

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»

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

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)

Научный консультант:

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

Официальные оппоненты:

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

Морозов Юрий Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Обогащение полезных ископаемых» Уральского государственного горного университета.

Ксенофонтов Борис Семенович, доктор технических наук, академик РЭА, профессор кафедры «Экология и промышленная безопасность», МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»).

Защита состоится « 19 » сентября 2023 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета 24.1.096.01 при Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4; тел./факс 8 (495) 360-89-60.

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

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

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Матвеева Т.Н.

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. 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.

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. Известно, что электрохимическая обработка высокоминерализованных вод также обеспечивает получение гипохлорита – эффективного детоксицирующего и дезинфицирующего агента, который получил широкое распространение в процессах обеззараживания бытовых стоков из-за высокой эффективности и низкой стоимости.

С 2005 г. после сдачи в эксплуатацию первой линии ОФ №1 АО «Севералмаз» ведутся добычные работы на трубке Архангельская, расположенной в южной части месторождения им. М.В. Ломоносова. Начиная с 2009 г. ведется разработка трубки «им. Карпинского-1».

На месторождении им. М.В. Ломоносова планируется извлечь более 300 млн. тонн алмазоносной руды и отвальных пород, которые практически полностью замещены глинистыми минералами, преимущественно сапонитом, содержание которого достигает 90 %.

В водной среде сапонит образует гелеобразную суспензию, минеральные агрегаты которой характеризуются крупностью менее 7 мкм, большой удельной поверхностью, высокой сорбционной способностью по отношению к воде и, как следствие, низкой скоростью осаждения, что создает сложности при обеспечении замкнутого водооборота на ОФ. Низкое качество оборотной воды (содержание более 100-150 г/дм³ твердой минеральной фазы, вязкость до 64 мПа·с) приводит к нарушению процессов извлечения алмазов, повышению расхода чистой воды и снижению экологической безопасности производства.

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

Актуальность работы обусловлена необходимостью организации эффективной системы водооборота, обеспечивающей высокое извлечение алмазов в процессах обогащения, снижение экологической нагрузки на окружающую среду и попутное получение сапонита (АО «Севералмаз») и раствора активного хлора (Мирнинско-Нюрбинский ГОК (МНГОК) АК «АЛРОСА» (ПАО)).

Методологической основой разработки новых комбинированных процессов кондиционирования, очистки и глубокой переработки техногенных вод горно-

обогачительных предприятий и изучения свойств смектитов и их дисперсных систем являются фундаментальные исследования видных отечественных и зарубежных ученых: 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.

Электролиз водных систем (электроокисление, электровосстановление, электродиализ, электрокоагуляция, электрофлотация и др.) обеспечивает возможность безреагентного регулирования ионного состава, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, газонасыщения жидкой фазы, и, как следствие, физико-химических свойств поверхности минералов, агрегатной устойчивости дисперсных систем, состояния и свойств реагентов, находящихся в контакте с обработанными водными системами.

Перечисленные преимущества позволили обосновать применение электрохимической технологии для очистки и глубокой переработки техногенных вод предприятий.

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.

Задачи исследований:

- научно обосновать 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;

- разработать требования к физико-химическим характеристикам техногенных вод, пригодных для электрохимического получения растворов гипохлорита и оптимальные параметры электролиза минерализованных оборотных вод натрий-хлоридного типа;

- оценить эффективность процесса обеззараживания сточных вод электрохимически обработанными оборотными водами;

- провести опытно-промышленные испытания и разработать технологический регламент получения гипохлорита из сливов хвостохранилищ и их утилизации в схемах обеззараживания водных систем;

- на основе анализа и изучения структуры, химического и фазового составов, кристаллохимических и электроповерхностных свойств сапонитсодержащих продуктов научно

обосновать эффективный метод и параметры извлечения сапонита из оборотных вод АО «Севералмаз»;

- разработать технологическую схему, экспериментальные образцы и оптимальные параметры работы оборудования для извлечения сапонита из оборотных вод;

- научно обосновать и разработать эффективные методы модифицирования структурно-химических, механических и сорбционных свойств сапонита для получения керамических материалов и сорбентов;

- обосновать рациональные режимы применения и регенерации сорбентов на основе модифицированных сапонитов, провести укрупненные лабораторные испытания разработанных сорбентов;

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

Методы исследований: РЭМ, РСМА, оптическая микроскопия, ДСК, РФА, РФЛА для изучения состава и структуры исследуемых твердых фаз; лазерная дифракция и сорбционный метод для определения удельной поверхности и крупности шламовых частиц. Титри-, вольтамперо-, кондуктометрия, ионная хроматография, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия, МС-ИСП и АЭС-ИСП анализы для определения физико-химических характеристик исследуемых вод. Методы электрофореза и электроосмоса для оценки электроповерхностных свойств шламовых частиц. Исследования сорбционных свойств выполнены согласно стандарту СТО РосГео 08-002-98. Определение статических параметров адсорбции ионов тяжелых металлов выполнено методом построения и математической обработки изотерм адсорбции. Математическая обработка результатов экспериментов.

Объекты исследований: комбинированные процессы очистки и глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий:

- электрохимическое получение растворов гипохлорита из высокоминерализованных вод и обеззараживание сточных вод с их использованием;

- электрохимическая сепарация сапонитсодержащих техногенных вод (суспензий);

- химическое, электрохимическое и термическое модифицирование сапонитсодержащих продуктов для получения строительных материалов и сорбентов;

- сорбция тяжелых металлов на модифицированных сапонитах и их регенерация.

Предметы исследований:

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

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

- параметры процессов и конструкции аппаратов для электрохимического кондиционирования высокоминерализованных техногенных вод;

- технологические показатели извлечения сапонита в процессе электрохимической сепарации сапонитсодержащих техногенных вод;

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

- технологические показатели извлечения (сорбции) тяжелых металлов на исходных и модифицированных сапонитсодержащих продуктах;

- химический и фазовый составы, структурно-текстурные свойства новообразований на сапонитсодержащих продуктах после взаимодействия с растворами тяжелых металлов.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основе анализа кислотно-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 A/m^2 , продолжительность обработки – 34 с, исходная концентрация хлорид-ионов от 5 до 11 г/дм^3 обеспечивают при минимальных энергетических затратах получение раствора активного хлора с концентрацией $(145 \pm 2) \text{ мг/дм}^3$, 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. м^3 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/дм^3 , достаточной для эффективного протекания процессов обогащения в условиях замкнутого водооборота.

3. Механизм извлечения сапонитсодержащего продукта 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/дм^3 .

4. Механизм электрохимической модификации и термической обработки сапонита при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ сапонитсодержащего продукта 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 металлосодержащих 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 ~ 145 мг/дм³, необходимой и достаточной для процесса обеззараживания сточных городских вод.

3. Научно обоснован процесс электрохимической сепарации и вскрыт механизм извлечения сапонитсодержащего продукта 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 °С) модификации сапонита – техногенного продукта оборотных вод обогатительного процесса алмазосодержащих кимберлитов, 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 процесс получения высококачественных керамических материалов с улучшенными физико-механическими и декоративными характеристиками.

5. Вскрыт механизм химической и электрохимической модификации с последующей термической обработкой при температуре 750 °С сапонитсодержащего продукта, 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 металлосодержащих фаз на сапоните.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются корректностью поставленных задач; 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 технологических параметров и разработке оборудования для электрохимической обработки техногенных вод, обеспечивающих возможность утилизации до 1,0 млн. м³/год высокоминерализованной оборотной воды ОФ№3 МНГОКа 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 ОФ: №3 МНГОКа, №12 УГОКа и №1 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 сапонита из техногенных вод алмазодобывающих предприятий и методов его модификации, обеспечивающих направленное изменение структуры, минерального и химического составов, физико-химических и электрических свойств минерала; в разработке методик, организации и участии в проведении экспериментальных исследований и опытно-промышленных испытаний, разработке электрохимической технологии переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций.

Апробация работы: основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях (конгрессах): IMPC 2018, «Плаксинские чтения» (2003, 2006-2009, 2012-2017, 2020, 2021), «Конгресс обогатителей стран СНГ» (2009 - 2011); «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения» (2010), «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (2016), «Минералогия техногенеза» (2016, 2017), «Проблемы освоения недр в XXI веке – глазами молодых» (2017, 2019), «Неделя горняка» (2012-2013, 2019); научные семинары ИПКОН РАН (2009-2022).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 53 работах, из них 22 статьи – в журналах из перечня ВАК Минобрнауки России, получено 4 патента.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы из 298 наименований, содержит 405 страниц машинописного текста, из них 107 страниц в виде приложений, 113 рисунков, 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 сотрудникам АО «Севералмаз» за помощь в проведении испытаний.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В диссертации на основании выполненных 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.

В первой главе диссертации приведены результаты литературного обзора по анализу условий накопления, состояния методов очистки и переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, а также методов модифицирования смектитов с оценкой возможности получения товарных продуктов. Во второй главе описаны методики и приборное обеспечение экспериментальных и технологических исследований. В третьей главе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса электрохимической переработки и утилизации высокоминерализованной техногенной воды ОФ №3 Мирнинско-Нюрбинского ГОКа (МНГОКа) в виде растворов активного хлора. Установлены зависимости концентрации активного хлора в техногенных водах от параметров электрохимической обработки и натрий-хлоридной минерализации воды; определены оптимальные параметры электрохимического кондиционирования техногенных вод. Приведены результаты исследований процесса обеззараживания сточных городских вод электрохимически обработанной водой. В четвертой главе научно обоснован механизм электрохимической сепарации для извлечения сапонита и обесшламливания техногенных вод ОФ АО «Севералмаз», представлены результаты изучения зависимости извлечения сапонита

от параметров процесса электрохимической сепарации техногенной воды и опытно-промышленных испытаний разработанного сепаратора, обеспечивающего получение осветленной воды и сапонита. В пятой главе приведены результаты исследований по электрохимической, химической и термической модификации физико-химических, механических и сорбционных свойств сапонита для получения керамических материалов и сорбентов. В шестой главе представлены результаты испытаний сорбента на основе модифицированных сапонитов с определением статической и полной динамической обменной емкости по отношению к катионам меди, а также результаты апробации сорбента для очистки промышленных вод от тяжелых металлов.

Обоснование процесса электрохимической переработки и утилизации минерализованной оборотной воды ОФ №3 в виде растворов активного хлора

Основными причинами, затрудняющими проведение процессов очистки и водоподготовки техногенных вод алмазодобывающих предприятий, являются: высокая (хлоридного типа) минерализация (оборотные воды ОФ №3 МНГОКа, ОФ №12 УГОКа, рассолы карьеров и др.) и высокое содержание тонкодисперсных шламов (сапонитсодержащие оборотные воды предприятий АО «Севералмаз», шламосодержащие воды ОФ №14 Айхальского ГОКа, ОФ №16 МНГОКа и др.). Поэтому в настоящее время существует проблема переполнения хвостохранилищ ОФ оборотными водами, что обуславливает необходимость переработки вод в больших объемах или увеличения объемов хвостохранилищ, требующего значительных капитальных затрат.

Техногенные воды ОФ №3 МНГОКа характеризуются минерализацией до 22 г/дм^3 (в т.ч. концентрация хлорид-ионов до $10,5 \text{ г/дм}^3$), что существенно затрудняет и практически делает невозможным очистку воды с использованием сорбционных, ионообменных, мембранных, криогенных, электродиализных и других технологий. По этой причине существует необходимость в разработке технологии, обеспечивающей утилизацию техногенной воды ОФ №3 в объемах не менее 1 млн. м^3 в год. На основе анализа ионных составов воды ОФ и сточных вод комплекса очистных сооружений (КОС) г. Мирный (таблица 1), установлена возможность их смешения от 1:36 до 1:12 (величина минерализации в продуктах смешения допускается до 1 г/дм^3 , концентрация хлорид-ионов – до 350 мг/дм^3) со сточными городскими водами с предварительной переработкой воды ОФ в раствор активного хлора за счет электрохимического перевода хлорид-иона в гипохлорит для обеззараживания сточных городских вод. Промышленная реализация данного предложения обеспечит утилизацию до $1,0 \text{ млн. м}^3/\text{год}$ техногенной воды при обеззараживании до $2200 \text{ м}^3/\text{ч}$ сточных городских вод.

Техногенные воды ОФ №12 УГОКа также характеризуются высокой (до $16,9 \text{ г/дм}^3$) величиной минерализации (в т.ч. концентрация хлорид-ионов достигает $10,2 \text{ г/дм}^3$), что позволяет их утилизировать в объеме до $0,5 \text{ млн. м}^3/\text{год}$ (с учетом элементного состава) в виде раствора гипохлорита для обеззараживания маломинерализованных ($0,3 \text{ г/дм}^3$) сточных городских вод.

В связи с вышеизложенным, исследования по получению электрохимическим методом растворов активного хлора из техногенных высокоминерализованных вод ОФ №3 и №12 для использования в качестве реагента, обеззараживающего сточные городские воды, актуальны и позволят разработать технические решения для утилизации техногенных вод.

Производство гипохлорита натрия методом электролиза рассолов, получаемых из поваренной соли, характеризуется высокими эксплуатационными затратами из-за расхода более 125 литров чистой воды и 3,5 кг соли на получение 1 кг активного хлора, обеспечения доставки и хранения соли. Поэтому использование природных и промышленных минерализованных вод для получения растворов гипохлорита методом электролиза обеспечит значительную экономию средств. Электролизом минерализованных вод получают растворы с содержанием до 8 г/дм³ активного хлора. При этом гипохлорит натрия, получаемый из природных и техногенных вод, характеризуется максимальным бактерицидным воздействием в процессах обеззараживания вод с высокой исходной зараженностью за счет присутствия в них соединения йода, брома и др., которые в процессе электролиза образуют сильные окислители.

Техногенные воды ОФ №3, характеризуются слабощелочными значениями рН (8,1-9,5), низким окислительно-восстановительным потенциалом (130-180 мВ относительно хлор-серебряного электрода), цветностью менее 5°, мутностью менее 0,5 мг/дм³, концентрацией ионов железа до 0,5 мг/дм³ и содержанием взвешенных частиц – менее 0,25 мг/дм³. В процессе их электролиза эксплуатационные расходы определяются энергозатратами, поэтому обработку рекомендуется проводить с получением слабоконцентрированных растворов гипохлорита (до 1 г/дм³) при степени конверсии хлорида натрия в гипохлорит натрия от 10 % до 20 %. В связи с этим, при получении из минерализованных вод растворов с концентрацией активного хлора до 1 г/дм³ концентрация в них хлорид-ионов должна составлять 5-10 г/дм³ (8,2-16,4 г/дм³ NaCl). Техногенные воды ОФ №3 характеризуются концентрацией хлоридов от 5,5 до 10,5 г/дм³ (таблица 1).

Таким образом, существуют все условия для использования высокоминерализованных вод ОФ №3 в качестве растворов для электрохимического получения гипохлорита натрия.

Однако из-за высокой минерализации техногенных вод существует ограничение допустимого соотношения смешения полученных растворов гипохлорита и маломинерализованных обеззараживаемых сточных вод, так как допустимая минерализация воды, сбрасываемой в речную сеть, не должна превышать 1 г/дм³.

Кроме показателя минерализации допустимое соотношение смешения должно быть проверено по всем компонентам (например, сульфат-ионам), присутствующим в минерализованных техногенных водах, которые превышают ПДК. Если в продуктах смешения присутствуют компоненты 1 и 2 класса опасности, то сумма отношений концентраций каждого из компонентов к соответствующим ПДК не должна превышать 1.

Наиболее перспективным объектом, на который возможно поставлять гипохлорит натрия, полученный из техногенной воды ОФ №3, является КОС г. Мирный, объемы сброса сточных вод которого составляют около 2200 м³/час. При этом требуемая исходная концентрация активного хлора в стоках для их обеззараживания составляет 12 мг/дм³, остаточная концентрация после 30 мин контакта со сточными водами – от 0,3 до 1,5 мг/дм³.

На основе результатов химического анализа воды ОФ №3 (таблица 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. Тогда как сточные воды КОС характеризуются низкой минерализацией (0,44-0,57 г/дм³).

Тогда допустимое соотношение смешения полученного из воды ОФ №3 раствора активного хлора с обеззараживаемой сточной водой ориентировочно составит: в теплое время года более 18; в период ледостава – более 36. Ионные составы продуктов смешения

минерализованных техногенных вод ОФ №3 и сточных вод КОС, представленные в таблице 1, подтверждают указанное допустимое соотношение. 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.

Таблица 1 – Ионный состав техногенных, сточных вод и продуктов их смешения

Наименование проб	Концентрация, г/дм ³						Минерализация, г/дм ³
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
Техн. вода (апрель)	1,12	0,23	4,24	0,08	7,74	1,89	15,30
Техн. вода (июнь)	0,88	0,24	3,71	0,06	5,52	1,63	12,05
Техн. вода (февраль)	1,34	0,23	7,37	0,07	10,54	2,22	21,78
Техн. вода (март)	1,28	0,30	6,31	0,07	10,37	2,21	20,52
Сточная вода КОС (апрель)	0,05	0,03	0,04	0,09	0,10	0,12	0,44
Сточная вода КОС (март)	0,05	0,02	0,11	0,10	0,15	0,14	0,56
Техн. вода : ст. вода =							
1:30 (апрель)	0,08	0,02	0,24	0,09	0,33	0,23	1,00
1:12 (июнь)	0,07	0,04	0,22	0,07	0,40	0,21	1,02
1:18 (июнь)	0,08	0,04	0,18	0,07	0,33	0,15	0,85
1:36 (июнь)	0,05	0,02	0,10	0,09	0,19	0,14	0,59
1:18 (апрель)	0,12	0,02	0,49	0,09	0,73	0,26	1,71
1:27 (апрель)	0,10	0,03	0,35	0,09	0,53	0,21	1,31
1:36 (апрель)	0,08	0,02	0,27	0,03	0,41	0,18	0,99
1:36 (март)	0,09	0,03	0,30	-	0,42	0,19	1,02

Таким образом, из хвостохранилища ОФ №3 можно утилизировать до 120 м³/ч техногенной 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 воду из хвостохранилища с менее минерализованной водой из «маневровой» емкости хвостохранилища.

Экспериментальное изучение процесса электрохимической переработки и утилизации минерализованной оборотной воды ОФ №3 в виде растворов активного хлора

С целью определения энергосберегающих режимов электрохимического кондиционирования оборотной воды и основных параметров проектируемой промышленной электролизной установки определены вольт-амперные характеристики процесса электролиза воды и изучены зависимости концентрации активного хлора в обработанной воде от анодной плотности тока и производительности электролизера (рисунок 1).

Электролиз проводили с использованием анодов ПТА при анодной плотности тока от 250 до 1 500 А/м². Установлено, что при производительности электролизера (Q, дм³/ч) от 0,25 до 1 м³/ч возможно получение растворов с концентрацией активного хлора более 500 мг/дм³, при требуемых расчетных величинах от 231,6 до 451,6 мг/дм³. Концентрация активного хлора в обработанной воде (C_{ак}, мг/дм³) прямо пропорциональна анодной плотности тока (I_а, А/м²), продолжительности обработки оборотной воды в аппарате (t, мин) и коэффициенту (k), зависящему от производительности аппарата (1 000 дм³/ч ~ продолжительности обработки 11,5; 250 дм³/ч ~ 46,1 с) (рисунок 1): C_{ак} = k·t·I_а. При этом произведение k·t (обозначим как коэффициент k_t), в зависимости от времени обработки, равно: при 46,1 с – 0,5438; 23,0 с –

0,3076; 15,4 с – 0,208; 11,5 с – 0,1531 (рисунок 1). Тогда зависимость коэффициента k_t от продолжительности обработки воды в аппарате (t , с) можно представить как: $k_t = 0,0123 \cdot t$.

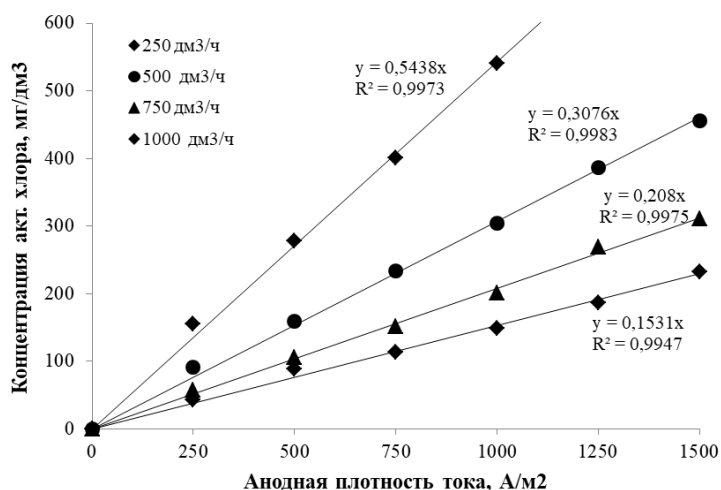


Рисунок 1 – Зависимость концентрации активного хлора в электрохимически обработанной оборотной воде ОФ №3 от плотности тока и производительности электролизера

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 как: $C_{ax} = 771,5 \cdot q$.

Концентрацию активного хлора в обработанной воде можно также выразить через электрохимический эквивалент ($q_{эx}$) хлор-газа (1325 мг/А·ч) и выход по току (ВТ, дол.ед.):

$$C_{ax} = 960,6 \cdot ВТ \cdot q \quad (1)$$

С целью определения энергосберегающих параметров работы электролизной установки определены зависимости (рисунок 2) удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг гипохлорита и обработку 1 м³ оборотной воды в зависимости от анодной плотности тока на электродах (I_s , А/м²) и производительности электролизера (Q , дм³/ч). Установлено, что повышение продолжительности электролиза более 35 секунд и I_s более 500 А/м² приводит к значительному увеличению удельного расхода электроэнергии как на обработку 1 м³ воды, так и на получение 1 кг гипохлорита.

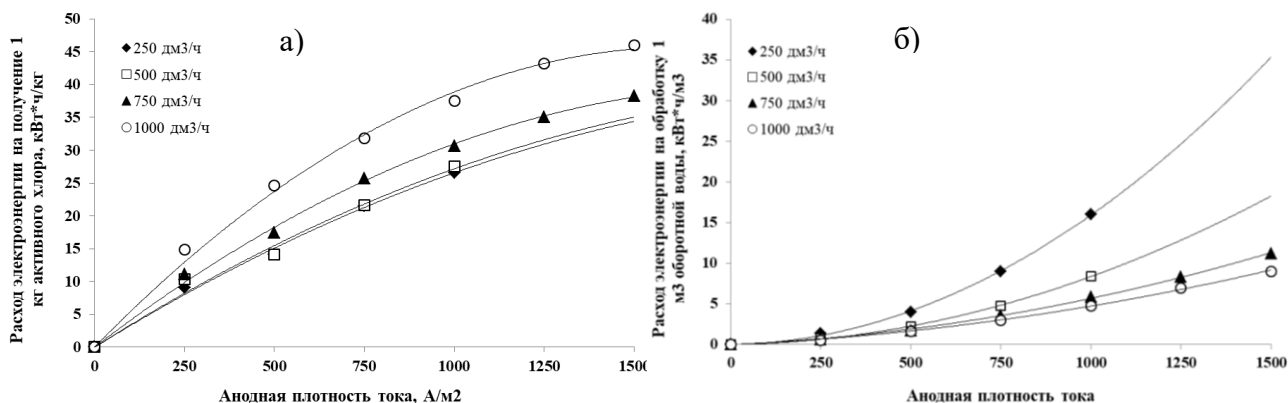


Рисунок 2 – Зависимости удельного расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора (а) и обработку 1 м³ оборотной воды (б) от I_s и Q

В процессе экспериментов также рассчитаны показатели выхода по току (ВТ) активного хлора в процессе электролиза оборотной воды в зависимости от I_s и Q . Установлено, что величина I_s (в диапазоне от 250 до 1 500 А/м²) не оказывает влияние на ВТ, изменение которого обусловлено продолжительностью обработки воды. Оптимальная продолжительность обработки воды (от 11,5 до 35 сек) обеспечивает ВТ активного хлора в процессе электролиза воды в пределах от 79,7 % до 80,1 %.

Таким образом, в результате проведения экспериментальных исследований установлена возможность получения растворов с требуемой (231,6–451,6 мг/дм³) концентрацией активного хлора, а также экспериментальные зависимости концентрации активного хлора в оборотной воде и эффективности процесса электролиза (ВТ) от параметров электрохимической обработки.

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

Высокая минерализация оборотных вод ОФ.№3 МНГОКа обусловлена периодической переработкой кимберлитов трубки «Интернациональная», характеризующихся высоким содержанием растворимого в воде минерала галита с химической формулой NaCl. В связи с чем в работе исследовано влияние минерализации натрий-хлоридных растворов на эффективность электрохимического получения из них растворов активного хлора.

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. Выявлено присутствие в галите примесей солей KCl, CaCl₂, MgCl₂, K₂SO₄, MgSO₄ и CaSO₄, а также нерастворимых минеральных примесей, среднее содержание которых составило ~4,2 %. Исследования по изучению влияния натрий-хлоридной минерализации воды (концентрация NaCl 10, 20, 50, 75 и 100 г/дм³) на эффективность получения активного хлора проведены в лабораторном электролизере при анодных плотностях тока 250, 500, 750 А/м² и продолжительности электрохимической обработки 5 мин (таблица 2).

Таблица 2 – Концентрация активного хлора и коэффициент минерализации (k_m , ед)

I_s , А/м ² (q, А·ч/дм ³)	Концентрация активного хлора, г/дм ³ /(k_m , ед)				
	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/(0,91)	1,30/(0,92)	1,35/(0,96)	1,38/(0,98)	1,41/(1,0)
500 (4,57)	2,55/(0,89)	2,62/(0,91)	2,76/(0,96)	2,82/(0,98)	2,87/(1,0)
750 (6,88)	3,85/(0,90)	3,95/(0,93)	4,10/(0,96)	4,17/(0,97)	4,26/(1,0)
Среднее	(0,90)	(0,92)	(0,96)	(0,98)	(1,0)

Установлено, что с увеличением концентрации в растворе хлорида натрия более 10 г/дм³ происходит незначительное увеличение концентрации активного хлора в процессе электролиза. Если принять максимальную концентрацию активного хлора (при 100 г/дм³) за 1 (100 %), а остальные в долях ед., то результаты таблицы 2 можно представить в виде коэффициента минерализации (k_m), оценивающего влияние концентрации хлорида натрия (C_{NaCl} , г/дм³) на эффективность получения активного хлора: $k_m = 0,0011 \cdot C_{NaCl} + 0,897$.

Оптимизация процесса электрохимического получения растворов активного хлора

Для оптимизации процесса получения растворов активного хлора из минерализованных оборотных вод использован статистический метод поверхности отклика (RSM), основанный на центральном композитном плане (CCD). Метод RSM основан на применении количественных данных результатов экспериментов для решения многомерных уравнений с использованием программного комплекса STATISTICA, version 10.

Чтобы композиционный план был рототабельным, величина плеча (α) при числе переменных $k < 5$ выбирается из условий: $\alpha = 2^{k/4} = 2^{2/4} = 1,41$.

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. После выбора переменных и откликов был разработан план 12 экспериментов.

На основе результатов экспериментов, выполненных согласно CCD, выявлены модифицированные полиномиальные модели второго порядка для трех выбранных ответов, которые определяются следующими уравнениями:

$$R_1 = -76,905 + 0,0336 \cdot X_1 - 0,000016 \cdot X_1^2 + 7,13 \cdot X_2 - 0,155 \cdot X_2^2 + 0,0123 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (2)$$

$$R_2 = 15,276 + 0,036 \cdot X_1 - 0,0000037 \cdot X_1^2 + 1,11 \cdot X_2 + 0,020 \cdot X_2^2 - 0,0002 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (3)$$

$$R_3 = 7,454 - 0,0177 \cdot X_1 + 0,0000096 \cdot X_1^2 - 0,39 \cdot X_2 + 0,0032 \cdot X_2^2 + 0,00072 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (4)$$

Полученные на основе дисперсионного анализа коэффициенты детерминации R^2 для концентрации активного хлора в обработанной оборотной воде, расхода электроэнергии на получение 1 кг активного хлора на электрохимическую обработку 1 м³ оборотной воды составляют 0,999, 0,980 и 0,981 соответственно, свидетельствуют об устойчивой корреляционной зависимости между наблюдаемыми и прогнозируемыми значениями.

Графики поверхности откликов R_i , построенные согласно уравнениям 2-4 приведены на рисунках 3-5.

Рост концентрации активного хлора с увеличением анодной плотности тока (I_s) и продолжительности электрохимической обработки (t) (рисунок 3) объясняется законом Фарадея. Повышение энергозатрат на обработку 1 м³ оборотной воды (q , Вт·ч/м³) с увеличением I_s и t (рисунок 4) объясняется тем, что величина q прямо пропорциональна силе тока, напряжению и t , и обратно пропорциональна объему обрабатываемой воды. Рост энергозатрат на получение 1 кг активного хлора (рисунок 5) с увеличением I_s объясняется тем, что с увеличением концентрации активного хлора в обрабатываемой воде происходит интенсификация побочных реакций, снижающих выход основного вещества по току. Незначительное снижение энергозатрат на получение 1 кг гипохлорита с увеличением продолжительности обработки при высоких плотностях тока можно объяснить нагревом обрабатываемой оборотной воды, повышающим удельную электропроводность раствора.

В результате оптимизации процесса электрохимического получения растворов активного хлора из минерализованных техногенных вод получены уравнения полиномиальных моделей для трех выбранных факторов и построены графики поверхности отклика концентрации активного хлора, расхода электроэнергии на обработку 1 м³ воды и получение 1 кг активного хлора в зависимости от I_s и t .

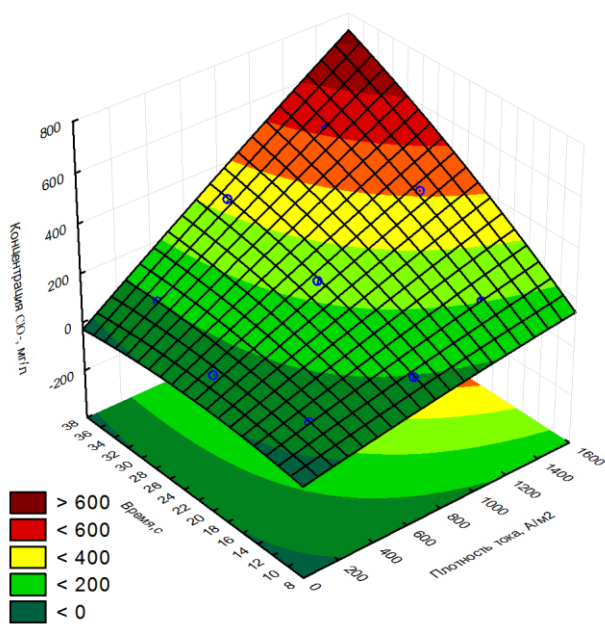


Рисунок 3 – График поверхности отклика концентрации активного хлора

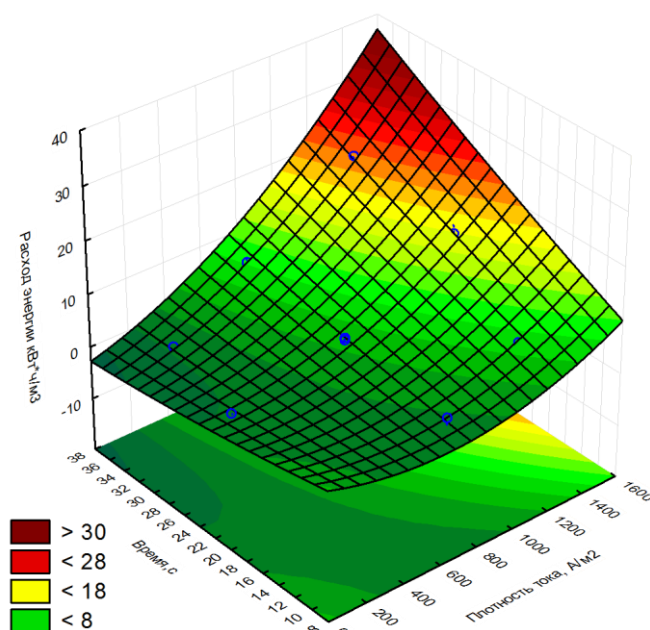


Рисунок 4 – График поверхности отклика расхода электроэнергии на обработку 1 м³ воды

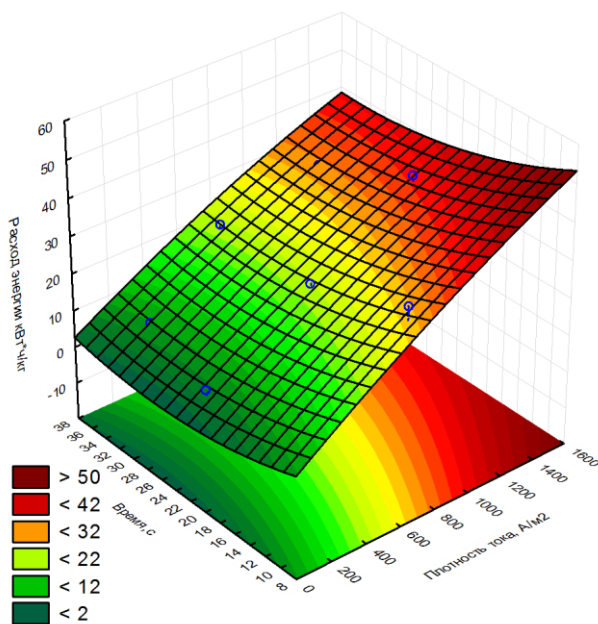


Рисунок 5 – График поверхности отклика расхода электроэнергии на 1 кг активного хлора

Исследование процесса обеззараживания сточных вод электрохимически обработанными оборотными водами обогатительных фабрик

Как описывалось ранее, согласно требованиям КОС г. Мирный после 30 мин контакта гипохлорита со сточными водами остаточная концентрация активного хлора должна находиться в пределах 0,3-1,5 мг/дм³. В результате проведенных исследований по изучению кинетики изменения концентрации активного хлора в продуктах смешения электрохимически обработанной оборотной воды ($I_s = 250-750 \text{ A/m}^2$, $t = 11,5 \text{ с}$) с концентрацией активного хлора от 77 до 230 мг/дм³, со сточной водой КОС при соотношениях 1:36, 1:18 и 1:12 установлено, что полное обеззараживание сточной воды обеспечивается исходной концентрацией в ней активного хлора $\sim 4 \text{ мг/дм}^3$. Тогда требуемая максимальная концентрация активного хлора в

обработанной оборотной воде (при смешении со сточными водами 1:36) составляет ~ 145 мг/дм³, а минимальная (при смешении 1:12) ~ 50 мг/дм³.

Низкая величина исходной концентрации в электрохимически обработанной оборотной воде активного хлора, требуемая для полного обеззараживания сточных вод, по сравнению с расчетной (150-451,6 мг/дм³) объясняется более высокой эффективностью электрохимически полученного активного хлора по сравнению с жидким хлором.

Выбор оптимальных параметров обработки минерализованной техногенной воды для получения в ней максимально требуемой концентрации активного хлора 145 мг/дм³ проводили на основе полученных уравнений (2-4) полиномиальных моделей и графиков поверхности отклика с использованием функции желательности. На основании профилей предсказанных значений и функций желательности определены оптимальные значения независимых переменных, обеспечивающие концентрацию в ней активного хлора 145 мг/дм³: анодная плотность тока (X_1) – 326 А/м², продолжительность обработки (X_2) – 34,2 с. При этом удельный расход электроэнергии составляет: на получение 1 кг активного хлора – 10,3 кВт·ч; на обработку 1 м³ техногенной воды – 1,12 кВт·ч (при показателе желательности 0,92).

Экспериментально установлено, что 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 I_s менее 500 А/м²) до 21 час при снижении концентрации активного хлора на 20-30 %. При этом использование раствора гипохлорита после его хранения в течение 21 ч оказывает такое же обеззараживающее воздействие на сточные воды, как и свежеполученные растворы.

Результатами контрольных испытаний электрохимической технологии с привлечением аккредитованной «Промышленно-санитарной лаборатории Мирнинского ГОКа» подтверждена возможность утилизации минерализованной воды ОФ №3 в виде растворов активного хлора для обеззараживания сточных вод г. Мирный и допустимое соотношение смешения электрохимически обработанной воды ОФ №3 со сточными водами от 1:36 до 1:18, при котором обеспечивается требуемый уровень обеззараживания сточных вод, минерализации, ионного состава по отдельным компонентам и кислотно-основных свойств продуктов смешения для сброса в речную сеть.

Разработка технологической схемы переработки техногенных вод ОФ №3

На основе результатов лабораторных и опытно-промышленных испытаний электрохимического способа утилизации воды ОФ №3 в виде реагента для обеззараживания сточных вод КОС разработана техническая документация в составе:

- «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».

На основе разработанной технической документации, заключений НИ ЦИГТ и ФГУП НИИ «Синтез» с КБ, результатов химического анализа сточных, минерализованных вод после электрохимической обработки и продуктов их смешения, полученных Промышленно-санитарной лабораторией Мирнинского 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».

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения схемы подготовки оборотной воды для ликвидации излишков воды из хвостохранилища ОФ №3 составит 57,82 млн. рублей.

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

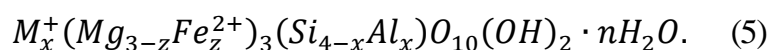
На разработанную технологию получен патент РФ №2540616 «Способ обеззараживания водных систем минерализованными промышленными водами в виде растворов гипохлорита».

Научное обоснование электрохимической сепарации для извлечения сапонита и обесшламливания техногенных вод предприятий АО «Севералмаз»

Уникальные свойства сапонита (высокая емкость катионного обмена, набухание и реологические свойства, гидратация и дегидратация, связывающая способность и способность реагировать с неорганическими и органическими реагентами) являются результатом слоистого характера кристаллической структуры, содержащей слабосвязанные катионы; малого размера частиц и большой удельной площади поверхности. Сапонит отличается от других смектитов тем, что отрицательный тетраэдрический заряд из-за замещения Si^{4+} на Al^{3+} намного больше и всегда перевешивает любой возможный положительный заряд октаэдрического слоя.

В общем случае структуру смектитов можно представить как совокупность силикатных слоев (две тетраэдрические и одна октаэдрическая сетка – 2:1 слои), разделенных межслоевыми промежутками, которые заполнены молекулами воды и обменными катионами.

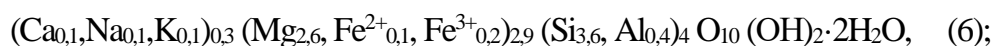
Сапониты входят в тройку распространенных минералов группы смектита. Идеализированный состав сапонитов определяется формулой:



В литературе предложено 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- Fe^{2+} -сапонит ($0,75 < z \leq 1,5$), Fe^{2+} -Mg-сапонит ($1,5 < z \leq 2,25$) и Fe^{2+} -сапонит ($z > 2,25$).

Химический состав сапонитов сильно варьируется из-за замещений Fe^{3+} и Al^{3+} на Fe^{2+} и Mg^{2+} в октаэдрическом листе и Si^{4+} на Al^{3+} и Fe^{3+} – в тетраэдрическом листе.

На основе анализа литературы, с учетом минерального и химического составов кристаллохимические формулы сапонита Архангельской кимберлитовой провинции, рассчитанные на 22 заряда, можно представить в следующих трех видах:



На основе данных формул и кристаллохимической классификации сапонитов 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 приграничной области между низкозарядными ($0,15 \leq x < 0,5$) и высокозарядными ($x \geq 0,5$) сапонитами).

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 и суммарную величину всего заряда минерала.

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

Для формулы (6) заряд слоя составит: $-22 + 2 \cdot 2,6 + 2 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 3,6 + 3 \cdot 0,4 = -0,4$.

По аналогии для формулы (7): $-22 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 3,4 + 3 \cdot 0,6 = -0,8$.

Для формулы (8): $-22 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 3,5 + 3 \cdot 0,5 = -0,7$.

Заряды слоев компенсируются эквивалентным количеством катионов-компенсаторов.

Заряды тетраэдрических сеток рассчитываются как разность между теоретическим анионным зарядом сетки $-16,0$ и суммой зарядов тетраэдрических катионов: для формул 6-8, соответственно: $-16 + 4 \cdot 3,6 + 3 \cdot 0,4 = -0,4$; $-16 + 4 \cdot 3,4 + 3 \cdot 0,6 = -0,6$; $-16 + 4 \cdot 3,5 + 3 \cdot 0,5 = -0,5$.

Аналогичным образом заряды октаэдрических сеток находятся как разница между теоретическим зарядом анионной октаэдрической сетки $-6,0$ и суммой зарядов октаэдрических катионов для (6-8), соответственно: $-6 + 2 \cdot 2,6 + 2 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 = 0$; $-6 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 = -0,2$; $-6 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 0,2 = -0,2$.

Приведенные выше расчеты предполагают, что анионный заряд формульной единицы равен $-22,0$. Изменяющимся зарядом боковых сколов можно пренебречь.

По величине суммы тетраэдрического (x) и октаэдрического (y) зарядов возможно определить поверхностную плотность заряда (σ_0 , Кл/м²), под которой понимается величина нескомпенсированного заряда слоя, отнесенная к единице площади базальной поверхности минерала. Расчет поверхностной плотности заряда проводится следующим образом:

$$\sigma_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (x+y)/ab. \quad (9)$$

Для сапонита с параметрами ячейки $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,21 \text{ \AA}$ и зарядом слоя $0,4$; $0,8$ и $0,7$ (формулы 6-8) поверхностная плотность заряда составит, соответственно: $\sigma_{01} = 0,131 \text{ Кл/м}^2$; $\sigma_{02} = 0,263 \text{ Кл/м}^2$; $\sigma_{03} = 0,230 \text{ Кл/м}^2$.

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 межслоевом пространстве:

$$A_c = ab/2 \cdot (x + y) [\text{\AA}^2/\text{заряд}]. \quad (10)$$

С учетом формул сапонита (6-8) площадь базальной поверхности минерала, приходящаяся на один межслоевой катион, составит, соответственно: $A_{c1} = 61,01 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$; $A_{c2} = 30,51 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$; $A_{c3} = 34,86 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$.

Таким образом, с учетом анализа литературных данных установлены возможные формулы сапонита Архангельской алмазоносной провинции, на основе которых рассчитаны величины: - заряда слоя равные: $-0,4$; $-0,8$ 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: $13,1 \text{ мкКл/см}^2$; $26,3 \text{ мкКл/см}^2$ и $23,0 \text{ мкКл/см}^2$; площадь базальной поверхности минерала, приходящаяся на один межслоевой катион: $61,01 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$; $30,51 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$ и $34,86 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$.

Электроосмотические и электрофоретические свойства сапонитсодержащих суспензий

Если поместить суспензию глинистых частиц в аппарате с электродами с заданной разностью потенциалов, то часть ионных гидратных комплексов, входящих в диффузную часть

ДЭС, начнет перемещаться к катоду, увлекая молекулы воды в соответствии с величиной их гидратного числа, тогда как отрицательно заряженные частицы глины начнут перемещаться к аноду. Т.е. в постоянном электрическом поле можно реализовать процесс обезвоживания сапонитсодержащей суспензии.

Для определения заряда сапонита и возможности обезвоживания тонкодисперсных суспензий в поле постоянного тока проведены измерения величины дзета-потенциала (ζ) поверхности частиц сапонита, их электрофоретической скорости к аноду и осмотической скорости движения воды к катоду. Установлено, что величина дзета-потенциала поверхности частиц сапонита, определенная методом электроосмоса (таблица 3), изменялась в области отрицательных значений от -55 до -42,7 мВ и в незначительной степени зависела от подаваемого на электроды напряжения (U). Наблюдалась четкая зависимость электроосмотической скорости (v) движения воды между катодом и анодом от напряжения при его изменении с 10 до 60 В.

Таблица 3 – Дзета-потенциал поверхности сапонита и скорость перемещения жидкости (v) методом электроосмоса

U, В	10	20	30	40	50	60
I, мА/(I _s , А/м ²)	0,12/(11,9)	0,25/(25,9)	0,39/(40,5)	0,51/(52,9)	0,62/(64,3)	0,74/(76,8)
ζ , мВ	-55	-47,9	-47,2	-44,8	-42,9	-42,7
v, мкм/сек	28,5	54	82,8	102,8	119,7	142,2

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:

$$U_0 = k \cdot \Delta\varphi = 2,47 \cdot \Delta\varphi. \quad (11)$$

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:

$$U_0 = U_{осм} \cdot \Delta\varphi / l, \quad (12)$$

где l – расстояние между электродами, см.

Тогда из выражения (11) следует, что k (равное 2,47) представляет собой соотношение $U_{осм} / l$ (мкм/В·с). Следовательно $U_{осм}$ – электроосмотическая подвижность воды в поле напряженностью 1 В/м соответствует произведению ($k \cdot l$) и при $l = 2,0$ см, составляет: $2,47$ (мкм/В·с) $\cdot 0,02$ (м) = $4,94 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с.

В последующих экспериментах методом электрофореза с использованием электрофоретической ячейки в комплекте с микроскопом МБУ-5 и источником постоянного тока определена электрофоретическая скорость частиц сапонита к аноду в зависимости от напряжения (таблица 4).

Таблица 4 – Дзета-потенциал поверхности сапонита и электрофоретическая скорость 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
v, мкм/сек	2,52	5,64	7,2	11,02	15,77	19,06

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:

$$U_0 = k \Delta\varphi = 0,3 \cdot \Delta\varphi. \quad (13)$$

Если принять, что $U_{\text{эф}}$ (электрофоретическая подвижность частицы в поле напряженностью 1 В/м) $= l \cdot U_0 / \Delta\varphi$, то U_0 можно записать как: $U_0 = U_{\text{эф}} \cdot \Delta\varphi / l$. Тогда из выражения (13) следует, что k (равное 0,3) представляет собой соотношение $U_{\text{эф}} / l$ (мкм/В·с). Следовательно $U_{\text{эф}}$ соответствует произведению ($k \cdot l$) и при $l = 1$ см и составляет $0,3 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с.

Разница в значениях дзета-потенциала частиц сапонита, определенных методами электроосмоса и электрофореза, объясняется тем, что в первом случае определение основано на перемещении жидкости в минеральной навеске под действием электрического поля, а во втором – на явлении перемещения отдельной минеральной частицы. Электрофоретическая подвижность частиц сапонита на порядок ниже электроосмотической подвижности воды, что обусловлено высокой подвижностью катионов.

Таким образом, конструкция электрохимического сепаратора должна обеспечивать возможность регулирования величины потенциала электродной системы от 0 до 60 В, анодной плотности тока – от 11 до 76 А/м² (таблица 3), максимальную электрофоретическую скорость частиц сапонита – 19 мкм/с, электроосмотическую скорости воды – 142 мкм/с.

Разработка и стендовые испытания электрохимического сепаратора

На рисунке 6 представлен внешний вид и схема лабораторного сепаратора. Барабан сепаратора (поз.1) из электропроводящего материала приводится во вращение от двигателя (поз.5) и через токосъемник (поз.6) и шины подключен либо к положительному полюсу источника постоянного тока Ехtech 600 в первой серии экспериментов, либо к отрицательному – во второй серии экспериментов.

В процессе проведения экспериментов сапонитсодержащая вода непрерывно подается в ванну (поз.2), расположенную под барабаном. Ванна подключена к отрицательному полюсу источника тока (к положительному – во второй серии экспериментов). Частицы сапонита проходя по питающей полости (поз.7) за счет электростатических сил:

- в первой серии экспериментов закрепляются на положительно заряженной поверхности барабана, далее удаляются с нее скребком (поз.3) и разгружаются по лотку (поз.4). Слив электрохимической сепарации отводится через переливные отверстия в ванне сепаратора;
- во второй серии экспериментов закрепляются на положительно заряженной ванне сепаратора. У отрицательно заряженного барабана образуется слой чистой воды, который отсекается плотно прилегающим скребком при вращении барабана и стекает по лотку.

Технологические показатели первой серии экспериментов (рисунки 7, 8) подтвердили возможность извлечения 71 % сапонита из техногенных вод с концентрацией твердой фазы 111 г/дм³, при величине потенциала (U) 30В, частоте вращения барабана 0,5 мин⁻¹ и продолжительности процесса ($t_{\text{обр}}$) ~ 3 мин.

Повышение извлечения сапонитового продукта на аноде до 85 % и 95 % приводит к увеличению энергозатрат до 23 и 80 кВт·ч на обработку 1 м³ суспензии, соответственно.

На основе анализа результатов проведенных экспериментов установлены следующие рациональные параметры электрохимической сепарации при выделении сапонита на положительно заряженном барабане, обеспечивающие извлечение твердой фазы в сгущенный

продукт от 70 % до 85 %, выход осветленного слива около 70 %; содержание твердой фазы в 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.

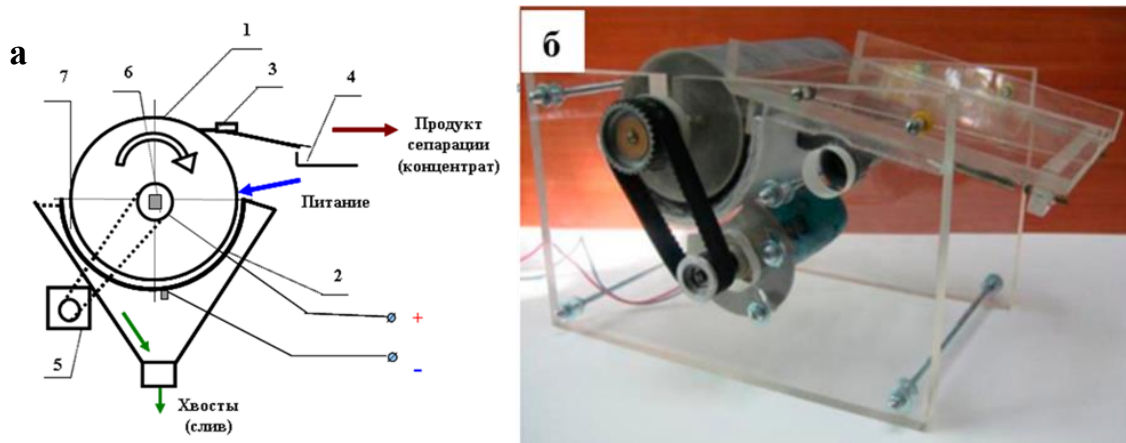


Рисунок 6 – Схема (а) и внешний вид (б) лабораторного сепаратора



Рисунок 7 – Извлечение глинистых частиц на положительно заряженном барабане

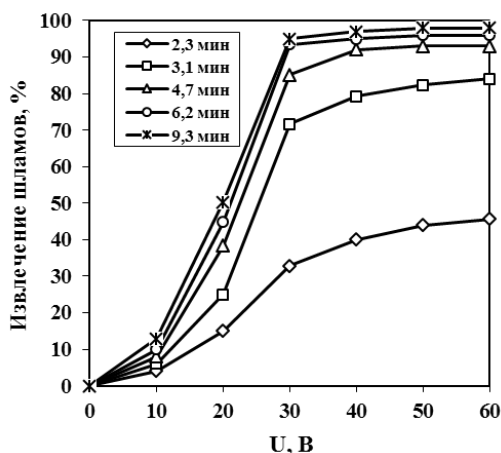


Рисунок 8 – Экспериментальное извлечение твердой фазы в сгущенный продукт в зависимости от U и t_{обр}

Вышеуказанный способ извлечения сапонитсодержащего продукта имеет существенные недостатки: высокий удельный расход электроэнергии на обработку минеральной суспензии, разгрузка жидкой фазы (осветленного слива) через отверстие в центре ванны сепаратора не обеспечивает равномерный излив вдоль всей длины барабана.

В связи с чем испытан второй вариант электрохимической сепарации, когда на вращающийся барабан подается отрицательный заряд для извлечения чистой воды из суспензии на барабан, при осаждении сапонита в ванне сепаратора. Оптимальная величина потенциала, обеспечивающая высокое извлечение сапонита составляет 30 В (рисунок 9).

Сепарация по второму способу за счет повышения производительности аппарата с 1,3-5,3 дм³/ч до 4,2-15 дм³/ч при идентичных показателях извлечения сапонита обеспечивает в 2,3 раза снижение расхода электроэнергии на ее обработку. Например, извлечение сапонита более 80 % достигается при энергозатратах около 10 кВт·ч на 1 м³ суспензии (рисунок 10).

Таким образом, установлены преимущества второго способа сепарации сапонитсодержащих суспензий и рациональные параметры, обеспечивающие извлечение

сапонита более 80 % и выход осветленного слива до 76 % с содержанием твердой фазы – 10-40 г/дм³ при степени очистки более 90 %: величина потребляемого постоянного линейного тока на 1 метр длины барабана – до 12 А/м; линейная скорость барабана – 10,4-14 см/с; U – 30 В. При этом сгущенный продукт характеризуется содержанием твердой фазы более 400 г/дм³.

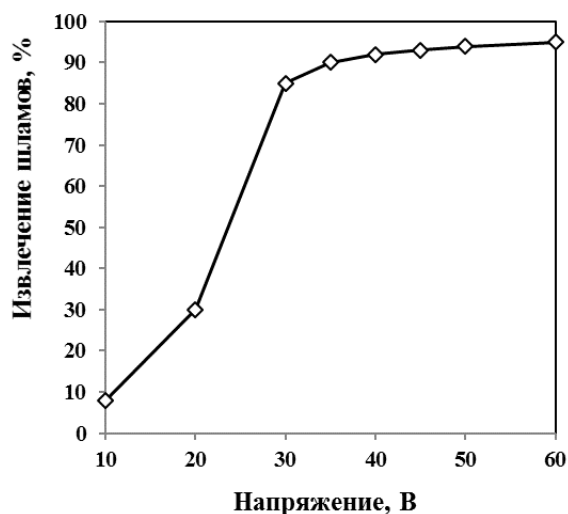


Рисунок 9 – Извлечение твердой фазы от U (частота вращения барабана = 20 мин⁻¹, t = 2 мин)

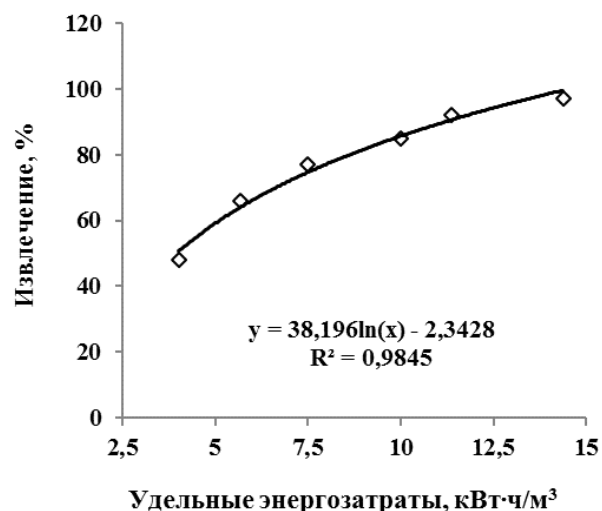


Рисунок 10 – Извлечение твердой фазы при выделении воды на барабане-катоде от расхода электроэнергии на 1 м³ воды (U = 30 В, 20 мин⁻¹, производительность (точки слева направо) 18,7, 13,2, 10,0, 6,6, 5,2 дм³/ч)

Опытно-промышленные испытания электрохимического сепаратора ЭХМ-0,1

На основании проведенных лабораторных экспериментов для обесшламливания техногенных вод АО «Севералмаз» разработана принципиальная схема (рисунок 11) и изготовлена действующая модель электрохимического сепаратора ЭХМ-0.1 (рисунок 12) производительностью по исходному питанию до 100 дм³/ч.

Барабаны – катоды и барабан – анод выполнены из стали марки Ст.3. Барабаны – катоды наполовину погружены в объем сепаратора. Барабан – анод находится под барабанами – катодами ровно посередине. Расстояние между барабаном–анодом и барабанами–катодами (от 11 до 30 мм) регулируется поднятием или опусканием барабана – анода. Максимальная величина потребляемого постоянного тока – 12 А. Частота вращения барабанов-катодов от 10 до 60 мин⁻¹; барабана-анода – от 0,01 до 2 мин⁻¹. Снятие сапонитсодержащего продукта с барабана – анода осуществляется скребком.

Для доочистки осветленного слива изготовлен пакетный сгуститель ПС-0.1 (рисунок 12, поз.3). Испытания ЭХМ-0.1 и ПС-0.1 проведены с использованием сапонитсодержащих вод с содержанием твердой фазы от 50 до 257 г/дм³.

Производительность ЭХМ-0.1 по сливу регулируется числом оборотов барабанов – катодов (частота вращения 60 мин⁻¹ обеспечивает выход слива 240 дм³/ч).

В процессе испытаний установлены оптимальные параметры обработки, при которых достигается содержание твердой фазы в осветленном сливе от 3-5 г/дм³ до 19-32 г/дм³ при требуемом содержании 30-50 г/дм³. Рациональная производительность по сливу ЭХМ-0.1 – 40-60 дм³/ч.

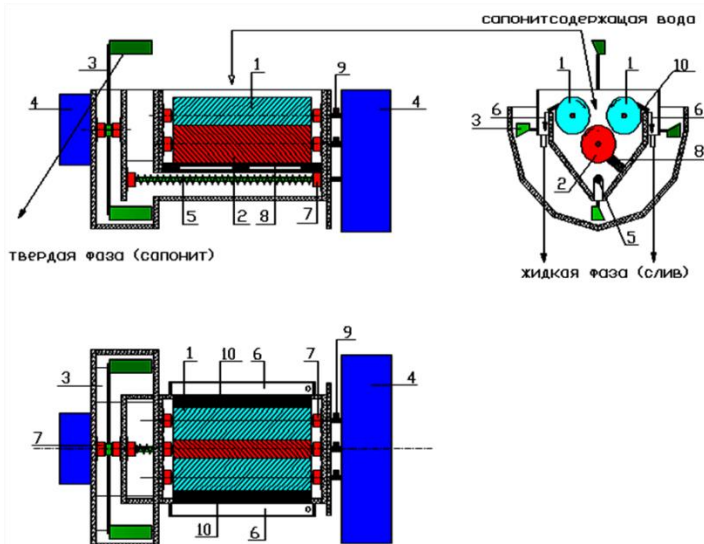


Рисунок 11 – Схема ЭХМ-0.1 (1 – барабан–катод; 2 – барабан–анод; 3 – элеватор; 4 – приводы; 5 – шнек; 6 – переливные карманы; 7 – подшипники; 8 – скребок; 9 – токосъемники; 10 – прижимные пластины для снятия воды с барабанов –катодов)

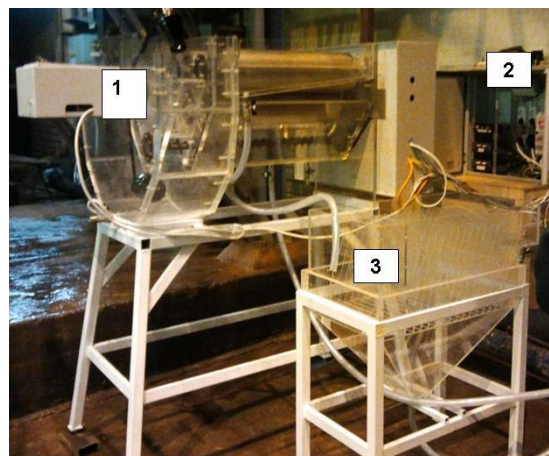


Рисунок 12 – ЭХМ-0.1 в комплексе с пакетным сгустителем (1 – ЭХМ-0.1; 2 – шкаф управления; 3 – пакетный сгуститель ПС-0.1)

Результатами контрольных испытаний установлено, что эффективное извлечение и осаждение тонкодисперсных шламов, как из оборотной воды участка хвостового хозяйства (УХХ) с содержанием шламов до 82 г/дм^3 , так и слива классификатора 1-КСН-24 с содержанием шламов 257 г/дм^3 , применением электрохимических воздействий осуществляется при параметрах: производительность установки по сливу $40 \text{ дм}^3/\text{ч}$, обеспечиваемая частотой вращения барабанов – катодов 20 мин^{-1} , барабана–анода – $0,1-0,5 \text{ мин}^{-1}$; удельный расход электроэнергии $4-7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ исходной или $8-8,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ осветленной воды.

Данные параметры ЭХМ позволяют получить, независимо от исходной концентрации шламов в пульпе, осветленные сливы с содержанием твердой фазы от 20 до 40 г/дм^3 и сапонитсодержащий продукт с содержанием твердой фазы до 600 г/дм^3 при извлечении более 80% . Доочистка слива в сгустителе обеспечивает содержание твердой фазы $3-15 \text{ г/дм}^3$.

Разработанные технология и аппараты для извлечения сапонита из техногенных вод ОФ АО «Севералмаз» защищены двумя патентами РФ (№№2535048, 2529220).

Влияние процессов электрохимической и термической обработки на структурные, физико-химические и механические свойства сапонитсодержащих продуктов

Структура – важнейшее качество дисперсных и поликристаллических твердых тел, определяющее их физические, физико-химические, механические и другие свойства.

Методом РЭМ установлено, что концентрат электрохимической сепарации шламосодержащих вод ОФ №1 представлен микроагрегатами частиц сапонита, имеющих вид высушенных листьев различной толщины и конфигурации со слегка закрученными краями. Границы микроагрегатов практически не выделимы в связи с тем, что, один микроагрегат перекрывает другой. Микроструктура исследуемого сапонита схожа с микроструктурой осадка монтмориллонита и характеризуется крупноячеистым строением. При этом преобладают ячейки округлой формы размером $3-5 \text{ мкм}$. Стенки ячеек образованы листообразными

ультрамикроагрегатами толщиной 0,1-2 мкм и длиной до 3-4 мкм с нечеткими контурами, взаимодействующими друг с другом по типу базис-скол и базис-базис, реже скол-скол.

В результате анализа РЭМ-изображений микроструктуры концентрата электрохимической сепарации и твердой фазы, выделенной из исходной сапонитсодержащей техногенной воды выявлено, что концентрат характеризуется более плотной упаковкой и меньшим размером частиц.

Методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22 (Fritsch, ФРГ) установлено, что крупность частиц исходной сапонитсодержащей техногенной воды, отобранных с глубины от 1-го до 2-х метров в центральной части хвостохранилища ОФ №1 составляет 95 % класса -100 мкм, в том числе 50 % класса -7,33 мкм. Среднестатистические показатели 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).

Концентрат электрохимической сепарации – сапонитсодержащий продукт, выделяемый на аноде, характеризуется наименьшей крупностью (таблица 5): D2 – (6,93±0,21) мкм, M – (6,38±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.

Таблица 5 – Сводные средние показатели крупности исследуемых продуктов

Статистические параметры	D1, мкм	D2, мкм	D3, мкм	M, мкм
Исходный сапонитсодержащий продукт	14,83±1,38	7,56±0,6	3,79±0,19	7,33±1,12
Концентрат	12,71±0,88	6,93±0,21	3,58±0,09	6,38±0,35
Хвосты	15,19±0,85	8,26±0,8	4,06±0,28	8,74±1,69

Хвосты электрохимической сепарации, обогащенные кварцем, доломитом, рутилом и др. минералами, характеризуются наибольшей крупностью (таблица 5): D2 – (8,26±0,8) мкм, M – (8,74±1,69) мкм. При этом области доверительных интервалов среднестатистических показателей крупности концентрата и хвостов электрохимической сепарации не пересекаются. Т.е. концентрат в сравнении с хвостами характеризуется заметным снижением крупности частиц: D2 частиц хвостов составляет – 8,26 мкм, концентрата – 6,93 мкм.

Методом БЭТ установлено, что электрохимически модифицированный сапонит характеризуется более высокой величиной удельной поверхности 43 м²/г по сравнению с исходным (40 м²/г).

На основе исследований минерального состава пробы сапонитсодержащего концентрата электрохимической сепарации, установлено повышение содержания сапонита (смектитов) с 68,0 % до 74,5%, при снижении содержания кварца и доломита на 4,0 %.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере воздуха и аргона выполнено исследование исходного сапонитсодержащего продукта (образец 1) и полученного в процессе электрохимической сепарации (образец 2). 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.

Примесь кварца фиксируется в обоих образцах и на кривых ДСК характеризуется небольшим эндоэффектом с минимумом при температуре 570-571 °С.

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. Данный факт подтвержден результатами химического анализа: в первом образце содержание Fe₂O₃ составляет 7,2 %, во втором – 7,6 %.

Исследование структурных и прочностных свойств керамических материалов из исходных и электрохимически модифицированных сапонитсодержащих продуктов

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 увеличению потенциалов Ψ_0 (на границе слоя Штерна) и Ψ_m в плоскости симметрии зазора. Это сопровождается увеличением сил электростатического отталкивания и требует 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. Однако с уменьшением зазора и увеличением потенциала Ψ_m , часть катионов, находящихся в его центре, вступает во взаимодействие одновременно с обеими поверхностями. Это приводит к появлению между частицами дополнительных сил ионно-электростатического притяжения, увеличивающих энергию взаимодействия частиц. Тогда, можно предположить, что предварительное удаление осмотической воды с подвижными катионами из сапонита с использованием постоянного электрического поля обеспечит повышение прочности, получаемых из него изделий, за счет увеличения числа катионов, взаимодействующих с обеими поверхностями, и, как следствие, большего снижения потенциала Штерна в процессе их последующего высушивания.

На основе вышеизложенного и с учетом соответствия химического состава электрохимически модифицированного сапонита требованиям к глинистому сырью для производства строительных материалов, более плотной структуры, высокого содержания минералов группы смектитов предложено использование данного геоматериала для производства керамических материалов с улучшенными механическими свойствами.

Образцы для исследований обезвоженный продукт сушили на воздухе до оптимальной влажности и формовали прессованием при удельном давлении 20 МПа (рисунок 13). 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. Остывание проводили в печи в течение 8 ч.

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 14). Прочностные характеристики образцов в диапазоне температур обжига от 800 °С до 1000 °С составляют: прочность на сжатие – от 35,0 до 80,9 МПа, на изгиб – от 8,0 до 26,7 МПа.

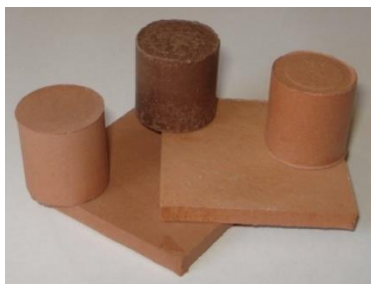


Рисунок 13 – Образцы керамических материалов

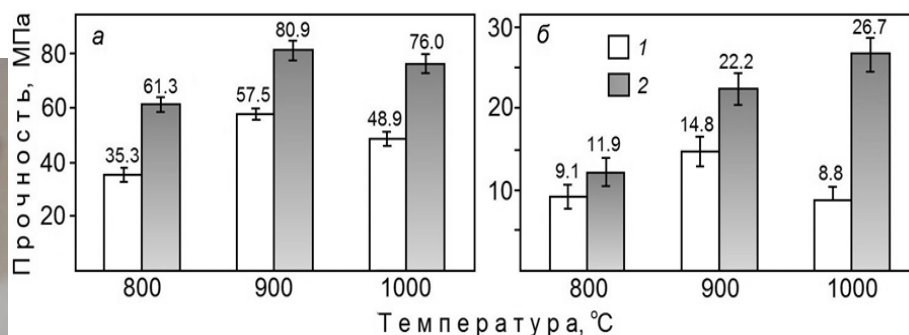


Рисунок 14 – Зависимости предела прочности при сжатии (а) и изгибе (б) керамики из исходного (1) и электрохимически модифицированного (2) сапонита от температуры обжига

Методом РФА установлено отсутствие сапонита в продукте обжига уже при температуре 800 °С. Неполное удаление конституционной воды из сапонита при 800 °С приводит к тому, что остается небольшое количество слоистой фазы в сжатом состоянии, условно названной «тальком». Кварц присутствует как в образце 1 (исходный продукт), так и в образце 2 (концентрат), 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.

При температуре обжига 800 °С практически полностью исчезает доломит и появляется кальцит. Периклаз, гематит и анатаз находятся в обоих образцах в равных количествах. Диагностируется энстатит. При температуре обжига 900 °С исчезает кальцит. Содержание энстатита растет. Периклаза и гематита в составе керамики становится больше, содержание анатаза падает, особенно в образце 2. После обжига при 1000 °С энстатита в керамике становится еще больше. Кристаллизуется новая фаза, предположительно кальцийсодержащий пироксен: от кальциевого энстатита до диопсида. Также присутствуют периклаз и гематит.

По данным микроскопических исследований качественно керамика, полученная из исходного и модифицированного сапонита, схожа. Текстура керамического черепка пятнистая. Для керамики, полученной обжигом модифицированного сапонита 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 также наблюдаются периклаз и вторичный кварц.

На базе аккредитованного Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий ИХТРЭМС КНЦ РАН проведены сертификационные испытания керамических материалов из модифицированного сапонита. Концентрат содержал ~ 600 г/дм³ твердой фазы, влажность которого доводили до 8 % путем сушки при 100 °С в течение 8 ч. Полусухое прессование вели при давлении 20 МПа. Обжиг осуществляли по 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.

Свойства образцов керамических материалов по среднеарифметическим результатам определения показателей 5 образцов: предел прочности при сжатии – 62±2 МПа, предел прочности при изгибе – 16±1 МПа, плотность – 1,9±0,1 г/см³, пористость – 32±2 %, водопоглощение – 12±1 %, усадка огневая – 2,6±0,2 %, морозостойкость – 52±1 цикла. На основе результатов сертификационных испытаний получено Заключение о соответствии керамики марке по прочности М-300 и марке по морозостойкости F50.

Исследование сорбционных свойств сапонитсодержащих продуктов

Из всех изученных методов модификации глин, в том числе с помощью инженерии поверхности и интеркаляции, основанные на введении различных компонентов в его структуру, наиболее реализуемыми с практической точки зрения для направленного регулирования свойств сапонита, выделенного из техногенных вод ОФ АО «Севералмаз», являются неорганическая модификация (включая кислотную обработку и пилларинг), термические и электрохимические воздействия, а также комбинирование указанных методов.

Кислотная активация и обмен неорганических катионов. В качестве реагентов для исследования возможности кислотной активации электрохимически модифицированного сапонита выбраны растворы серной (H₂SO₄) и азотной (HNO₃) кислот. Установлена возможность повышения сорбционной емкости сапонита на 12-20 % кислотами. Максимальная активация сапонита обеспечивается его взаимодействием с 1,5 М серной и 4 М азотной кислотами, соответственно, в течение 6 ч. При этом начальный рост адсорбции с 87,1 до 105,0 и 97,0 мг/г с ростом концентрации кислот обусловлен увеличением площади поверхности за счет удаления минеральных примесей, замещения обменных катионов ионами водорода и выщелачивания Al³⁺, Fe³⁺ и Mg²⁺. Снижение сорбционной емкости при более высоких концентрациях кислот 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.

Пилларинг. Композит сапонит:Fe₃O₄ = 10:1 (далее Fe-Sap) синтезировали с использованием 4-х водного хлорида железа(II) и шестиводного хлорида железа(III), соотношение ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ соответствовало их соотношению в магнетите (Fe₃O₄ или Fe₂O₃·FeO). Далее полученный Fe-Sap подвергали обжигу в муфельной печи в течение 3-х часов при 400 °С.

Композит Al-Sap синтезировали с использованием AlCl₃·6H₂O при соотношении 5 ммоль Al³⁺/грамм сапонита. Полученный Al-Sap также как и Fe-Sap прокаливали в муфельной печи.

Внешний вид исходного сапонита (Саp), электрохимически модифицированного сапонита (Саp_{эхо}), исходного сапонита после обжига (Саp₄₀₀) и полученных (Fe-Саp₄₀₀) и (Al-Саp₄₀₀) представлены на рисунке 15.

Методом МЭ-ИСП установлено, что Fe-Саp₄₀₀ по сравнению с исходным Саp характеризуется повышенным на 9 % (с 5,83 до 14,82 %) содержанием Fe₂O₃ (или на 6,3 % Fe); Al-Саp₄₀₀ – повышенным на 15,4 % (с 4,94 до 20,35 %) содержанием Al₂O₃ (или на 8,2 % Al).

В результате исследования сорбционных свойств Саp и его модификаций: Саp_{эхо}, Саp₄₀₀, Fe-Саp₄₀₀ и Al-Саp₄₀₀ 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: Саp – 20,1-20,8 мг/г; Саp₄₀₀ – 18,8-19,5 мг/г; Саp_{эхо} – 20,8-21,7 мг/г; Fe-Саp₄₀₀ – 34,8-36,6 мг/г; Al-Саp₄₀₀ – 34,2-35,5 мг/г.



Рисунок 15 – Внешний вид композитов (а - Саp, б - Саp_{эхо}, в - Саp₄₀₀, г - Fe-Саp₄₀₀, д - Al-Саp₄₀₀)

Таким образом установлена возможность повышения статической обменной емкости сапонита пилларингом (Al и Fe) 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.

На рисунке 16 представлены РЭМ-изображения соединений меди на поверхности исходного Саp (а-в), Fe-Саp₄₀₀ (г-е) и Al-Саp₄₀₀ (ж-и) после взаимодействия с раствором сульфата меди и энергодисперсионные спектры от новообразований. Из представленных изображений видно, что на модифицированных (Fe-Саp₄₀₀ и Al-Саp₄₀₀) сапонитах образованные соединения меди характеризуются большими размерами в 1,5-2,0 раза – до 4,0-5,0 мкм.

Важно отметить, что на исходном Саp, Саp₄₀₀ и Саp_{эхо} соединения меди (после контакта с раствором сульфата меди) присутствуют в виде кристаллов познякита и брошангита (соотношение Cu:S находится в пределах от 2:1 до 5:1); на Fe-Саp₄₀₀ и Al-Саp₄₀₀ соотношение Cu:S находится в более высоких пределах до 6:1-10:1, что говорит об образовании на модифицированном пилларингом сапоните также оксидов и гидроксидов меди.

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, и после его термической обработки – обжиг в течение 2-х часов при температурах 700 °С и 750 °С. Этот температурный диапазон выбран на основе анализа литературы, касающейся структурных модификаций разнородных слоистых гидросиликатов и их сорбционных свойств в процессе спекания.

В результате изучения зависимости извлечения ионов меди и никеля в статических условиях на исследуемых сапонитсодержащих продуктах от начальной их концентрации в растворе (модельные растворы CuSO₄·5H₂O и NiSO₄·7H₂O) при соотношении сорбента к

раствору 1:200 (5 г/дм³) и времени взаимодействия 3 ч установлено, что извлечение катионов меди равное 100% достигается при начальной их концентрации в растворе 50 мг/дм³. Термоактивация электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта при 750 °С обеспечивает очистку растворов от катионов меди и никеля до показателей ПДК для рыбохозяйственных водоемов при повышении их начальной концентрации до 250 мг/дм³.

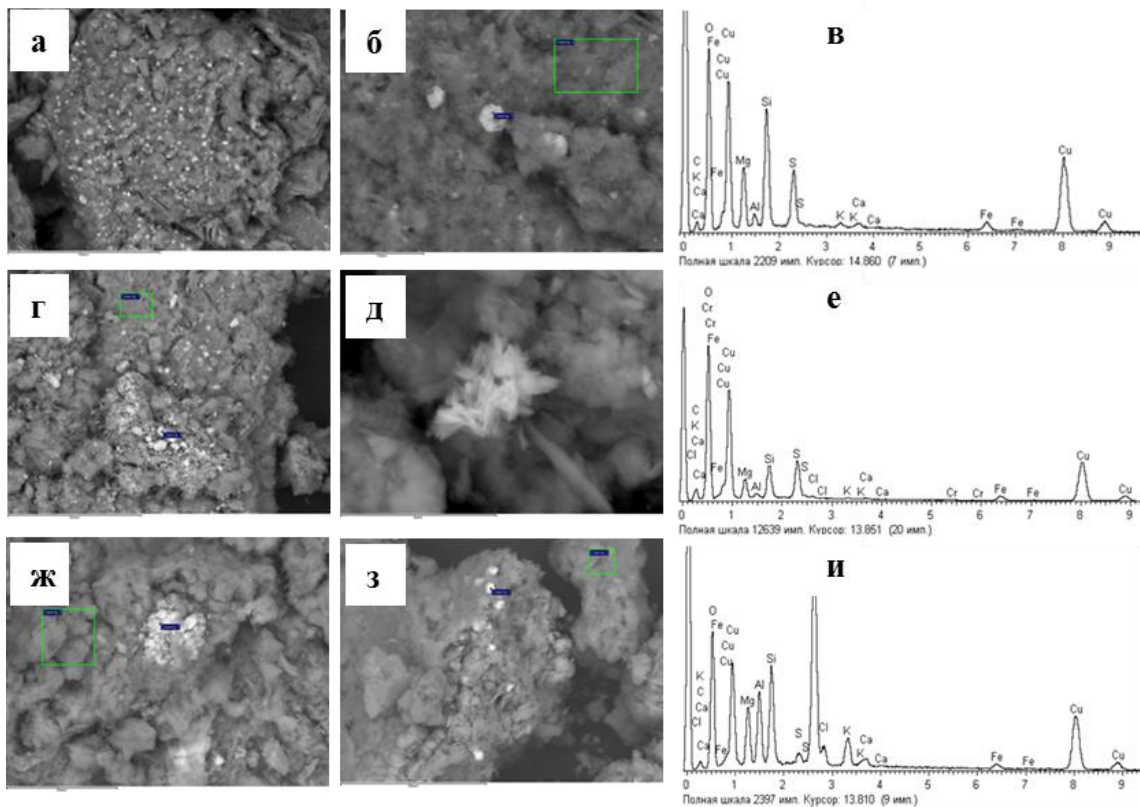


Рисунок 16 – Новообразования соединений Cu на исх. Sap (а-в), Fe-Sap₄₀₀ (г-е) и Al-Sap₄₀₀ (ж-и)

На рисунке 17 приведены зависимости статической обменной емкости (СОЕ) исследуемых сапонитсодержащих продуктов от исходной концентрации меди (рисунок 17, а) и никеля (рисунок 17, 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.

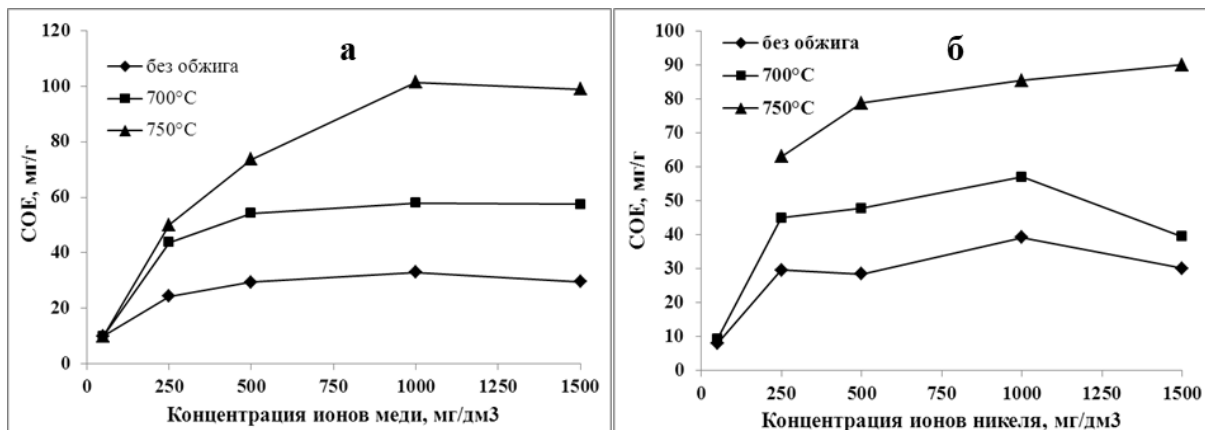


Рисунок 17 – Зависимости СОЕ исследуемых сорбентов по катионам меди (а) и никеля (б) от исходной их концентрации в сульфатных растворах

Для установления статических параметров адсорбции ионов тяжелых металлов используют методы построения и последующей математической обработки изотерм адсорбции. По результатам экспериментов строят линейные зависимости $\frac{C_p}{C_{равн}}$ от $C_{равн}$. Параметр A_{max} находят по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, K – представляет собой отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат.

Изотермы адсорбции катионов Cu^{2+} в линейаризованной по Ленгмюру форме представлены на рисунке 18 (а), катионов Ni^{2+} – на рисунке 18 (б).

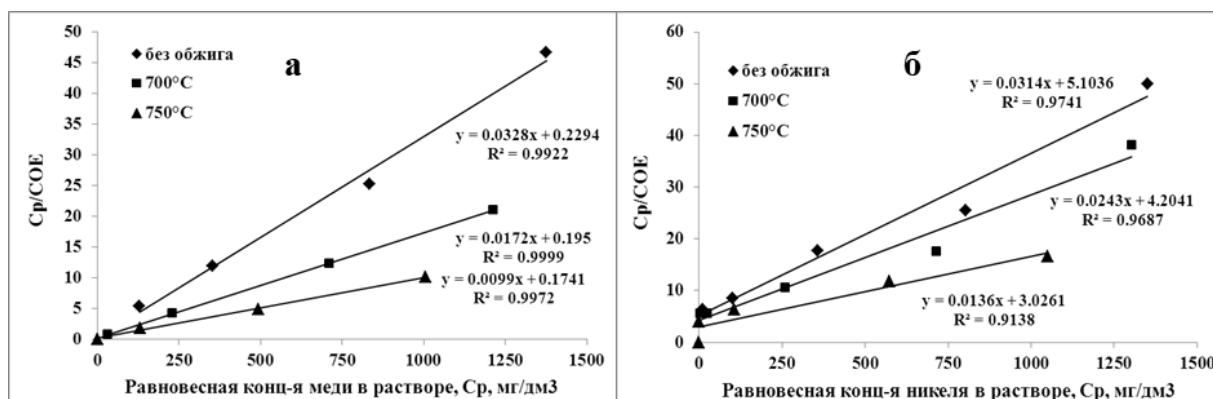


Рисунок 18 – Линейаризация изотерм адсорбции Cu^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) в координатах Ленгмюра на модифицированном сапоните без обжига, с обжигом при 700 °С и 750 °С

Результаты математической обработки линейаризованных изотерм адсорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в координатах Ленгмюра сведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты обработки линейаризованных изотерм адсорбции (R^2 – достоверность аппроксимации, K – константа адсорбц. равн., A_{max} – макс. адсорбция)

Сорбент	Адсорбция Cu^{2+}			Адсорбция Ni^{2+}		
	R^2	K	A_{max} , мг/г	R^2	K	A_{max} , мг/г
Исходный концентрат	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

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что:

- изотермы адсорбции катионов меди и никеля исследуемыми модифицированными сапонитсодержащими продуктами корректно описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о 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.

Можно утверждать, что обжиг улучшает сорбционные свойства исходного электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта. Вероятно, это 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, что способствует увеличению числа центров 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 результате изучения статической обменной емкости (СОЕ) электрохимически модифицированного сапонитсодержащего продукта (концентрата) в зависимости от соотношения Т:Ж и продолжительности взаимодействия с раствором установлено, что для исходного концентрата максимальная СОЕ к катионам никеля и меди составляет 40,7 и 99,8 мг/г соответственно, и достигается за 5 суток взаимодействия с растворами.

Обжиг концентрата при 700 °С повышает его сорбционную емкость до 77,8 и 126,0 мг/г (10 суток) 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 (10 суток). Увеличение соотношения Т:Ж до 1:25 обеспечивает 100 % очистку растворов от меди и никеля через 24 ч контакта с сорбентом. 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 повышена путем обжига в интервале температур 700-750 °С. Что, вероятно, обусловлено 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.

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 с возможной заменой этих катионов на катионы меди и ионы H^+ .

Термообработка при 700 °С 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. После термообработки при 750 °С сапонит практически полностью исчезает. Начинается разложение доломита, в результате чего фиксируются слабые рефлексы кальцита. Установлено, что новообразованные медьсодержащие фазы – это сульфаты, нерастворимые в воде. Познякит $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ зафиксирован после взаимодействия исходного и обожженного при 700 °С продукта, а брошантит $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ для обожженных при 700 °С и 750 °С.

РЭМ-РСМА во всех пробах диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с приблизительным соотношением $Cu:S = 4,5-5,0:1$, близким к стехиометрии брошантита или познякита, но различным обликом кристаллов. Зерна необожженного сапонита покрыты корочкой плохо образованных кристаллов познякита. Обожженный при 700 °С продукт содержит как тонкоигольчатые кристаллики брошантита длиной до 1 мкм, прорастающие комки расслоившегося сапонита, так и корочки (агрегаты) пластинчатых кристаллов познякита. В продукте обожженном при 750 °С брошантит наблюдается уже в виде табличек размером до 10 мкм, содержащих расслоившийся сапонит в виде включений.

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. 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. В этих случаях сапонит трансформируется в слоистую талькоподобную фазу, в которой также возможно размещение никеля в межпакетном пространстве структуры.

РЭМ зафиксированы тонкодисперсные никель-сульфатные образования без явно-выраженной морфологии.

Испытания сорбента на основе электрохимически и термически модифицированных сапонитсодержащих продуктов для использования в промышленных условиях

Статическая обменная емкость

Ранее 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.

Установлено, что снижение крупности сорбента с 2 мм до 7 мкм обеспечивает увеличение его СОЕ по отношению к катионам Cu^{2+} 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 7 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/дм³. Диапазон изменения доверительного интервала СОЕ сорбента в исследованиях составил (81,3±3,03) мг/г и (87,1 ±7,9) мг/г. При исходной концентрации ионов меди в растворе до 125 мг/дм³ достигается их 100 % извлечение.

Таблица 7 – Извлечение катионов Cu^{2+} и СОЕ (мг/г) сорбента

С _{исх} , мг/дм ³	Соотношение сорбент : раствор													
	1:5		1:25		1:50		1:100		1:200		1:400		1:1000	
	СОЕ	ε, %	СОЕ	ε, %	СОЕ	ε, %	СОЕ	ε, %	СОЕ	ε, %	СОЕ	ε, %	СОЕ	ε, %
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	—	—	—	—

Необходимо отметить, что изотермы адсорбции катионов Cu^{2+} из растворов сульфата меди с концентрацией меди до 2 г/дм³ исследуемым *гранулированным* сорбентом адекватно описываются уравнением Ленгмюра, как и модифицированным сапонитсодержащим продуктом без грануляции крупностью ~ 7 мкм, что свидетельствует о протекании процесса мономолекулярной сорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на поверхности гранулированного сорбента.

Увеличение исходной концентрации меди в растворе до 4 г/дм³ способствует снижению pH раствора до 4,2 ед и, как следствие, значительному увеличению концентрации ионов водорода H⁺ в растворе. Данные ионы способствуют десорбции с сорбента катионов меди, кальция, магния и других, так как занимают левую позицию в лиотропном ряду Гофмайстера: H⁺ – Fe³⁺ – Al³⁺ – Ba²⁺ – Sr²⁺ – Ca²⁺ – Mg²⁺ – K⁺ – NH³⁺ – Na⁺ – Li⁺.

Данный факт приводит к резкому увеличению соотношения равновесной концентрации катионов меди к СОЕ при концентрации металла в растворе 4 г/дм³, что не позволяет описывать изотермы адсорбции уравнением Ленгмюра.

Для изучения возможности более полного насыщения гранулированного сорбента катионами меди была исследована кинетика сорбции в течение 10 суток при соотношении сорбента к раствору 1:400 и исходной концентрации ионов Cu²⁺ в растворе 1 г/дм³. 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.

В результате изучения кинетики изменения (за 4 ч) pH растворов в зависимости от соотношения сорбента и раствора, а также концентрации катионов меди в растворе установлено, что при соотношении сорбента к раствору от 1:25 до 1:50 и исходной концентрации меди в растворе от 0,5 до 1 г/дм³ происходит увеличение pH с 4,5-4,8 до 9,2, обусловленное сорбцией катионов меди по катионно-обменному механизму. Меньшее изменение pH растворов с 4,5-4,8 до 5 – 6 при исходной концентрации катионов меди от 1 до 4 г/дм³ и соотношении сорбента к раствору от 1:400 до 1:50 связано с высокой остаточной концентрацией меди в растворе и, как следствие, ионов водорода H⁺, так как соль CuSO₄ образована слабым основанием Cu(OH)₂ и сильной кислотой H₂SO₄.

Тенденция повышения pH растворов подтвердилась при взаимодействии сорбента и растворов (1 г/дм³) катионов Ni, Cu, Co, Sr, Mo, Zn и Mn при соотношении сорбента к раствору 1:200. При взаимодействии с сорбентом pH растворов растет в следующей последовательности: Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Sr и Mo. Вместе с тем СОЕ 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).

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 8) при соотношении сорбента к раствору 1:200 и продолжительности контакта 4 ч. При коллективной адсорбции СОЕ 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.

На поверхности сорбента после контакта практически со всеми модельными растворами диагностированы 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.

Анализ энергодисперсионных спектров новообразованных фаз 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.

Таблица 8 – Результаты коллективной адсорбции катионов сорбентом из раствора

Концентрация С	Со	Сu	Mn	Ni	Sr	Zn	Mo	Ca	K	Mg	Na
$C_{\text{исх}}$	$\frac{146}{1,24}$	$\frac{141}{1,11}$	$\frac{146}{1,33}$	$\frac{157}{1,34}$	$\frac{147}{0,84}$	$\frac{153}{1,17}$	$\frac{143}{0,25}$	$\frac{4,50}{0,06}$	$\frac{1,26}{0,03}$	$\frac{1,78}{0,04}$	$\frac{67,4}{2,93}$
$C_{\text{равн}}$	$\frac{138}{1,17}$	$\frac{9,17}{0,07}$	$\frac{138}{1,25}$	$\frac{145}{1,24}$	$\frac{140}{0,80}$	$\frac{138}{1,06}$	$\frac{55,0}{0,10}$	$\frac{60,1}{0,75}$	$\frac{8,65}{0,22}$	$\frac{24,0}{0,49}$	$\frac{72,8}{3,17}$
$C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}$	$\frac{7}{0,06}$	$\frac{132}{1,04}$	$\frac{8}{0,08}$	$\frac{12}{0,10}$	$\frac{7}{0,04}$	$\frac{15}{0,12}$	$\frac{88}{0,15}$	$\frac{-56}{-0,70}$	$\frac{-7}{-0,19}$	$\frac{-22}{-0,46}$	$\frac{-5}{-0,24}$
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 $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{равн}}$, $C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}$, а также суммарной адсорбции числитель – мг/дм³, знаменатель – мг-экв/дм³; для СОЕ сорбции (десорбции) числитель – мг/г, знаменатель – мг-экв/г

Полная динамическая обменная емкость

В качестве материала исследований использованы образцы электрохимически модифицированного сапонита после гранулирования и термообработки при 750 °С класса крупности -0,16 мм +0,044 мм. Для определения ПДОЕ сорбента выбраны следующие условия: объем сорбента – 50 см³; объем пропускаемого раствора через сорбент за час – 50 см³; исходная концентрация ионов меди в растворе – 0,25; 0,625 и 1 г/дм³; диапазон значений рН исследуемых растворов – 4,8-5,2; продолжительность контакта – до 140 ч.

На рисунке 19 представлены результаты изучения кинетики сорбции меди на сорбенте при исходной концентрации катионов – 1 г/дм³.

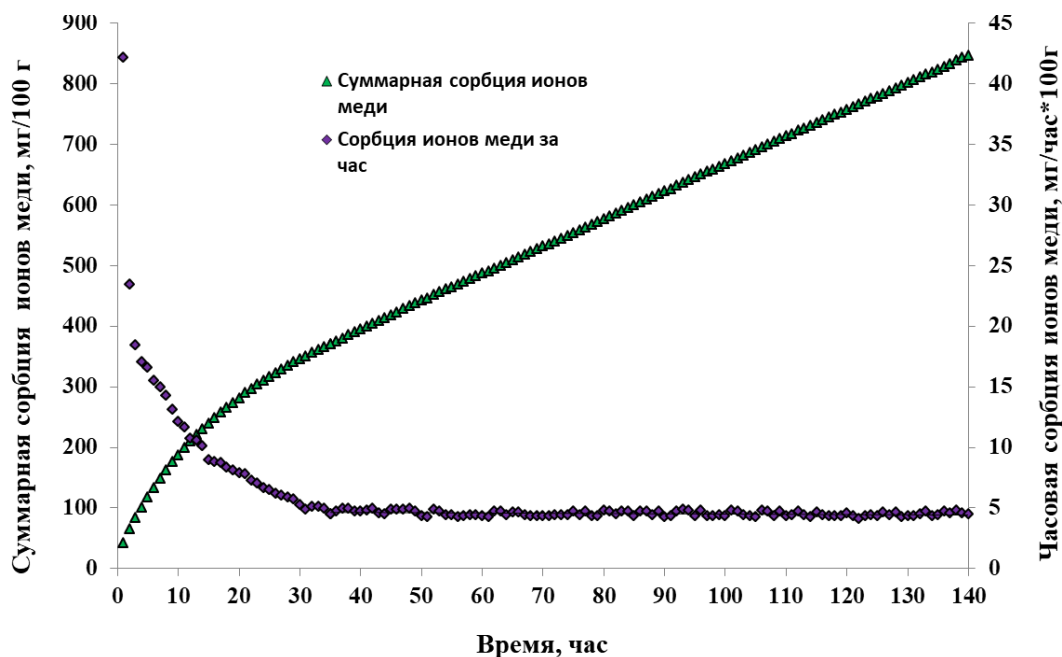


Рисунок 19 – Кинетика сорбции катионов меди на сорбенте

Установлено, что до 30-35 ч контакта раствора с сорбентом происходит резкое снижение величины сорбции с 42 до 5 мг/100 г·ч. При контакте более 35 ч наблюдается незначительное снижение величины сорбции, которое, на основании анализа экспериментальных данных методом регрессионной статистики (Excel) описывается линейным следующим уравнением:

$$Y = a + b \cdot X = 4.717 - 0.002052 \cdot X, \quad (14)$$

где Y – величина сорбции меди за час на 100 граммах сорбента, мг;

X – продолжительность сорбции, ч;

a, b – коэффициенты.

При этом с вероятностью 95 % величина a может изменяться в пределах от 4,5926 до 4,8412, величина b от -0,003387 до -0,000716. Тогда максимальная продолжительность работы ($X_{\text{макс}}$, час) сорбента (при $Y=0$) составит 6 760 ч; минимальная ($X_{\text{мин}}$, час) (при $Y=0$) – 1 356 ч.

На основе рассчитанной максимальной (6 760 часов) и минимальной (1 356 часов) продолжительности работы сорбента до полного насыщения: - максимально возможная величина ПДОЕ сорбента составит 16,36 г/100 г сорбента; - минимально возможная величина ПДОЕ сорбента составит 3,113 г/100 г сорбента.

2М диаграммы рассеяния подтвердили, время полного насыщения сорбента в исследуемых условиях (с вероятностью 95 %) составит от 1 400 до 6 750 часов.

В результате изучения пробы сорбента, характеризующегося содержанием меди около 0,87 % после 140 часов контакта с раствором сульфата меди, методом РЭМ со съемкой энергодисперсионных спектров установлено, что в пробе также диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с соотношением Cu:S , близким к стехиометрии брошантита и познякита и соединения меди без серы.

В работе также исследована 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·ч. 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.

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 раствора от меди и других тяжелых металлов с исходной концентраций до 30-35 мг/дм³.

Апробация сорбентов на основе модифицированных сапонитсодержащих продуктов для очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов

Результаты укрупненных лабораторных испытаний по очистке реальной оборотной воды Ковдорского ГОКа от катионов меди и никеля приведены в таблице 9. Испытания проведены при следующих условиях: соотношение Т:Ж = 1:25, продолжительность контакта – 4 часа; крупность сорбента -0,5 мм. Установлено, что при взаимодействии оборотной воды с

сорбентом происходит снижение концентрации меди и никеля с 0,033 и 0,21 мг/дм³ до 0,001 и 0,01 мг/дм³, соответственно.

Таблица 9 – Показатели очистки оборотной воды Ковдорского ГОКа

Водная система	Концентрация элемента, мг/дм ³							
	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ni
Исходная оборотная вода	0,06	31,7	0,033	0,670	27,1	33,2	142,6	0,21
Вода после очистки	0,07	38,3	0,001	0,045	29,4	36,3	145,8	0,01
Рыбохоз. водоемы – ПДК	0,74	180,0	0,001	0,100	—	—	—	0,01

Таким образом, показана эффективность разработанного сорбента на основе модифицированного сапонита для очистки технологических вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов до норм ПДК.

Обоснование рациональных параметров сернокислотной регенерации сорбентов

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. При этом рациональное время процесса десорбции (исследовано в пределах от 15 до 120 мин), 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 %. В результате 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.

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. Однако 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.

На основе выполненных исследований разработаны Методические рекомендации по использованию электрохимически модифицированных сапонитов из техногенных вод алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе 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.

Автором получены следующие основные результаты:

1. Анализ условий накопления и характеристик техногенных вод алмазодобывающих фабрик, 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, 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 сапонитового продукта 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 МНГОКа и ОФ №12 Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА».

Разработан регламент на технологию получения растворов гипохлорита из оборотной воды ОФ №3 МНГОКа 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 сапонитсодержащего продукта 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, 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 1 м³ 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 сапонитсодержащего продукта, 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, увеличения кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), изменения структуры, состава и электрических свойств (электрохимическая обработка) сапонита, что обеспечивает интенсификацию ионного обмена и образования вторичных металлосодержащих фаз на сапоните.

12. Экспериментально установлена величина максимальной сорбционной емкости модифицированных сапонитсодержащих продуктов 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 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 концентрацией 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.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 53 научных работах, из них: в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 22, в прочих – 31.

Публикации в изданиях из списка ВАК:

1. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Двойченкова Г.П. Утилизация оборотной воды хвостохранилища в виде раствора гипохлорита для очистки сточных городских вод // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – №6. – 2007. – С. 109-117.

2. Миненко В.Г., Двойченкова Г.П. Применение кальций-хлоридных рассолов карьера «Удачный» в условиях эксплуатации Иреляхского нефтяного месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – №3. – 2007. – С. 372-380.

3. Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Письменный А.В., Зырянов И.В., Островская Г.Х. Экологически безопасный метод переработки и утилизации минерализованных оборотных вод хвостохранилищ обогатительных фабрик АК «АЛРОСА» // Горный журнал. – 2011. – №1. – С. 97-100.

4. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Самофалов Ю.Л., Тимофеев А.С. Электрохимический способ извлечения минералов монтмориллонитовой группы из вод хвостохранилищ // Горный журнал. – 2012. – №12. – С. 83-87.

5. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Тимофеев А.С., Островская Г.Х. Электрохимическая сепарация сапонитсодержащих вод предприятий ОАО «Севералмаз» // Обогащение руд. – 2014. – №1. – С. 49-52.

6. Миненко В.Г. Обоснование и разработка электрохимического метода извлечения сапонита из оборотных вод предприятий ОАО «Севералмаз» // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №3. – С.180-186.

7. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Суворова О.В., Макаров Д.В. Структурные и химические свойства электрохимически модифицированного сапонита из техногенных вод,

как основа получения высококачественных керамических материалов // Горный журнал. – 2016. – №10. – С. 70-74.

8. Chanturiya V., Minenko V., Suvorova O., Pletneva V., Makarov D. Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials // Applied Clay Science. – 2017. – Vol. 135. – PP. 199-205.

9. Chanturiya V.A., Minenko V.G., Makarov D.V., Suvorova O.V., Selivanova E.A. Advanced Techniques of Saponite Recovery from Diamond Processing Plant Water and Areas of Saponite Application // Minerals. – 2018. – Vol. 8. – 549.

10. Minenko V.G., Makarov D.V., Samusev A.L., Suvorova O.V., Selivanova E.A. New efficient techniques of saponite recovery from process water of diamond treatment plants yielding high-quality marketable products // IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress. – 2018. – PP. 2946-2955.

11. Minenko V.G., Denisova Yu.L., Samusev A.L., Makarov D.V. Non-ferrous metal sorbents based on waste and side products of mineral beneficiation plants // Proceedings conference 22nd International conference on environment and mineral processing. – 2018. PP. 27-32.

12. Minenko V.G., Denisova Yu.L., Samusev A.L., Makarov D.V. Non-ferrous metal sorbents based on waste and side products of mineral beneficiation plants // Journal of the Polish Mineral Engineering Society. – 2019. – Vol. 1 (43). – PP. 99-104.

13. Миненко В.Г. Исследование сорбционных свойств модифицированного сапонита при очистке техногенных вод от тяжелых металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2021. – №2. – С. 132-140.

14. Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Двойченкова Г.П., Богачев В.И., Миненко В.Г., Диков Ю.П. Теория и практика использования электрохимического метода водоподготовки для интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2005. – №4. – С. 51-55.

15. Кочеткова Н.В., Дергачева В.С., Васильев В.А., Кренев В.А., Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А., Миненко В.Г. Очистка хлоридных растворов от сульфат-ионов с использованием природных кальций-хлоридных рассолов // Химическая технология. – 2005. – №1. – С. 22-26.

16. Миненко В.Г., Трофимова Э.А. Интенсификация процесса глубокой очистки алмазных концентратов применением продуктов электролиза водных систем // Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых. – 2006. – №2. – С. 107-117.

17. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Каплин А.И. Электрохимическая технология выщелачивания серы из магнетитового концентрата // Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых. – 2010. – №5. – С. 75-83.

18. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Каплин А.И., Артемов В.Г. Исследование механизма разупрочнения кимберлитов в условиях взаимодействия с электрохимически обработанными водами // Горный журнал. – 2010. – №12. – С. 49-52.

19. Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Ковальчук О.Е., Островская Г.Х., Коваленко Е.Г. Интенсификация процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья на основе электрохимического метода газонасыщения водных систем // Горный журнал. – 2012. – №12. – С. 88-92.

20. Самусев А.Л., Миненко В.Г., Каплин А.И. Влияние электрохимических воздействий на разупрочнение породообразующих минералов кимберлитов // Горный

информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 4. – С. 180-187.

21. Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Копорулина Е.В. Модификация поверхности породобразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов в условиях взаимодействия с техногенными и электрохимически обработанными водами // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 1. – С. 127-134.

22. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Бунин И.Ж., Миненко В.Г., Коваленко Е.Г., Подкаменный Ю.А. Комбинированные процессы извлечения алмазов из метасоматически измененных кимберлитовых пород // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 2. – С. 117-127.