). – № 18288.
258. Tangaraj, V. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant / V. Tangaraj, J.M. Janot, M. Jaber, M. Bechelany, S. Balme // *Chemosphere.* – 2017. – Vol. 184. – P. 1355-1361.
259. Tao, Q. Silylation of saponite with 3-aminopropyltriethoxysilane / Q. Tao, Y. Fang, T. Li, D. Zhang, M.Y. Chen, S.C. Ji, H.P. He, S. Komarneni, H.B. Zhang, Y. Dong, Y.D. Noh // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – № 132. – P. 133-139.
260. The official IMA-CNMNC List of Mineral Names [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://cnmnc.units.it/master_list/IMA_Master_List_%282023-03%29.pdf
261. Theng, B.K.G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions* / B.K.G. Theng. – London: Adam Hilger Ltd., Rank Precision Industries, 1974. – 343 p.
262. Tkac, I. Acid-treated montmorillonites – a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR / I. Tkac, P. Komadel, D. Muller // *Clay Minerals.* – 1994. – 29. – P. 11-19.
263. Tkachenko, O.P. Synthesis and acid-base properties of Mg-saponite / O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, G.I. Kapustin, I.V. Mishina, A. Kuperman // *Mendeleev Communications.* – 2017. – 27(4). – P. 407-409.
264. Tominaga, M. Tunable high-pressure field operating on a cationic biphenyl derivative intercalated in clay minerals / M. Tominaga, Y. Nishioka, S. Tani, Y. Suzuki, J. Kawamata // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7 (1). – №. 7651.

265. Tong, Z. The formation of asymmetric polystyrene/saponite composite nanoparticles via miniemulsion polymerization / Z. Tong, Y. Deng // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 127 (5). – P. 3916-3922.
266. Trujillano, R. Preparation, alumina-pillaring and oxidation catalytic performances of synthetic Ni-saponite / R. Trujillano, M.A. Vicente, V. Rives, S.A. Korili, A. Gil, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – Vol. 117 (1). – P. 309-316.
267. Trujillano, R. Rapid microwave-assisted synthesis of saponites and their use as oxidation catalysts / R. Trujillano, E. Rico, M.A. Vicente, V. Rives, K.J. Ciuffi, A. Cestari, A. Gil, S.A. Korili // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol. 53 (2). – P. 326-330.
268. Tsukamoto, T. Photophysical properties and adsorption behaviors of novel tri-cationic boron (III) subporphyrin on anionic clay surface / T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8 (11). – P. 7522-7528.
269. Tyupina, E.A. The sorption refinement of liquid organic radioactive waste for Cs-137 / E.A. Tyupina, E.P. Magomedbekov, A.I. Tuchkova, V.B. Timerkaev // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 8. – P. 329-333.
270. Uddin, M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade / M.K. Uddin // *Chemical Engineering Journal.* – 2017. – Vol. 308. – P. 438-462.
271. Ugochukwu, U.C. Crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons removal via clay-microbe-oil interactions: effect of acid activated clay minerals / U.C. Ugochukwu, C.I. Fialips // *Chemosphere.* – 2017. – Vol. 178. – P. 65-72.
272. Utracki, L.A. Synthetic, layered nano-particles for polymeric nanocomposites (PNC's) / L.A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – Vol. 18 (1). – P. 1-37.
273. Velasco, J. Cesium-saponites as excellent environmental-friendly catalysts for the synthesis of N-alkyl pyrazoles / J. Velasco, E. Pérez-Mayoral, G. Mata, M.L. Rojas-Cervantes, M.A. Vicente-Rodríguez // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol. 54 (2). – P. 125-131.

274. Venkatachalam, S. Optoelectronic properties of nanostructured ZnO thin films prepared on glass and transparent flexible clay substrates by hydrothermal method / S. Venkatachalam, H. Hayashi, T. Ebina, T. Nakamura, H. Nanjo // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 52 (5). – P. 492-494.

275. Vicente, I. Ni nanoparticles supported on microwave-synthesised saponite for the hydrogenation of styrene oxide / I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol. 53 (2). – P. 212-219.

276. Vicente, M.A. Characterization, surface area, and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite / M.A. Vicente, M. Suarez Barrios, J.D. Lopez Gonzalez, M.A. Banares Munoz // *Langmuir.* – 1996. – 12. – P. 566-572.

277. Vicente, M.A. Pillared clays and clays minerals / M.A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya // *Handbook of Clay Science.* – 2013. – Vol. 5. – P. 523-557.

278. Vicente, M.A. Relationship between the surface properties and the catalytic performance of Al-, Ga-, and AlGa-pillared saponites / M.A. Vicente, C. Belver, M. Sychev, R. Prihod'ko, A. Gil // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 48 (1). – P. 406-414.

279. Villa-Alfagemea, M. Quantification and comparison of the reaction properties of FEBEX and MX-80 clays with saponite: Europium immobilisers under subcritical conditions / M. Villa-Alfagemea, S. Hurtado, M. Castro, S. Mrabet, M. Orta, M. Pazosc, M. Alba // *Applied Clay Science.* – 2014. – Vol. 101. – P.10-15.

280. Vogels, R.J.M.J. Synthesis and characterization of saponite clays / R.J.M.J. Vogels, J.T. Kloprogge, J.W. Geus // *Am. Mineral.* – 2005. – № 90 (5 – 6). – P. 931-944.

281. Wang, W. Structure and properties of quaternary fulvic acid–intercalated saponite/poly (lactic acid) nanocomposites / W. Wang, W. Zhen, S. Bian, X. Xi // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 109. – P. 136-142.

282. Wu, C.N. Highly tough and transparent layered composites of nanocellulose and synthetic silicate / C.N. Wu, Q. Yang, M. Takeuchi, T. Saito, A. Isogai // *Nanoscale.* – 2014. – Vol. 6 (1). – P. 392-399.

283. Wu, L. Adjusting the layer charges of host phyllosilicates to prevent luminescence quenching of fluorescence dyes / L. Wu, G. Lv, M. Liu, Z. Li, L. Liao, C. Pan // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119 (39). – P. 22625-22631.
284. Wu, L.M. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite / L.M. Wu, L.B. Liao, G.C. Lv // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 454. – P. 1-7.
285. Xi, X. Preparation and properties of polylactic acid/N-(2-hydroxyl) propyl-3-trimethyl ammonium chitosan chloride-intercalated saponite nanocomposites / X. Xi, W. Zhen, S. Bian // *Iran. Polym. J.* – 2015. – Vol. 24 (3). – P. 243-252.
286. Yang, F. Mg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from water / F. Yang, S. Sun, X. Chena, Y. Chang, F. Zha, Z. Lei // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 123. – P. 134-140.
287. Yang, Q. Transparent, flexible, and high-strength regenerated cellulose/saponite nanocomposite films with high gas barrier properties / Q. Yang, T. Saito, A. Isogai // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 130 (5). – P. 3168-3174.
288. Yu, W.H. Clean production of CTAB montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene / W.H. Yu, Q.Q. Ren, D.S. Tong, C.H. Zhou, H. Wang // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 97-98. – P. 222-234.
289. Zhen, W. In situ intercalation green polymerization, characterization, and kinetics of poly(lactic acid)/zinc oxide pillared saponite nanocomposites / W. Zhen, J. Li, Y. Xu // *Polym. Compos.* – 2014. – Vol. 35 (6). – P. 1023-1030.
290. Zhen, W. Properties, structure and crystallization of poly lactic acid/zinc oxide pillared organic saponite nanocomposites / W. Zhen, J. Sun // *Polymer Korea.* – 2014. – Vol. 38 (3). – P. 299-306.
291. Zhen, W. Structure and properties of thermoplastic saponite/poly (vinyl alcohol) nanocomposites / W. Zhen, C. Lu, C. Li, M. Liang // *Appl. Clay Sci.* – 2012. – Vol. 57. – P. 64-70.
292. Zhen, W. Structure, properties and rheological behavior of thermoplastic poly (lactic acid)/quaternary fulvic acid-intercalated saponite nanocomposites / W. Zhen, W. Wang // *Polym. Bull.* – 2016. – Vol. 73 (4). – P. 1015-1035.

293. Zhen, W. Synthesis, characterization, and thermal stability of poly (lactic acid)/zinc oxide pillared organic saponite nanocomposites via ring-opening polymerization of D, L-lactide / W. Zhen, Y. Zheng // *Polym. Adv. Technol.* – 2016. – Vol. 27 (5). – P. 606-614.

294. Zhou, C.H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review / C.H. Zhou, X. Xia, C.X. Lin, D.S. Tong, J. Beltramini, R. Zhu, Q. Chena, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, H. He // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 123. – P. 239-258.

295. Zhou, C.H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis / C.H. Zhou // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol. 53. – P. 87-96.

296. Zhou, C.H. Fundamental and Applied Research on Clay Minerals: From Climate and Environment to Nanotechnology / C.H. Zhou, J. Keeling // *Applied Clay Science.* – 2013. – Vol. 74. – P. 3-9.

297. Zhou, C.H. Modification, hybridization and applications of saponite: An overview / C.H. Zhou, Q. Zhou, Q.Q. Wu, S. Petit, X.C. Jiang, S.T. Xia, C.S. Li, W.H. Yu // *Applied Clay Science.* – 2019. – Vol. 168. – P. 136-154.

298. Zou, H. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications / H. Zou, S. Wu, J. Shen // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108 (9). – P. 3893-3957.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Регламент на технологию получения гипохлоритных соединений из оборотной воды ОФ№3 МГОКа и их утилизацию в схеме обеззараживания городских сточных вод

Российская академия наук
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
(ИПКОН РАН)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПКОН РАН
академик

[Signature]
В.А. Мантурия
«12» 11 2007



РЕГЛАМЕНТ

НА ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПОХЛОРИТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ОФ№3 МГОКА И ИХ
УТИЛИЗАЦИЮ В СХЕМЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ГОРОДСКИХ
СТОЧНЫХ ВОД

УТВЕРЖДЕНО
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И
ТЕХНИЧЕСКОМУ НАДЗОРУ РОСТЕХНАДЗОРА
ПРОИЗВОДСТВЕННОГО САХА (ЯКУТИЯ)
СЕТЬ ОБЪЕКТОВ И ПРОМОТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

Подпись: *[Signature]*
23 01 2008 г.

[Signature]
[Signature] Б.В. Семенов
24.11.07 Москва 2007

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ.....	5
2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ В ГИПОХЛОРИТНЫЕ РАСТВОРЫ	17
2.1. Гипохлорит натрия – альтернативный хлору реагент.....	17
2.2. Физико-химические основы процесса электролиза минерализованных хлорид- сульфатных вод	20
2.3. Выбор электрохимических параметров анодной поверхности электродов.	23
2.4. Факторы, влияющие на процесс электролиза хлоридсодержащих растворов	27
2.5. Факторы, влияющие на санитарно-гигиеническим показателям гипохлорита натрия	31
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	36
3.1. Характеристика используемых водных систем	39
3.2. Методика проведения опытно-промышленных испытаний	44
3.2.1. Общие сведения	44
3.2.2. Объекты исследований:.....	46
3.2.3. Схема установки для проведения испытаний и технологические параметры опытно-промышленного электрохимического модуля для получения гипохлорита натрия	47
3.2.4. Перечень оборудования для проведения испытаний	48
3.2.5. Порядок проведения работ.....	49
3.2.6. Основные этапы испытаний.....	49
3.2.7. Опытно-промышленная установка	49
3.2.8. Методика и аппаратура для определения измеряемых величин	51
3.2.9. Ожидаемые результаты.....	52
3.3. Экспериментальное обоснование параметров переработки оборотной воды в гипохлоритные соединения заданной концентрации.....	53
3.3.1. Выбор пределов изменения производительности электролизера	53
3.3.2. Выбор режима работы электролизера с учетом изменения температуры оборотной воды в процессе ее электролиза.....	56
3.3.3. Выбор предельных концентраций активного хлора в продуктах электролиза оборотной воды.....	57
3.3.4. Выбор параметров работы электролизера по критерию энергозатрат.....	60
3.4. Экспериментальное обоснование параметров процесса утилизации гипохлоритных соединений в схеме обеззараживания городских сточных вод.....	66

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

3.4.1. Выбор режимов обеззараживания сточных вод по критерию концентрации активного хлора в продуктах их смешивания с электрохимически полученным гипохлоритом.....	66
3.4.2. Выбор параметров электролиза оборотной воды для получения максимально устойчивых гипохлоритных соединений	71
4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В УСЛОВИЯХ АК АЛРОСА (исходные данные для проектирования).....	80
4.1. Описание технологической схемы установки	82
4.2. Расчет и выбор основного промышленного технологического оборудования.....	89
4.3. Рекомендации по автоматизации и управлению технологическим процессом.....	94
4.4. Аналитический контроль производства	99
4.5. Характеристика производимой продукции	100
4.6. Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергосредств.....	101
4.7. Физико-химические и теплофизические свойства исходных, промежуточных, побочных, готовых продуктов и отходов производства	101
4.8. Рекомендации по охране окружающей среды и утилизации отходов производства..	103
4.9. Рекомендации по безопасной эксплуатации производства и охране труда.....	105
5. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	115
5.1. Материальный баланс	115
5.2. Расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов.....	119
5.3. Ожидаемый экономический эффект.....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	126
П Р И Л О Ж Е Н И Я	128

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

обрабатываемые системы.

На рис. 4. 1. приведена принципиальная технологическая схема установки, принятая для реализации разработанной технологии.

4.1. Описание технологической схемы установки

Оборотная вода хвостохранилища из напорного трубопровода с расходом в пределах от 60 м³/ч зимой до 120 м³/ч летом поступает в расходный бак поз. Е1.

Расходный бак поз. Е1 вместимостью 80 м³ устанавливается на наружной площадке. Во избежание замерзания воды в зимнее время, бак теплоизолируется. Внутри бака устанавливается змеевик для компенсации потерь тепла в окружающую среду. Обогрев змеевика в зимнее время может осуществляться паром, но предпочтительнее это делать теплофикационной водой с температурой 60 – 80 °С. Внутреннюю поверхность бака защищают от коррозии полиэтиленом, либо составом «Ремахлор».

Уровень оборотной воды в баке поз. Е1 поддерживается автоматически регулятором уровня. Номинальный коэффициент заполнения бака составляет 70 – 80 %. При коэффициенте заполнения выше 85 % и менее 65 % на щите КИП подается световой и звуковой сигнал, предупреждающий оператора о возникновении нарушения в системе регулирования подачи воды на установку. При коэффициенте заполнения бака более 90 % избыток воды сливается в канализацию через переливной штуцер.

На трубопроводе подачи оборотной воды в расходный бак поз. Е1 установлены расходомер для контроля поступления воды на установку и отсечной клапан, автоматически перекрывающий поступление воды в бак поз. Е1 при возникновении аварийных ситуаций.

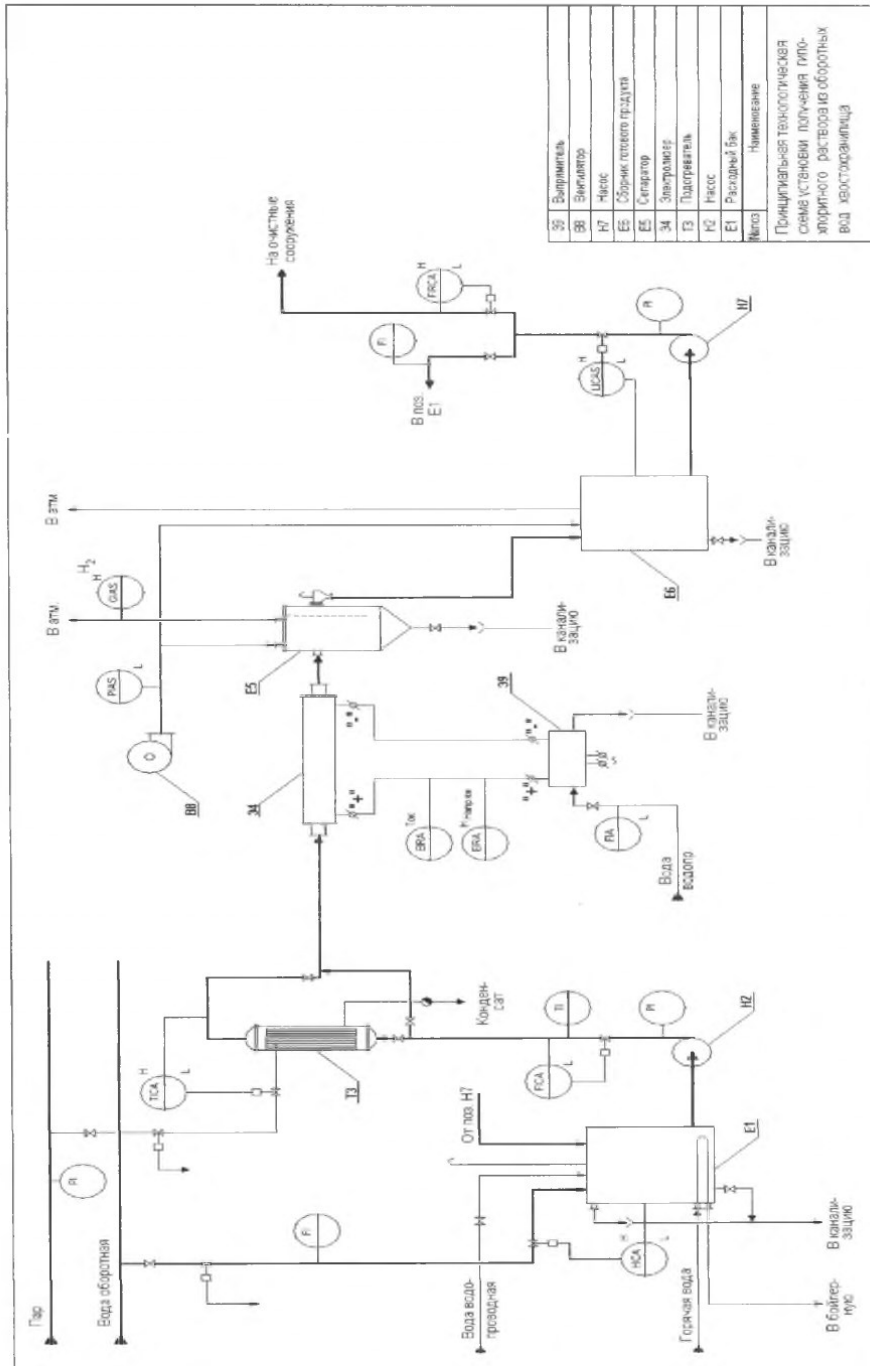


Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема установки.

© собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию (договор № 763-07/11)

При прекращении подачи воды в расходный бак поз. Е1, запаса воды в нем достаточно для непрерывной работы электролизера в течение около 30 минут.

Из расходного бака поз. Е1 обратная вода насосом поз. Н2 непрерывно подается в электролизер поз. Э4 на электрохимическую обработку. Объемный расход воды на электролиз регулируется автоматически регулятором расхода «после себя» в пределах 115 – 125 м³/ч, что обеспечивает требуемую линейную скорость электролита в межэлектродных зазорах электролизера для снижения скорости осаждения солей жесткости на катодах. При объемном расходе обратной воды менее 110 м³/ч на щите КИП подается звуковой и световой сигнал, предупреждающий оператора о возникновении неполадки.

При температуре обратной воды, поступающей из расходного бака поз. Е1 на электролиз, менее 10 °С включают в работу подогреватель поз. Т3, где вода подогревается до температуры 10 – 15 °С греющим паром с давлением не более 3 кг/см². Требуемая температура подогрева воды поддерживается автоматически регулятором температуры. При температуре воды, поступающей в электролизер поз. Э4, ниже 10 °С и выше 15 °С на щите КИП загорается световой сигнал.

Электролизный агрегат для получения гипохлоритного раствора состоит из электролизера поз. Э4, сепаратора поз.Е5 и выпрямителя поз. Э9.

Электролизер поз. Э4 бездиафрагменный, биполярный, состоит из двух секций по три ячейки в каждой секции. По току и по электролиту все ячейки электролизера соединены последовательно. Катоды и аноды электролизера изготовлены из листового платинированного титана с начальной толщиной платинового покрытия 5 мкм. Расстояние между анодом и катодом в анодно-катодных пакетах составляет 4 мм и обеспечивается дистанционными вставками из стойких в среде активного хлора пластмасс. Анодно-катодные

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

пакеты размещаются в цилиндрическом корпусе из винипласта, упрочненного стеклопластиком.

Сепаратор (фазоразделитель) поз. Е5 предназначен для отделения электролизных газов от полученного при электролизе гипохлоритного раствора. Сепаратор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем и плоской крышкой. Сепаратор имеет боковой штуцер для ввода газожидкостной суспензии, переливную трубу для свободного слива гипохлоритного раствора в сборник готового продукта поз. Е6, штуцер для подачи воздуха на разбавление электролизных газов и штуцер для отвода газовой смеси в атмосферу. Внутри сепаратора установлена перегородка, открытая снизу и отделенная от газового пространства сепаратора сверху, образуя гидравлический затвор, исключающий попадание электролизных газов в производственное помещение.

Питание электролизера поз. Э4 постоянным током осуществляется от полупроводникового выпрямителя с водяным охлаждением поз. Э9. Выпрямитель обеспечивает регулирование силы постоянного тока в пределах от 0 до 3,2 кА при напряжении до 48 В и снабжен системой автоматической стабилизации заданной силы тока и устройством для реверсирования тока по команде оператора. Выпрямитель питается от сети переменного тока напряжением 380 В.

На щите управления выпрямителя располагаются: кнопка «Вкл/Выкл» с сигнальной лампочкой, регулятор силы тока, рукоятка (тумблер) реверса тока, амперметр постоянного тока и вольтметры постоянного и переменного тока. Показания амперметра и вольтметра постоянного тока дублируются на щите КИП.

В процессе электрохимической обработки оборотной воды ток на выпрямителе поз. Э9 устанавливается в пределах 2,7 – 2,8 кА так, чтобы на

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

выходе из электролизера поз. Э4 массовая концентрация активного хлора составляла 90 - 100 мг/дм³ в летний период и 180 – 200 мг/дм³ в зимний период времени. Начальное напряжение на электролизере должно находиться в пределах 27 – 30 В (уточняется в процессе пуско-наладочных работ). В процессе электролиза из-за осаждения на катодах солей жесткости напряжение на электролизере поз. Э4 постепенно возрастает. При увеличении напряжения на 3 В от первоначального, производится реверсирование тока (перемена полярности электродов) для удаления осадка с катодов электролизера. Продолжительность операции составляет 30 – 60 минут (уточняется в ходе освоения производства). Реверсирование тока осуществляется вручную оператором со щита управления выпрямителя.

В ходе электрохимической обработки оборотной воды на катоде электролизера выделяется водород, на аноде – небольшое количество кислорода. Электролизные газы смешиваются с электролитом и выносятся из электролизера потоком воды в виде газо-жидкостной суспензии с содержанием газовой фазы около 7 % по объему. Эта газо-жидкостная суспензия поступает в сепаратор поз. Е5, где газы отделяются от жидкости. Освобожденный от пузырьков газов гипохлоритный раствор самотеком через гидрозатвор сливается в сборник готового продукта поз. Е6. В коническом днище сепаратора поз. Е5 может накапливаться шлам, который периодически следует сливать в канализацию.

Выделившиеся из раствора электролизные газы разбавляются под крышкой сепаратора воздухом до объемной доли водорода в газо-воздушной смеси не более 2 % и через вытяжную трубу выбрасываются в атмосферу на высоту не менее 2 м над выступающими частями крыши производственного помещения. Содержание водорода в газо-воздушной смеси контролируется автоматически газоанализатором горючих газов. При содержании водорода в

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

газо-воздушной смеси более 2 % на щите КИП срабатывает световая сигнализация, а при содержании водорода более 2,5 % срабатывает блокировка и производится автоматическое отключение электролизера с подачей звукового и светового сигнала.

Воздух под крышку сепаратора поз. Е5 нагнетается вентилятором поз. В8 производительностью по воздуху не менее 500 м³/ч и напором 1500 Па. Воздух для разбавления электролизных газов забирается из помещения гипохлоритной установки с температурой не ниже +10 °С. В нагнетательном воздуховоде вентилятора автоматически контролируется избыточное давление с помощью контактного манометра. По сигналу манометра при давлении менее 1200 Па на щите КИП срабатывает световая сигнализация, а при давлении менее 1000 Па или остановке вентилятора – световая и звуковая сигнализация и срабатывает блокировка, отключающая питание электролизера электрическим током. Повторное включение электролизера в работу возможно только после восстановления нормальной работы действующего или включения в работу резервного вентилятора.

Полученный гипохлоритный раствор из сепаратора поз. Е5 самотеком сливается в сборник готового продукта поз. Е6 вместимостью 80 м³. Сборник поз. Е6 горизонтальный цилиндрический бак с коническими или плоскими крышками. Внутренняя поверхность бака защищена от коррозии полиэтиленом, либо составом «Ремахлор».

Т.к. в газовой фазе сборника поз. Е6 возможно накопление водорода вследствие понижения его растворимости в гипохлоритном растворе в отсутствие пузырьков водорода, в сборник непрерывно производится поддув воздуха от вентилятора поз. В8. со сбросом его через воздушку в атмосферу вне производственного помещения.

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

Из сборника поз. Е6 гипохлоритный раствор насосом поз. Н7 непрерывно откачивается на очистные сооружения города с расходом до 120 м³/ч в летний период и до 60 м³/ч – в зимний период. Заданный расход гипохлоритного раствора устанавливается оператором с помощью задатчика регулятора расхода со щита КИП в соответствии с сезонным потреблением оборотной воды очистными сооружениями.

Номинальный уровень в сборнике поз. Е6 в пределах 70 – 80 % поддерживается автоматически регулятором уровня. При степени заполнения сборника более 85 % и менее 65 % на щите КИП загорается световой сигнал. Во избежание пролива гипохлоритного раствора при степени заполнения сборника более 90 % срабатывает блокировка, отключающая электролизер и насос поз. Н2, и подается световой и звуковой сигнал. Одновременно срабатывает отсечной клапан на подаче оборотной воды в бак поз. Е1.

Т.к. на электролизер должно постоянно поступать 120 м³/ч оборотной воды, в зимний период времени, когда потребление очистных сооружений составляет 60 м³/ч, избыток гипохлоритного раствора автоматически сбрасывается в расходный бак поз. Е1, где, смешиваясь с исходной оборотной водой хвостохранилища, вновь поступает на электролиз, что обеспечивает увеличение концентрации хлора в готовом продукте до 180 – 200 мг/дм³ в зимний период при постоянстве нагрузки на электролизер поз. Э4.

Т.к. в расходном баке поз. Е1 периодически присутствует гипохлорит, насос поз. Н2, как и насос поз. Н7, должен быть изготовлен из титана. Применение насосов из нержавеющей сталей и сплавов типа «Хастеллой», т.к. продукты коррозии этих материалов являются катализаторами разрушения гипохлорита.

5.2. Расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов

Таблица 5.8. Расход сырья, материалов и энергосредств рассчитан на получение 1 кг активного хлора.

№№	Наименование сырья, материала, энергосредства	Ед. измер.	Расходный коэффициент на 1 кг активного хлора	Примечание
1.	Вода оборотная	м ³	10,9/5,45	Числитель – лето, знаменатель - зима
2.	Платина металлическая	г	0,007	
3.	Электроэнергия , в т.ч. электроэнергия постоянного тока	кВтч кВтч	21,3 8,4	
4.	Пар насыщенный	кг	151,5	Максимальный расход в зимний период времени

5.3. Ожидаемый экономический эффект

Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения мероприятия №42 «Внедрить схему подготовки оборотной воды для ликвидации излишков воды из хвостохранилища ОФ№3» .. Выполнен институтом «Якутнипроалмаз» по ценам 2005-г. При разработке проекта требуется соответствующая корректировка.

На обогатительной фабрике №3 остро стоит проблема ликвидации излишков оборотной воды из хвостохранилища. В оборотной воде хвостохранилища содержится высокое количество хлоридов. Известно, что при электролизе водных систем содержащих большое количество хлорид-ионов образуются гипохлоритные растворы, обладающие дезинфицирующими свойствами. Применение гипохлоритных растворов возможно в схеме обеззараживания городских бытовых стоков, что позволит не только отказаться

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию (договор № 763-07/11)

от завоза дорогостоящего жидкого хлора, но и даст возможность решить проблему ликвидации избытка оборотной воды из хвостохранилища ОФ №3.

В связи с этим предлагается внедрение установки для получения гипохлорита натрия из оборотной воды хвостохранилища ОФ №3. Капитальные вложения на приобретение установки составляют 5 млн. руб. Суть предлагаемого технического предложения состоит в том, что на электролизной установке обрабатывается оборотная вода из хвостохранилища с получением гипохлорита натрия, который затем подается на обеззараживание сточных вод перед сбросом их в речную сеть вместо используемого жидкого хлора, что позволит:

1. утилизировать излишки оборотной воды из хвостохранилища, таким образом продлить срок эксплуатации хвостохранилища.
2. Заменить дорогостоящий жидкий хлор поставляемый по северному завозу для обеззараживания сточных канализационных вод гипохлоритом натрия полученным из оборотной воды хвостохранилища ОФ № 3.

Затраты на электроэнергию при обработке одного куба оборотной воды составляет от 1,5-2,4 кВт/м³; производительность установки для получения гипохлорита 100 м³/ч; сброс сточных канализационных вод в среднем составляет 1800 м³/ч. На данной установке можно обработать в среднем 1 млн. м³ в год оборотной воды и сбросить их в речную сеть. Затраты на электроэнергию составят 2 250 тыс.кВт в год. Требуется ежегодно сбрасывать до 1 млн.м³ излишков оборотной воды из хвостохранилища; 100 м³/ч оборотной воды (подготовленной на установке) может обеззараживать часовой сброс сточных вод до 1800 куб.м.

Таким образом, внедрение данного мероприятия позволит решить проблему ликвидации излишков оборотной воды из хвостохранилища до 1 млн. м³ в год, что даст возможность продлить срок эксплуатации хвостохранилища,

©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

а полученный реагент гипохлорит натрия заменит привозные реагенты для обеззараживания канализационных сточных вод.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения мероприятия рассчитан по формуле:

$$\mathcal{E} = \mathcal{B} * (1 - \kappa_6) - \mathcal{K} * \mathcal{E}_н = (\mathcal{Z}_1 - \mathcal{Z}_2) * (1 - \kappa_6) - \mathcal{K} * \mathcal{E}_н,$$

где

\mathcal{B} - балансовая прибыль, $\mathcal{B} = \mathcal{Z}_1 - \mathcal{Z}_2$;

$\mathcal{Z}_1, \mathcal{Z}_2$ - затраты по вариантам базовому и новой техники;

$\kappa_6 = 0,24$ - коэффициент, учитывающий отчисления в бюджет (налог на прибыль);

\mathcal{K} - капитальные вложения (стоимость установки - 5 млн руб.);

$\mathcal{E}_н$ - нормативный коэффициент эффективности (0,15).

$$\mathcal{E} = (83\,201,9 - 6\,142,5) * (1 - 0,24) - 5\,000,0 * 0,15 = 57\,815,2 \text{ тыс.руб.}$$

Результаты расчета сведены в таблицу 5.9.

**Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения схемы
подготовки оборотной воды для ликвидации излишков воды из
хвостохранилища ОФ№3**

Таблица 5.9

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Базовый вариант	Вариант новой техники, 2005 г
<u>Исходные данные</u>				
1.	Сброс сточных канализационных вод	м ³ /ч	1800	–
2.	Расход реагента (жидкого хлора)	г/м ³	12	–
3.	Годовой расход реагента	т	189,2	–
4.	Стоимость 1т жидкого хлора	тыс.руб./т	16,9	–
5.	Объем воды, обрабатываемой на установке	тыс.м ³	–	1 000
6.	Мощность обработки оборотной воды установкой	м ³ /ч	–	100
7.	Выход реагента	г/м ³	–	400
8.	Годовой выход реагента	т	–	400
9.	Годовой расход электроэнергии	тыс.кВт	–	2250
10.	Стоимость 1 кВт	руб	–	2,73
11.	Стоимость хвостохранилища	млн. руб.	2 000	–
12.	Срок службы	лет	25	–
13.	Годовая норма амортизации	%	4	–
14.	Капитальные вложения (стоимость установки).	тыс.руб.	–	5 000
<u>Расчётные данные</u>				
А	Годовые затраты на закупку жидкого хлора	тыс.руб.	3 201,9	–
Б	Годовые затраты на электроэнергию при обработке воды установкой	тыс.руб.	–	6 142,5
В	Доля стоимости хвостохранилища приведенная к году	тыс.руб.	80 000,0	–
	Итого затрат	тыс.руб.	83 201,9	6 142,5
	Экономия затрат (балансовая прибыль)	тыс.руб.	–	77 059,4
	Налог на прибыль 24%	тыс.руб.	–	18 494,3
	Капитальные вложения с учетом $1^{\wedge}=0,15$	тыс.руб.	–	750,0
	Экономический эффект	тыс.руб.	–	57 815,2

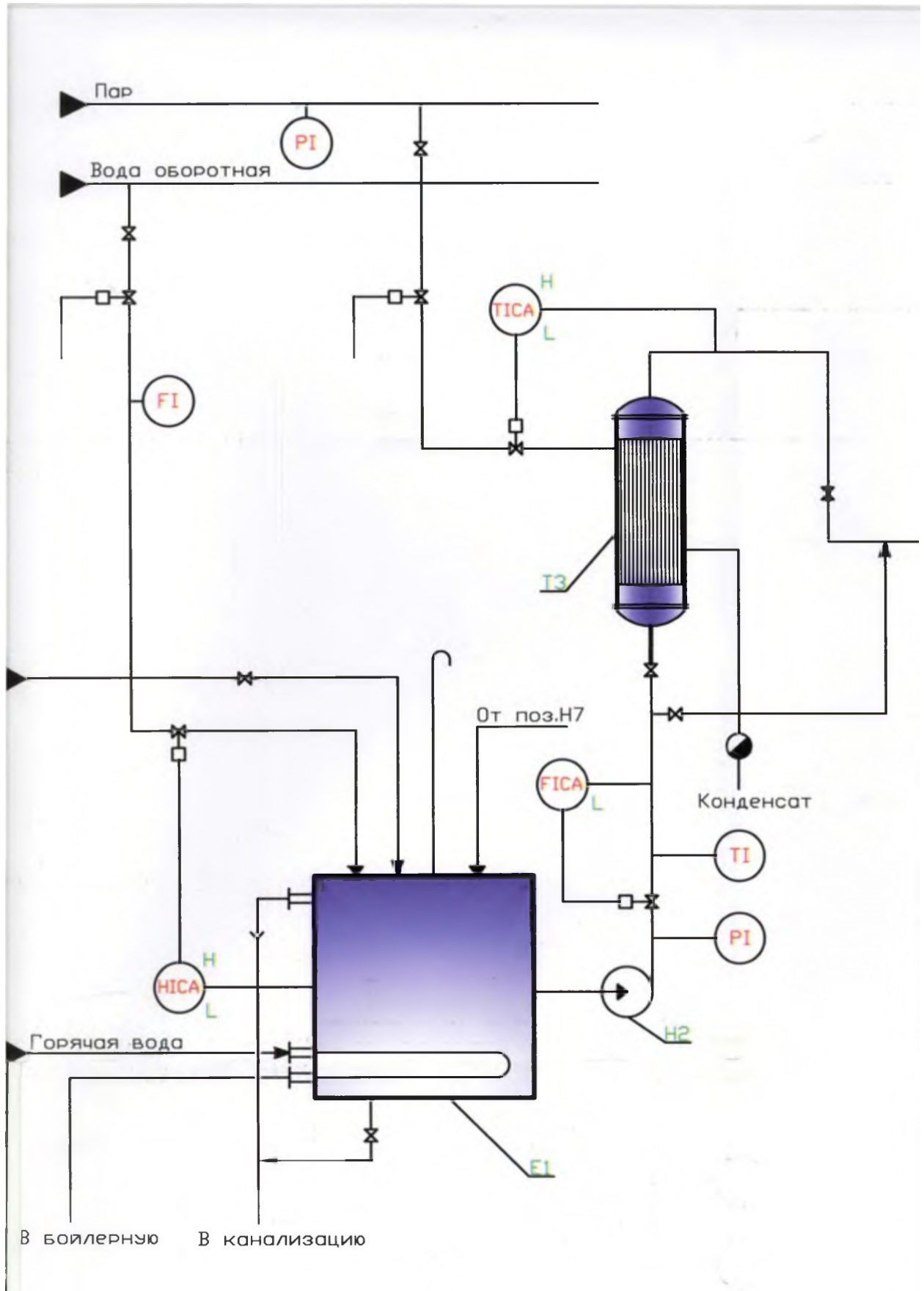
©  **собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)**

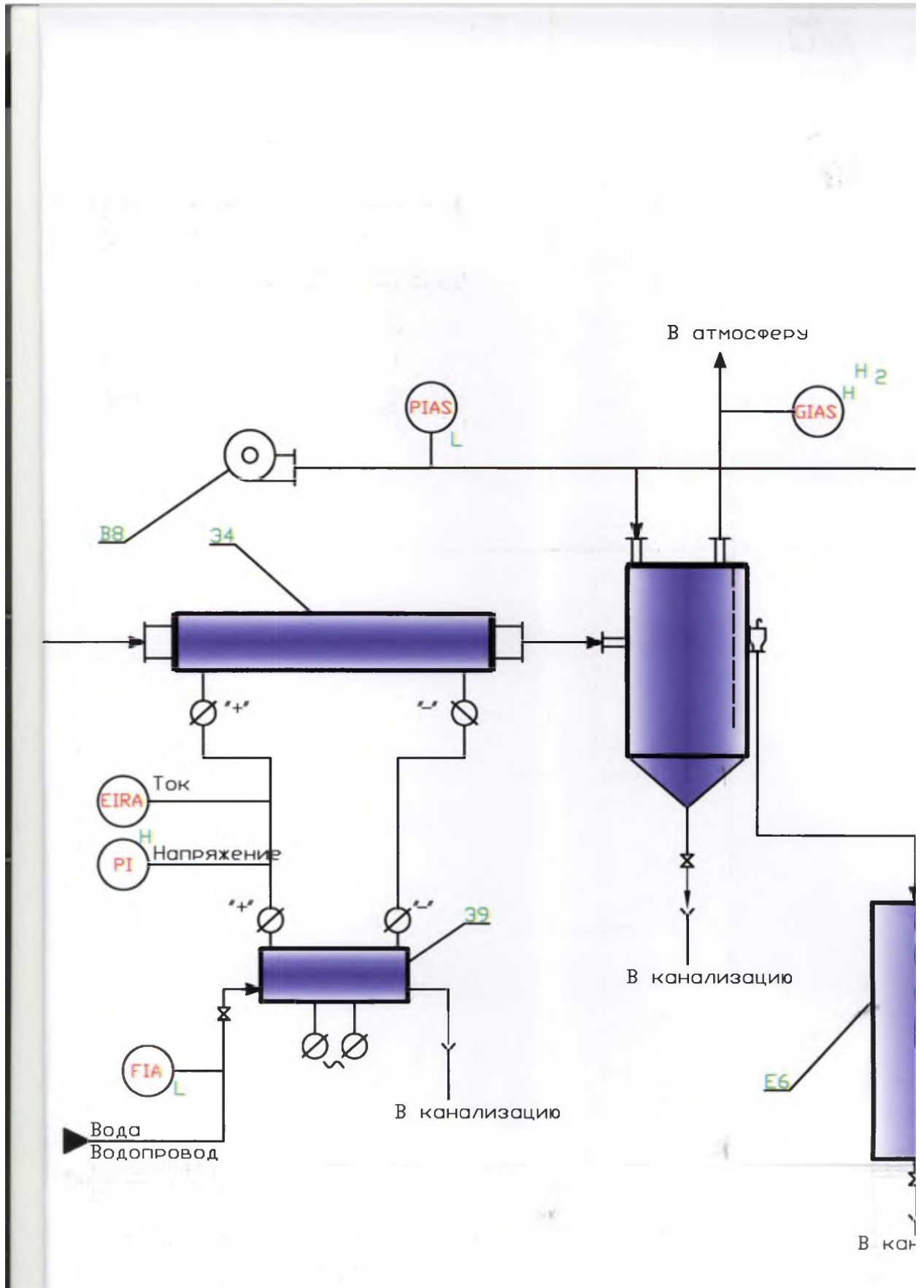
Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)

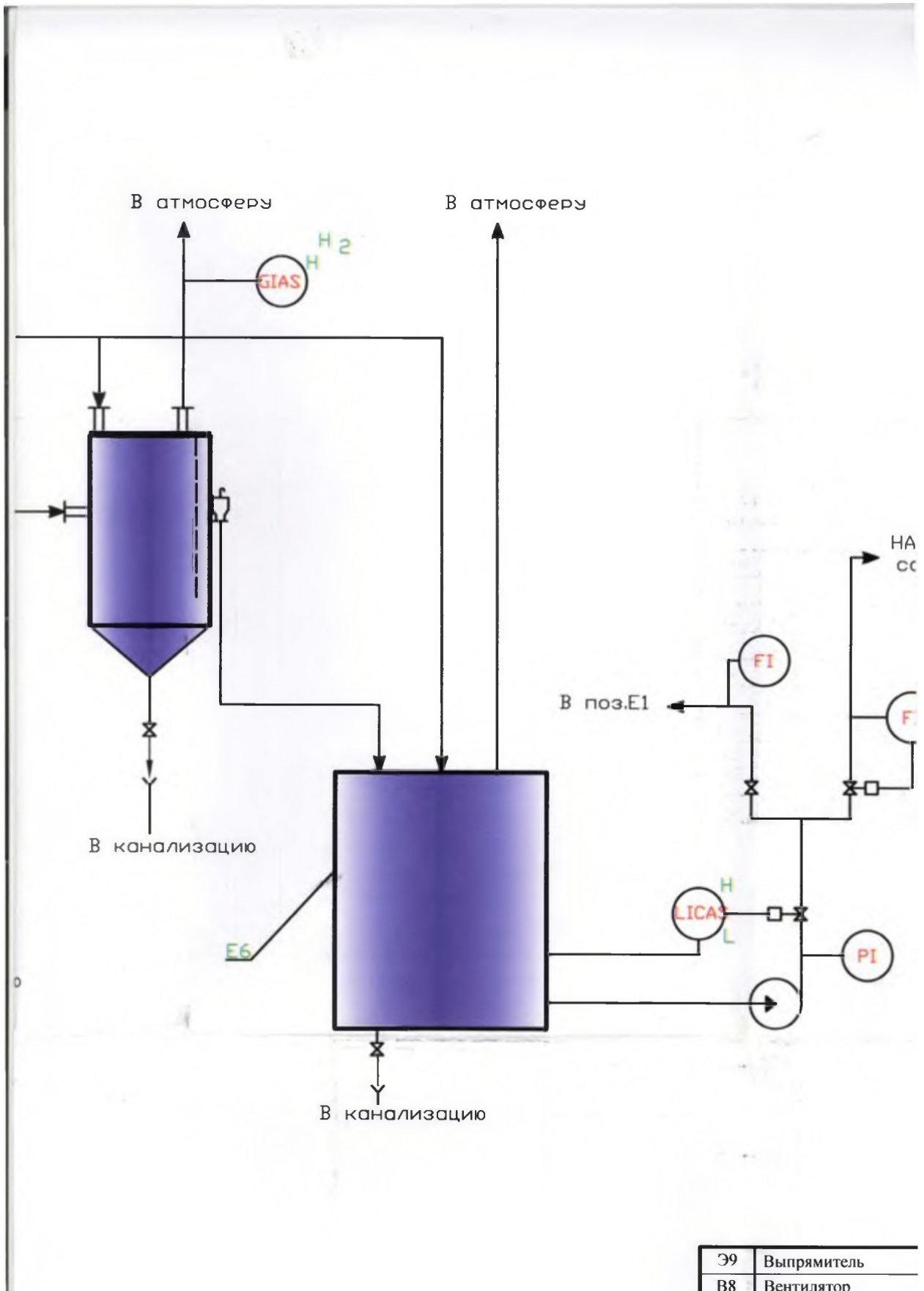
ПРИЛОЖЕНИЯ

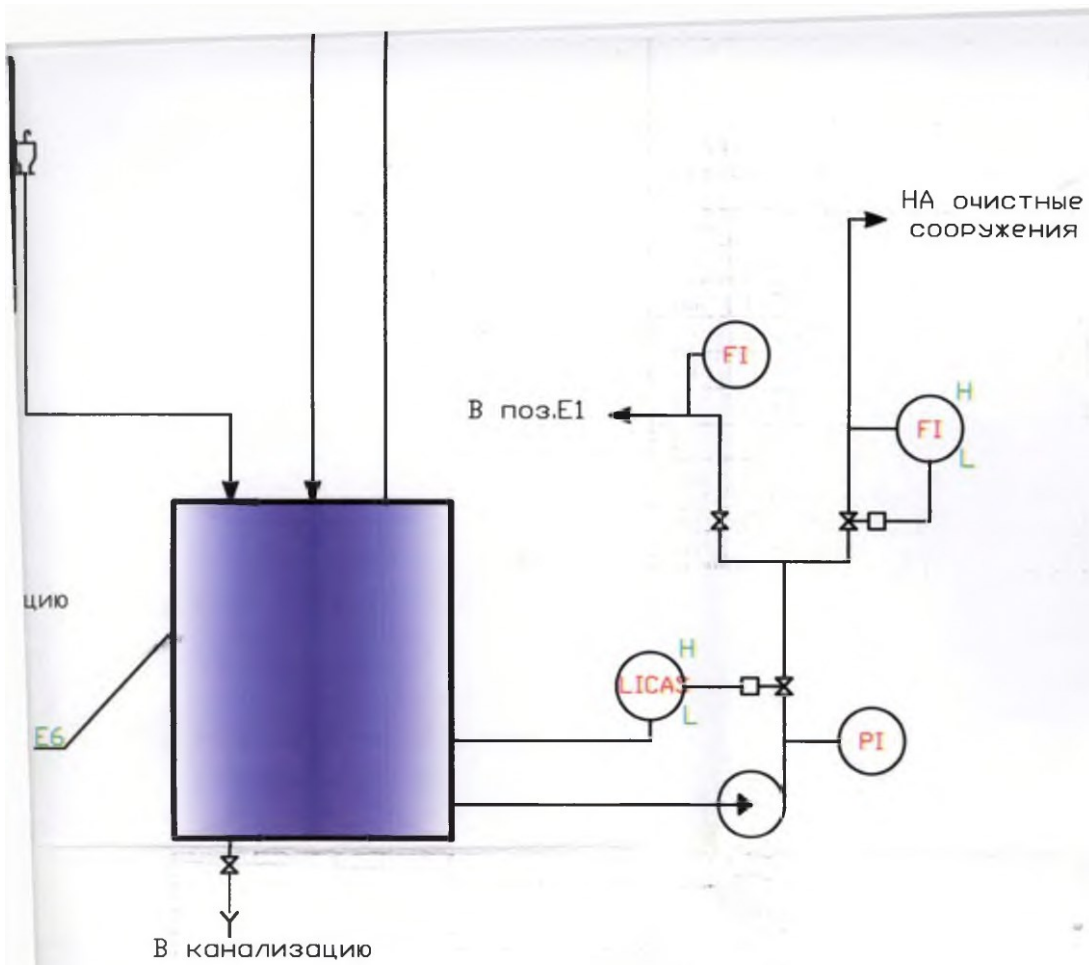
©  собственность АК "АЛРОСА" (ЗАО)

Провести контрольные испытания электрохимического метода переработки высокоминерализованных оборотных вод обогатительных фабрик в гипохлоритные соединения; выдать регламент на технологию их получения и утилизацию
(договор № 763-07/11)









Э9	Выпрямитель
B8	Вентилятор
H7	Насос
E6	Сборник готового продукта
E5	Сепаратор
Э4	Электролизер
T3	Подогреватель
H2	Насос
E1	Расходный бак
№ поз.	Наименование
Принципиальная технологическая схема установки получения гипохлоритного раствора из оборотных вод хвостохранилища	

Handwritten signatures and initials in blue ink.

Handwritten signature in blue ink.

ЦИГТ

**Некоммерческое партнерство
Научно-образовательный центр
«Инновационные горные
технологии»**

119991, Москва, Ленинский проспект, 6,
тел. (495) 510-82-39, факс (495) 236-95-70
e-mail: cigt@mail.ru

Утверждаю:
Генеральный директор
НП «ЦИГТ»

П.П. Маньяев
« 12 » 2012 г.
П.П. Маньяев



Заключение

Анализ результатов КХА сточных, природных и минерализованных вод, полученных Промышленно-санитарной лабораторией Мирнинского ГОКа АК «АЛРОСА» (протоколы № 98 ПС от 06.05.2006 № 144 ПС от 29.06.2006, № 231 ПС от 20.07.07.) подтверждает возможность использования электрохимической обработки оборотной технологической воды с целью получения в ней ионов активного хлора (ClO^-) в диапазоне 104 ÷ 202 мг/л при общей ее минерализации 14,2 ÷ 16,8 г/л.

Электрохимически активированная оборотная вода, содержащая гипохлоритные соединения с концентрацией активного хлора в диапазоне 104 ÷ 202 мг/л может быть использована в качестве реагента для обеззараживания сточных вод КОС г. Мирный, обладающих исходной минерализацией 386 ÷ 408 мг/л. Добавление активированной оборотной воды в сточную в интервале соотношений 1:18 ÷ 1:36 обеспечивает концентрацию активного хлора в продукте смешения 5,6 ÷ 6,6 мг/л (остаточная концентрация через 30 минут контакта 1,1 ÷ 1,3 мг/л). Общая минерализация продукта смешения находится в пределах 823,7 ÷ 1025 мг/л; содержании хлоридов не превышает ПДК.

Ведущий эксперт, д.т.н.,
(согласно протоколу №7 АК Ростехнадзора
от 08.12.2006).

Е.Л. Бельченко
Е.Л. Бельченко

АК "АЛРОСА" (ЗАО)



МИРНИНСКИЙ ГОК

ПРОМЫШЛЕННО-САНИТАРНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

678170 Республика Саха (Якутия), г. Мирный, ул. 40 лет Октября, дом 3, АБК, тел. (41136)9-08-25

Система аккредитации аналитической лаборатории (центр) Аттестат аккредитации №РОСС RU 0001.812402 до 14.01.2009г.

№ 107 2007г.

№ 1333 - 883

Экз. № 2

ПРОТОКОЛ № 231-РС
РЕЗУЛЬТАТОВ КХА СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ И
МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

Акт приема № 1153-1203Г

Дата отбора	Место отбора проб	pH	Хлориды	Активный хлор	Сульфаты	Кальций	Магний	Кальций+натрий	Общая жесткость
Определяемые компоненты в мг/л/дл									
12.07.2007г.	Пр. №1 г. Мирный. Стоячая вода КОС.	6,80	147,57	0,00	103,28	47,34	16,86	71,60	360,75
	Пр. №2. Оборотная вода Со №3.	6,69	8006,73	0,00	1866,15	955,30	260,47	4894,49	15983,14
	Пр. №3. Электрохимическая оборотная вода Со №3	8,36	7151,90	104,50	1833,23	980,55	229,82	4361,50	14661,50
	Пр. №4. Электрохимическая оборотная оборотная вода Со №3	8,37	7747,06	140,00	1948,45	955,30	250,25	4849,77	15660,83
	Пр. №5. Продукт смешения пробы №3 с пробой №1 в соотношении 1:18. Сразу после смешения со сточной водой.	6,76	530,25	5,50	290,93	72,59	42,19	358,16	1269,62
	Пр. №5. Продукт смешения пробы №3 с пробой №1 в соотношении 1:18. Через 30 мин. перемешивая со сточной водой.	6,76	533,25	1,10	290,93	72,59	42,19	358,16	1269,22
	Пр. №6. Продукт смешения пробы №4 с пробой №1 в соотношении 1:24. Сразу после смешения со сточной водой.	6,71	440,46	5,60	189,75	85,22	21,84	257,85	980,52
	Пр. №6. Продукт смешения пробы №4 с пробой №1 в соотношении 1:24. Через 30 мин. перемешивая со сточной водой.	6,71	443,56	1,20	189,75	85,22	21,84	257,85	979,22

1- ПСЛ;

2- Институт "Якутгидрохимия"

Копии снимаются только с первого экземпляра

Начальник ПСЛ

И.Н.Отъикова



Собственность ПСЛ передана на подлинник

№ 1 лист, лист 1

МИРНИНСКИЙ ГОК

Промыленно-санитарная лаборатория
678170 г. Мирный, пер. Молодежный 3 тел. 9-08-25
Система аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Аттестат аккредитации № РОСС.RU.0001.512402
Действителен до 14.01.2009г.

И.л. № 13-25-1071.1
29.05.2005

Экз. 2

ПРОТОКОЛ № 112 ПС
РЕЗУЛЬТАТОВ ХХА СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ И
МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД (на 1 листе)

Акт приемки проб № 119/3Г.

Дата отбора	Место отбора проб	рН	Гидрокар- бонаты	Хлори- ды	Суль- фаты	Кальций	Магний	Калий+ натрий	Активный хлор (СЮ)	Общая минер- цизия
Определяемые компоненты в мг/дм куб										
23.06. 2006г.	Проба №1 Смешение 1:36 (оборотная:КОС)	7,05	91,95	191,42	139,29	44,6	22,49	131,92	0,0	821,68
	Проба №2 Смешение 1:18 (оборотная:КОС)	7,10	71,63	330,39	147,93	81,64	38,84	148,71	0,0	817,14
	Проба №3 Смешение 1:12 (оборотная:КОС)	7,23	70,47	404,12	210,89	66,49	42,92	232,34	0,0	1027,23
	Проба №4 Оборотная вода ОФ №3	8,56	63,76	5516,0 2	1633,65	879,55	214,62	2970,57	0,0	11278,16
	Проба №5 Электрохимически обработанная, 500 л/ч, Is -500 А/м² оборотная вода	8,10	68,94	5480,7 0	1633,65	864,20	198,16	2998,52	155,9	11400,07
	Проба №6 Смешение 1:18 (электрохимически обработанная, 500 л/ч, Is -500 А/м² оборотная:КОС)	7,10	71,63	330,39	147,93	81,64	38,84	148,71	6,56 (1,2*)	823,70

* - через 30 минут контакта.

Протокол составлен в двух экземплярах.

1 - ПСЛ;

2 - Институт «Якутгипроалмаз»



Начальник ПСЛ

Л.Н. Отнюкова

Собственность ПСЛ тиражированию не подлежит

Лист 1

Иск. № 10-38/141СА
 от 05.05.2016 г.

Экз. 2

МИРИНСКИЙ ГОК
 Промыленно-санитарная лаборатория
 678170 г. Мирный, пер. Молодежный 3 тел. 9-08-25
 Система аккредитации аналитических лабораторий (центров)
 Аттестат аккредитации №РОСС.RU.00001.512402
 Действителен до 14.01.2009г.

ПРОТОКОЛ № 487С
 РЕЗУЛЬТАТОВ ХХА СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ И
 МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД
 (на 1 листе)

Дата отбора	Место отбора проб	рН	Определяемые компоненты в мг/дм куб							Общая минерализация
			Гидрокар- бонаты	Хлориды	Сульфаты	Кальций	Магний	Калий+ натрий	Активный хлор (СЮ)	
13.04. 2006г.	КОС(маломинерализованная)	7,54	92,62	101,24	120,98	54,1	33,92	34,50	0,0	441,36
20.04.	Оборотная вода ОФ№3	8,93	83,23	7742,28	1892,90	1123,36	228,0	4242,3	0,0	15312,07
20.04.	Электрохимически обработанная (500 л/ч, I _с – 750 А/м ²) оборотн. вода	8,0	70,4	7673,4	1892,9	1112,4	224,6	4178,0	202,3	15354,00
20.04.	Смешение оборотная: КОС 1:30	7,54	91,28	323,51	232,08	81,69	24,07	241,75	0,0	994,38
20.04.	Смешение электрохимически обработанная (500 л/ч, I _с – 750 А/м ²) оборотная вода: КОС 1:30	7,12	90,42	308,61	230,04	68,41	20,00	232,14	5,97 (1,1*)	953,59

* - через 30 минут контакта.

Протокол составлен в двух экземплярах:

1 – ПСЛ;

2 – Институт «Якуттиприроалмаз»



Начальник ПСЛ

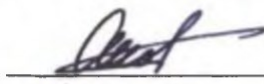
Л.Н. Отнюкова

Приложение №3



УТВЕРЖДАЮ

Главный обогатитель АК АЛРОСА


 С.Б. Шободоев
 « 21 » 07 2007 г.

АКТ ОПЫТНО – ПРОМЫШЛЕННЫХ И КОНТРОЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

электрохимического способа утилизации оборотной воды ОФ №3 в виде раствора гипохлорита для использования в схеме обеззараживания сточных вод КОС

Мы, нижеподписавшиеся:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Главный обогатитель МГОКа | Коваленко Е.Г. |
| 2. Главный инженер ОФ № 3 МГОКа | Ерохин А.В. |
| 3. Зав. лаб. СОВ института Якутнипроалмаз, с.н.с. | Бычкова Г.М. |
| 4. Зав. лаб. ПСЛ МГОКа | Отнюкова Л.Н. |
| 5. В.н.с. ИПКОН РАН, к.т.н. | Двойченкова Г.П. |
| 6. С.н.с. ИПКОН РАН, к.т.н. | Миненко В.Г. |

составили настоящий акт о проведении опытно-промышленных и контрольных испытаниях электрохимического способа утилизации оборотной воды ОФ №3 в виде раствора гипохлорита для использования в схеме обеззараживания сточных вод КОС.

Комиссия установила:

1. Контрольные испытания проводились на ОФ №3 в период с апреля по июль 2007г, цель которых заключалась в следующем.
 - апробация технологии получения гипохлоритных растворов из оборотной воды в

условиях ОФ №3 МГОКа,

- разработка параметров процесса обеззараживания сточных вод с применением электрохимически обработанной воды;

- разработка схемы реализации предложенной технологии в промышленных условиях.

Эксперименты выполнены согласно методике и программе испытаний. Контрольные исследования проведены в присутствии представителей соответствующих контролирующих лабораторий.

Результаты опытно-промышленных и контрольных испытаний выполнены для разработки технологического регламента на производство гипохлоритных растворов из оборотной воды методом ее электролиза для дальнейшего их использования в схеме обеззараживания городских сточных вод.

2. Испытания проводились с использованием электрохимической установки включающей:

- источник постоянного тока ТЕ 500/48;

- электрохимический кондиционер воды с нерастворимыми электродами производительностью до 1 м³/ч.

- комплект соединительной и запорной арматуры.

3. В период контрольных испытаний отработаны режимы электрохимической обработки оборотной воды с целью ее переработки в раствор гипохлорита при изменении плотности тока на электродах от 250 до 1500 А/м² и производительности аппарата от 500 до 1000 л/час. В процессе обработки оборотной воды значения ее рН изменялись от 8,2 до 6,5 - 8,5, величина окислительно-восстановительного потенциала возрастала со 180 мВ до 800 мВ, при достижении концентрации ионов С10 до 464 мг/л, что подтверждает результаты ранее выполненных исследований в 2006 г. и возможность утилизации оборотной воды ОФ № 3 в виде раствора гипохлорита для обеззараживания сточных городских вод.

4. Получение раствора гипохлорита из оборотной воды методом электролиза является стабильным процессом, показатели которого зависят только от времени обработки и плотности тока на электродах при ее электрохимической обработке.

5. Оптимальный режим обработки оборотной воды в опытно-промышленном электролизере: производительность аппарата - 0,5 м³/ч, время обработки воды в электролизере - 11,5 сек, плотность тока на электродах - 500 + 1000 А/м², удельный расход электроэнергии на обработку 1 м³ оборотной воды при этом составляет 1,2 ÷ 2,2 кВт*ч/м³ при концентрации активного хлора в обработанной воде 163 ÷ 247 мг/л.

6. Хранение растворов гипохлорита в течение суток приводит к снижению в них концентрации активного хлора - на 20 % без доступа воздуха; - на 40 с доступом воздуха.

7. Для достижения остаточной концентрации активного хлора 1,2 мг/л в продукте смешения сточной и оборотной вод (36:1) плотность тока на электродах при электрохимической обработке оборотной воды составляет 500 А/м² и 1000 А/м², расход электроэнергии 2,2 и 1,2 кВт*ч/м³ при производительности аппарата 500 л/ч и 1000 л/ч, соответственно.

8. Пониженное (до 247 мг/л) содержание в электрохимически обработанной оборотной воде активного хлора, требуемого для полного обеззараживания сточных вод КОС при их смешении 1:36, по сравнению с расчетным (451,6 мг/л) объясняется более высокой эффективностью электрохимически полученного активного хлора по сравнению с жидким хлором, используемым на КОС.




9. Использование растворов гипохлорита после их хранения в течение суток оказывает идентичное обеззараживающее воздействие на сточные воды, как и свежеполученные растворы.

10. Результаты контрольных химических анализов подтвердили возможность утилизации оборотной воды ОФ №3 в виде раствора гипохлорита для обеззараживания сточных городских вод в объемах 60 м³/ч (смешение 1:36) в зимний сезон года и в объемах 120 м³/ч (смешение 1:18) в летний сезон года. Остаточная концентрация активного хлора после обеззараживания сточных вод находится в пределах 1,2 мг/л, что соответствует требованиям ПДК, а минерализация продуктов смешения не превышает 1 г/л.
11. Результаты испытаний по электрохимической обработке оборотной воды согласуются с данными, полученными в 2006 г.

Внедрение разработанной технологии позволит исключить излишки оборотной воды из хвостохранилищ ОФ АК «АЛРОСА» до 1 млн. м³ в год, а также завоз и хранение около 230 тонн в год жидкого хлора, требуемого для обеззараживания сточных вод КОС.

Подписи членов комиссии:

представители МГОКа

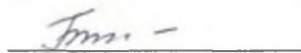




Коваленко Е.Г. / 

Ерохин А.В.

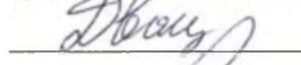
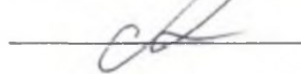
Отнюкова Л.Н.

представитель института Якутнипроалмаз



Бычкова Г.М.

представители ИПКОН РАН

Двойченкова Г.П.

Миненко В.Г.


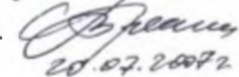
СОГЛАСОВАНО:

Зам. главного обогатителя АК «АЛРОСА»

Амелин С.А.

Зам. главного инженера по гидросооружениям
АК «АЛРОСА»

Трескин С.Б.




 20.07.2007г

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИИХОН РАН
академик



В.А. Чантурия
2007 г.

УТВЕРЖДАЮ
Гл. обогатитель АК АЛРОСА



Б. Шведов
2007 г.



МЕТОДИКА И ПРОГРАММА

проведения опытно-промышленных и контрольных испытаний
электрохимического способа утилизации оборотной воды ОФ№3 в виде
раствора гипохлорита для использования в схеме обеззараживания
сточных вод КОС

МОСКВА 2007



СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие сведения	3
2. Объекты исследований:	5
3. Схема установки для проведения испытаний и технологические параметры опытно-промышленного электрохимического модуля для получения гипохлорита натрия	5
4. Перечень оборудования для проведения испытаний.....	7
5. Порядок проведения работ	7
6. Основные этапы испытаний	7
7. Опытно-промышленная установка	8
8. Методика и аппаратура для определения измеряемых величин.....	9
9. Ожидаемые результаты	10

1. Общие сведения

Для решения проблем по ликвидации избытка оборотной воды из хвостохранилища ОФ №3 до 1 млн. м³ в год необходимо выполнить следующее:

- разработать технологию переработки оборотной воды методом ее электролиза в растворы гипохлорита с заданной концентрацией активного хлора.

- разработать режим обеззараживания городских сточных вод полученным гипохлоритом в качестве реагента.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить следующие задачи:

- выполнить экспериментальные исследования процесса получения гипохлорита из оборотной воды;

- установить допустимые соотношения смешения электрохимически обработанной оборотной воды и сточных вод КОС в процессе обеззараживания.

- оценить эффективность применения электрохимически полученных растворов гипохлорита для обеззараживания сточных вод КОС.

- разработать рекомендации и требования на процесс получения гипохлорита;

- разработать ТЗ на схему утилизации оборотной воды из хвостохранилища ОФ№3 методом ее переработки в гипохлоритные соединения для дальнейшего использования при обеззараживании городских сточных вод;

- разработать ТЗ на установку для переработки оборотной воды в гипохлоритные соединения;

- разработать рекомендации на реализацию предложенной технологии в условиях ОФ№3 МГОКа.

Программой экспериментальных исследований предусмотрено выполнить следующий объем работ:

1. Подготовить стенд аналитического оборудования для исследования ионного состава водных систем.

2. Подготовить к работе необходимые приборы для выполнения экспериментальных исследований (мерные цилиндры, секундомер, аналитические весы, термометр и др.).
3. Собрать электродный блок с нерастворимыми электродами – титан с напылением Pt (5 мкм).
4. Выполнить монтаж экспериментального оборудования, включающего опытный электролизер, производительностью 1 м³/час, и источник постоянного тока
5. Подключить опытную установку в схему в схему транспорта оборотной воды ОФ№3.
6. Проверить электрическую схему подключения электролизера, выпрямителя и безопасности ее эксплуатации.
7. Подготовить экспериментальное оборудование к работе: тестирование приборов и аппаратуры, определение точности измеряемых величин, проверка методического обеспечения для обработки данных эксперимента и др.
8. Выполнить опытно-промышленные испытания.
9. Обработать результаты с выдачей практических рекомендаций на разработку технологической схемы и оборудования для ее реализации в промышленных условиях.

Контролируемые параметры.

При выполнении опытно-промышленных испытаний за контролируемые параметры приняты следующие величины:

- концентрация хлорид-ионов в оборотной и сточной водах;
- концентрация гипохлорита в электрохимически обработанной оборотной воде и продуктах ее смешения со сточными водами КОС г. Мирный;
- рН и Eh исследуемых водных систем;
- ионный состав и общая минерализация исследуемых водных систем;
- производительность электролизной установки;
- линейная токовая нагрузка на электролизер;

- рабочая плотность тока на электродах;
- продолжительность электролиза;
- удельное электропотребление;
- количество водорода, выделяемого в электролизере;
- определение общей минерализации и допустимого соотношения смешивания электрохимически обработанной оборотной воды со сточными водами КОС.

Контрольные эксперименты проводить в присутствии представителей соответствующих лабораторий.

2. Объекты исследований:

1. оборотная вода ОФ №3 Мирнинского ГОКа;
2. продукты электролиза оборотной воды ОФ №3;
3. сточные воды КОС г. Мирный;
4. продукты смешения сточной воды КОС и оборотной воды ОФ №3.

3. Схема установки для проведения испытаний и технологические параметры опытно-промышленного электрохимического модуля для получения гипохлорита натрия

Опытно-промышленные испытания проводятся на ОФ №3.

Предварительными исследованиями, проведенными в ИПКОН РАН, показана возможность получения раствора гипохлорита с концентрацией активного хлора до 600 мг/л из оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа, что позволяет его использование в качестве реагента для обеззараживания сточных вод.

Для проведения опытно-промышленных испытаний необходимо выполнить монтаж электрохимического модуля, производительностью 1м³/ч, в схеме транспорта оборотной воды по цеху обогащения ОФ№3 с целью получения из оборотной воды раствора гипохлорита в процессе ее электролиза.

Технологическая схема опытно-промышленных испытаний электрохимического модуля представлена на рис. 1. По данной схеме высокоминерализованная оборотная вода подается из напорного трубопровода в бездиафрагменный аппарат с платинированными электродами. Электролиз

проводится при линейной нагрузке тока от 50 до 300 А, что обеспечивает анодную плотность тока на электродах $500 \div 3000 \text{ А/м}^2$. Под действием электрического тока на анодах происходит окисление хлорид ионов до ионов ClO^- , ClO_2^- и свободного хлора, который, впоследствии, в жидкой фазе переходит в гипохлоритное соединение по реакции: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{ClO}^-$. HCl нейтрализуется гидроксил-ионами, образующимися на катодах, в результате чего обратная вода насыщается гипохлоритными соединениями, что определяет ее использование для обеззараживания сточных вод КОС г. Мирный. Электрохимически обработанная обратная вода смешивается со сточными водами КОС в различных соотношениях с учетом концентрации гипохлоритных соединений, полученных в различных режимах электролиза обратной воды.

В процессе испытаний осуществляется аналитический контроль ионного состава и общей минерализации исследуемых водных систем.

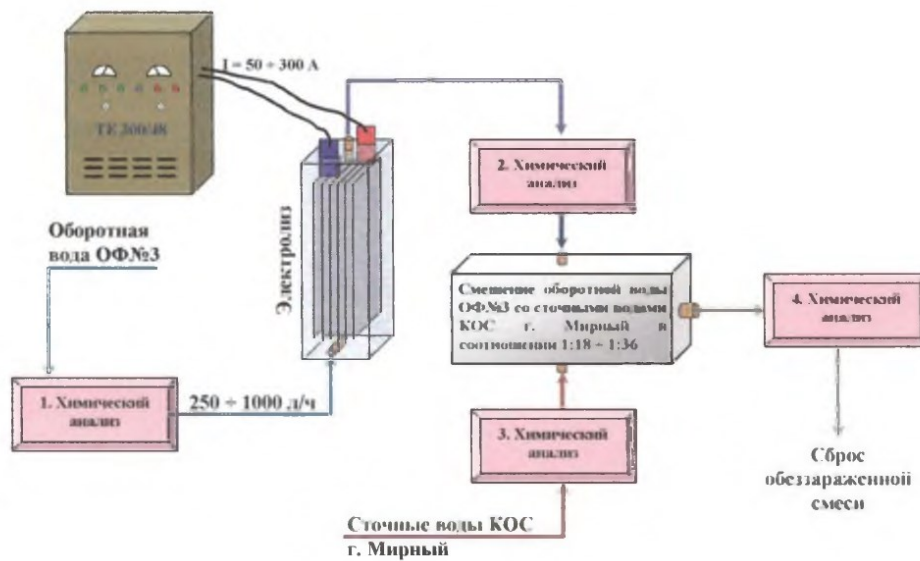


Рис.1.

4. Перечень оборудования для проведения испытаний

а) Электрохимический модуль (выпрямитель типа ТЕР 300/48; бездиафрагменный электролизер с платинированными электродами; соединительная и запорная арматура) рис. 2.

б) титровальная установка и набор реагентов для определения в водных системах ионов кальция, магния, хлорид-, сульфат-ионов и активного хлора;

в) мерные цилиндры объемом 1000 мл (4 шт), 100 мл (4 шт);

г) аналитические весы;

д) рН метр;

е) секундомер.

5. Порядок проведения работ

Процесс испытаний осуществляется в следующей последовательности:

а) сборка и монтаж электрохимического модуля;

б) подвод оборотной воды ОФ№3;

в) замеры производительности обрабатываемой воды, л/час;

г) контроль за ионным составом исследуемых водных систем (оборотная вода ОФ№3, сточные воды г. Мирный, отобранные до операции хлорирования);

д) определение активного хлора в продуктах смешения электрохимически обработанной оборотной воды и сточной воды;

е) определение кинетики изменения концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде во времени.

ж) оформление результатов испытаний;

з) обработка результатов испытаний;

6. Основные этапы испытаний

Во время испытаний определяются:

- параметры электролиза оборотной воды ОФ№3 для получения необходимой концентрации в ней активного хлора;

- режимы смешения (обеззараживания) сточных вод с электрохимически полученным гипохлоритом;

- условия стабильной устойчивости гипохлоритных соединений.

7. Опытнo-промышленная установка

Исследования выполняются с использованием опытнo-промышленной электролизной установки (рис. 2), характеристика которой представлена в табл. 1 и источника постоянного тока, характеристика которого представлена в табл. 2.

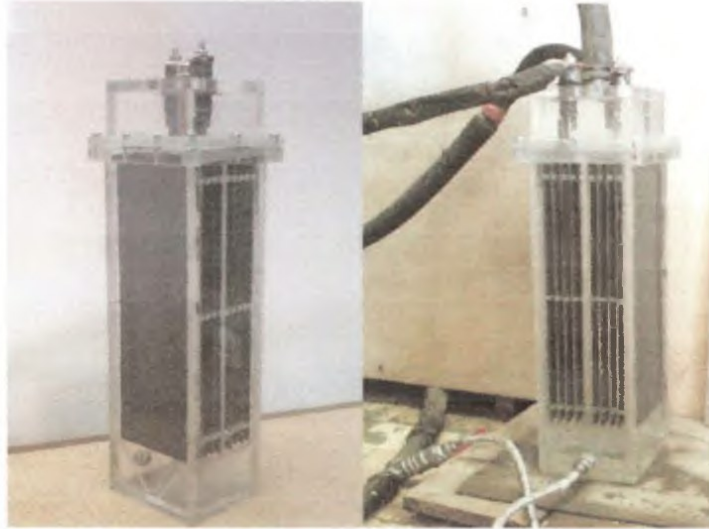


Рис. 2. Опытнo-промышленный электролизер

Таблица 1. Характеристика опытнo-промышленного электролизера

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Величина
1	Производительность	м ³ /ч	0,25 – 1,0
2	Рабочая плотность тока на электродах	А/м ²	500 – 3000
3	Количество электродов	шт	10
4	Рабочая площадь электродов	м ²	0,2
5	Расстояние между электродами	мм	8
6	Температура электролиза	°С	2 – 40
7	Количество электродных блоков	шт	2
8	Соединение электродных блоков		последовательное
9	Тип электродов		листовой титан (2 мм) с платинированным напылением 5 (мкм)
10	Соединение электродов		монополярное
11	Тип аппарата		бездиафрагменный

Таблица 2. Характеристика источника постоянного тока

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Величина
1	Тип выпрямителя		ТЕ 500/48
2	Линейный номинальный ток	А	500
3	Номинальное напряжение	В	36
4	Тип охлаждения		воздушное

8. Методика и аппаратура для определения измеряемых величин

Заключительные (контрольные) опробования проводятся о в присутствии представителей соответствующих лабораторий.

Контролируемые параметры исследуемых водных систем измеряются по стандартным методикам:

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и водородный показатель (рН) определяются потенциометрическими методами с использованием потенциометра рН – 410.

Ионный состав исследуемых водных систем определяется титриметрическим методом с использованием стенов для титрования и методом ионной хроматографии с использованием хроматографа Methrom.

Величину общей минерализации водных систем определяют расчетным способом по данным химического анализа.

Содержание растворенного кислорода в исследуемых водных системах определяется потенциометрическим методом с использованием кислородного датчика АЖА.

Температура исследуемых вод определяется с помощью термометра со шкалой от 0 до 100 °С.

Производительность электролизной установки определяется с помощью ротаметра, включенного в сеть подачи оборотной воды.

Плотность тока на электродах определяется непосредственно по величине линейной токовой нагрузки на электролизер с учетом площади электродов.

Линейная токовая нагрузка и напряжение между электродами определяется с помощью амперметра и вольтметра, соответственно.

Выделение водорода в электролизере определяться расчетным методом с учетом плотности тока на электродах.

Определение качества гипохлоритных соединений по концентрации активного хлора.

Определение оптимального соотношения смешения электрохимически обработанной оборотной воды и сточных вод КОС выполняться по величине общей минерализации продукта их смешения, величина которой не должна превышать 1 г/л, и остаточной концентрации активного хлора.

Время обработки воды в электролизере измеряется расчетным способом с учетом производительности аппарата и объема электродного блока.

Обработка полученных результатов проводится расчетно-графическими и статистическими методами. Полученные экспериментальные данные заносятся в соответствующие таблицы.

9. Ожидаемые результаты

По результатам опытно-промышленных и контрольных испытаний будет выполнено:

- разработка параметров электролиза оборотной воды с целью получения гипохлоритных растворов заданной концентрации;
- разработки параметров процесса обеззараживания сточных вод с применением электрохимически обработанной воды;
- разработка схемы реализации вышеперечисленных предложений в промышленных условиях ОФ№3 МГОКа.

Методику составили:

От ИПКОН РАН

Вед. научн. сотр., к.т.н.

Ст. научн. сотр., к.т.н.

Научн. сотр.

От института «Якутнiproалмаз»

Зав. лабораторией СОВ

Г.П. Двойченкова

В.Г. Миненко

А.И. Каплин

Г.М. Бычкова

Приложение №5
УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПКОН РАН
академик В.А. Чантурия

Сотласова
Мас



Чантурия 2006 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

**на проектирование схемы утилизации оборотной воды
хвостохранилища фабрики №3 МГОКа**

И. С. Шубинский

МОСКВА 2006 г.

Амелин С.А.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ.....	3
II СОСТАВ И НАЗНАЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ УСТАНОВКИ.....	4
III ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА.....	8
IV ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ СЫРЬЮ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ.....	9
V ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ.....	10
VI НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА.....	12
VII АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА.....	13
VIII РЕКОМЕНДАЦИИ ПО АВТОМАТИЗАЦИИ И МЕХАНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.....	14
IX ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ.....	15
X КОМПОНОВКА ОБОРУДОВАНИЯ.....	17
XI ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ.....	18

I. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

1.1. Принципиальная технологическая схема утилизации оборотной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа в виде раствора гипохлорита для обеззараживания сточных вод г. Мирного разработана на основании договора № 763-06/03 от 10 января 2006 г, заключенного между институтами ИПКОН РАН и «Якутнипроалмаз» в соответствии с Техническим заданием, утвержденным директором института «Якутнипроалмаз», канд. техн. наук А.Т. Вединым.

1.2. В соответствии с Техническим заданием для разработки технологической схемы приняты следующие исходные данные:

производительность установки по обрабатываемой воде, м ³ /ч	60 – 120
режим работы	круглосуточный
состав исходной воды хвостохранилища ОФ №3:	
цветность, град	<10
взвешенные вещества, мг/л	<2
pH	7,5 ÷ 8,5
Eh, мВ	180 ÷ 220
хлорид-ионы, г/л	8 ÷ 9
натрий+калий, г/л	0,80 ÷ 0,86
кальций, г/л	1,0 ÷ 2,15
магний, г/л	0,3 ÷ 0,5
сульфат-ионы, г/л	до 16 ÷ 17
состав электрохимически обработанной воды хвостохранилища ОФ №3:	
цветность, град	<10
взвешенные вещества, мг/л	<2
pH	7,5 ÷ 8,5

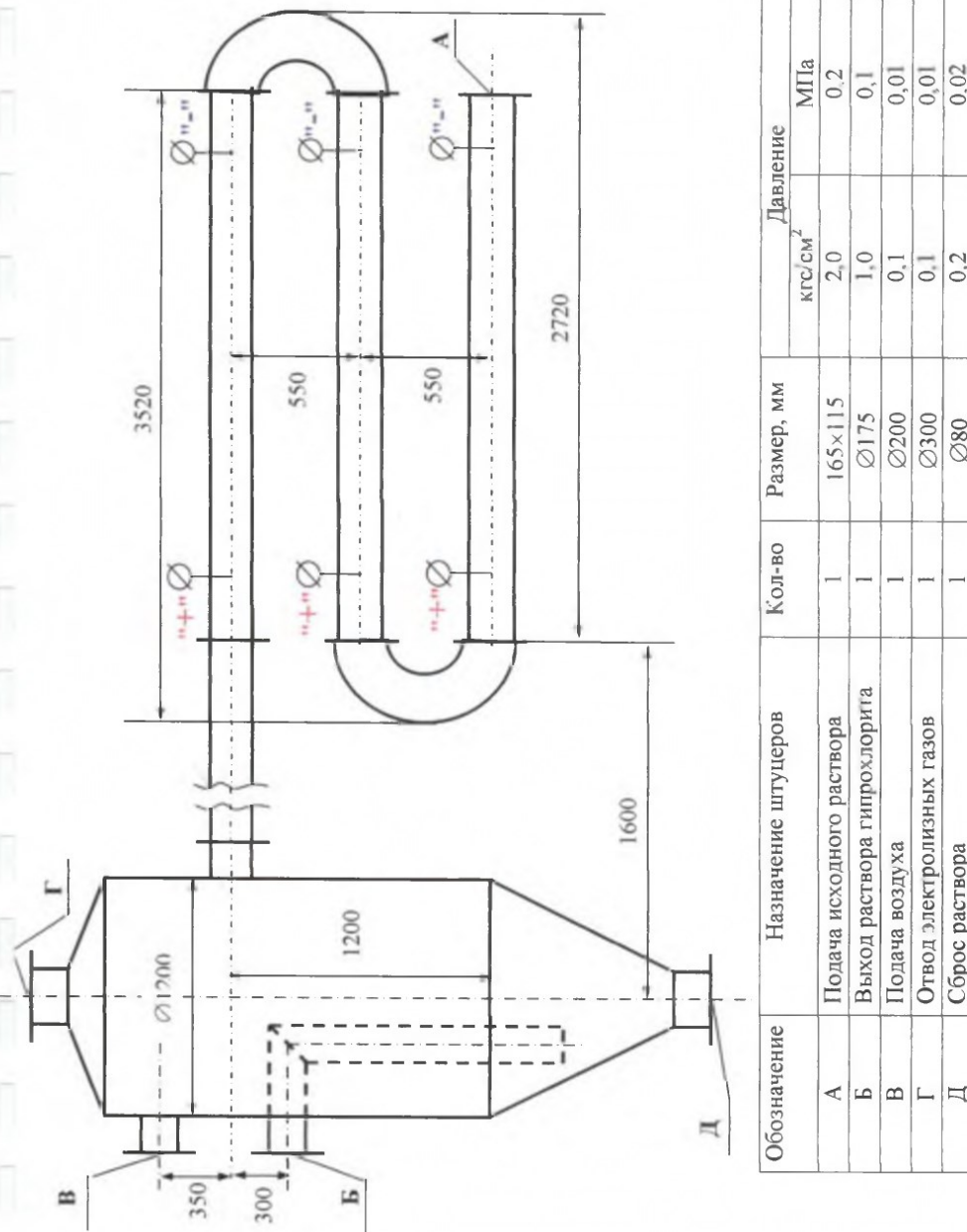


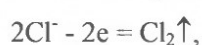
Рис. 1 – Габаритный чертеж электролизного модуля (для ф.3 Мирнинского ГОКа – 4 шт.)

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Электрохимическое кондиционирование воды осуществляется в электролизере бездиафрагменного типа с применением титановых электродов покрытых платинированным напылением (5 мкм). Оптимальные параметры кондиционирования воды: плотность тока на электродах – 1000 A/m^2 , суммарное время электрохимической обработки воды – 11,5 сек.

При пропускании электрического тока через электролит в нем протекают следующие процессы:

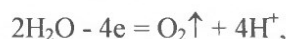
на аноде разряжаются хлорид-ионы по реакции:



образующийся при этом молекулярный хлор в прианодном слое растворяется и подвергается гидролизу по реакции:

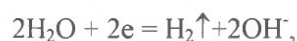


при этом параллельно с разрядом ионов хлора происходит разложение молекул воды с образованием кислорода и ионов водорода по реакции:



вследствие чего происходит подкисление электролита в прианодном пространстве;

на катоде молекулы воды разлагаются с образованием газообразного водорода и гидроксид-иона по реакции:

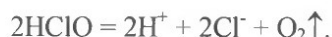


вследствие чего происходит подщелачивание электролита в прикатодной области. За счет постоянного перемешивания электролита в бездиафрагменном аппарате его pH neutralizруется и обладает значениями, близкими к нейтральным ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$).

Вследствие протекания побочных реакций на аноде, в кондиционированной воде возможно присутствие других окисленных форм хлора: ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , но основной является хлорноватистая кислота HClO , характеризующаяся как «активный хлор».

Хлорноватистая кислота - химически нестойкое соединение и медленно

разрушается по реакции:



Скорость этой реакции возрастает с ростом температуры и в присутствии катализаторов – солей кобальта, никеля, меди, железа и их смесей.

Для уменьшения потерь активного хлора в обработанной воде электролиз необходимо проводить при температуре не выше 30 °С.

В ходе электролиза платинированное покрытие постепенно изнашивается (2 – 4 года). По мере износа напыления электродов в электролизере постепенно возрастает напряжение, сначала практически незаметно, а к концу срока службы покрытия, достаточно быстро. При увеличении рабочего напряжения электролизера на 15 ÷ 20% его следует отключить для отправки изношенных электродов на регенерацию или замены на новые.

IV. ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ СЫРЬЮ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ

состав исходной воды хвостохранилища ОФ №3:	
<i>цветность, град</i>	<i><10</i>
<i>взвешенные вещества, мг/л</i>	<i><2</i>
<i>pH</i>	<i>7,5 ÷ 8,5</i>
<i>Eh, мВ</i>	<i>180 ÷ 220</i>
<i>хлорид-ионы, г/л</i>	<i>8 ÷ 9</i>
<i>натрий + калий, г/л</i>	<i>0,80 ÷ 0,86</i>
<i>кальций, г/л</i>	<i>1,0 ÷ 2,15</i>
<i>магний, г/л</i>	<i>0,3 ÷ 0,5</i>
<i>сульфат-ионы, г/л</i>	<i>до 16 ÷ 17</i>
<i>суммарная минерализация, г/л</i>	<i>14 – 18</i>
<i>температура воды, °С</i>	
материал корпусов электролизных модулей,	стойки к агрессивным

вспомогательных элементов, соединительной, измерительной, запорной арматуры и насосного оборудования	средам
сопротивление изоляции катод – анод; катод, анод – корпус; корпус – опорная рама не менее, кОм	6
напряжение цепи управления не более, В	42
температура обработанной воды, °С	<40

V. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Принципиальная технологическая схема установки представлена на рис.2.

5.1. Электролиз рабочего раствора с получением кондиционированной воды.

Электролиз, подогретой до 14 – 18°C, оборотной воды осуществляется в четырех электролизных модулях, каждый из которых состоит из трех секций (рис. 2). Электролизные модули относятся к аппаратам бездиафрагменного типа. На случай профилактического ремонта каждый электролизный модуль имеет обводную систему транспортирования исходной воды.

Электрохимически обработанная вода поступает в сепаратор для отделения электролизных газов (водорода) и вывода их в атмосферу. Необходимое и безопасное разбавление водорода воздухом происходит при их соотношении 1:50.

Питание каждого электролизного модуля постоянным током осуществляется от выпрямителя ТЕР-2000/60; величина потребляемого им тока составляет 1500 А. Каждый модуль состоит из трех секций, питающихся от одного выпрямителя параллельно. Потребляемый ток каждой секции – 500 А.

Подготовка электролизера к пуску. Первоначально проверяют готовность выпрямителя к работе. Гибким изолированным кабелем соединяют клеммы электролизного блока с соответствующими клеммами выпрямителя. Далее заполняют оборотной водой приемный бак и осуществляют подачу воды в электролизер, медленно открывая задвижки перед расходомером до перелива

растворов из сепаратора. Включают центробежный вентилятор и, убедившись в наличие потока воздуха в вентсистеме (по показаниям расходомера) и через 10 минут плавно выводят на выпрямителе заданное значение линейного тока.

Пуск электролизера в работу. Включают в работу выпрямитель и устанавливают ток 1500 А.

Прием кондиционированной воды производят в сборник раствора гипохлорита, из которого обработанная вода поступает на обеззараживание сточных вод г. Мирного.

Остановка электролизного модуля. По окончании процесса электролиза нагрузку на выпрямителе снижают до нуля, отключают электропитание выпрямителя и перекрывают подачу оборотной воды в электролизеры. Электролит из электролизных модулей сливают в канализацию. Вентиляционную систему отключают в последнюю очередь.

При электролизе на катоде выделяется газообразный водород, который отделяется от электролита в сепараторе. Из сепаратора водород по газоотводу выбрасывается в вентсистему за пределы производственного помещения. Водород в смеси с воздухом может образовывать взрывоопасные смеси. Во избежание хлопков и возможного повреждения газоходов вентсистемы, сброс водорода следует производить через газоход, где поток воздуха составляет не менее 500 м³/ч.

При электролизе на аноде, наряду с разрядом ионов хлора, выделяется газообразный кислород, который также отделяется от раствора в сепараторе. Из сепаратора кислород по газоотводу выбрасывается через вентсистему за пределы производственного помещения.

VI. НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

№№ и/п	Наименование аппаратов по схеме (рис.2)	Наименование регламентируемых показателей	Единицы измерения	Показатели		
				от	до	
1	Электролизный модуль	производительность	м ³ /ч	1,5	30	
		полезное сечение	м ²	0,009	0,01	
		скорость протекания воды	м/с	2,0	3,5	
		продолжительность электролиза	сек	2,9	5,8	
		количество	шт	4	4	
		общая длина (три секции по 2 м)	м	6	6	
		Электролиз:				
		а) нагрузка	А	1000	1500	
		б) напряжение	В	не более 44		
		в) температура обработанной воды	°С	20	30	
2	Приемный бак оборотной воды	г) рН обработанной воды	ед.	7,5	8,5	
		д) массовая концентрация активного хлора в обработанной оборотной воде	мг/л	70	200	
		е) плотность тока на электродах	А/м ²	500	1000	
		объем	м ³		12	
		объем	м ³		36	
3	Сборник раствора гипохлорита					

VII. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

№№ п/п	Наименование процесса (аппарата)	Наименование среды	Контролируемый показатель	Ед. изм.	Значение показателя	Методика анализов	Периодичность контроля	Контролер
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Электролизный модуль	Обработанная оборотная вода	Содержание хлорид-ионов, активного хлора рН Еh температура	г/л г/л ед. мВ °С	8,0±1,0 70 – 200 7,5 – 8,5 500 – 700 20 – 30	титрование титрование рН-метр редоксметр КИП	по требованию по требованию по требованию по требованию постоянный	лаборант лаборант лаборант лаборант оператор
2	Узел смешения оборотной и сточных вод	Сточная вода КОС Продукт смешения оборотной и сточных вод	Содержание хлорид-ионов, рН Суммарная минерализация Содержание активного хлора	г/л ед. г/л мг/л	8,0±1,0 6,5 – 9,0 до 1,0 до 1,3 (после 30 мин. контакта)	титрование рН-метр титрование титрование	по требованию по требованию по требованию по требованию + постоянный	лаборант лаборант лаборант лаборант
3	Газоотвод сепаратора	воздух	Содержание водорода	отн. %	до 2	КИП	постоянный	оператор

VIII. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО АВТОМАТИЗАЦИИ И МЕХАНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Для контроля расхода оборотной воды, подаваемой в электролизную установку, на питающем водоводе установки (после приемного бака оборотной воды) рекомендуется использовать расходомер типа «Взлет» (подача воды в пределах 60 - 120 м³/ч) и датчик давления.

С целью контроля объема сброса сточных вод на водоводе сточных вод перед узлом смешения с оборотной водой также рекомендуется установить расходомер типа «Взлет» (подача воды до 2500 м³/ч).

Для контроля температуры электролита в каждый электролизный модуль рекомендуется установить стеклянный термодатчик со шкалой от 0 до 50°С.

Контроль силы тока и напряжения на электролизере осуществляется по приборам на щите управления выпрямителя. Для периодического контроля напряжения на электролизере и падения напряжения в контактах рекомендуется использовать переносной многопредельный вольтметр постоянного тока типа М45М со шкалами 0 - 60 В для контроля напряжения на электролизере и 0 - 75 мВ - для контроля падения напряжения в контактах.

Контроль качества электрохимической обработки оборотной воды и обеззараживания сточных вод осуществляется датчиками контроля активного хлора, устанавливаемыми на водоводах от сборника раствора гипохлорита и узла смешения сточной и оборотной вод, соответственно.

С целью контроля концентрации водорода в отводе электролизных газов установить датчик контроля водорода. Относительная концентрация водорода не должна превышать 2%.

Для стабильной работы насосного оборудования установить на приемный бак оборотной воды и сборник раствора гипохлорита герконовые датчики уровня типа RSF.

В система автоматизации должны быть предусмотрены следующие положения:

- перед включением электролизеров вытяжная система (нагнетающая) для

отвода электролизных газов должна включаться с опережением 5 мин;

- выпрямители должны отключаться при отсутствии потока воды в электролизерах, повышенной температуре обработанной воды (более 50 °С);

- автоматическое регулирование линейного тока, подаваемого на электролизеры в зависимости от концентрации активного хлора в обработанной воде и продуктах смешения сточной и оборотной вод (узел смешения);

- количество подаваемой обработанной оборотной воды в узел смешения осуществляется в зависимости от объема сброса сточных вод.

IX. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

9.1. Бак приема оборотной воды.

Объем бака – не более 12 м³. Материал бака – сталь марки Ст.3. Бак должен иметь штуцера для подачи и отвода воды, дренажный и переливной штуцера. Переливной штуцер будет выполнять функции «воздушки». Для промыва бака предусмотреть люк (на фланцевых соединениях) диаметром не менее 400 мм.

9.2. Сборник раствора гипохлорита.

Объем бака – не более 36 м³. Материал бака должен стоек к агрессивным средам (активный хлор). Бак должен иметь штуцера для подачи и отвода воды, дренажный и переливной штуцера. Переливной штуцер будет выполнять функции «воздушки». Для промыва бака предусмотреть люк (на фланцевых соединениях) диаметром не менее 400 мм.

9.3. Электролизный модуль и выпрямитель.

суточная производительность, м ³ /сут	360 – 720
часовая производительность установки, м ³ /ч	15 – 30
продолжительность электролиза в модуле, сек	2,9
материал корпуса и вспомогательного оборудования	стойк к агрессивным средам
общая рабочая длина электролизера (3 секции), м	6
ориентировочные габариты модуля, м:	

высота	2
длина	4
ширина	0,5
число секций, шт	3
продолжительность электролиза в секции, сек	~1
рабочая длина электролизера (1 секция), м	2
полезное (рабочее) сечение электролизера, см ²	98
скорость протекания воды в рабочей зоне электролизера, м/с	>2
рабочая плотность тока на электродах, А/м ²	1000
напряжение, В (в зависимости от соединения электродов и электродных блоков)	44
удельное электропотребление на электрохимическую обработку оборотной воды, кВт·ч/м ³ (max)	0,8 – 2,2
токовая линейная нагрузка общая на модуль, А	1500
токовая линейная нагрузка на секцию, А	500
температура электролиза, град (max)	40°С
содержание гипохлорит-иона (ClO ⁻) в обработанной воде после электролиза, мг/л	до 200
максимальное выделение водорода при электролизе, м ³ /ч	до 5
количество воздуха, нагнетаемого в сепаратор для отвода электролизных газов, м ³ /ч	до 250
межэлектродное расстояние, мм	5 – 8
рабочая площадь электродов, м ²	12
количество электродов, шт	180
размер электродов, см	14×100
электропитание от выпрямителя ТЕР-2000/60 (уточненные технические характеристики выпрямителей, их количество и возможные изготовители будут сообщены Заказчику через 30 дней после начала работ по конструированию электролизера).	
Электропитание выпрямителей – питающая сеть, трехфазная, 380 В, 50 Гц;	
параметры выпрямительного агрегата:	
габариты, м:	
высота	1,8

длина	1,5
ширина	1,0
сила выпрямительного тока, А	2000
напряжение выпрямленного тока, В (max)	60
потребляемая мощность, кВт не более	140,0
выходная мощность, кВт (max)	120,0
защита от короткого замыкания	автоматическое
защита от перегрева тиристоров	автоматическое
масса агрегата, т	1,40±0,1
тип охлаждения	водяное
параметры охлаждающей воды:	
t° воды на входе не более, °С	+30
t° воды на выходе не более, °С	+45...50
давление воды на входе, МПа	0,15...0,25
расход воды на агрегат при минимальном давлении л/ч	1500
жесткость воды, мг-экв/л	< 3,6
габаритные чертежи агрегатов с требованиями поставщика по обвязке и указанием мер техники безопасности и инструкции на эксплуатацию.	техническая документация поставщика «Эларп».

9.4. сепаратор (рис.1).

Материал сепаратора – стоек к агрессивным средам (активный хлор). Габариты: высота – 2 м; диаметр – 1,2 м. Сепаратор должен иметь штуцера: подачи и выхода обработанной оборотной воды; сброса раствора, подачи и отвода воздуха.

X. КОМПОНОВКА ОБОРУДОВАНИЯ

Установка размещается в закрытом производственном помещении. Максимальная высота производственного помещения 4,0 м, площадь 72 м² (6x12 м). *Данные габариты не учитывают площади для приемного бака*

оборотной воды и накопительного сборника раствора гипохлорита, которые будут определены при проекте-привязки установки. Все соединения выполняются трубами из материала, стойкого к агрессивным средам (напр. ПВХ). При прокладке трубопроводов для слива жидкостей из приемного бака оборотной воды, сепаратора, сборника раствора гипохлорита и из электролизера необходимо исключить возможность образования воздушных пробок в коммуникациях, что достигается прокладкой трубопроводов с уклоном в сторону движения жидкости. На горизонтальных участках газоходов для отвода электролизных газов не должно быть подъемов, т.к. в этих местах может скапливаться конденсат. Если по местным условиям подъемы неизбежны, в этих точках должны устанавливаться расширители с гидрозатвором для непрерывного или периодического отвода конденсата. Горизонтальные участки газоходов должны иметь небольшой уклон в сторону движения газа.

XI. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

11.1. При разработке проекта установки следует учитывать требования следующих нормативных документов:

СНиП 2.01.02-85	Противопожарные нормы.
СНиП 3.05.05-84	Технологическое оборудование и технологические трубопроводы.
НПБ 105-95	Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности.
ПУЭ – 98	Правила устройства электроустановок.
ПТЭ	Правила эксплуатации электроустановок потребителей.
ПТБ	Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей.
ПБ 08-108-96	Правила устройства и безопасной эксплуатации технологических трубопроводов.
ПБ 09-224-98	Правила безопасности для производств,

ГОСТ 12.0.003-74	использующих неорганические кислоты и щелочи. Опасные и вредные производственные факторы. ССБТ Классификация.
ГОСТ 12.1.005-88	Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
ГОСТ 12.1.007-76	Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
ГОСТ 12.1.018-93	Пожаровзрывобезопасность. Защита от статического ССБТ электричества. Общие требования.
ГОСТ 12.2.003-91	Оборудование производственное. Общие требования безопасности.

11.2. Производство характеризуется следующими опасными факторами:

- наличием движущихся частей насосов;
- наличием электрооборудования (выпрямителя, электролизера, электромоторов) и возможностью поражения электрическим током;
- наличием водорода, выделяющегося в электролизере при электролизе и возможностью образования взрывоопасных смесей водорода с воздухом вне электролизера.

11.3. По пожаровзрывоопасности в соответствии с НПБ 105-95 производственное помещение, в котором размещается электролизер для кондиционирования воды, относится к категории "Д".

По взрывоопасности согласно ПУЭ-98 производственное помещение относится к классу В-1б. В соответствии с пунктом 7.3.42 ПУЭ-98 в помещениях, связанных с обращением водорода, взрывоопасной считается зона выше 0,75 общей высоты помещения. В соответствии с этим, при высоте рабочего помещения 4 м допускается использование электрооборудования в обычном исполнении до высоты 3 м от уровня пола

11.4. При проектировании установки по электрохимическому кондиционированию воды должны быть приняты следующие меры, обеспечивающие безопасное ведение процесса:

- сброс электролизных газов в вентсистему;
- для разбавления электролизных газов, содержащих водород, до взрывобезопасной концентрации по водороду (менее 2 % объемных), в месте ввода газохода в трубопровод вентсистемы расход воздуха в нем должен быть не менее 500 м³/ч;
- обслуживание электролизера и выпрямителя с резиновых электроизолирующих ковриков;
- устройство контура заземления и подсоединение к нему металлических частей электрооборудования (кроме электролизера).

11.5. В проекте должны быть предусмотрены следующие противопожарные мероприятия:

- обеспечение установки первичными средствами пожаротушения (песок, огнетушители, кошма);
- установка пожарного гидранта с подключением его к противопожарному водопроводу.

11.6. Должны быть предусмотрены следующие мероприятия по производственной санитарии:

- обеспечение всех работающих средствами индивидуальной защиты в соответствии с "Типовыми отраслевыми нормами" (спецодежда, резиновые перчатки, очки, обувь и т.д.); для защиты органов дыхания от возможного выделения соединений хлора рекомендуется респиратор или противогаз с коробкой марки «В»;
- устройство общеобменной приточно-вытяжной вентиляции с кратностью обмена не менее 2;

11.7. Основные правила безопасной эксплуатации оборудования и безопасного ведения производственного процесса.

11.7.1. На рабочем месте аппаратчика должна быть вывешена рабочая инструкция по обслуживанию установки, разработанная с учетом рекомендаций, изложенных в Руководстве по сборке и эксплуатации электролизера и описании принципиальной технологической схемы, и утвержденная в установленном порядке.

11.7.2. Следить за исправностью электрооборудования (электромоторов, выпрямителя). Во избежание поражения электротоком все электрооборудование должно быть надежно заземлено. Обслуживание пускателей электромоторов и регулирующих устройств выпрямителя производить, стоя на резиновых ковриках.

11.7.3. Ток от выпрямителя к электролизеру подводить изолированным кабелем, сечение которого должно соответствовать требованиям ПУЭ. Следить за состоянием контактов в местах подсоединения кабеля к электролизеру и выпрямителю. Температура контактов должна быть не выше 60 °С. При перегреве контакта его следует разобрать, зачистить контактные поверхности наждачной бумагой, смазать их консистентной смазкой и вновь собрать.

11.7.4. Следить за герметичностью оборудования, арматуры, трубопроводов. Своевременно устранять течи и подтеки рабочих растворов. Пролиты рабочий раствор и аноли-та смывать обильным количеством воды.

11.7.5. Водород с кислородом образуют взрывоопасные смеси при содержании водорода от 4 до 96 % объемных, а водород с воздухом - от 4 до 75 % объемных. Инициаторами взрыва могут быть электрическая искра, разряд статического электричества, открытое пламя. Чтобы исключить возможность взрыва, катодный газ, содержащий водород, в месте ввода его в газоход вентсистемы должен разбавляться воздухом не менее чем в 50 раз до объемной доли водорода в газовой смеси менее 2 % (нижний предел воспламенения смеси водорода с воздухом 4 % объемных). Эксплуатация электролизера при остановке вентилятора не допускается.

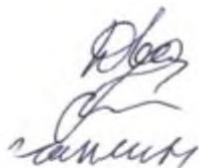
11.7.6. Запрещается курение и применение открытого огня, в том числе сварочных работ, в помещении, где установлен работающий электролизер. При необходимости проведения сварочных работ, электролизер должен быть отключен.

Составили:

Вед. научн. сотр., к.т.н.

Ст. научн. стр., к.т.н.

Научн. стр.,



Г.П. Двойченкова

В.Г. Миненко

А.И. Каплин

Принципиальная технологическая схема утилизации
оборотной воды ОФ №3

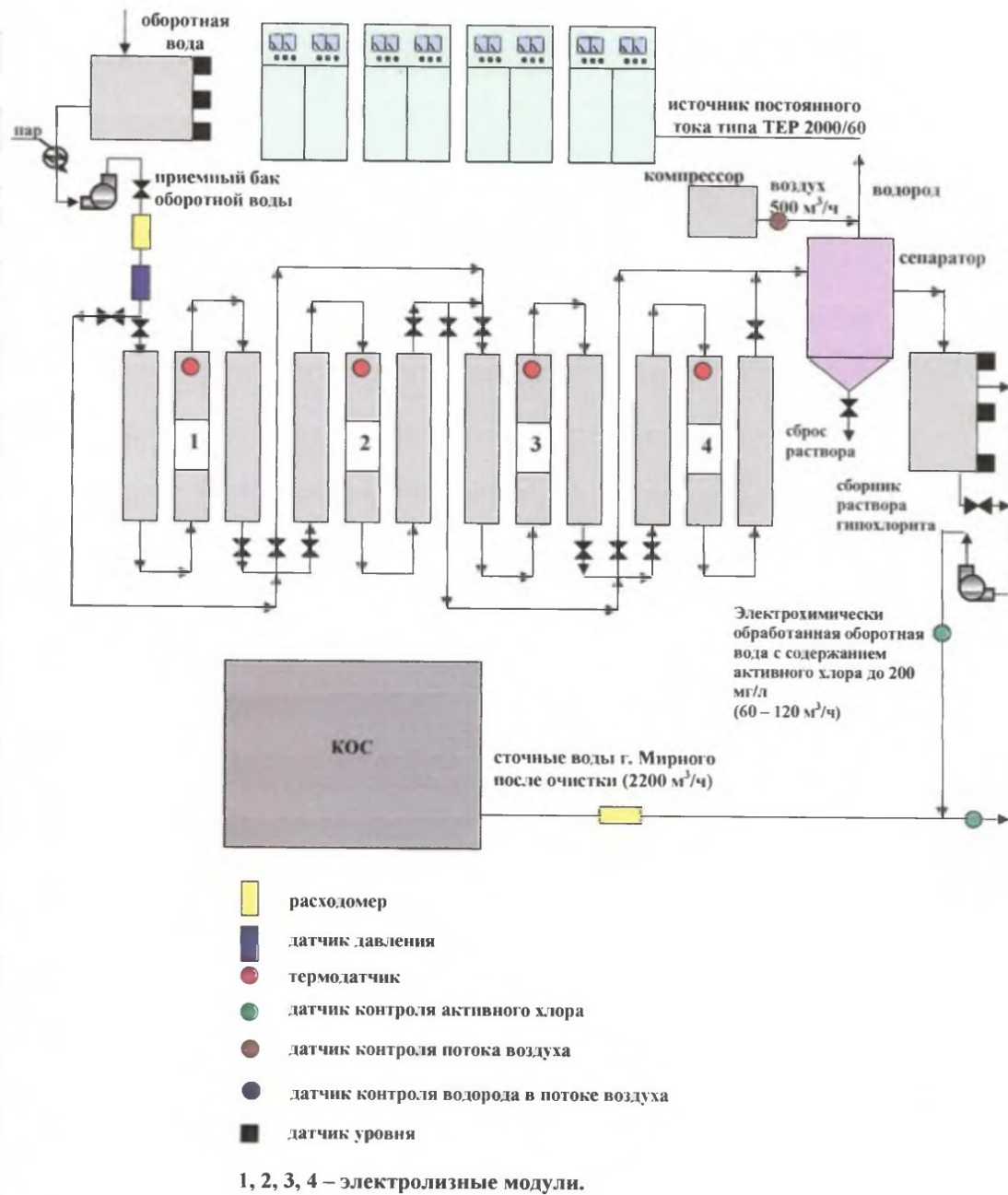


Рис. 2

Приложение №6

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИПКОН РАН
академик В.А. Чантурия

2006 г.

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ
(откорректированное)**

**на проектирование установки для получения раствора
гипохлорита из оборотной воды хвостохранилища
фабрики №3 МГОКа**

И. Б. Шабаров

МОСКВА 2006 г.

Амелин СМ
Амелин

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Наименование и область применения.....	3
2. Основание для разработки и генеральный проектировщик.....	3
3. Цель и назначение разработки.....	3
4. Исходные данные на проектирование установки для получения гипохлорита из оборотной воды с целью сброса ее избытка из хвостохранилища фабрики №3.....	3
5. Состав установки.....	11
6. Требования, предъявляемые к установке в целом и отдельным ее частям.....	12
7. Приложения	20

1. Наименование и область применения.

Установка позволяет утилизировать оборотную воду хвостохранилища ОФ №3 МГОКа в виде раствора гипохлорита, используемого в качестве реагента для обеззараживания сточных вод г. Мирного.

2. Основание для разработки и генеральный проектировщик.

Основанием для корректировки ранее разработанного ТЗ на проектирование установки для получения раствора гипохлорита из оборотной воды хвостохранилища является техническое задание договора № 763-06/06 от 10.01.06 г., заключенного между институтами ИПКОН РАН (г. Москва) и «Якутнипроалмаз» (г. Мирный); проведение в 2006 г. опытно-промышленных испытаний по получению из оборотной воды ОФ №3 раствора гипохлорита методом ее электролиза в аппарате бездиафрагменного типа с использованием платинированных анодов при высоких плотностях тока на электродах (до 3000 А/м²). Генеральным проектировщиком установки является институт «Якутнипроалмаз».

3. Цель и назначение разработки.

Целью разработки является обеззараживание сточных вод до существующих нормативов (ГОСТ на очистку сточных вод) и сброс избытка воды из хвостохранилища ОФ №3 в объеме 60 – 120 м³/ч.

Назначение разработки – создание электролизной установки для получения раствора гипохлорита из оборотной воды ОФ №3 с целью ее использования в качестве реагента для обеззараживания сточных вод г. Мирного в объеме до 2200 м³/ч.

4. Исходные данные на проектирование установки для получения гипохлорита из оборотной воды с целью сброса ее избытка из хвостохранилища ОФ №3.

4.1. Краткая характеристика воды хвостохранилища фабрики №3.

Вид воды – смесь производственных, сточных вод фабрики, талых и ливневых вод.

Усредненный состав воды хвостохранилища фабрики №3:

Цветность, град	< 10
Взвешенные вещества, мг/л	< 2
pH	7,5...9,0
Eh, мВ	180 – 240
Содержание хлорид-ионов, г/л	5,5 – 8,0

Содержание ионов натрия (калия), г/л	3,7 – 4,3
Содержание ионов кальция, г/л	0,8 – 1,2
Содержание ионов магния, г/л	0,2 – 0,24
Содержание сульфат-ионов, г/л	1,5 – 1,9

4.2. Объем сбрасываемых вод в сточные воды г. Мирного из хвостохранилища (в виде раствора гипохлоритных соединений), производительность установки, режим работы.

Фактический объем сброса воды из хвостохранилища, м ³ /сут	
ноябрь – апрель	1440
май – октябрь	2880
Суточная производительность установки, м ³ /сут	1440 – 2880
Режим работы установки – равномерный, круглосуточный с учетом ее аварийных и плановых простоев (8 часов в неделю).	

4.3. Характеристика обработанной воды.

Цветность, град	< 10
Взвешенные вещества, мг/л	< 2
pH	6,5...8,5
Eh, мВ	550 – 900
Содержание хлорид-ионов, г/л	5,4 – 7,8
Содержание ионов натрия, г/л	3,7 – 4,3
Содержание ионов кальция, г/л	0,8 – 1,2
Содержание ионов магния, г/л	0,2 – 0,24
Содержание сульфат-ионов, г/л	1,5 – 1,9
Содержание активных форм хлорсодержащих ионов, мг/л *	70 – 200

* - обеззараживание сточных вод происходит за счет использования активных форм хлорсодержащих ионов в качестве дезинфектантов.

4.4. Обоснование технологии получения гипохлоритных соединений из воды хвостохранилища и технологических параметров установки.

4.4.1. Обоснование технологии получения раствора гипохлорита из воды хвостохранилища фабрики №3 Мирнинского ГОКа.

Технология получения раствора гипохлорита из хвостохранилища фабрики №3 обоснована экспериментальными исследованиями института ИПКОН РАН /1/ и опытом производства гипохлорита из растворов поваренной соли (NaCl) методом электролиза в отечественной и зарубежной практике.

Разработанный метод позволяет утилизировать до 120 м³/ч минерализованной воды в виде растворов гипохлоритных соединений, концентрация которых позволяет полностью обеззаразить сточные воды КОС (комплекс очистных сооружений) г. Мирного (2200 м³/ч) при их сбросе в речную сеть. Обеззараживание стоков происходит в процессе смешения их полного объема с обработанной водой в соотношении от 36:1 до 18:1, при этом, минерализация смешанной массы воды, поступающей в речную сеть, не превышает 1 г/л. Технологический процесс не сопровождается получением отходов.

Концентрация гипохлоритных растворов, полученных при электрохимической обработке минерализованных водных систем, автоматически контролируется плотностью тока на электродах и временем обработки.

Гипохлориты натрия и кальция, полученные электрохимическим методом из водных растворов, являются идеальным безопасным для человека окислителем органики, и в этом качестве получили широкое распространение. Они не токсичны, легко отдают активный кислород, легко выводятся из организма, имеют небольшую молекулярную массу и малые размеры, благодаря чему легко проходят через клеточные мембраны, и, следовательно, могут окислять токсины, находящиеся не только непосредственно в растворе, но и в клеточных структурах, **что очень важно в технологии обезвреживания бытовых стоков**. Электролизные гипохлориты являются высокоэффективными биохимически активными веществами и чрезвычайно экономичны, их высокая реакционная способность открывает большие возможности для широкого применения на практике.

С учетом литературных данных и существующей в России сертифицированной практики их применения можно сказать, что при получении растворов гипохлоритов вблизи места их потребления путем электролиза растворов хлоридов в качестве исходного раствора могут использоваться природные электролиты, содержащие хлорид – ионы.

В оборотных водах фабрики №3 Мирнинского ГОКа содержится до 8 г/л хлоридов соответственно, что позволяет их использовать для получения электролизных гипохлоритных растворов натрия и кальция.

Предполагаемый объем сброса сточных вод через КОС г. Мирного в 2007 г. составит около 2200 м³/ч.

Так как оборотной воде фабрики № 3 присуща высокая минерализация, то существует предел их смешения с маломинерализованными сточными водами КОС. Минерализация сбрасываемого объема водной массы не должна превышать 1 г/л.

При усредненном сбросе сточных вод г. Мирного 2200 м³/ч максимально возможная добавка оборотной воды фабрики №3 составит около 120 м³/ч.

Требуемый расчетный часовой расход гипохлорита (по активному хлору) на обеззараживание сточных вод 2200 м³/ч составит:

$$q_{ax} = V_{ct} C_{ax} = 2200 \times 12 = 26400 \text{ г. (26,4 кг)}$$

V_{ct} – часовой объем сточных вод, м³/ч;

C_{ax} – требуемая концентрация активного хлора для обеззараживания 1 м³ сточных вод, (СНиП).

Требуемый фактический (на основании проведенных опытно-промышленных испытаний) часовой расход гипохлорита (по активному хлору) на обеззараживание сточных вод 2200 м³/ч составит не более:

$$q_{ax} = V_{ct} C_{ax} = 2200 \times 5 = 11000 \text{ г. (11,0 кг)}$$

По прилагаемому к отчету заключению (приложение 3) ФГУП НИИ «Синтез» (головной институт хлорной промышленности) ориентировочный удельный расход электроэнергии для заданных условий составит около 8 – 10 кВт час на получение 1 кг гипохлорита, что соответствует в среднем от 0,73 до 1,83 кВт час/м³ оборотной воды. Фактический удельный расход электроэнергии для заданных условий составляет от 0,8 до 2,2 кВт час/м³ оборотной воды и от 10,3 до 14,1 кВт час на получение 1 кг гипохлорита.

Таким образом, существует реальная возможность получения активных форм хлорсодержащих ионов из минерализованных оборотных вод с концентрацией, необходимой для обеззараживания всего объема сбрасываемых в речную сеть сточных вод. При этом смешение оборотных вод после электрохимической обработки со сточными водами КОС г. Мирного в соотношении от 1:36 до 1:18, полностью удовлетворит потребность КОС в обеззараживающем реагенте; а из хвостохранилища фабрики будет выводиться от 60 до 120 м³/ч оборотной воды. Минерализация смешанной массы воды на сбросе не будет превышать 1,0 г/л, поэтому сброс в речную сеть минерализованной обработанной воды хвостохранилища фабрики, смешанной со сточными водами, не нарушит требований, предъявляемых природоохранными органами.

В настоящее время на фабриках Компании существует проблема утилизации избытка оборотной воды из хвостохранилищ с целью продления сроков их эксплуатации. На 2007 г. запланирована реконструкция технологических корпусов КОС в г. Мирном с целью повышения его эффективности и производительности.

В проект станций предлагается включить техническое решение, основанное на применении электрохимической технологии и разработанное для реализации в промышленных условиях г. Мирного:

обеззараживание (хлорирование) сточных вод на конечной стадии перед сбросом в речную сеть применением гипохлоритных растворов, полученных в процессе электрохимической обработки оборотной воды хвостохранилища ОФ №3.

Принципиальная схема установки по реализации предложенного технического решения в условиях КОС г. Мирного приведены на рис.1, 2. Установка для реализации предложенной технологии, разработана ИПКОН РАН совместно с ФГУП НИИ «Синтез с КБ» и позволяет получить в

обработанной оборотной воде фабрики №3 концентрацию активного хлора (ClO^- , ClO_2^-) до 600 мг/л (при необходимой концентрации до 200 мг/л). Получаемые растворы рекомендуется подавать:

- в голову процесса на СБО для первичного обеззараживания и снижения исходной концентрации растворенных солей;
- перед сбросом в речную сеть для конечного обеззараживания.

Особенность предлагаемых технических решений заключается в комплексном подходе к решению проблемы с использованием местных ресурсов при полном исключении дополнительно ввозимых реагентов.

Принципиальные преимущества предлагаемой технологии производства электролизных гипохлоритных растворов на месте их потребления из оборотных вод обогатительных фабрик состоят в следующем:

- не требуется специальная предварительная подготовка сточных вод;
- возможность осуществить безотходное производство дезинфектанта на малой площади без применения растворных баков, перемешивающих устройств в виде воздуходувок, компрессоров, механических мешалок, перемешивающих насосов и т.д.;
- не требуется специального обслуживающего персонала;
- не требуется применения поставляемых по северному завозу из-за пределов Якутии дорогостоящих и опасных реагентов, в том числе жидкого хлора;
- не требуется дополнительной очистки электродов в процессе эксплуатации. Гарантийные сроки работы предлагаемых электродных систем составляют 3 – 5 лет;
- низкие эксплуатационные затраты;
- легко варьируемая производительность, возможность полной автоматизации технологического процесса;
- упрощенная система контроля технологического процесса экспресс-методами инструментального и лабораторного химического анализа;
- возможность повышения производительности без дополнительных затрат с целью получения сверхнормативных запасов гипохлоритных технических дезинфицирующих растворов необходимой концентрации и низкой себестоимости для нужд социально-бытовых и производственных объектов;
- утилизируется избыток минерализованной воды из хвостохранилища без дополнительных отходов;
- быстрая окупаемость и экономия ресурсов.

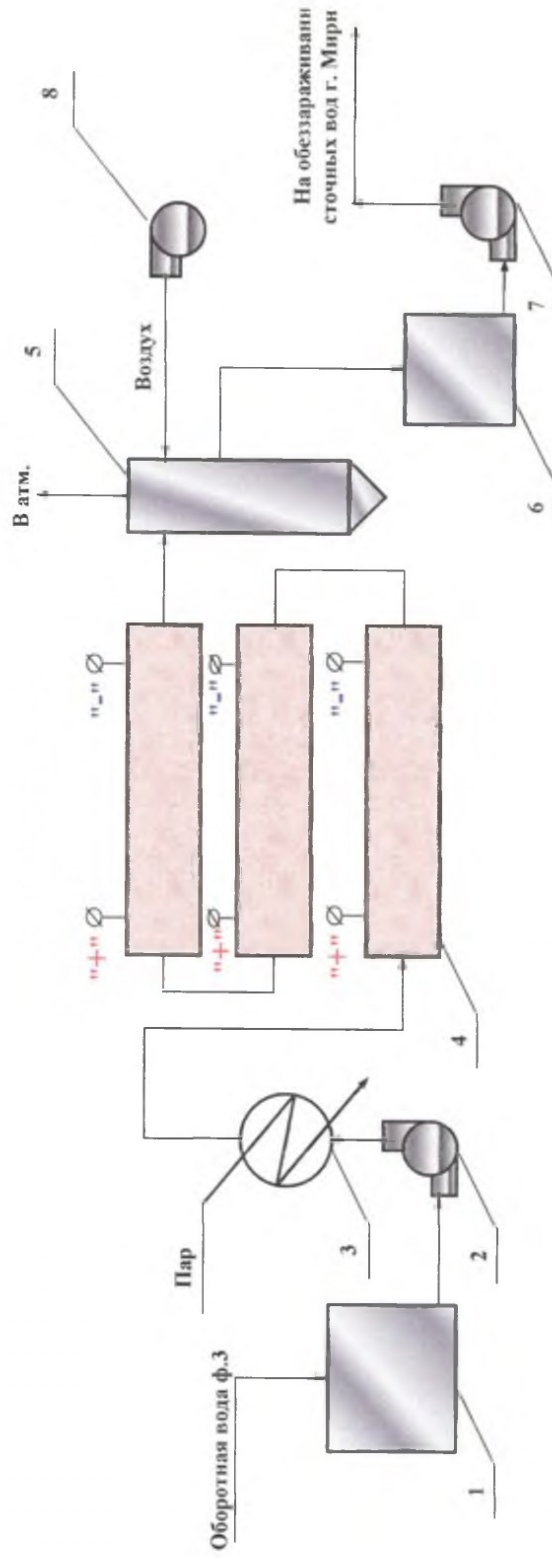
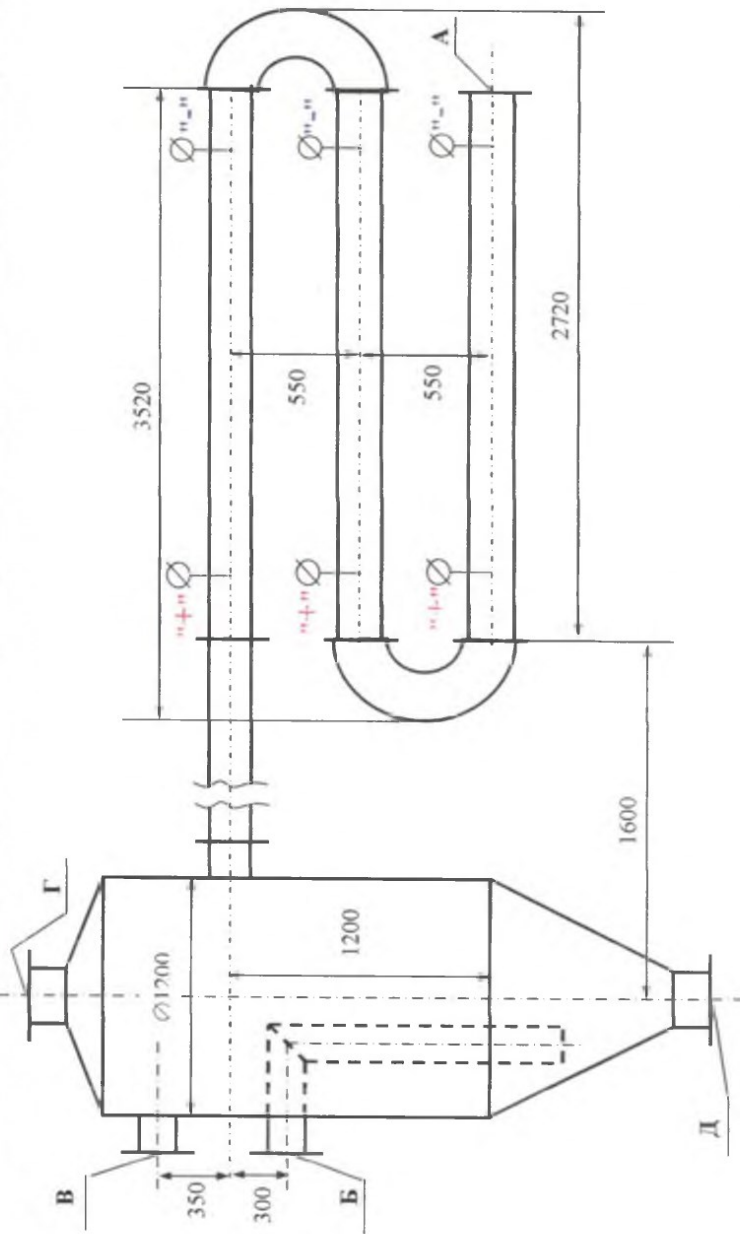


Схема получения раствора гипохлорита натрия из оборотных вод фабрики №3 Мирнинского ГОКа

1. Приемный бак оборотной воды ф.3 МГОКа
2. Циркуляционный насос
3. Подогреватель
4. Электролизный блок
5. Сепаратор
6. Сборник раствора гипохлорита натрия
7. Насос для подачи раствора на обеззараживание стоков
8. Центробежный вентилятор

Рис. 1



Обозначение	Назначение штуцеров	Кол-во	Размер, мм	Давление	
				кгс/см ²	МПа
А	Подача исходного раствора	1	165×115	2,0	0,2
Б	Выход раствора гипохлорита	1	Ø175	1,0	0,1
В	Подача воздуха	1	Ø200	0,1	0,01
Г	Отвод электролизных газов	1	Ø300	0,1	0,01
Д	Сборос раствора	1	Ø80	0,2	0,02

Габаритный чертеж электролизного блока ЭГН – 1000 (для ф.3 Мирнинского ГОКа – 3 шт.)

Рис. 2

4.4.2. Технологические параметры установки для получения раствора гипохлорита.

Параметры электролиза

4.4.2.1. Суточная производительность установки, м ³ /сут (производительность установки по активному хлору 11,0 кг/ч. Концентрация основного хлора в готовом продукте – 70 – 200 мг/л.)		1440 – 2880
4.4.2.2. Часовая производительность установки, м ³ /ч		60 – 120
4.4.2.3. Продолжительность электролиза, сек		11,5
4.4.2.4. Анодная плотность тока, А/м ²		1000
4.4.2.5. Напряжение, В (в зависимости от соединения электродов и электродных блоков)		5,5...44
4.4.2.6. Удельное электропотребление, кВт·ч/м ³ (max)		0,8 – 2,2
4.4.2.7. Суммарная токовая линейная нагрузка, А при рабочем напряжении до 12 вольт (для удешевления электролизного блока рекомендуется его разделение на 4 последовательно соединенных блока, что позволит за счет повышения напряжения до 48 вольт снизить суммарный линейный ток до 6000 ампер)		24000
4.4.2.8. Температура электролиза, град (max)		40°С
4.4.2.9. Содержание гипохлорит-иона (ClO ⁻) в обработанной воде после электролиза, мг/л		до 200
4.4.2.10. Максимальное выделение водорода при электролизе, м ³ /ч		до 20
4.4.2.11. Межэлектродное расстояние, мм		5 – 8
Площадь электродов, м ²		48
4.4.2.12. Конструкция электродов и их материал		
• аноды –	листовые (толщина 2 мм), титан с платинированным напылением толщиной не менее 5 мкм.	
• катоды -	листовые (толщина 2 мм), титан с платинированным напылением толщиной не менее 5 мкм.	
4.4.2.13. Электропитание электролизеров – от выпрямителей ТЕР-2000/48 (уточненные технические характеристики выпрямителей, их количество и возможные изготовители будут сообщены Заказчику через 30 дней после начала работ по конструированию электролизера).		
4.4.2.14. Электропитание выпрямителей – питающая сеть, трехфазная, 380 В, 50 Гц;		
4.4.2.15. Параметры выпрямительных агрегатов		
• сила выпрямительного тока, А		2000
• напряжение выпрямленного тока, В (max)		60

• потребляемая мощность, кВт	140,0
• выходная мощность, кВт	120,0
• защита от короткого замыкания	автоматическое
• защита от перегрева тиристоров	автоматическое
• масса агрегата, т	1,40±0,1
• тип охлаждения	водяное
4.4.2.15. Параметры охлаждающей воды.	
t° воды на входе не более, °С	+30
t° воды на выходе не более, °С	+45...50
давление воды на входе, МПа	0,15...0,25
расход воды на каждый агрегат при минимальном давлении л/ч	1500
жесткость воды, мг-экв/л	< 3,6
габаритные чертежи агрегатов с требованиями поставщика по обвязке и указанием мер техники безопасности и инструкции на эксплуатацию.	техническая документация поставщика «Эларп».

Для разбавления электролизных газов воздухом до безопасной концентрации по водороду (не более 2% объемных) предусмотреть установку центробежного вентилятора с поддевом воздуха в фазоразделитель и выброс разбавленных газов в атмосферу.

Предусмотреть автоматическую блокировку работы вентилятора с выпрямителем, обеспечивающую отключение выпрямителя или снижение его производительности.

Предусмотреть автоматическое регулирование основных параметров процесса: силы тока на электролизер, расхода и температуры подогрева воды, уровня в баках-сборниках сточной воды и гипохлорита натрия.

5. Состав установки.

Установка размещается в закрытом отапливаемом помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена не менее 2. Бак для оборотной воды размещается вне корпуса на отдельной площадке.

Установка по электрохимическому получению раствора гипохлорита натрия должна включать следующее основное оборудование:

5.1. Приемный бак оборотной воды с запасом воды на 0,1 часов непрерывной работы установки;

5.2. Циркуляционный насос;

5.3. Подогреватель оборотной воды для нагрева до 14-20 °С;

5.4. Электролизеры для получения раствора гипохлорита натрия, с фазоразделителем;

5.5. Промежуточный бак для раствора гипохлорита натрия с запасом продукта не менее чем на 0,3 ч непрерывной работы узла обеззараживания сточных вод;

5.6. Насос для откачки раствора гипохлорита натрия на узел обеззараживания стоков;

5.7. Вентилятор для разбавления электрохимических газов воздухом;

5.8. Выпрямители для питания электролизеров постоянным током.

Примечание: Узел смешения раствора гипохлорита натрия (до 120 м³/ч) с подлежащим обеззараживанию сточными водами (до 2200 м³/ч) решается Заказчиком.

5.9. Оборудование для выполнения подъемно-транспортных и ремонтных работ;

5.10. Оборудование для смазки вращающихся и перемещающихся частей;

5.11. Состав запасных частей;

5.12. Состав документации, передаваемой Заказчику.

6. Требования, предъявляемые к установке в целом и отдельным ее частям.

6.1. Требования к установке в целом.

6.1.1. Установка должна быть смонтирована в одном производственном помещении и в ее состав должно войти вышеперечисленное оборудование (см. пункт 5 технического задания);

6.1.2. Требования предъявляемые к производственным помещениям, схемы размещения оборудования с учетом специфики его работы, его категорийности, классов электроустановок должны быть представлены в отдельном «Техническом задании на проектирование установки для получения раствора гипохлорита в условиях фабрики №3», выполняемом Генпроектировщиком или другой специализированной организацией по усмотрению Заказчика;

6.1.3. Техника безопасности, противопожарные мероприятия, охрана труда и безопасность жизнедеятельности должны быть подробно изложены в пояснительной записке к проекту;

6.1.4. Документом для размещения оборудования установки для получения раствора гипохлорита в условиях фабрики №3 (КОС) является «Проект размещения установки в помещениях фабрики №3 (КОС)», выполняемом Генпроектировщиком или другой специализированной организацией по усмотрению Заказчика;

6.1.5. При проектировании установки для получения раствора гипохлорита в условиях фабрики №3 основу принимается технология, обоснованная ИПКОН РАН для условий фабрики №3, включающая получение активных форм хлорсодержащих ионов путем электролиза из хлорсодержащих вод в виде дезинфектанта для обеззараживания сточных вод;

6.1.6. Установка должна быть оборудована «системой управления работой отдельных частей оборудования», которая включает:

- наличие электрических принципиальных схем управления каждой единицей оборудования, разрабатываемых предприятием-изготовителем стандартного оборудования;

- наличие электрических схем управления оборудованием из диспетчерской (централизованного) или дистанционного (местного) управления;
- наличие опережающей звуковой предупредительной сигнализации о запуске механизмов в соответствии с требованиями «Единых правил безопасности ведения работ на предприятиях по производству красителей»;
- наличие световой сигнализации: запрещающей, аварийной, предупредительной, разрешающей, включенного состояния;
- в местах повышенной опасности попадания людей под напряжение цепи управления должны быть под напряжением менее 42 В;
- система управления должна иметь все необходимые защиты и блокировки согласно ПЭУ;
- требования электробезопасности должны быть предусмотрены организацией, проектирующей электрическую часть установки для условий фабрики №3 и соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.019-79, ГОСТ 12.1.030-81, ГОСТ 12.3.032-84;
- знаки безопасности и установленные надписи должны соответствовать ГОСТ 12.4.026-76;

6.1.7. Установка для очистки промстоков должна быть оборудована системами АУПС (автоматическая установка пожарной сигнализации) и АСУТП (автоматизированная система управления технологическими процессами) которое разрабатывается по отдельному техническому заданию специализированной организацией по усмотрению Заказчика;

6.1.8. Соответствие применяемых при изготовлении оборудования установки материалов действующим стандартам должно подтверждаться сертификатами предприятия-изготовителя оборудования;

6.1.9. Лакокрасочные покрытия наружных и внутренних поверхностей емкостного, электролизного, насосного оборудования должны соответствовать классу по ГОСТ 9.032-74;

6.1.10. Режим работы установки - круглосуточный с остановками на аварийные и плановые ремонты (коэффициент использования оборудования $K_{и} = 0,8$);

6.2. Требования к электролизерам.

6.2.1. Технологическая линия по производству раствора гипохлорита состоит из четырех электролизеров (каждый электролизер состоит из трех секций (рис.1) с производительностью каждого до 30 м³/ч. Электролизеры соединены между собой последовательно с обводной линией для каждого электролизера на случай ремонта. Общая производительность технологической линии до 2880 м³/сутки (120 м³/ч) без резервирования в виду их высокой стоимости;

Для электрохимического получения раствора гипохлорита натрия разработать биполярный электролизер прямоточного типа с платинированными титановыми анодами и катодами. Конструкция электролизера разрабатывается по отдельному техническому заданию.

Линейная скорость движения электролита в электролизере – не менее 2 м/с (для снижения зарастания катодов солями щелочноземельных металлов) для снижения количества переплюсовок и увеличению срока службы платинированного напыления;

Число ячеек в электролизере определяется в ходе проектирования, рабочая плотность тока 1000 A/m^2 , линейная нагрузка до 2000 А. Толщина платинового покрытия не менее 5 мкм. Предусмотреть возможность реверсирования тока для растворения солей жесткости, осаждающихся на катоде при электролизе.

В схеме установить четыре нитки электролизеров без резерва.

Примечание: необходимая частота реверсирования тока устанавливается в ходе промышленного освоения работы установки.

6.2.2. Режим работы технологической линии круглосуточный с учетом простоев на технологические останки и плановые ремонты (коэффициент технического использования установки $K_{И}=0,8$);

6.2.3. В случае аварийной останки одного из электролизеров не допускается работа двух оставшихся электролизеров;

6.2.4. Каждый электролизер на входе должен быть оборудован расходомером типа «Взлет»;

6.2.5. Суммарная продолжительность электролиза в одном электролизере – 5 сек.;

6.2.6. Данные для расчета электролизеров (п. 4.4.2. наст. задания):

6.2.7. Электролизер состоит из следующих составных частей: корпуса, катодных и анодных блоков, штуцеров ввода и вывода воды, дренажного штуцера, выводов для крепления токоподводящих шин, системы управления его работой и контроля технологических параметров на входе и выходе.

6.2.8. Требования, предъявляемые к частям электролизера.

6.2.8.1. Корпус должен быть выполнен из материала – диэлектрика, прямоугольной формы, образующей жесткую неразборную конструкцию. Допускается изготовление корпуса из нержавеющей стали с футеровкой его внутренних стенок пластмассой или материалом-диэлектриком;

6.2.8.2. Жесткость корпуса должна быть рассчитана на устойчивость формы при максимальном давлении воды – 0,2 МПа;

6.2.8.3. На стенках корпуса должны быть предусмотрены крепления анодных и катодных блоков;

6.2.8.3. Катодные и анодные элементы должны состоять из сплошных пластин, размеры которых (толщина, ширина, высота) рассчитываются по исходным данным (пункт 6.2.4 технического задания). Катоде должны быть изолированы от контакта с анодными пластинами и корпуса. Аноды также должны быть изолированы от контакта с катодными пластинами и корпуса;

6.2.8.5. Электроды устанавливаются в корпусе электролизера с соединением – анод – катод – анод – анод – катод – анод – анод – катод и т.д. при этом расстояние между ними по всему периметру электрода должно быть равным размеру дистанционных вставок из материала-диэлектрика;

6.2.8.6. Межэлектродное расстояние в электролизерах должно составлять 5 – 8 мм.

6.2.8.7. Жесткость корпуса определяется расчетом, исходя из максимального давления воды 0,2 МПа;

6.2.8.8. Для выделения водорода из обработанной воды, после электролизеров предусмотрен сепаратор.

6.2.8.9. Электролизер должен быть оборудован штуцерами сброса и наполнения жидкостью, замера температуры на выходе, производительности, датчика отключения электролизера при остановке вентилятора, дренажа, отбора проб; обеспечение автоматического отключения выпрямителя в случае отсутствия протока жидкости через аппарат (реле потока) и нагрева ее внутри аппарата (датчик температуры).

6.2.8.10. Для нормальной работы электролизера необходимо предусмотреть следующие средства контроля и измерения текущих параметров процесса получения раствора гипохлорита: переносной вольтметр для контроля напряжения на электролизерах, перепада напряжения в электрических контактах установки; манометр, амперметры и вольтметры стационарные для контроля параметров постоянного тока на выпрямителях; производительности, концентрации газов, работоспособности вентиляторов от водородно-воздушной смеси, пробоотборники;

6.2.8.11. Инструменты и принадлежности.

Комплект гаечных ключей для сборки и разборки электролизера, металлическая щетка, мелкозернистое наждачное полотно для зачистки электрических контактов, чалочные приспособления.

6.3. Требования к оборудованию для проветривания электролизеров от водородно-воздушной смеси.

6.3.1. Газы, образующиеся в процессе электролиза (водород, кислород) могут создавать взрывоопасную смесь с воздухом;

6.3.2. Электролизер должен запускаться в работу только при работающей системе проветривания;

6.3.3. Вентиляторы для откачки водорода должны иметь резерв и запускается в работу с опережением включения электролизера в работу и запаздыванием – после его отключения;

6.3.4. В схеме работы вентиляторов должна быть предусмотрена блокировка по автоматическому вводу резервного вентилятора при отключении основного и по запуску системы с запаздыванием или опережением;

6.3.5. Система проветривания электролизеров должна быть оборудована датчиками замера содержания водорода в воздушной среде под крышкой, звуковой, световой сигнализацией как непосредственно на электролизере, так и на пульте диспетчера;

6.3.6. Схемы управления проветриванием воздушно-водородной смеси должны быть однотипными и простыми, иметь блокировки и системы пуска, управления и остановки;

6.4. Требования, предъявляемые к оборудованию для охлаждения оборотной воды от выпрямителя (согласно инструкции предоставляемой разработчиком выпрямителя – «Эларп»).

6.4.1. Для охлаждения выпрямителей необходимо применять водопроводную воду из напорного трубопровода

6.4.2. Параметры охлаждающей воды:

6.4.2.1. t° воды на входе, $^{\circ}\text{C}$	не более $+30^{\circ}\text{C}$
6.4.2.2. t° воды на выходе, $^{\circ}\text{C}$	не более $+45 \dots 50$
6.4.2.3. давление воды на входе	$(1,5 \dots 2,5)10^5 \text{ Па}$
6.4.2.4. жесткость воды, мг-экв/л	не более 3,6
6.4.2.5. расход воды на выпрямитель при минимальном давлении, л/ч	150

6.4.3. В схеме охлаждения выпрямителей должны быть предусмотрены водонапорные трубопроводы и механическая очистка водопроводной воды (от механических включений);

6.5. Требования к типовому технологическому оборудованию (стандартному и нестандартному).

6.5.1. Стандартное оборудование должно быть выполнено в соответствии правилам ПБ 09-170-97, ПБ 09-224-98, НПБ 107-97, СНиП 2.04.03-85, СНиП 3.05.04-85, НПБ 110-99, ПЭУ-98, ГОСТ 12.1.005-88;

6.5.2. Материал стандартных изделий должен иметь сертификат;

6.5.3. Нестандартное оборудование должно также быть выполнено в соответствии правил (пункт 6.10.1), но его проектирование и изготовление выполняется по отдельному техническому заданию;

6.5.4. Управление типовым технологическим оборудованием должно быть согласованно с централизованным и местным управлением.

6.6. Требования к электрооборудованию установки.

6.6.1. Питание электродвигателей, электрических устройств выполняется от заводских сетей трехфазного тока напряжением 380 В, частотой 50 Гц;

6.6.2. Управляющие цепи не должны иметь напряжение свыше 42 В;

6.6.3. Для питания электролизеров постоянным током принять выпрямители со следующей характеристикой:

6.6.3.1. выпрямленный ток, А 2000

6.6.3.2. выпрямленное напряжение, В 48

6.6.4. Линейная токовая нагрузка на электролизер, А 1500

6.6.5. Электролизеры попарно соединить с последовательным питанием от одного выпрямителя;

6.6.6. Плотность тока анодная (на геометрическую площадь просечного анода, $\text{А}/\text{м}^2$) 1000

6.6.7. Удельный расход электричества $\text{кАч}/\text{м}^3$ до 0,1

6.6.8. Объемная плотность тока, $\text{кА}/\text{м}^3$ 25,0

6.6.9. Подключение выпрямителя к электрической сети и к электролизерам должно быть выполнено соответственно при помощи кабеля и шин, размеры которых должны быть рассчитаны на токовую нагрузку, приходящуюся на один электролизер;

6.6.10. Прокладка кабеля и шин в межванном пространстве должна быть выполнена в соответствии ПУЭ для установок до 500 В;

6.6.11. Электрическая часть проекта должна быть выполнена по отдельному техническому заданию;

6.6.2. Система управления работой установки (АСУТП), система пожаробезопасности, централизованное и местное управление должны быть разработаны по отдельному проекту для условий лакокрасочного производства;

6.6.2.1. Защита от короткого замыкания оборудования установки – автоматическое;

6.6.2.2. Защита от перегрева тиристорных выпрямителей – автоматическое;

6.6.2.3. Вводный кабель должен быть с тремя медными жилами сечением, соответствующим токовой нагрузке;

6.6.2.4. Сечение заземляющего провода – расчетное;

6.6.2.5. Исключить влияние агрессивных сред на электротехническую аппаратуру;

6.6.2.6. Габаритные размеры агрегатов, требования к их технической обвязке и технике безопасности должны быть изложены в технической документации поставщика фирмы «Эларп»;

6.6.2.7. При работе с оборудованием установки обслуживающий персонал должен соблюдать правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок (по ПУЭ);

6.6.2.8. Требования к освещению, вентиляции производственных помещений, категоричности, классу электроопасности устройства для ремонта оборудования (электросварка, станки и др.) должны быть изложены в проекте на установку;

6.7. Требования к оборудованию для выполнения ремонтных работ.

6.7.1. Помещения, где размещаются отдельные узлы установки, должны быть обеспечены грузоподъемными средствами на максимально возможную нагрузку (определяется по массе оборудования);

6.7.2. Эксплуатация грузоподъемных средств должна выполняться в соответствии с «Едиными правилами обогатительных фабрик»;

6.7.3. Управление грузоподъемными средствами дистанционное или местное;

6.7.4. Для работы с грузоподъемными средствами необходимо иметь набор чалочных приспособлений;

6.8. Состав технической документации, передаваемой Заказчику.

6.8.1. проектная;

6.8.2. монтажная;

6.8.3. эксплуатационная;

6.8.4. В каждом конкретном случае (пункты 6.8.1; 6.8.2; 6.8.3) комплект технической документации выдается в соответствии с правилами ЕСКД;

6.8.5. Технические задания на проектирование АСУТП, системы пожаробезопасности, АСУПЕ управления работой узлов и агрегатов установки (централизованное, местное, дистанционное);

6.8.6. Стандарты, СНиПы, ГОСТы, «Единые правила эксплуатации оборудования обогатительных фабрик», специфические требования и пояснительная записка с обоснованием принятых параметров.

6.9. Показатели назначения

№ п/п	Наименование показателей	Единицы измерения	Величина
1.	Производительность установки	м ³ /ч	120
2.	Напряжение в сети	В	380
3	Напряжение в цепях управления	В	42

5	Потребление электроэнергии (удельное) электролизеров	кВт·ч/м ³	0,8...2,2
7	Общая продолжительность электролиза в исследовательской группе аппаратов каждой технологической линии	сек	11,5
8	Плотность тока	А/м ²	1000
9	Напряжение выпрямленного тока	В	<60
10	Содержание гипохлорит-иона в обработанной воде	в мг/л	до 200

6.10. Требования к надежности.

6.10.1. Срок службы установки, лет – 5 лет

6.10.2. Назначенный ресурс узлов установки, мес –

6.10.2.1. Емкости – 10 лет;

6.10.2.2. Электролизеры – 5 лет;

6.10.2.3. Напыление электродов:

при температуре воды 15 - 20°C – 4 года

при температуре воды менее 10°C – 2 года

6.10.2.5. Выпрямители – 5 лет;

6.10.5. Обобщенные коэффициенты надежности:

коэффициент готовности – 0,95

коэффициент использования – 0,8

6.10.6. При проектировании установки должны соблюдаться требования унификации и стандартизации;

6.11. Эргономические требования к установке.

6.11.1. Конструкция установки, ее внешний вид, окраска должны соответствовать современным требованиям эргономики и промышленной эстетики;

6.11.2. Управление установкой (централизованное и местное) должно быть размещено в помещениях, соответствующих требованиям ГОСТ 12.4.040.88;

6.11.3. Поставляемое для установки оборудование должно иметь фирменную табличку предприятия – изготовителя и техническую документацию на его пуско-наладочные работы;

6.12. Порядок контроля и приемки.

6.12.1. Приемка сборочных единиц установки производится в соответствии требованиям настоящего задания и технической документации;

6.12.2. Для проверки работоспособности установки и ее узлов необходимо выполнить следующий объем испытаний:

6.12.2.1. приемно-сдаточные (на предприятии-изготовителе);

6.12.2.2. предварительные и приемочные (на месте установки оборудования);

6.12.2.3. При обнаружении дефектов или результатов не соответствующих данным технического задания испытания повторяют с изменением параметров;

6.12.2.4. Для проведения предварительных и приемочных испытаний должны быть разработаны «Программа и методика предварительных и приемочных испытаний, утвержденная генеральным проектировщиком и согласованная с Заказчиком;

6.12.2.5. Испытания проводятся с целью сопоставления технологических показателей, заложенных в Техническом задании и документации, с реальными;

6.12.2.6. После испытаний обнаруженные дефекты устраняются и составляются протокол и акт приемки установки, которые утверждает Заказчик.

Разработчики:

от ИПКОН РАН

к.т.н.  Двойченкова Г.П.

к.т.н.  Миненко В.Г.

Приложение №7

Министерство промышленности, науки и
технологий Российской Федерации

Федеральное государственное
учреждение



Синтез

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ «Синтез» г. КБ

115088 г. Москва, в/я 56, ул. Угрешская д. 2

ФГУП НИИ «Синтез» с КБ

ИНН 7723048279, КПП 772301001

ОАО «МИНБ» Люблинский филиал

г. Москва БИК 044525600

корр. счет 30101810300000000600

р.с. 40502810000080001704

в ОАО «МИНБ» г. Москва

Телефон: (095) 279-46-84, 748-79-77

Факс: (095) 279-46-84

Главному инженеру

АК АПРОСА

Мельнику Г.А.

от 13.04.04 г. № 31/КБ

на Ваш № _____ от _____ Заключение

ФГУП НИИ «Синтез» с КБ (головной институт хлорной промышленности) рассмотрел предложенную сотрудниками ИПКОН РАН принципиальную схему обеззараживания сточных вод г. Мирного (до 1800 м³/ч) и г. Удачного (до 1000 м³/ч) путем добавления в них раствора гипохлорита, получаемого электрохимической обработкой оборотных вод фабрики № 3 Мирненского ГОКа (до 150 м³/ч) и оборотных вод фабрики № 12 Удачинского ГОКа (до 100 м³/ч) в электролизерах бездиафрагменного типа с платинированными электродами.

Ориентировочный состав оборотной воды фабрики № 3 МГОКа (в г/л):

- Cl⁻ - 4-4,5;
- Ca²⁺ - 1;
- Mg²⁺ - 0,5;
- SO₄²⁻ - менее 4.

Ориентировочный состав оборотной воды фабрики № 12 УГОКа (в г/л):

- Cl⁻ - 9-12;
- Ca²⁺ - 2-2,5;
- Mg²⁺ - 1-1,5;
- SO₄²⁻ - менее 1.

ФГУП НИИ «Синтез» с КБ подтверждает возможность реализации предложенной на рассмотрение схемы путем создания установок, включающих:

Фабрика № 3 МГОКа - 3 электролизера для получения 21,6 кг/ч гипохлорита натрия, в пересчете на активный хлор;

Фабрика № 12 УГОКа - 1 электролизер для получения 12 кг/ч гипохлорита натрия.

Ориентировочный удельный расход электроэнергии 8 - 10 кВтч на получение 1 кг гипохлорита.

По химическому и биологическому действию гипохлорит и жидкий хлор равноценны, но с точки зрения безопасности процесса применение электрохимического гипохлорита имеет существенные преимущества.

Заместитель Генерального директора

В.С. Бобрин

Исп. Яков
Тел. 7488655

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Протокол технического совещания по рассмотрению результатов испытаний комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения шламов

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер
 Ломоносовского ГОКа
 С.Н. Белый
 « 20 » 12 2012 г.



**Протокол
 технического совещания
 по рассмотрению результатов испытаний комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения шламов**

ОФ №1 ЛГОКа

19.12.12 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ:*От Ломоносовского ГОКа ОАО «Севералмаз»:*

Главный инженер	С.Н. Белый
Зам. главного инженера по производству	В.Н. Белый
И.о. начальника фабрики ОФ №1	Д.И. Романов
Главный технолог ОФ №1	Б.С. Шильников
Электромеханик УХХ ОФ №1	Н.В. Антонов

От института «Якутнипроалмаз»:

Зав лабораторией ФМО и ООВ института «Якутнипроалмаз»	Г.Х. Островская
--	-----------------

От института ИПКОН РАН:

Ведущий научный сотрудник, проф., д.т.н.	С.А. Бахарев
Ведущий научный сотрудник, к.т.н.	В.Г. Миненко
Научный сотрудник, к.т.н.	А.Л. Самусев
Младший научный сотрудник	А.С. Тимофеев

СЛУШАЛИ: Г.Х. Островскую, В.Г. Миненко, С.А. Бахарева

В соответствии с тематическим планом НИР института «Якутнипроалмаз» по работе 064-12/02 «Разработка комбинированных методов для выделения водной фазы и глинистой фракции из сапонитсодержащих пульп ОФ №1 Ломоносовского ГОКа, с выполнением маркетинга ее реализации и обоснованием складирования отвальных продуктов», а также согласно утвержденной методике на обогатительной фабрике № 1 ЛГОКа в период с 14.12.2012 г. по 18.12.2012 г. проведены испытания с целью определения параметров

практического применения комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1.

В результате стендовых испытаний электрохимического воздействия на сапонитсодержащие пульпы установлено следующее:

1. Эффективное извлечение и осаждение тонкодисперсных шламов осуществляется в ЭХМ-0,1 при следующих режимах электрохимического воздействия:

- производительность установки 40 л/ч;
- частота вращения двух отрицательно заряженных барабанов (катодов) 20 об/мин;

- частота вращения положительно заряженного барабана (анода) – 0,5 об/мин.

2. Удельный расход электроэнергии составил от 4 до 7 кВт*ч/м³ исходной оборотной воды (или 8 – 8,8 кВт*ч/м³ осветленной воды).

3. Данные параметры электрохимического модуля позволяют получить, независимо от исходной концентрации шламов в пульпе, осветленные сливы с содержанием твердой фазы от 20 до 40 г/л и сапонитсодержащий продукт - пески с содержанием твердой фазы до 456 г/л (45,6%).

4. Последующее осветление слива ЭХМ-0,1 в пакетном сгустителе обеспечивает снижение содержания твердой фазы до 3 – 15 г/л в полученной оборотной воде.

В результате испытаний комплексного акустического воздействия на сапонитсодержащие пульпы установлено следующее:

1. Скорость очистки оборотной промышленной воды (с исходным содержанием шламов в воде 60 - 80 г/л) при 2-х часовом воздействии акустических волн и последующем естественном отстаивании в течение 21-22 ч составляет 2,92 г/л*ч и 3,98 г/л*ч, что, соответственно, на 50,1% и на 66,2 % превышает скорость естественного осветления воды (под действием гравитационных сил).

2. Скорость выпадения осадка (с исходным содержанием шламов в воде 60 - 80 г/л) при 2-х часовом воздействием акустических волн и последующем естественном отстаивании в течение 21-22 ч составляет 2,58 г/л*ч и 2,65 г/л*ч, что, соответственно, на 55,5% и на 67,4 % превышает скорость естественного выпадения осадка (под действием гравитационных сил).

3. При 2-х часовом воздействием акустических волн и последующем естественном отстаивании в течение 21-22 ч происходит сокращение на 25,1% объема осадка (при исходном содержании шламов в воде 60 - 80 г/л).

4. Скорость очистки оборотной промышленной воды (с исходным содержанием шламов в воде 177 г/л при 2-х часовом акустическом воздействии и последующем естественном отстаивании в течение 15 ч составляет: 11,78 г/л*ч, 11,77 г/л*ч и 11,73 г/л*ч для горизонтов «1см», «17см» и «46 см», соответственно.

5. При 2-х часовом акустическом воздействии и последующем естественном отстаивании в течение 15 ч происходит осветление 42,6% объема воды с содержанием шламов в ней: на горизонте «1 см» - 0,22 г/л; на горизонте «17 см» - 0,40 г/л и на горизонте «46 см» - 0,97 г/л;

Расход электроэнергии в сутки:

5.1. Исходное содержание механических примесей менее 50 г/л (0,01 кВт*ч на 1 м³ пульпы).

- излучение: 4 часа x 4 кВт/ч = 16 кВт*ч;

- пауза – 20 часов;

- два излучателя (сверху и внизу);

- озвучиваемый объем двумя излучателями 2500 м³ (30x30x3м);

- объем очищенной воды 1000 м³ (40% от объема очищаемой воды) до уровня механических примесей менее 2 г/л (эффективность очистки не менее 95%).

5.2. Исходное содержание механических примесей 150 г/л (0,04 кВт*ч на 1 м³ пульпы).

- излучение: 12 часов x 4 кВт/ч = 48 кВт*ч;
- пауза – 12 часов;
- два излучателя (сверху и внизу);
- озвучиваемый объем двумя излучателями 2500 м³ (30x30x3м);
- объем очищенной воды 1000 м³ (40% от объема очищаемой воды) до уровня содержания шламов менее 5 г/л (эффективность очистки не менее 90%).

6. Добиться дополнительного осветления воды и/или сгущения осадка при содержании в воде шламов более 194 г/л непрерывном 15-ти часовом акустическом воздействии в лабораторных условиях не удалось.

В обсуждении приняли участие все присутствующие.

РЕКОМЕНДОВАЛИ:

Для реальной оценки эффективности применения безреагентного механического воздействия провести промышленные испытания комплексного акустического воздействия на сапонитсодержащие пульпы в условиях хвостового хозяйства ОФ №1 ЛГОКа.

РЕШИЛИ:

1. Провести в 2013 году дополнительные промышленные испытания комплексного акустического воздействия на сапонитсодержащие пульпы в условиях хвостового хозяйства ОФ №1 ЛГОКа в различные сезоны года.
2. Комплекс стендового оборудования для электрохимических воздействий на пульпу, включающий электрохимический модуль ЭХМ-0,1, шкаф управления, пакетный сгуститель ПС-0,1 в соответствии с условиями договора передать в собственность обогатительной фабрики №1 ЛГОКа.

Протокол вел
главный технолог ОФ №1 ЛГОКа



Б.С. Шильников

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт испытаний комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения шламов

СОГЛАСОВАНО

И. о. начальника ОФ №1
Ломоносовского ГОКа
Д.И. Романов

« 20 » Декабрь 2012 г.



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер
Ломоносовского ГОКа
С.Н. Белый

« 20 » 12 2012 г.

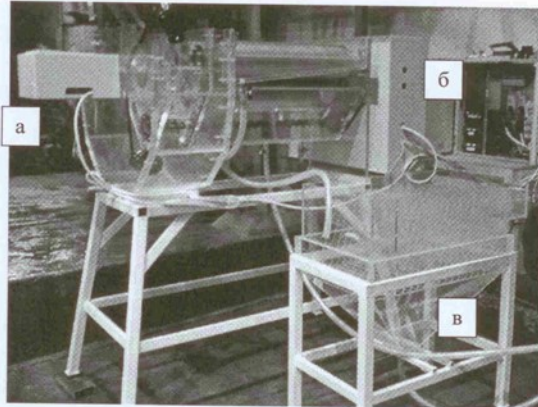
АКТ

испытаний комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1 для интенсификации процессов извлечения и осаждения шламов

В соответствии с тематическим планом НИР института «Якутнипроалмаз» по работе 064-12/02 «Разработка комбинированных методов для выделения водной фазы и глинистой фракции из сапонитсодержащих пульп ОФ №1 Ломоносовского ГОКа, с выполнением маркетинга ее реализации и обоснованием складирования отвальных продуктов», а также согласно утвержденной методике на обогатительной фабрике № 1 ЛГОКа проведены испытания с целью определения параметров практического применения комбинированных электрохимических и электрофизических методов воздействия на водные системы ОФ №1.

Испытания по интенсификации процессов извлечения и осаждения тонкодисперсных шламов проведены на территории ОФ №1 в период с 14.12.2012 г. по 18.12.2012 г. с использованием сапонитсодержащих пульп.

1. Электрохимическое воздействие с применением электрохимического модуля ЭХМ-0,1 в комплексе с пакетным сгустителем ПС-0,1 (рисунок 1).



а) – электрохимический модуль ЭХМ-0,1; б) – шкаф управления ЭХМ-0,1;
в) – пакетный сгуститель ПС-0,1

Рисунок 1 – Общий вид модульного электрохимического оборудования

Результаты проведенных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Качественно-количественные показатели работы электрохимического модуля (ЭХМ-0,1) в комплексе с пакетным сгустителем (ПС-0,1)

№ опыта	Наименование продукта	Выход продукта, л/ч	Содержание твердого, г/л	Выход слива от исходной пульпы, %	Расход эл.энергии, кВт*ч/м ³ (исходной пульпы)/ осветленной воды
Оборотная вода с УХХ					
	Питание ЭХМ-0,1	50-80	50-82	-	-
1.	Слив ЭХМ-0,1	40	20-34	50-80	(4-6,4)/8
	Слив ПС-0,1	36	3-5	90	-
2.	Слив ЭХМ-0,1	60	36-57,0	50-80	(2,7-4,3)/5,3
	Слив ПС-0,1	54	19-32	90	-
3.	Слив ЭХМ-0,1	60	34	50-80	(10,8-17,2)/21,6
	Слив ПС-0,1	54	5	90	-
Слив классификатора 1-КСН-24					
	Питание ЭХМ-0,1	80-100	257	-	-
4.	Слив ЭХМ-0,1	40	30-41	40-50	(4,4-7,0)/8,8
	Пески ЭХМ-0,1	40-60	до 456	50-60	-
	Слив ПС-0,1	36	5-15	90	-

Из представленных в таблице 1 данных видно, что наиболее эффективное извлечение и осаждение тонкодисперсных шламов, как из оборотной воды УХХ с содержанием шламов до 82 г/л, так и слива классификатора 1-КСН-24 с содержанием шламов 257 г/л, осуществляется при следующих режимах электрохимического воздействия:

- производительность установки 40 л/ч;
- частота вращения двух отрицательно заряженных барабанов (катодов) 20 об/мин;
- частота вращения положительно заряженного барабана (анода) – 0,5 об/мин.

При этом удельный расход электроэнергии составил от 4 до 7 кВт*ч на обработку 1 м³ исходной оборотной воды (или 8 – 8,8 кВт*ч на обработку 1 м³ осветленной воды).

Данные параметры электрохимического модуля позволяют получить, независимо от исходной концентрации шламов в пульпе, осветленные сливы с содержанием твердой фазы от 20 до 40 г/л и сапонитсодержащий продукт - пески с содержанием твердой фазы до 456 г/л (45,6% твердого). При этом последующее осветление слива в пакетном сгустителе обеспечивает снижение содержания твердой фазы до 3 – 15 г/л в полученной осветленной оборотной воде.

Увеличение производительности модуля по сливу в 1,5 раза (до 60 л/ч) путем повышения частоты вращения барабанов (катодов) до 27 – 30 об/мин при тех же энергетических параметрах его работы приводит к росту содержания твердой фазы в сливе ЭХМ-0,1 до 36 – 50 г/л; в сливе ПС-0,1 до 19 – 32 г/л. При этом из-за снижения качества

слива удельный расход электроэнергии на обработку пульпы снижается в 1,5 раза до 2,7 – 4,3 кВт*ч/м³ исходной пульпы (или ~5,3 кВт*ч/м³ осветленной воды).

2. Комплексное акустическое воздействие с применением генератора специальных сигналов, ПК, усилителя мощности, блоков согласования, гидроакустических излучателей различного диапазона частот (рисунки 2-4).

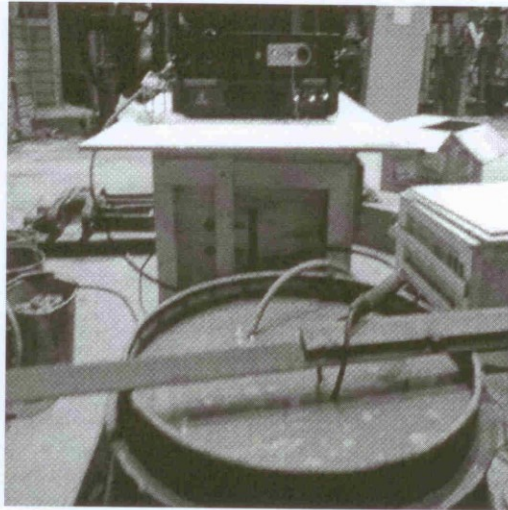


Рисунок 2 – Усилитель мощности и согласующее устройство (на дальнем плане)

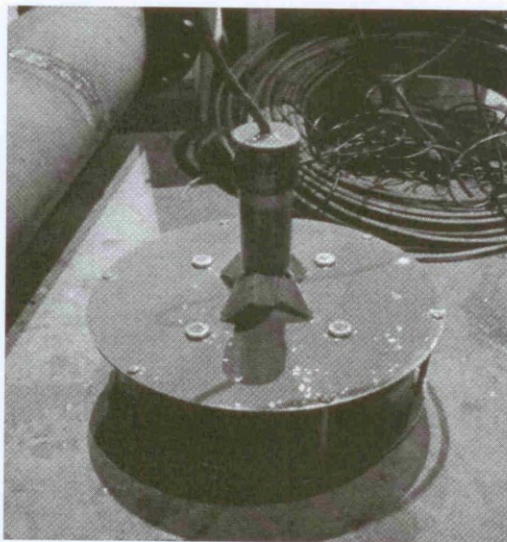


Рисунок 3 – Высокочастотный излучатель (на дальнем плане),
низкочастотный излучатель (на ближнем плане)

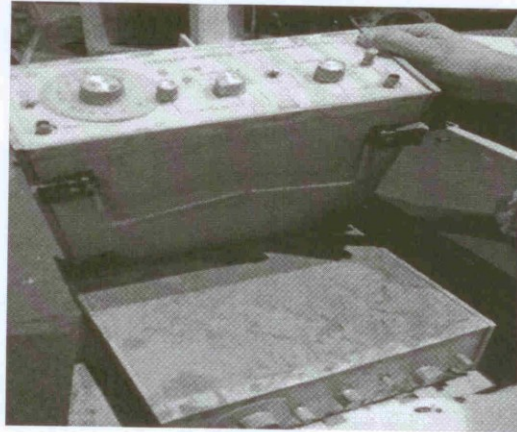


Рисунок 4 – Генераторы специальных сигналов

Контролируемые параметры:

1. Уменьшение содержания шламов в очищаемой воде (г/л*час) под воздействием и без воздействия гидроакустических волн. Метод – «сухой остаток».
2. Увеличение содержания шламов в сгущаемом осадке (г/л*час) под воздействием и без воздействия гидроакустических волн. Метод – «сухой остаток».
3. Уменьшение массы воды ΔM (г, %) под воздействием и без воздействия гидроакустических волн. Метод – «контрольное взвешивание осадка».

Используемое оборудование:

1. Генераторы сигналов:

- различной (синусоидальной, треугольной, прямоугольной и др., белый шум, шум в полосе и др.) формы;
- различной (от единиц мкс до непрерывного излучения) длительности;
- различной (от единиц милливольт до 30 В) интенсивности.

Примечание: состав генераторов: два генератора «ГЗ-112» и персональный компьютер.

2. Усилители мощности сигналов с блоками согласования:

- различной (одноканальный и двухканальный) канальности;
- различной (от 200 Вт до 4000 Вт на один канал) электрической мощности.

Примечание: состав усилителей мощности: АМ-2-200, АМ-1-1000, АМ-2000).

3. Гидроакустические излучатели:

- ЦГИ-1 – 1 шт. (с бронированным сигнальным кабелем длиной 100 м);
- ЦГИ-5 – 3 шт. (с сигнальным кабелем длиной 30м каждый);
- ПГИ-16 – 6 шт. (с микрокабелем длиной 0,5м).

4. Контрольно-измерительные приборы и вспомогательное оборудование:

- 2-х канальный осциллограф С1-69 – 1 шт.;

- эквивалентны акустической нагрузки для генераторов – 2 шт.

Результаты исследований:

1. Скорость очистки оборотной промышленной воды (с исходным содержанием шламов в воде 60 - 80 г/л) при 2-х часовом воздействии акустических волн и последующем естественном отстаивании в течение 21-22 ч составляет 2,92 г/л*ч и 3,98 г/л*ч, что, соответственно, на 50,1% и на 66,2 % превышает скорость естественного осветления воды (под действием гравитационных сил).

2. Скорость выпадения осадка (с исходным содержанием шламов в воде 60 - 80 г/л) при 2-х часовом воздействием акустических волн и последующем естественном отстаивании в течение 21-22 ч составляет 2,58 г/л*ч и 2,65 г/л*ч, что, соответственно, на 55,5% и на 67,4 % превышает скорость естественного выпадения осадка (под действием гравитационных сил).

3. При 2-х часовом воздействием акустических волн и последующем естественном отстаивании в течение 21-22 ч происходит сокращение на 25,1% объема осадка (при исходном содержании шламов в воде 60 - 80 г/л).

4. Скорость очистки оборотной промышленной воды (с исходным содержанием шламов в воде 177 г/л при 2-х часовом акустическом воздействии и последующем естественном отстаивании в течение 15 ч составляет: 11,78 г/л*ч, 11,77 г/л*ч и 11,73 г/л*ч для горизонтов «1см», «17см» и «46 см», соответственно.

5. При 2-х часовом акустическом воздействии и последующем естественном отстаивании в течение 15 ч происходит осветление 42,6% объема воды с содержанием шламов в ней: на горизонте «1 см» - 0,22 г/л; на горизонте «17 см» - 0,40 г/л и на горизонте «46 см» - 0,97 г/л.

Расход электроэнергии в сутки:

5.1. Исходное содержание механических примесей менее 50 г/л (0,01 кВт*ч на 1 м³ пульпы).

- излучение: 4 часа x 4 кВт/ч = 16 кВт*ч;

- пауза – 20 часов;

- два излучателя (сверху и внизу);

- озвучиваемый объем двумя излучателями 2500 м³ (30x30x3м);

- объем очищенной воды 1000 м³ (40% от объема очищаемой воды) до уровня механических примесей менее 2 г/л (эффективность очистки не менее 95%).

5.2. Исходное содержание механических примесей 150 г/л (0,04 кВт*ч на 1 м³ пульпы).

- излучение: 12 часов x 4 кВт/ч = 48 кВт*ч;
- пауза – 12 часов;
- два излучателя (сверху и внизу);
- озвучиваемый объем двумя излучателями 2500 м³ (30x30x3м);
- объем очищенной воды 1000 м³ (40% от объема очищаемой воды) до уровня содержания шламов менее 5 г/л (эффективность очистки не менее 90%).

6. Добиться в лабораторных условиях дополнительного осветления воды и/или сгущения осадка при содержании в воде шламов более 194 г/л при непрерывном 15-ти часовом акустическом воздействии не удалось.

ВЫВОДЫ

I. В результате стендовых испытаний электрохимического воздействия на сапонитсодержащие пульпы установлено следующее:

1. Эффективное извлечение и осаждение тонкодисперсных шламов осуществляется в ЭХМ-0,1 при следующих режимах электрохимического воздействия:

- производительность установки 40 л/ч;
- частота вращения двух отрицательно заряженных барабанов (катодов) 20 об/мин;
- частота вращения положительно заряженного барабана (анода) – 0,5 об/мин.

2. Удельный расход электроэнергии составил от 4 до 7 кВт*ч/м³ исходной оборотной воды (или 8 – 8,8 кВт*ч/м³ осветленной воды).

3. Данные параметры электрохимического модуля позволяют получить, независимо от исходной концентрации шламов в пульпе, осветленные сливы с содержанием твердой фазы от 20 до 40 г/л и сапонитсодержащий продукт - пески с содержанием твердой фазы до 456 г/л (45,6%).

4. Последующее осветление слива ЭХМ-0,1 в пакетном сгустителе обеспечивает снижение содержания твердой фазы до 3 – 15 г/л в полученной оборотной воде.

II. В результате испытаний комплексного акустического воздействия на сапонитсодержащие пульпы установлено следующее:

1. Воздействие акустических волн в течение 2-х часов на пульпу, с исходным содержанием шламов 60 - 80 г/л, после последующего естественного отстаивания в течение 21-22 ч позволяет сократить объем уплотненного осадка на 25,1%.

2. Воздействие акустических волн в течение 2-х часов на пульпу с исходным содержанием шламов 177 г/л, после последующего естественного отстаивания в течение 15

ч, позволяет осветлить 42,6% объема воды с содержанием шлама в ней: на горизонте «1 см» - 0,22 г/л; на горизонте «17 см» - 0,40 г/л и на горизонте «46 см» - 0,97 г/л.

Расход электроэнергии в сутки:

5.1. При исходном содержании шлама в оборотной воде менее 50 г/л (0,01 кВт*ч на 1 м³ пульпы).

- излучение: 4 часа x 4 кВт/ч = 16 кВт*ч;
- пауза – 20 часов;
- два излучателя (сверху и внизу);
- озвучиваемый объем двумя излучателями 2500 м³ (30x30x3м);
- объем очищенной воды 1000 м³ (40% от объема очищаемой воды) с содержанием шлама менее 2 г/л (эффективность очистки не менее 95%).

5.2. При исходном содержании шлама в оборотной воде 150 г/л (0,04 кВт*ч на 1 м³ пульпы).

- излучение: 12 часов x 4 кВт/ч = 48 кВт*ч;
- пауза – 12 часов;
- два излучателя (сверху и снизу);
- озвучиваемый объем двумя излучателями 2500 м³ (30x30x3м);
- объем очищенной воды 1000 м³ (40% от объема очищаемой воды) с содержанием шлама менее 5 г/л (эффективность очистки не менее 90%).

РЕКОМЕНДАЦИИ

Для реальной оценки эффективности применения безреагентного механического метода обработки провести промышленные испытания комплексного акустического воздействия на сапонитсодержащие пульпы в условиях хвостового хозяйства ОФ №1 ЛГОКа.

От Ломоносовского ГОКа ОАО «Севералмаз»:

Главный технолог ОФ №1 ЛГОКа

Электромеханик



Б.С. Шильников

Н.В. Антонов

От института «Якутнипроалмаз»:

Зав лабораторией ФМО и ООВ

института «Якутнипроалмаз»

От института ИПКОН РАН:

Ведущий научный сотрудник, проф., д.т.н.

Ведущий научный сотрудник, к.т.н.

Научный сотрудник, к.т.н.

Младший научный сотрудник



Г.Х. Островская

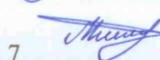


С.А. Бахарев

В.Г. Миненко

А.Л. Самусев

А.С. Тимофеев



**ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Патент RU 2535048 С2 «Способ извлечения
сапонитсодержащих веществ из оборотной воды и устройство для его
реализации»**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2535048

**СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ
ВЕЩЕСТВ ИЗ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ
ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ**

Патентообладатель(ли): **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ Институт проблем
комплексного освоения недр Российской академии наук
(ИПКОН РАН) (RU)**

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012157640

Приоритет изобретения **27 декабря 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **08 октября 2014 г.**

Срок действия патента истекает **27 декабря 2032 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий



ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Патент RU 2529220 С2 «Способ обесшламливания оборотных сапонитсодержащих вод и устройство для его реализации»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2529220

**СПОСОБ ОБЕСШЛАМЛИВАНИЯ ОБОРОТНЫХ
САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ВОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ
ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ**

Патентообладатель(ли): **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ Институт проблем
комплексного освоения недр Российской академии наук
(ИПКОН РАН) (RU)**

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2012157639

Приоритет изобретения **27 декабря 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **31 июля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **27 декабря 2032 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий



ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Акт испытаний керамических материалов из сапонитового концентрата

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр РАН»
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
(ИХТЭМС КНЦ РАН)
КОЛЬСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок мкр. 26а



УТВЕРЖДАЮ:
Зам. директора по научной работе
ИХТЭМС КНЦ РАН
П.Б. Громов

19 января 2018 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ керамических материалов из сапонитового концентрата

Кольским испытательным центром строительных материалов и изделий Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (Свидетельство № 31 от 12.10.2015 г. о наличии в КИЦСМИ ИХТЭМС КНЦ РАН условий, необходимых для выполнения измерений в закрепленной за Центром области деятельности, сроком действия до 12.10.2018 г.) с 9 по 19 января 2018 г. были проведены испытания партии керамических материалов полусухого прессования из сапонитового концентрата.

Для проведения испытаний была использована проба сапонитового концентрата – сгущенного продукта электрохимической сепарации хвостов обогащения алмазонасных руд. Концентрат содержал 600 г/дм³ твердой фазы. Влажность сгущенного сапонитового продукта доводили до 8 % путем сушки при 100 °С в течение 8 ч. Полусухое прессование вели при давлении 20 МПа. Обжиг осуществляли по следующему температурно-временному режиму: подъем до температуры 850 °С в течение 4 часов, изотермическая выдержка – 1 час, снижение температуры до 500 °С со скоростью 2-3,5 °С/мин и остывание в печи в течение 8 часов.

Обожженные образцы испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Также определяли среднюю плотность, огневую усадку и водопоглощение. Испытания проводили согласно ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости»; ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе»; ГОСТ 27180-2001 «Плитки керамические. Методы испытаний».

Предел прочности при сжатии определяли на образцах-цилиндрах с одинаковыми размерами диаметра и высоты (25x25 мм) и вычисляли по отношению разрушающей нагрузки к площади поперечного сечения образца.

Предел прочности при изгибе определяли на образцах-плиточках размерами 50x50x5 мм с использованием специальной формы с расстоянием между осями опор 50 мм.

Водопоглощение определяли на плиточках по отношению потери массы образца, насыщенного водой, и образца, высушенного до постоянной массы, к массе образца, высушенного до постоянной массы. Испытания проводили под вакуумом.

Для расчета огневой усадки – использовали формулу:

$$\Delta l = 100 * (l_1 - l_2) / l_0,$$

где l_0 – длина свежеформованного образца, l_1 – длина образца после сушки, l_2 – длина образца после обжига.

Для исследования морозостойкости керамических материалов использовали изделия, обожженные из гранулированных пресс-порошков. Грануляцию производили на турболопастном смесителе-грануляторе ТЛ-020 производства ЗАО «Дзержинсктехномаш».

КОЛЬСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Испытания на морозостойкость проводились по стандартной методике согласно ГОСТ 7025-91. Замораживание образцов осуществляли в морозильной камере при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продолжительность одного замораживания составляла 2 ч, продолжительность оттаивания – не менее половины продолжительности замораживания. Одно замораживание и последующее оттаивание составляют один цикл. За значение морозостойкости принимали число циклов замораживания-оттаивания образцов, выдержавших испытания без разрушения и видимых повреждений.

За значения пределов прочности при сжатии, изгибе, водопоглощения, усадки, морозостойкости изделий принимали среднее арифметическое результатов определения показателей 5 образцов.

Свойства получаемых образцов керамических материалов методом полусухого прессования представлены в таблице.

Свойство	Показатель
Прочность при сжатии, МПа	62±2
Прочность при изгибе, МПа	16±1
Средняя плотность, г/см ³	1,9±0,1
Пористость, %	32±2
Водопоглощение, %	12±1
Усадка огневая, %	2,6±0,2
Морозостойкость, циклы	52±1

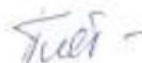
Заключение. Керамические материалы из сапонитового концентрата согласно ГОСТ 530-2012 “Кирпич и камень керамические. Общие технические условия” по результатам испытаний соответствуют марке по прочности М300 и марке по морозостойкости F50. Класс средней плотности 2,0.

Руководитель КИЦСМИ
ИХТРЭМС КИЦ РАН, к.т.н., в.н.с.



А.А. Пак

Отв. исполнитель, технолог



В.Е. Плетнева

**ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Методические рекомендации по использованию
электрохимически модифицированных сапонитов из техногенных вод
алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной
продукции**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
им. академика Н.В. Мельникова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)

Инв. №



УТВЕРЖДАЮ
директор ИПКОН РАН
чл.-корр. РАН

В.Н. Захаров

« » 2021 г.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ (ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД
АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ) ДЛЯ СОЗДАНИЯ
РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ.**

Согласовано:

гл. научн. сотр., академик РАН

зав. отделом №4
докт. техн. наук


 В.А. Чантурия
подпись, дата

 Т.Н. Матвеева
подпись, дата

Москва 2021

Разработчики:

Зав. лабораторией №1 отдела №4 ИПКОН РАН,
канд. техн. наук

 06.12.21 В.Г. Миненко
подпись, дата

Ст. научн. сотр. отдела №4 ИПКОН РАН,
канд. техн. наук

 - 06.12.21 А.Л. Самусев
подпись, дата

Директор,
ИШПЭС КНЦ РАН
докт. техн. наук

 Д.В. Макаров
подпись, дата

Старший научный сотрудник
лаборатории минерального сырья
и силикатного синтеза
ИХТРЭМС КНЦ РАН
канд. техн. наук

 О.В. Суворова
подпись, дата

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1 Основание для разработки	4
2 Область применения	4
3 Нормативные ссылки	4
4 Требования к сапонитсодержащему сырью	4
4.1 Требования к исходному сапонитсодержащему сырью	4
4.2 Требования к сапонитсодержащему концентрату	5
5 Требования к технологическим пробам сапонитсодержащего сырья	6
6 Изготовление образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов	6
6.1 Подготовка сапонитового концентрата	6
6.2 Порядок изготовления образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов	7
6.2.1 Порядок изготовления образцов керамических материалов	7
6.2.2 Порядок изготовления образцов сорбентов тяжелых металлов	7
6.3 Физико-технические свойства получаемых образцов керамических материалов	7
6.4 Требования к физико-техническим и сорбционным свойствам получаемых образцов сорбентов тяжелых металлов	8
6.4.1 Порядок и параметры переработки отработанного сорбента	8
6.4.1.1 Кислотная регенерация (десорбция)	8
6.4.1.2 Металлургическая переработка (плавка)	9
7 Требования к изучению физико-технических свойств и их характеристик	9
7.1 Определение предела прочности при сжатии	9
7.2 Определение предела прочности при изгибе	10
7.3 Определение водопоглощения	10
7.4 Определение средней плотности	11
7.5 Определение усадки	12
7.6 Определение пористости	12
7.7 Определение морозостойкости	13
7.8 Определение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ)	13
8 Термический или термогравиметрический анализ	14
9 Определение минерального состава	14
10 Определение ионного состава водных систем	14
11 Метрологическая оценка результатов	14
12 Мероприятия по технике безопасности	15
12.1 Указание символов и ссылок	15
12.2 Требуемый уровень специальной подготовки персонала	16
12.3 Виды опасных воздействий	16
12.4 Дополнительные требования	17

1 Основание для разработки

Основание для разработки «Методических рекомендаций по использованию электрохимически модифицированных сапонитсодержащих продуктов (из техногенных вод алмазодобывающих предприятий) для создания различных видов товарной продукции» (далее «Методические рекомендации...») – план научно-исследовательской работы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук на 2021 год (Тема «Развитие теории комплексного извлечения ценных компонентов и глубокой переработки труднообогатимых руд и нетрадиционного минерального сырья» (0138-2014-0002); раздел №3 «Инновационные методы извлечения ценных компонентов из труднообогатимого сырья, техногенных вод и отходов обогащения».

2 Область применения

Настоящие Методические рекомендации предусматривают порядок и объем работ для получения образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов из сапонитсодержащих концентратов, полученных в процессе электрохимической сепарации техногенных, сапонитсодержащих вод предприятий Ломоносовского ГОКа (АО «СЕВЕРАЛМАЗ» АК «АЛРОСА» (ПАО)), методом полусухого прессования, термообработки, определения их физико-технических и сорбционных характеристик.

3 Нормативные ссылки

В Методических рекомендациях использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 58527-2019 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе».

ГОСТ 27180-2019 «Плитки керамические. Методы испытаний».

ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости».

Стандарт СТО РосГео 08-002-98 «Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионнообменные процессы».

Практикум по технологии керамики: Учебное пособие для вузов под редакцией профессора И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. 336 с.

ГОСТ 12.1.005-88 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

ГОСТ 12.1.019-2017 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

ОСТ 41-08-212-04 «Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов».

ГОСТ Р 8.736-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения».

ГОСТ 27384-2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств».

ГОСТ 8.010-2013 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения».

4 Требования к сапонитсодержащему сырью

4.1 Требования к исходному сапонитсодержащему сырью

Исходным сапонитсодержащим сырьем являются техногенные воды и минеральные суспензии хвостохранилищ предприятий Ломоносовского ГОКа, перерабатывающих на сегодняшний день минеральное сырье трубок «Архангельская» с ресурсом – 87,327 млн. тонн руды и «Им. Карпинского-1» с ресурсом – 22,501 млн. тонн руды (<http://www.alrosa.ru/>).

Исходное сапонитсодержащее сырье должно соответствовать следующим требованиям:

1. Крупность частиц составляет – не менее 90% класса -45 мкм.
2. Содержание класса -5 мкм не менее 50%.
3. Максимальный размер частиц – 1 мм.
4. Средний арифметический диаметр не более 9 мкм.
5. Содержание твердой фазы в техногенных, сапонитсодержащих водах и пульпах хвостохранилища – $80 + 250 \text{ г/дм}^3$.
6. Плотность техногенных, сапонитсодержащих вод и пульп хвостохранилища – $1030 + 1200 \text{ г/дм}^3$.
7. Минерализация осветленного слива вод и пульп не менее $0,5 \text{ г/дм}^3$.
8. Минеральный состав исходного сапонитсодержащего продукта (твердой фазы, выделенной из техногенных, сапонитсодержащих вод и пульп хвостохранилища – требования приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Требования к минеральному составу исходного сапонитсодержащего продукта

№	Минерал	Содержание, %
1	Сапонит + монтмориллонит («смектиты»), не менее	60,0
2	Кварц, не более	20,0
3	Доломит, не более	8,0
4	Кальцит, не более	3,0
5	Гематит, не более	3,0
6	Прочие, не более	6,0

4.2 Требования к сапонитсодержащему концентрату

Сапонитсодержащим концентратом (электрохимически модифицированным сапонитом) является продукт, выделяемый на аноде (положительно заряженный электрод) электрохимического сепаратора в процессе переработки техногенных вод и минеральных суспензий хвостохранилищ предприятий Ломоносовского ГОКа.

Сапонитсодержащий концентрат должен соответствовать следующим требованиям:

1. Крупность частиц составляет – не менее 95% класса -45 мкм.
2. Содержание класса -5 мкм не менее 50%.
3. Максимальный размер частиц – 1 мм.
4. Средний арифметический диаметр не более 9 мкм.
5. Содержание твердой фазы – не менее 400 г/дм^3 .
6. Минеральный состав сапонитсодержащего концентрата – требования приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Минеральный состав сапонитсодержащего концентрата

№	Минерал	Содержание, %
1	Сапонит + монтмориллонит, не менее	70,0
2	Кварц, не более	14,0
3	Доломит	6,0
4	Кальцит, не более	2,0
5	Гематит, не более	2,0
6	Прочие, не более	5,0

5 Требования к технологическим пробам сапонитсодержащего сырья

Технологические пробы являются исходными объектами для проведения работ по получению образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов из сапонитсодержащих концентратов методом полусухого прессования, термообработки, определению их физико-технических и сорбционных характеристик.

Каждая проба должна сопровождаться паспортом отбора проб. В паспорте содержатся сведения: о месте и сроках отбора, минеральном составе, фазовом составе и гранулометрическом составе.

Масса пробы, выделенной для проведения исследований составляет не менее 10 кг. Дубликат пробы массой 10 кг должен храниться до завершения исследований.

6 Изготовление образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов

6.1 Подготовка сапонитового концентрата

Для получения сапонитсодержащего продукта и осветления техногенных вод предприятий Ломоносовского ГОКа в ИПКОН РАН разработан и апробирован безреагентный электрохимический метод (электрохимическая сепарация), в котором реализованы процессы электрофоретического извлечения сапонитсодержащего продукта на аноде и осмотического выделения воды на катоде.

В таблице 6.1 приведены параметры процесса электрохимической сепарации сапонитсодержащих техногенных вод и пульп, обеспечивающие получение из них до 75% осветленного слива с содержанием твердой фазы 0,5–30 г/дм³ и извлечение более 80% сапонита. При этом получаемый концентрат (сгущенный сапонитсодержащий продукт) характеризуется содержанием твердой фазы более 400 г/дм³ и соответствует параметрам, указанным ранее в таблице 4.2.

Таблица 6.1 – Параметры процесса электрохимической сепарации сапонитсодержащих техногенных вод

№п/п	Наименование параметра	Ед. изм.	Величина
1	Содержание твердой фазы в исходной воде	г/дм ³	50 – 250
2	Производительность по исходному питанию с 1 метра барабана-анода	дм ³ /ч	82 – 123
3	Производительность по осветленному сливу с 1 метра барабана-катода, до	дм ³ /ч	33
4	Производительность по сгущенному продукту с 1 метра барабана-анода, до	дм ³ /ч	16 – 67
5	Производительность по твердому осадку с 1 метра барабана-анода, до	кг/ч	20

6	Удельный расход электроэнергии на получение 1 м ³ осветленного слива	кВт*ч	4 – 12
7	Удельный расход электроэнергии на получение 1 тонны сапонитового концентрата	кВт*ч	12 – 36
8	Величина потребляемого линейного тока (постоянного) на 1 метр барабана-анода	А	9 – 12
9	Величина рабочего напряжения, не менее	В	30
10	Расстояние между барабаном – катодом и барабаном – анодом	мм	10 – 30
11	Линейная скорость барабанов – катодов	см/с	10,4
12	Линейная скорость барабана – анода	см/с	0,05 – 0,1

6.2 Порядок изготовления образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов

6.2.1 Порядок изготовления образцов керамических материалов

Полученный электрохимически модифицированный сапонитсодержащий концентрат с содержанием твердой фазы более 400 г/дм³ подвергается сушке при 100 – 110 °С в течение 7 – 8 часов до оптимальной влажности 7 – 9%. Данная влажность концентрата обеспечивает его достаточную пластичность и делает получаемые из него изделия легко формующими.

Последующее изготовление образцов керамических материалов (цилиндров, плитки, кирпичи и др.) обеспечивается прессованием при удельном давлении от 16 до 24 МПа. Изготовленные образцы-сырцы подвергаются сушке на воздухе в среднем 24 ч, затем в сушильном шкафу при 100 – 110 °С в течение 7 – 8 ч.

После сушки образцы керамических материалов подвергаются обжигу в муфельной печи при температурах от 800 до 1000 °С по следующему температурно-временному режиму: подъем до максимальной температуры в течение 4 ч, изотермическая выдержка – 1 ч, снижение температуры до 500 °С со скоростью 2 – 3,5 °С/мин и остывание в печи в течение 8 часов.

6.2.2 Порядок изготовления образцов сорбентов тяжелых металлов

Полученный электрохимически модифицированный сапонитсодержащий концентрат с содержанием твердой фазы более 400 г/дм³ подвергается сушке при 100 – 110 °С в течение 12 – 14 часов до оптимальной влажности 0 – 1% и далее после предварительного истирания (5 – 10 минут) подвергается грануляции в барабанном грануляторе (в качестве связующего используется вода). Далее гранулированный сапонитовый продукт подвергается обжигу при температуре 750 °С в течение 2-х часов. Гранулы крупнее 1 мм рекомендуется измельчить до крупности менее 1 мм.

6.3 Физико-технические свойства получаемых образцов керамических материалов

Требования к физико-техническим свойствам получаемых образцов керамических материалов методом полусухого прессования представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Требования к физико-техническим свойствам получаемых образцов керамических материалов методом полусухого прессования

№ п/п	Параметр	Ед. измерения	Величина
1	Прочность при сжатии, не менее	МПа	60
2	Прочность при изгибе, не менее	МПа	15
3	Водопоглощение, не более	%	13,5
4	Огневая усадка, не более	%	3,0
5	Средняя плотность, не более	г/см ³	2,1
6	Морозостойкость, не менее	цикл	50
7	Пористость	%	30-35

6.4 Требования к физико-техническим и сорбционным свойствам получаемых образцов сорбентов тяжелых металлов

Требования к физико-техническим и сорбционным свойствам получаемых образцов сорбентов тяжелых металлов представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2. Требования к физико-техническим свойствам получаемых сорбентов тяжелых металлов

№ п/п	Параметр	Ед. измерения	Величина
1	Насыпная плотность,	г/см ³	0,8 – 1,1
2	Пористость, не менее	%	30
3	Статическая обменная емкость – СОЭ* (по катионам меди)	мг/г	58,3 – 87,1*
4	Полная динамическая обменная емкость – ПДОЕ (по катионам меди)	мг/г	до 160.
5	Максимальная концентрация ионов меди в очищаемом растворе (при объеме пропускаемого раствора за 1 час равному объему сорбента)	мг/дм ³	30 – 40
6	Диапазон значений pH воды, поступающей на сорбент	ед	4,7 – 8,0
7	Работа сорбента до полного насыщения (при исходной концентрации ионов меди в очищаемом растворе 30 – 40 мг/дм ³)	час	2300 (1350 – 6700)
8	Содержание меди в отработанном сорбенте	%	3,1 – 16,0

*- см. таблицу 6.3

6.4.1 Порядок и параметры переработки отработанного сорбента

6.4.1.1 Кислотная регенерация (десорбция)

После сорбции и отмывки сорбента от остатков исходного раствора проводятся операции десорбции (элюирования) и регенерации сорбента. Десорбцию поглощенного элемента проводят в динамических условиях.

Таблица 6.3. Извлечение катионов Cu^{2+} и COE сорбента в зависимости от исходной концентрации и соотношения сорбента к раствору (класс крупности сорбента -0,16 +0,044 мм, продолжительность контакта – 4 ч)

$S_{\text{исх}}$ мг/дм ³	Соотношение сорбент : раствор													
	1:5		1:25		1:50		1:100		1:200		1:400		1:1000	
	COE, мг/г	ϵ , %	COE, мг/г	ϵ , %	COE, мг/г	ϵ , %	COE, мг/г	ϵ , %	COE, мг/г	ϵ , %	COE, мг/г	ϵ , %	COE, мг/г	ϵ , %
125	–	–	–	–	–	–	–	–	25,0	100,0	–	–	–	–
250	–	–	–	–	12,7	100,0	25,4	100,0	43,4	86,8	64,6	64,6	81,3	32,5
500	–	–	12,5	100,0	25,2	100,0	28,5	57,0	59,6	59,6	50,1	25,1	70,0	14,0
1000	–	–	24,9	99,7	48,9	97,7	59,6	59,6	87,1	43,5	83,2	20,8	–	–
2000	–	–	44,0	87,9	58,3	58,3	44,8	22,4	65,7	30,0	–	–	–	–
4000	20,0	100,0	59,9	59,9	55,5	27,8	27,4	6,9	17,1	2,1	–	–	–	–

Рекомендуемые параметры сернокислотной промывки насыщенных сорбентов, обеспечивающие извлечение из них до 97 % меди: соотношение сорбента (по объему) к промывному раствору – 1:5 – 1:10, продолжительность промывки – не менее 30 минут, концентрация серной кислоты 2,5%.

Элюаты, в значительной мере очищенные от сопутствующих примесей, направляют на выделение этого элемента в товарный продукт стандартными методами (цементация, электролиз, выпаривание и т.д.) или доочищают экстракцией.

6.4.1.2 Металлургическая переработка (плавка)

После сорбции и отмывки сорбента, содержащего более 13% (по массе) ценного металла (например, меди) рекомендуется направлять на металлургическую переработку (плавку).

7 Требования к изучению физико-технических свойств и их характеристика

7.1 Определение предела прочности при сжатии

Предел прочности при сжатии – это максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения.

Определение предела прочности образцов керамических материалов при сжатии проводится в соответствии с ГОСТ Р 58527-2019 и ГОСТ 27180-2019.

Для данного вида испытаний используются образцы в форме цилиндров. Образцы не должны иметь видимых дефектов. Перед определением предела прочности при сжатии измеряют диаметры верхней и нижней части образца с погрешностью до 1 мм и определяют среднее сечение образца по формуле:

$$S_{cp} = \frac{S_u + S_n}{2}$$

где S_u и S_n – площади соответственно верхнего и нижнего сечений.

Далее измерения проводят на гидравлическом прессе (или аналогичном устройстве), устанавливая образец в центре плиты пресса. При подаче нагрузки необходимо соблюдать постоянную скорость нагружения вплоть до разрушения образца, в момент которого по прибору пресса фиксируют разрушающее напряжение.

Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа, образца вычисляют по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{S_{ср}}$$

где P – разрушающее усилие, МН; $S_{ср}$ – среднее сечение образца, m^2 .

7.2 Определение предела прочности при изгибе

Предел прочности при изгибе – это максимальное изгибающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения.

Определение предела прочности образцов керамических материалов при изгибе проводится в соответствии с ГОСТ Р 58527-2019 и ГОСТ 27180-2019.

Для данного вида испытаний используются высушенные целые плитки, не подвергавшиеся другим испытаниям. Образцы отбираются без видимых дефектов в количестве 6-8 шт.

Для испытания используется специальное устройство с расстоянием между осями опор, равным от 80% до 90% длины испытываемого образца (при использовании трехточечного изгиба). Образец укладывается на две опоры лицевой поверхностью вверх, между опорами и образцом, а также между деталью, передающей нагрузку, и образцом помещаются резиновые прокладки. Нагрузка, которая прикладывается в середине пролета, должна возрастать непрерывно со скоростью, обеспечивающей разрушение образца через 20-60 секунд после начала испытаний. Образец нагружают до полного разрушения, фиксируя разрушающее усилие для дальнейшего расчета предела прочности при изгибе. Испытания проводятся на разрывной машине Р-0,5 или аналогичном устройстве.

Предел прочности при изгибе $R_{из}$, МПа, вычисляется по формуле

$$R_{из} = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

где F - разрушающая нагрузка, Н;
 l - расстояние между осями опор, мм;
 b - ширина образца, мм;
 h - толщина образца, мм.

Результат вычисления округляют до 0,1 МПа.

За предел прочности при изгибе плиток данной партии принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний всех образцов.

7.3 Определение водопоглощения

Определение водопоглощения образцов керамических материалов проводится в соответствии с ГОСТ 7025-91 и ГОСТ 27180-2019.

Испытания проводятся на целых плитках или на частях одной плитки любой формы массой не менее 50 г, считающихся одним образцом, при этом число частей плитки должно быть не менее трех.

Образцы керамических материалов высушивают при температуре (110 ± 5) °С в течение 1 ч, охлаждают и взвешивают. Затем образцы продолжают сушить до постоянной массы. Массу считают постоянной, если расхождение между результатами двух последовательных взвешиваний не превышает 0,1% результата предпоследнего взвешивания. Время сушки между двумя последовательными взвешиваниями должно быть не менее 20 мин.

Высушенные образцы охлаждают и взвешивают с точностью до 0,01 г. Далее проводят насыщение образцов водой кипячением (или вакуумированием). Образцы помещают в емкость для кипячения на металлическую сетку или проволочную подставку так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Затем наливают воду, уровень которой должен быть выше образцов не менее чем на 50 мм. Воду доводят до кипения и выдерживают образцы в кипящей воде в течение 1 ч. В процессе кипячения воду доливают, чтобы ее уровень был выше образцов. Затем образцы оставляют в той же воде на 4 ч для охлаждения.

После насыщения образцов водой их извлекают из воды, протирают влажной мягкой тканью или губкой для удаления с поверхности капель влаги и взвешивают. Результаты взвешивания округляют до 0,1 г.

Водопоглощение W , %, вычисляют по формуле

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100$$

где m_1 - масса образца, высушенного до постоянной массы, г;

m_2 - масса образца, насыщенного водой, г.

Результат вычисления округляют до 0,1%.

За водопоглощение плиток данной партии принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний всех образцов.

7.4 Определение средней плотности

Определение средней плотности образцов керамических материалов проводится в соответствии с ГОСТ 7025-91.

Среднюю плотность определяют не менее чем на трех образцах (цилиндры, кубики).

Объем образцов определяют по их геометрическим размерам, измеренным с погрешностью не более 1 мм. Для определения каждого линейного размера образец измеряют в трех местах – по ребрам, середине грани. За окончательный результат принимают среднее арифметическое трех измерений. Образцы очищают от пыли, высушивают до постоянной массы, взвешивают. Средняя плотность образца (ρ_{cp}), г/см³, вычисляется по формуле:

$$\rho_{cp} = \frac{m}{V}$$

где m – масса образца, г; V – объем образца (включая поры), см³.

7.5 Определение усадки

Определение усадки образцов керамических материалов проводится в соответствии с «Практикумом по технологии керамики: Учебное пособие для вузов / под редакцией профессора И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005, – 336 с».

Наиболее распространенным показателем, характеризующим изменение размеров изделий в сушке, является линейная усадка. Уменьшение объема изделий при сушке, характерное для содержащего глину полуфабриката, полученного пластическим формованием или шликерным литьем, называют воздушной усадкой.

Линейную воздушную относительную усадку Δl_a (%) выражают изменением размеров образца керамического материала в процентах от его начальной длины:

$$\Delta l_a = \frac{l_0 - l_1}{l_0} 100$$

где l_0 – длина свежеформованного образца; l_1 – длина образца после сушки.

Для керамических материалов, полученных из промышленных отходов методом полусухого прессования в основном воздушная усадка практически отсутствует, в связи с чем огневая усадка совпадает с полной. Огневая усадка характеризует изменение размеров изделия при обжиге.

Линейную огневую относительную усадку $\Delta l_{ог}$ (%) определяют по уравнению:

$$\Delta l_{ог} = \frac{l_1 - l_2}{l_0} 100$$

где l_0 – длина свежеформованного образца; l_1 – длина образца после сушки; l_2 – длина образца после обжига.

7.6 Определение пористости

Определение пористости образцов керамических материалов проводится в соответствии с «Практикумом по технологии керамики: Учебное пособие для вузов / под редакцией профессора И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005, – 336 с».

Пористость непосредственно не определяли, а рассчитывали, исходя из величины средней плотности материала и истинной плотности:

$$П = \frac{\rho_n - \rho_{ср}}{\rho_n} 100$$

где ρ_n – истинная плотность материала, $\rho_{ср}$ – средняя плотность образца.

Истинную плотность определяли пикнометрическим методом. Сущность метода заключается в измерении объема жидкости, вытесненной пробой испытуемого материала с известной массой. В качестве жидкой среды использовали дистиллированную воду.

Среднюю пробу массой 100-200 г измельчали до полного прохождения через сито № 05. Из тщательно перемешанной пробы квартованием отбирали 25-50 г материала и дополнительно измельчали до полного прохождения через сито № 02.

Плотность определяют на двух высушенных навесках по 5-8 г, которые засыпают в предварительно высушенные и взвешенные пикнометры. Добавляют воду. Пикнометры с пробой, примерно наполовину заполненные водой, вакуумируют не менее 30 мин. Также вакуумируют и воду для полного заполнения пикнометра. После этого пикнометр доливают водой с небольшим избытком и помещают в термостат, где выдерживают 30 мин при 20 ± 1 °С. Затем уровень воды доводят точно до метки, закрывают пикнометр пробкой, извлекают из термостата и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Плотность рассчитывают по формуле:

$$\rho_u = \frac{m_0 \rho_{ж}}{m_0 - (m_1 - m_2)}$$

где m_0 , m_1 , m_2 —соответственно масса навески, пикнометра с навеской и жидкостью (водой), пикнометра с жидкостью; $\rho_{ж}$ – плотность жидкости (для воды 0,998 г/см³).

Плотность определяют как среднюю арифметическую двух определений, различие между которыми не должно превышать 0,005 г/см³.

7.7 Определение морозостойкости

Морозостойкость образцов керамических материалов определяется в соответствии с ГОСТ 7025-91 и ГОСТ 27180-2019.

Контроль морозостойкости проводится по степени повреждений, для чего отбирается не менее пяти образцов-цилиндров диаметром и высотой 20 ± 2 мм.

Образцы укладывают в один ряд по высоте с зазорами между ними не менее 2 см на решетку в сосуд с водой температурой 20 ± 5 °С так, чтобы уровень воды был выше верха образцов на 2-10 см. Образцы выдерживали в воде 48 часов.

Замораживание образцов в морозильной камере (термостат электрический (морозильник)) и их оттаивание в воде осуществляется в контейнерах. Температура воздуха морозильной камеры до загрузки образцами должна быть не выше минус 15°С, а после загрузки не должна превышать минус 5°С. Началом замораживания образцов считают момент установления в камере температуры минус 15°С. Температура воздуха в камере от начала до конца замораживания должна быть от минус 15°С до минус 20°С. Продолжительность одного замораживания образцов составляет 2 часа.

После окончания замораживания образцы в контейнерах полностью погружают в сосуд с водой температурой 20 ± 5 °С, и выдерживают 1 ч (продолжительность оттаивания должна быть не менее половины продолжительности замораживания).

Одно замораживание с последующим оттаиванием составляет один цикл.

При оценке морозостойкости по степени повреждений после проведения требуемого числа циклов замораживания-оттаивания проводится визуальный осмотр образцов с фиксированием появившихся дефектов.

За значение морозостойкости принимается число циклов замораживания-оттаивания образцов, выдержавших испытания без видимых повреждений.

7.8 Определение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ)

Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) определяется с учетом Стандарта СТО РосГео 08-002-98 «Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы».

Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) рассчитывают суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{1}{g} \sum_{C_{\text{вых}}=0}^{C_{\text{исх}}=C_{\text{исх}}} V_p \cdot (C_{\text{исх}} - C_{\text{вых}}), \text{ мг/г}$$

где:

g – масса сухого сорбента, г;

V_p – объем раствора суммарный, прошедшего через сорбент, дм^3 ;

$C_{\text{исх}}$ – концентрация элемента в исходном растворе, мг/дм^3 ;

$C_{\text{вых}}$ – концентрация извлекаемого элемента в растворе после сорбента, мг/дм^3 .

8 Термический или термогравиметрический анализ

Термический или термогравиметрический анализ образцов керамических материалов проводится специализированными лабораториями. Результаты термического анализа фиксируют эндо- и экзоэффекты, выявляют температуру нагрева при обжиге, обеспечивающую его назначение (удаление влаги, полиморфные превращения, удаление примесей и др.), что используется при оптимизации параметров обжига.

Физические свойства основных минералов: температуру эндо- и экзотермических эффектов, фазовых превращений при обжиге определяют по справочным данным или в специализированных лабораториях.

9 Определение минерального состава

Определение минерального состава исследуемых сапонитсодержащих продуктов проводится с использованием рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА) и экспрессного рентгенографического полуколичественного фазового анализа глинистых минералов.

Допустимые средние квадратичные отклонения РКФА составляют 10% во всем интервале содержаний (от 1 до 100%) и оценивается по искусственным смесям, однако, точность показателей значительно повышается в интервале содержаний от 5 до 100%.

При выполнении аналитических работ необходимо руководствоваться ОСТ 41-08-212-04 «Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов».

10 Определение ионного состава водных систем

Концентрацию ионов меди, никеля, цинка, кобальта, марганца, стронция, молибдена, кальция, магния, натрия и калия в исследуемых растворах рекомендуется определять методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

11 Метрологическая оценка результатов

Оценка точности определяемых показателей производится по доверительному интервалу ΔI (границы, в пределах которых погрешность находится с заданной вероятностью).

Для расчета метрологических характеристик применяется экспрессный метод расчета погрешностей определения контролируемого показателя по числу опытов не менее 4-х.

При использовании экспрессного метода доверительный интервал для среднего значения (ΔJ) рассчитывается по формуле:

$$\Delta J = (x_{\max} - x_{\min}) \cdot k_n$$

где: x_{\max} – максимальный результат показателя в выборке из 4-х;

x_{\min} – минимальный результат в выборке;

k_n – коэффициент, значение которого подбирается из таблицы 10.1.

Рассчитанный по данным опытов доверительный интервал не должен превышать табличного значения ΔJ для заданного диапазона показателей.

Таблица 10.1 – Значение коэффициента k_n для расчета границ доверительного интервала средних результатов при варьировании

Число опытов	Уровень достоверности 95%
4	0,72
5	0,51
6	0,41
7	0,33
8	0,29
9	0,25
10	0,23
11	0,21

12 Мероприятия по технике безопасности

12.1 Указание символов и ссылок

Символ техники безопасности



Данный символ означает наличие опасности здоровью и жизни персонала. Необходимо строго учитывать данные указания и быть в этих случаях особенно осторожными. Весь обслуживающий персонал обязан ознакомиться со всеми указаниями по технике безопасности. Наряду с указаниями данной Методики необходимо учитывать общепринятые предписания по технике безопасности и предупреждению несчастных случаев.

Указание „Внимание!“

Внимание!

Внимание! Это указание представлено в тех местах, на которые необходимо обратить особое внимание в целях соблюдения предписаний, инструкций, ссылок и правильного режима работы и предотвращения повреждений и ошибок в процессе работы.

Указание**Указание!**

Указание! Данное указание обращает внимание на общие указания по проведению работ, которые требуют особого соблюдения.

12.2 Требуемый уровень специальной подготовки персонала

К работам допускается только проинструктированный персонал, имеющий соответствующее образование. Персонал должен получить специальные инструкции о возможных опасностях в процессе работы.

Персонал должен также заботиться о том, чтобы во время работы был запрещен несанкционированный доступ в рабочие зоны (помещения).



Персонал обязан немедленно сообщать обо всех изменениях оборудования, затрагивающих безопасность работы.

Оборудование должно эксплуатироваться всегда в безупречном состоянии.

12.3 Виды опасных воздействий

Основными источниками опасности и вредных воздействий при получении образцов керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов из сапонитсодержащих концентратов и определения их физико-технических свойств являются электрический ток привода вспомогательных агрегатов, их движущиеся части, точки заземления, нагретые поверхности и пыль.

Используемое оборудование подключается к источникам переменного и постоянного тока. Неправильное использование и подключение может привести к серьезному повреждению или поломке оборудования. Запуск, а также устранение неисправности должны осуществляться только квалифицированным специалистом.

	Не касайтесь любых электрических приборов или соединений, не убедившись, что система отключена от источника питания и нет высокого напряжения, во избежание электрического шока и поломки оборудования. Пуск установки и устранение неисправности должен производить только квалифицированный специалист.
Внимание!	Отключитесь от источников питания и ознакомьтесь со схемами подключения оборудования во избежание травм персонала или поломки оборудования.
Внимание!	Убедитесь, что вы полностью ознакомились с правилами безопасности при работе с оборудованием. Отдельное оборудование находится под напряжением. Неправильное использование может вызвать серьезные повреждения или привести к фатальному исходу. Запуск и устранение неисправности должен производить только квалифицированный специалист.
Внимание!	Во избежание поломок оборудования, убедитесь, что электропроводка (подвод электропитания) соответствует токовым нагрузкам.
	При всех видах работ вводу в эксплуатацию, эксплуатации, переналадке и техническому обслуживанию оборудования необходимо соблюдать порядок выключения техники.

	В процессе электрохимической сепарации образуется водород. Для обеспечения безопасной концентрации водорода в месте выхода обработанной воды должно быть обеспечено разбавление водорода воздухом до соотношения не менее чем 1:50. Разбавление осуществляется с помощью принудительной или естественной вентиляции.
	Розетки подключения оборудования должны иметь заземление.
	Запрещается прикасаться к движущимся элементам оборудования
	Запрещается прикасаться к поверхности моторов во время их работы.
	Запрещается подача электропитания (постоянного тока) на электролизеры в отсутствии протока через них требуемого потока воды.
Указание!	Строго следите за величиной постоянного тока, подаваемого на электрохимический сепаратор, так как ее снижение или превышение приведет к нарушению технологического процесса.

12.4 Дополнительные требования

Разделка проб, квартование и истирание проводятся в боксах с вытяжными устройствами (ГОСТ 12.1.005-88).

При работе с аппаратурой с питанием от электросети соблюдается ГОСТ 12.1.019-2017.

При выполнении работ технический персонал обеспечивается респираторами и спецодеждой.

Продукты переработки технологических проб методами обжига должны храниться в специальном помещении, оборудованном вытяжными устройствами.