

На правах рукописи



КОВАЛЕНКО ЕВГЕНИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОГО ТЕРМО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
МЕТОДА ОБРАБОТКИ ФЛОТАЦИОННЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ
ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ**

Специальность 25.00.13 – "Обогащение полезных ископаемых"

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

Москва 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт проблем комплексного освоения недр» Российской академии наук (ИПКОН РАН) и институте «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА»

Научный руководитель

Двойченкова Галина Петровна, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории теории разделения минеральных компонентов отдела проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья Института проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН).

Официальные оппоненты:

Руднев Борис Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией редких и редкоземельных металлов ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ»,

Якушкин Валерий Петрович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Горное дело» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ)

Ведущая организация – Национальный исследовательский технологический университет Московский институт стали и сплавов (НИТУ МИСиС)

Защита диссертации состоится «16» февраля 2016 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Институте проблем комплексного освоения недр Российской академии наук 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.ipkonran.ru.

Автореферат разослан «___» декабря 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

Папичев В.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время на мировом рынке значительно возрос спрос на технические алмазы, которые во всевозрастающих объемах применяются в высокотехнологичных отраслях промышленности и при производстве специального оборудования. Растущий спрос на технические алмазы преимущественно удовлетворяется за счет увеличения производства природных алмазов вследствие их более высоких механических свойств и привлекательной стоимости по сравнению с синтетическими алмазами.

Одним из перспективных путей повышения выпуска технических алмазов на предприятиях АК «АЛРОСА» является интенсификация извлечения мелких классов алмазов методом пенной сепарации. В классе крупности $-2 + 0,5\text{мм}$ концентрируется до 40-45 % общего количества алмазов в руде, что составляет около 15% от стоимости товарной продукции. Потери алмазов в этом классе крупности составляют 20 %.

Причиной столь значительных потерь в первую очередь является снижение флотуемости алмазов вследствие образования на их поверхности гидрофилизующих минеральных образований, удаление которых возможно с применением современных физических и физико-химических методов, наиболее эффективными из которых являются тепловая и электрохимическая обработка пульпы и оборотной воды.

Поэтому разработка комбинированного термо-электрохимического метода обработки флотационных систем в процессе пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов является актуальной задачей.

Основой решения поставленной задачи являются разработанные в ИПКОН РАН и институте «Якутнипроалмаз» научно-методические комплексы исследования состава поверхности алмазов и определения механизма воздействия внешних энергетических факторов на гетерогенную систему алмаз – минеральная пленка – водная среда.

Целью работы является научное обоснование и выбор технологического режима кондиционирования пульпы и воды в цикле флотационного обогащения алмазосодержащих кимберлитов с применением тепловой и электрохимической обработки.

Идея работы. Комбинирование способов тепловой обработки пульпы и электрохимического кондиционирования оборотной воды для эффективного удаления

и предотвращения повторного образования на поверхности алмазов гидрофильных минеральных пленок.

Задачи исследований:

- установление минерального состава и структуры гидрофильных пленок на поверхности алмаза;
- исследование механизма, установление закономерностей процесса и обоснование параметров теплового воздействия, обеспечивающего термомеханическое удаление минеральных пленок с поверхности алмаза;
- установление закономерностей термохимической деструкции и растворения карбонатных минералов на поверхности алмазов;
- выбор параметров процесса электрохимической обработки оборотной воды, обеспечивающего предотвращение образования минеральных пленок на поверхности алмаза;
- разработка технологического режима процесса пенной сепарации, предусматривающего тепловую и электрохимическую обработку пульпы и воды, обеспечивающую восстановление гидрофобности и флотационных свойств поверхностно измененных алмазов.

Методы исследований. Метод термохимических расчетов равновесий в гетерофазных системах, спектральные ИК и рентгенометрические методы анализа состава поверхности кристаллов, электронно-микроскопические исследования состава и рельефа образований на алмазах, химический анализ жидких фаз и продуктов обогащения, лабораторные и укрупненные технологические испытания процессов тепловой обработки и электрохимического кондиционирования пульпы и воды, математическое планирование и обработка результатов экспериментов.

Основные защищаемые положения:

1. Трудноудаляемые поверхностные образования на алмазах преимущественно представлены конгломератами зерен силикатных минералов, скрепленными кальций-магниевыми карбонатными минералами, прочно связанными с поверхностью кристаллов алмаза. Показано, что поверхностные образования характеризуются относительно высокими значениями коэффициента термического расширения по сравнению с алмазами и существенным влиянием на их растворимость температуры, что обосновывает применение тепловой обработки пульпы и электрохимической обработки технологической воды для регулирования состояния поверхности и гидрофобности алмазов.

2. При воздействии на питание пенной сепарации в течение 30-60 с перегретого пара с температурой 100-105⁰С происходит быстрый нагрев среды до 70-85⁰С, что обеспечивает интенсивное отслаивание поверхностных агрегатов и пленок с алмазов (до 90%), вследствие нарушения механической связи из-за относительного смещения кристаллических решеток пленки и алмаза, обусловленного различными коэффициентами теплового расширения. Одновременно происходит термохимическое разрушение поверхностных образований вследствие деструкции и растворения карбонатных минералов.

3. При одновременном применении с тепловой обработкой пульпы анодной и бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды в ходе подготовительных процессов и пенной сепарации снижается вероятность или предотвращается образование на поверхности алмазов смешанных карбонатных и карбонатно-гидроксидных пленок вследствие снижения в 1,5 – 4 раза насыщенности оборотной воды ионами угольной кислоты, кальция и магния.

4. Технологический режим процесса пенной сепарации мелких классов алмазов, включающий тепловую обработку алмазосодержащего концентрата острым паром при температуре пульпы 80-85⁰С, кондиционирование с реагентами и флотацию в пенном сепараторе, подачу в операции кондиционирования и флотации оборотной воды, обработанной в бездиафрагменном электролизере с нерастворимыми электродами при расходе электроэнергии 1,4 -1,6 кВтч/т. Разработанный режим пенной сепарации обеспечивает повышение извлечения алмазов на 5,0%.

Научная новизна:

1. Вскрыт механизм процесса и дано новое научное обоснование разрушения механически устойчивых гетерофазных систем алмаз – поверхностное минеральное образование при использовании теплового кондиционирования пульпы, обеспечивающего гидрофобизацию поверхности алмазов и повышение показателей пенной сепарации алмазов.

3. Установлены новые кинетические зависимости и закономерности изменения ионно-молекулярного состава пульпы и состава поверхностных соединений на алмазах при различной интенсивности и продолжительности теплового кондиционирования пульпы

2. Дано научное обоснование эффективности сочетания процессов теплового кондиционирования пульпы и электрохимического кондиционирования оборотной

воды для достижения устойчивой гидрофобизации и флотации поверхностно измененных алмазов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются удовлетворительной сходимостью результатов измерений, воспроизводимостью зависимостей выходных параметров при варьировании условий экспериментов, достижением максимальной эффективности процесса обогащения в экспериментально обоснованных интервалах варьирования температуры пульпы, а также положительными результатами технологических испытаний.

Личный вклад автора включает в себя анализ достижений в области пенной сепарации алмазосодержащего сырья, выбор методик и составление программы исследований, выполнение экспериментальных исследований, участие в промышленных испытаниях, обработку результатов исследований и формирование выводов и заключений.

Научное значение заключается в установлении закономерностей процессов очистки поверхности гипергенно измененных алмазов и их флотации в условиях тепловой обработки пульпы, совмещенной с электрохимическим кондиционированием оборотной воды.

Практическое значение работы заключается в разработке эффективного технологического режима флотационного обогащения алмазосодержащих руд пенной сепарацией, обеспечивающего повышение извлечения технических алмазов на 5%.

Реализация результатов работы. Разработанный технологический режим флотационного обогащения мелких классов алмазосодержащих руд с применением комбинированной тепловой и электрохимической обработки пульпы и воды испытан в промышленных условиях и рекомендован к внедрению на обогатительной фабрике №3 Мирнинского ГОКа. Ожидаемый экономический эффект составляет 16,8 млн. руб. в год.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных совещаниях «Плаксинские чтения» (2005 – 2015); Международных конгрессах обогатителей стран СНГ (Москва, МИСиС, 2007 – 2015); научных симпозиумах «Неделя горняка» (2007 – 2011); Международных конференциях «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014 – 2015); Научно-техническом совете АК АЛРОСА (2015); научных семинарах ИПКОН РАН (2014 – 2015).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 9 работах, из них 4 статьи – в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы из 132 наименований, содержит 35 рисунков и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Задача повышения показателей обогащения алмазосодержащих кимберлитов может быть решена на основе применения сочетания физических и физико-химических методов воздействия на твердую и жидкую фазу пульпы, обеспечивающих регулирование состояния поверхности и флотируемости минералов. Значительный вклад в развитие данного направления внесли российские ученые: акад. В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, В.Е. Вигдергауз, Г.Н. Назарова, В.Д. Лунин, В.М. Авдохин и другие.

Для обоснованного выбора технологий повышения флотируемости гипергенно измененных алмазов и определения оптимальных условий их применения необходимо глубокое изучение состава пленок, механизмов и закономерностей их разрушения и образования в условиях применения внешних тепловых и электрохимических воздействий.

1. Анализ состава и свойств гидрофилизующих минеральных на поверхности алмаза

С целью установления состава и структуры минеральных примесей на поверхности алмазов был выполнен комплекс исследований, использующих методы оптической, Оже - и рентгенофотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии.

Результаты исследований показали, что минеральные примеси имеют смешанный пленочно – островной характер и состоят как из механически устойчивых рельефных образований, так и адгезионно закрепившихся тонкодисперсных глинистых минералов (рис. 1).

Исследования состава поверхности алмазов проводились на продуктах схемы обогащения кимберлитовых руд или на заранее подготовленных образцах после их соответствующей подготовки. Проведенными исследованиями установлены существенные отличия в составе минеральных образований на поверхности природных гидрофобных алмазов, извлеченных из концентратов, и природных гидрофильных алмазов, извлеченных из хвостов операций обогащения.

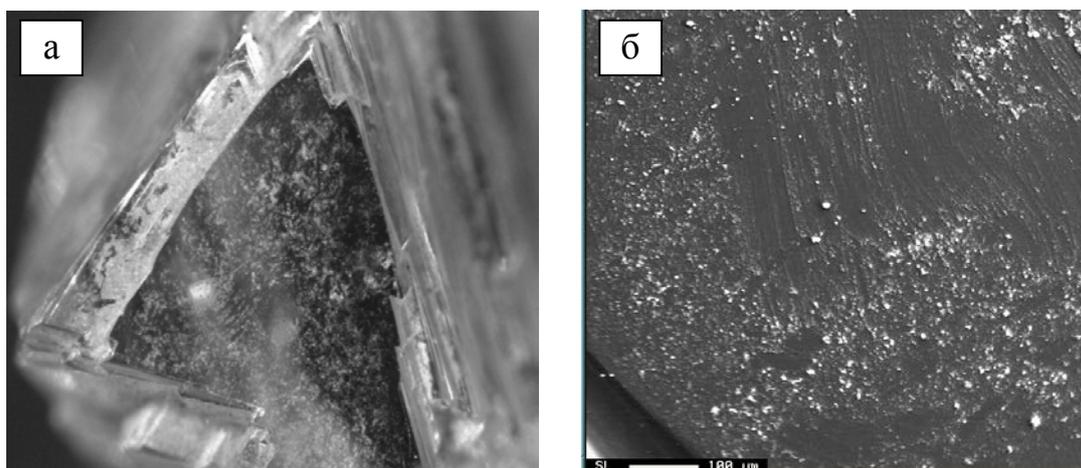


Рис. 1. - Минеральные примеси на поверхности алмаза: а – в режиме оптического микроскопа, б – в режиме электронного микроскопа JXA-8800

Согласно результатам электронно-микроскопических исследований основными примесями на поверхности алмазов являются карбонаты (40-60 отн.%) и гидроксиды (10-20 отн. %) кальция, магния и железа, кремнезем и алюмосиликаты (15-25 отн.%). Достаточно высока массовая доля натрия (5-7 отн.%) и хлора (4-6 отн.%). Из представленных в табл.1 данных видно, что на гидрофобных кристаллах площадь и толщина минеральных образований в 3 раза меньше, чем на гидрофильных.

Таблица 1

Характеристики поверхностных свойств алмазов

Элементы, %						Распространение пленки, %	Толщ. пленки, нм	Распред. конц-т/хвосты
Fe	Si	Mg	Ca	C	O			
Гидрофобные алмазы								
0,6-0,8	1,2-1,6	1,2-1,4	1,5-1,8	73,2-84,6	12,2-17,9	10-25	до 80	95/5
Промежуточные алмазы								
1,0-2,5	1,2-2,8	1,9-4,4	1,8-4,2	55,0-75,9	12,5-19,3	30-65	до 120	45/55
Гидрофильные алмазы								
2,7-5,8	1,1-6,4	4,9-8,1	3,7-4,5	44,5-72,5	12,9-36,2	70-75	до 180	10/90

Результатами РФЭ спектроскопии минеральных образований на поверхности гидрофильных алмазов идентифицировано значительное количество (около 10%) рентгеноструктурных кристаллических соединений Mg, Ca, и Fe в виде силикатов и алюмосиликатов. Особый характер распространения по поверхности алмаза имеет карбонаты кальция и магния, сосредоточенные как в рельефных поверхностных образованиях, так и в тонких пленках, равномерно распределенных по поверхности алмаза (рис. 2а,б)

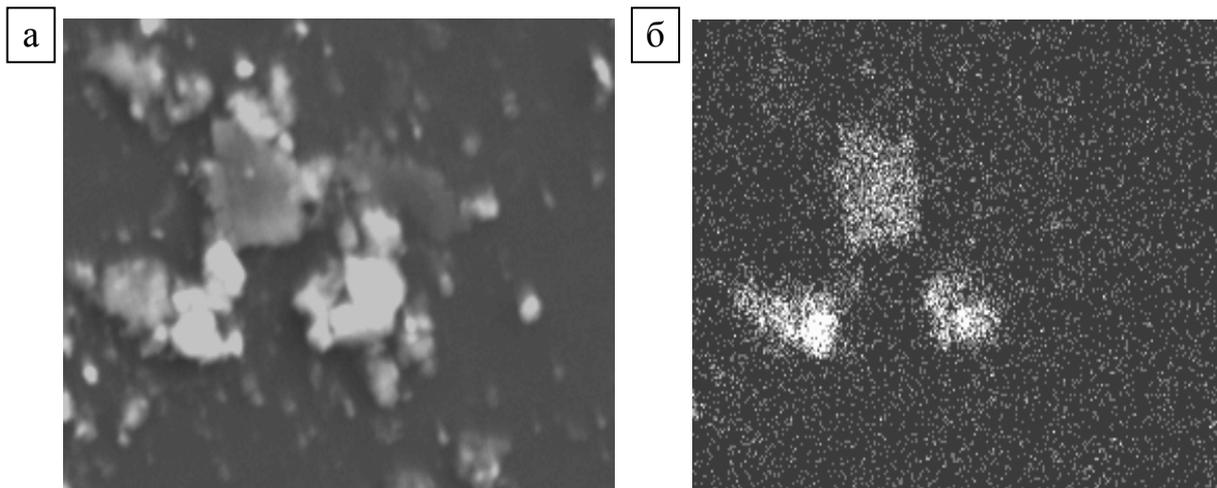


Рис.2. Изображение рельефных поверхностных образований (а) и распределение кальция (б) на поверхности алмаза

По существенному отличию соотношения массовой доли кальция и магния к массовой доле кремния и алюминия, измеренной методом РФЭ (0,86) и химическим анализом (1,32), можно заключить, что кремнезем и алюминий сконцентрированы преимущественно в виде хорошо диагностируемых рентгеноспектральными методами кристаллизованных алюмосиликатных минералов, а кальциевые и магниевые минералы преимущественно сосредоточены в рентгеноаморфной межкристалльной массе (цементе) и поверхностных пленках.

Исходя из необходимости очистки алмазов в первую очередь от широко распространенных пленочных образований, а также учитывая возможность структурного разрушения рельефных поверхностных образований растворением межкристалльной массы, целесообразно применить способы разрушения карбонатной составляющей поверхностных минеральных образований. Решение задачи разрушения карбонатной составляющей поверхностных минеральных образований обеспечит их эффективное разрушение и гидрофобизацию поверхности алмазов.

2. Обоснование механизма процесса и выбор условий теплового удаления минеральных пленок с поверхности алмаза

Основными отличиями породных минералов от алмаза являются величины их коэффициентов теплового расширения и растворимости. Алмаз характеризуется малым значением коэффициента теплового расширения δ ($1,1-1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}/(\text{м}^\circ\text{С})$), существенно отличающимся от коэффициентов теплового расширения большинства породных минералов (известняков, мрамора, доломита, кварцитов, песчаников),

составляющих от 6 до $12 \cdot 10^{-6} \text{ м}/(\text{м}^\circ\text{С})$. Различия минералов в склонности к тепловому расширению при нагревании являются основанием для выбора термомеханического метода разрушения механически устойчивых гетерогенных комплексов алмаз – поверхностное образование по плоскости межфазной границы.

В качестве критерия, оценивающего нарушение связи между кристаллической решеткой кристалла и поверхностного образования, предложено использование величины кристаллографического несоответствия, рассчитываемого как смещение узлов кристаллической решетки поверхностного образования относительно узлов кристаллической решетки алмаза и изменяющегося при нагревании минералов и пород. Используя этот критерий, можно определить линейный размер поверхностных образований, теряющих контакт с подложкой алмаза при нагревании.

Тепловое расширение ведет к смещению узлов (ΔL) кристаллической решетки:

$$\Delta L = X \cdot \alpha_L, \quad (1)$$

где X – линейный размер контакта минерала и породы, α_L – линейный коэффициент теплового расширения ($\alpha_L = \delta \Delta T$).

Количественную оценку смещения узлов кристаллической решетки пленки или рельефного поверхностного образования (ΔL_n) относительно узлов решетки алмаза (ΔL_A) можно получить с использованием уравнения:

$$\Delta L_{n/A} = \Delta L_n - \Delta L_A = X (\alpha_{Ln} - \alpha_{LA}). \quad (2)$$

Условием отторжения пленки будет смещение узлов решеток ΔL на величину, превышающую 20% от постоянной решетки алмаза a_A :

$$\Delta L_{n/A} / a_A \geq 0,2. \quad (3)$$

Как видно из рис.3, участки поверхностного образования, где выполняется условие 3, будут отслаиваться от кристалла алмаза.

Анализ расчетных данных, представленных на рис. 4, показывает, что при температуре 65°С , величина разности линейного расширения алмаза и пленки превысит 20% при размере поверхностного образования (к примеру, для CaCO_3), более 0,4 – 0,6 мкм. Это означает, что поверхностные образования большего размера будут отслаиваться от кристалла алмаза.

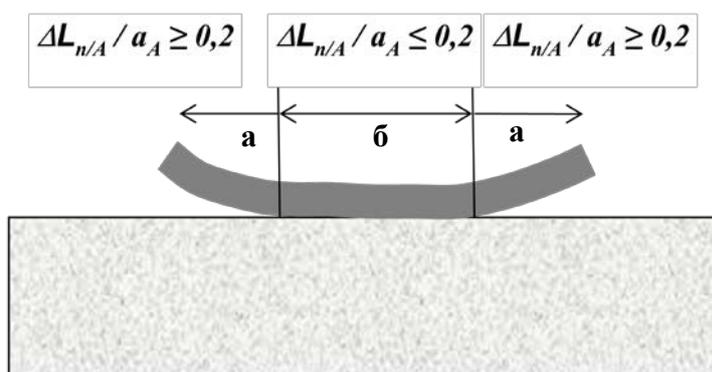


Рис.3. Схематическое изображение отслаивания пленочного поверхностного образования при смещении узлов решеток алмаза и пленки: а - область отслаивания пленки от алмаза; б – область устойчивости агрегата пленка – алмаз

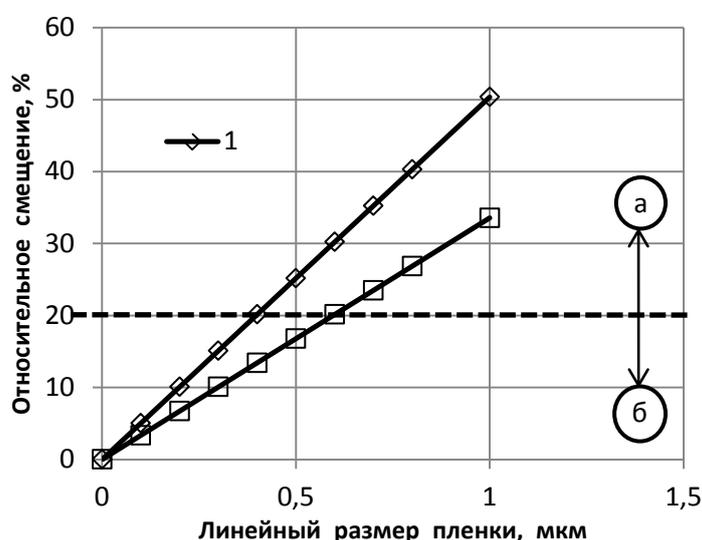


Рис.4. Зависимости относительного линейного смещения узлов решеток алмаза и пленочного поверхностного образования $\Delta L_{n/A}$ от линейного размера межфазного контакта X: 1 – при нагреве до 65⁰С; 2– при нагреве до 45⁰С;

С целью экспериментальной проверки гипотезы были проведены экспериментальные лабораторные исследования на гидрофильных алмазах трубки «Интернациональная». Алмазы обрабатывались горячим паром (105⁰С) при рабочей температуре среды до 80⁰С и после обработки проводился анализ поверхности алмазов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500.

Визуальный анализ электронно-микроскопических изображений поверхности алмаза показывает, что при нагреве с нее удаляется до 90% поверхностных образований (рис.5). Результаты РФЭ-анализа показывают, что после термообработки на поверхности алмаза существенно уменьшается массовая доля кальция, магния, кремния и железа (табл. 2).

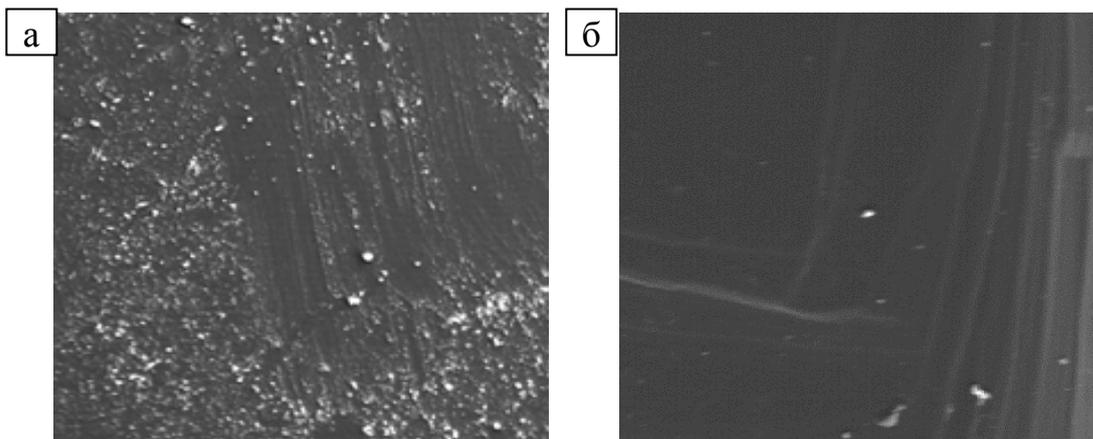


Рис.5. Изображения поверхности кристалла алмаза до (а) и после (б) тепловой обработки

Таблица 2

Изменение состава поверхности алмазов после тепловой обработки

Элемент	Массовые доли элементов, %			
	До обработки	Через 30 с	Через 60 с	Через 120 с
C	88,1	90,9	92,7	94,5
O ₂	7,10	5,95	4,33	2,33
Na	0,49	0,29	0,16	0,07
Ca	0,42	0,36	0,19	0,09
Cl	0,24	0,13	0,09	0,04
Fe	0,30	0,22	0,11	0,07
Si	0,58	0,33	0,23	0,18
Mg	0,24	0,21	0,13	0,07
Al	0,20	0,17	0,09	0,05

Алмазы, имеющие гладкую поверхность, практически полностью очищаются от пленок уже при обработке в течение 60 секунд. В алмазах, имеющих трещины, углубления и т.п., степень очистки несколько ниже.

Анализ результатов исследований термомеханической очистки поверхности алмазов (рис. 6) позволяет рекомендовать интервал температур от 65 до 80⁰С как рациональный с позиции достижения максимальной степени очистки.

Результаты эксперимента показывают, что при обработке паром поверхность алмазов в значительной мере (до 90%) очищается от минеральных пленок. Высокая скорость очистки (30-120 с) дает основания считать основной причиной именно процесс механического отслаивания пленок.

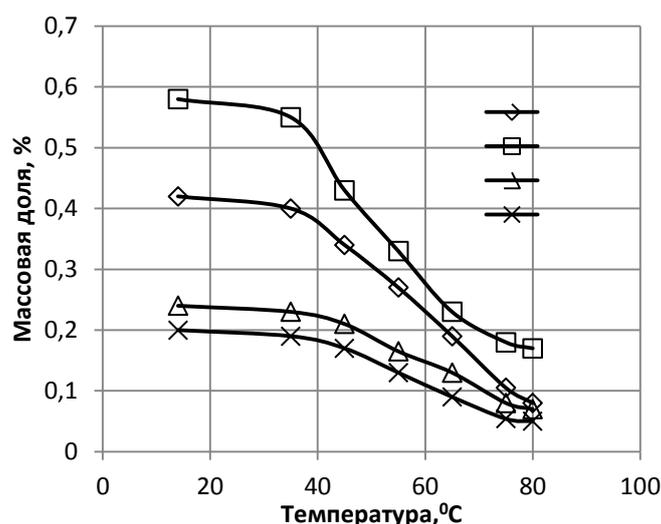


Рис. 6. Зависимости массовых долей основных компонентов минеральных примесей от температуры обработки: 1 – кремний; 2 – кальций; 3 – магний; 4 – алюминий

Другой особенностью карбонатных минералов является их относительно высокая растворимость. Карбонаты и гидроксиды кальция, магния и железа обладают растворимостью от 10^{-12} до 10^{-14} моль/л, существенно усиливающейся при снижении рН или концентрации карбонатных ионов.

Известно, что при нагреве водных растворов наблюдается резкое снижение растворимости двуокси углерода и, соответственно, концентрации бикарбонатных и карбонатных ионов. Это повышает растворимость карбонатных минералов или способствует их переходу в гидроксиды. Данная закономерность подтверждается для оборотных вод алмазообогащительных фабрик. Анализ данных табл.3 показывает, что при нагреве насыщенного раствора, близкого по составу к оборотной воде, в интервале от 4 до 60°C происходит снижение концентраций ионов кальция и магния, связываемых в тонкодисперсные осадки карбонатов кальция и магния.

Таблица 3

Влияние температуры на ионный состав оборотной воды и процесс образования осадка карбонатов кальция и магния

Параметр	Температура, ° C									
	4	10	20	30	40	50	60	70	80	
$[H_nCO_3^{m-}]$	400	324	270	255	245	240	230	70	45	
$[Ca^{2+}]$	1700	1620	1540	1520	1500	1480	1500	1550	1600	
$[Mg^{2+}]$	450	410	385	378	362	360	370	383	405	
Образов. осадка	-	+	++	+++	+++	++	++	+	+	

Осадкообразование: - -нет; +-медленное малоинтенсивное; ++ - быстрое, малоинтенсивное; +++ - быстрое, интенсивное

При нагреве раствора от 60 до 80⁰С происходит обратное растворение карбонатов кальция и магния вследствие практически полного удаления (на 80-90%) из водной среды углекислого газа.

Результаты анализа ИК-спектров осадков показывают, что тепловое кондиционирование приводит к разложению карбонатных минералов кальция и магния (кальцита и магнезита), о чем говорит резкое снижение поглощения при длинах волн 1120-1145 см⁻¹ (рис.7).

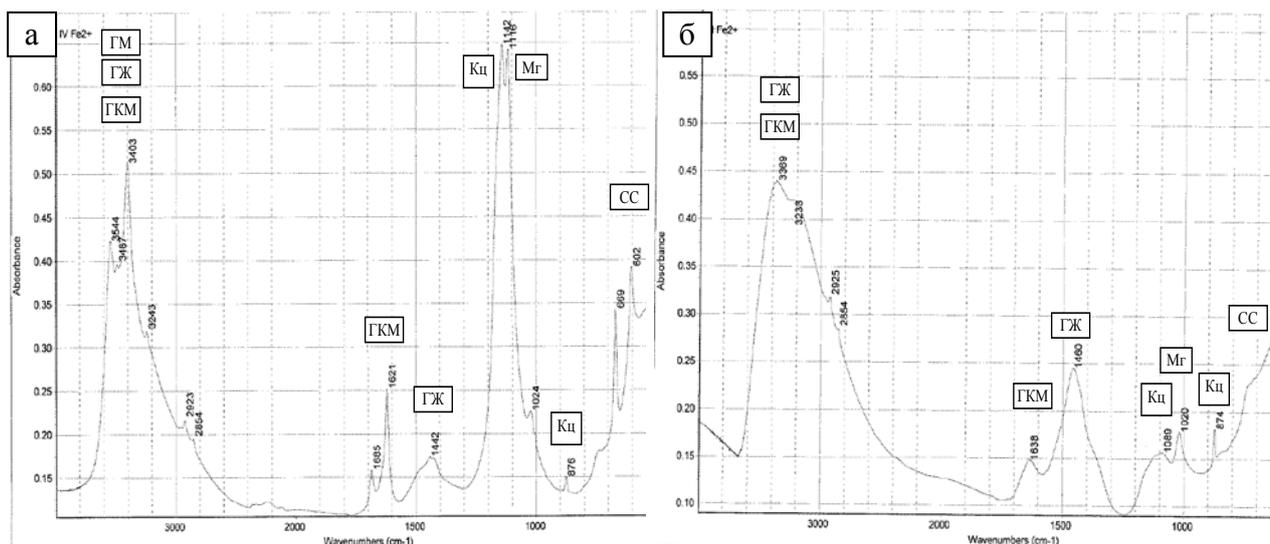


Рис.7. ИК-спектры продуктов осаждения из пересыщенного раствора при температуре 12⁰С (а) и 80⁰С (б): ГМ – гидроокись магния; ГЖ – гидроокись железа; ГKM – гидроксидокарбонат магния; Кц – кальцит; Мг – магнезит; Дл – доломит; СС – слоистые силикаты

Механизм химического разложения включает реакции растворения карбонатов кальция и магния вследствие резкого снижения концентрации карбонатных ионов, а также реакцию перехода карбоната магния в гидроксидокарбонат и в гидроксид магния. В обоих случаях происходит деструкция минеральных образований и облегчается их механическое или термомеханическое удаление с поверхности алмазов.

3. Анализ процессов образования и растворения осадков в процессах рудоподготовки и пенной сепарации

Моделирование и анализ процессов отложения и растворения карбонатных осадков в водной среде и на поверхности алмазов были осуществлены на основе термодинамического анализа межфазных химических реакций и критериев процессов кристаллизации Ризнера - Лажелье.

Методика моделирования процессов осадкообразования соответствовала общепринятой для расчета диаграмм термодинамической стабильности. Определение границ устойчивости минералов включало составление реакции перехода, расчет стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции (ΔG^0), расчет константы реакции, определение связи между параметрами из уравнения константы реакции.

Анализ результатов расчетов показал, что обратная вода и жидкая фаза пульпы в операции измельчения и пенной сепарации пересыщены по ионам кальция, магния и карбоната.

Анализ результатов расчетов показывает, что условием растворения карбонатных и гидроксидкарбонатных осадков является снижение концентрации бикарбонатных ионов и смещение pH в кислую область. Влияние тепловой обработки на растворимость минеральных пленок неоднозначно. С одной стороны, повышение температуры ведет к снижению произведения растворимости (ПР) карбонатов и гидроксидкарбонатов кальция и магния, а с другой стороны – ведет к снижению растворимости углекислоты и, соответственно, концентрации – бикарбонатных ионов, и далее – к растворению минералов. В условиях неопределенности целесообразно использовать специальные критерии, оценивающие склонность водной фазы к протеканию процессов осадкообразования.

В качестве «модельного» минерала, условия образования – растворения которого отвечали бы аналогичным процессам с участием других карбонатных минералов, был выбран кальцит, поскольку условия растворения кальцита (CaCO_3) будут одновременно условиями растворения гидроксидкарбонатов магния и карбоната железа.

Прогноз возможности отложения кальцита заключался в рассмотрении процессов образования (кристаллизации) твердого осадка из водных растворов.

Наиболее простым критерием карбонатного равновесия является коэффициент насыщенности S_1 по CaCO_3 :

$$S_1 = \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} / L_{\text{CaCO}_3} \quad (4)$$

где: $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ - произведение растворимости карбоната кальция в исследуемой воде; L_{CaCO_3} - термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция.

Однако этот критерий не учитывает влияние температуры, ионной силы раствора и pH среды.

Поэтому в качестве критериев целесообразно использовать комплексные критерии: индекс насыщения JS или ISL (индекс Ланжелье) и индекс стабильности JS_t или ISR (индекс Ризнера):

$$JS = pH - pH_s \quad (5)$$

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

Эти критерии сравнивают pH среды с равновесной pH образования карбоната кальция (pH_s), рассчитываемой по уравнению:

$$pH_s = pK_2 - pPP_{CaCO_3} - \lg[Ca^{2+}] - \lg\text{Щ}_0 + 2,5\sqrt{I}, \quad (7)$$

где: pK_2 – отрицательный логарифм константы 2-й ступени диссоциации угольной кислоты; pPP_{CaCO_3} – отрицательный логарифм произведения растворимости; $[Ca^{2+}]$ – концентрация ионов Ca^{2+} , мг/л; Щ_0 – общая щелочность, мг-экв/л; I – ионная сила.

Общая щелочность воды (Щ_0 , мг-экв/л) – суммарная концентрация растворенных гидроксидов и анионов слабых кислот HCO_3^- и CO_3^{2-} за вычетом концентрации ионов водорода.

При положительных значениях индекса насыщения JS , вода обладает тенденцией отлагать осадок карбоната кальция. При этом растворы реально способны выделять осадок карбоната кальция только при $JS > 0,5 - 0,7$.

При $JS_t > 8,7$ вода очень агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется; при $8,7 > JS_t > 6,9$ вода среднеагрессивная; при $6,9 > JS_t > 6,4$ вода стабильная; при $6,4 > JS_t > 3,7$ вода выделяет осадок $CaCO_3$; при $3,7 > JS_t$, вода сильно перенасыщена по $CaCO_3$, интенсивно образуется осадок.

Для расчета индексов использовались результаты анализа ионного состава исследуемых водных систем и расчета концентрации карбонатных ионов (табл.4).

Таблица 4

Индексы карбонатного равновесия для исследуемых водных систем

Водная система	pH	T ⁰ C	Конц-ция ионов, мг/л			Значения критериев				
			Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ (рассч.)	L _{CaCO₃} *10 ⁻⁹	PP _{CaCO₃} *10 ⁻⁹	S ₁	JS	JS _t
Оборотная вода ОФ	7,6	4	2389	61,2	0,11	5,25	89,26	17,0	0,54	5,72
Оборотная вода пенной сепарации	7,7	10	2148	64	0,15	5,15	105,66	20,5	0,84	5,02
Слабоминерализованная природная вода	7,8	7	152	251	0,73	4,8	41,53	8,65	0,46	6,47

Как видно из представленных данных (табл. 4), исследованные водные продукты характеризуются положительными значениями индекса насыщения JS , т.е. раствор склонен отлагать осадок карбоната кальция.

Наиболее вероятно осаждение карбоната кальция из водной среды в операции пенной сепарации, где концентрации ионов кальция и карбоната в несколько раз превышают равновесные. Значения индексов Ланжелье и Ризнера оценивают оборотную воду операции пенной сепарации как весьма способную к солеотложению. В меньшей мере склонна к кристаллизации и отложению карбонатов слабоминерализованная природная вода. Для которой значения индексов Ланжелье и Ризнера соответствуют области малоинтенсивного карбонатообразования и к нейтральной области (табл. 4).

Склонность водных сред в операциях подготовки и обогащения кимберлитов к осаждению карбонатных минералов объясняет причины гидрофилизации поверхности алмазов и обосновывает необходимость регулирования ионно-молекулярного состава используемых водных систем.

4. Оптимизация ионного состава и выбор параметров электрохимической обработки оборотной воды в процессе пенной сепарации

В результате диафрагменной и бездиафрагменной электрохимической обработки высокоминерализованной оборотной воды достигается уменьшение концентрации ионов кальция и общей углекислоты, что обеспечивает снижение склонности к отложению осадков CaCO_3 и других карбонатных минералов. Согласно значениям критерия JS_t (табл. 5) обработанная вода переходит из разряда склонной к отложению осадков CaCO_3 в разряд «стабильной» (не склонной к образованию осадков) и «среднеагрессивной» (способной растворять осадки).

Таблица 5

Изменение ионного состава и индексов карбонатного равновесия при диафрагменной (д) и бездиафрагменной (бд) обработке оборотной воды

Расход эл. энергии кВтч/м ³	рН	Т ⁰ С	Концентр. ионов, мг/л			Значения критериев		
			Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	S ₁	JS	JS _t
Без обработки	7,6	4	2389	61,2	0,11	17,0	0,44	6,52
0,3 (бд)	7,5	4,5	2302	62,4	0,11	13,3	0,34	6,82
0,3 (д)	7,3	4,5	2105	51,4	0,078	6,37	0,14	6,92
0,5 (бд)	7,2	6	2120	61,4	0,091	1,55	0,24	6,9
0,5 (д)	6,7	6	1655	16,5	0,004	0,39	-0,16	7,42
1,0 (бд)	7,1	9	1833	44,2	0,034	0,5	0,2	7,4
1,0 (д)	6,5	9	989	13,1	0,002	0,16	-0,79	8,18
2,0 (бд)	6,7	16	1445	31,5	0,0057	0,11	-0,83	8,16
2,0 (д)	6,1	16	923	9,3	0,0015	0,12	-1,30	8,8

Анализ зависимости индексов Лажелье и Ризнера от расхода электроэнергии показал, что при расходе электроэнергии более 0,5 - 1,0 кВтч/м³ (для диафрагменной и бездиафрагменной обработке) достигается необходимое снижение жесткости воды.

Применение электрохимически обработанной оборотной воды позволяет эффективно регулировать гидрофобность алмазов. Результаты экспериментов по измерению краевого угла смачивания показали, что максимальная степень гидрофобности достигается при совместном применении тепловой и электрохимической обработки (рис. 8, кривая 2) характерно, что достигаемый при использовании комбинированной технологии прирост краевого угла смачивания природно-гидрофильных алмазов (28-33%) заметно выше, чем сумма приростов краевого угла смачивания при отдельном применении этих технологий (18-21%).

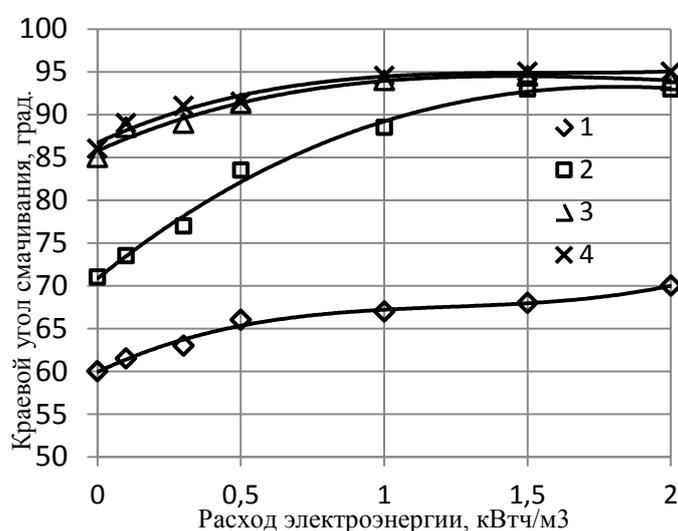


Рис.8. Изменение гидрофобности алмазов после обработки оборотной водой, прошедшей бездиафрагменную обработку: 1,2 – природно гидрофильный алмаз; 3,4 - природно гидрофобный алмаз; 1,3 - без тепловой обработки; 2,4 – с тепловой обработкой

Полученные результаты (рис.8) обосновывают интервал расходов электроэнергии от 1,4 до 2 кВтч/м³ как достаточный для создания в рудной пульпе условий для восстановления гидрофобности поверхности алмазов в условиях термо-электрохимической обработки.

5. Разработка режима пенной сепарации мелких классов алмазов с применением тепловой обработки пульпы и бездиафрагменной обработки оборотной воды

При постановке технологических исследований с использованием кимберлитовой руды исходный материал крупностью -2 мм отбирался из схемы

обогащения фабрики №3 до точки подачи флотационных реагентов. Для гидрофилизации поверхности алмазов исходную пульпу, приготовленную смешиванием пробы и оборотной воды в соотношении 0,5:1, барботировали в механическом аппарате в течение 30 мин.

После этого исходное питание в различном порядке подавали на операции сгущения, кондиционирования и паровой обработки. В загрузочный бункер подавали пар (100-110⁰С). Расход поддерживался на уровне, обеспечивающем нагрев исходного питания до температуры 80-90⁰С.

Были испытаны четыре схемы подготовки пробы к флотации. По первой схеме отобранная проба обрабатывалась острым паром, затем обесшламливалась и смешивалась с реагентами. После этого проба подавалась на аппарат пенной сепарации, где проводилась флотация алмазов (рис.9). По второй схеме проводилось сгущение и обесшламливание пробы перед подачей в кондиционер, где последовательно проводилась ее тепловая и реагентная обработка. Обработанная проба подавалась в аппарат пенной сепарации. По третьей схеме проводилось сгущение и совмещенное тепловое и реагентное кондиционирование исходного питания с последующей подачей в аппарат пенной сепарации. По четвертой схеме операция реагентной обработки предшествовала операции тепловой обработки.

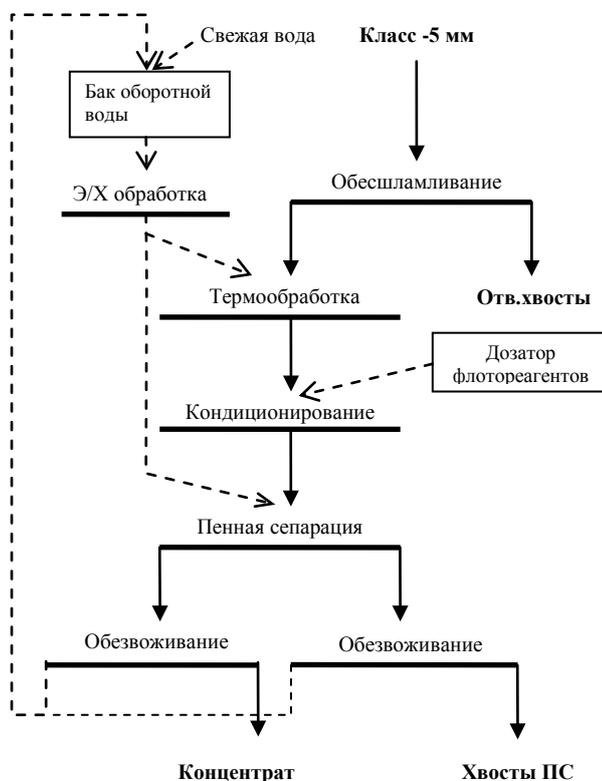


Рис.9. Принципиальная схема процесса пенной сепарации с применением тепловой обработки исходного питания и электрохимической обработки оборотной воды

Электрохимическая обработка оборотной воды проводилась в электролизере ЭКВБ-50 с нерастворимыми электродами ОИРТА, смонтированном в действующем цикле пенной сепарации ОФ№3 МГОКа. После электрохимического кондиционирования оборотная вода подавалась как в кондиционер, так и в камеру флотационной машины пенной сепарации.

Результаты флотационных опытов, представленные в табл. 6, показали целесообразность применения разработанной технологии теплового кондиционирования. Сравнение результатов испытаний показало большую эффективность схемы, предполагающей последовательное тепловое кондиционирование, обесшламливание и реагентное кондиционирование исходного питания.

Таблица 6

Показатели стендовых испытаний обогащения пробы кимберлитовой руды при использовании различных режимов предварительной подготовки.

№ №	Применяемая схема	Темпер-ра пробы, °С	Время тепл. кондиционирования, мин	Извлечение алмазов в конц-т, %
0	С последов. сгущением и реагентным кондиционированием пульпы	-	-	90,4
1	С тепловым кондиционир., сгущением и реаг. кондиционир. пульпы.	80	5	96,7
2	С последов. сгущением, тепловым и реаг. кондиционир. пульпы	80	3	96,3
3	Со сгущением и совмещ. тепловым и реаг. кондиционир. пульпы	85	5	95,5
4	С последов. сгущением, реаг. и тепловым кондиционир. пульпы.	81	3	92,3

Проведенными укрупненными испытаниями разработанного режима пенной сепарации показана возможность повышение извлечения алмазов в концентрат на 5,0 %. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии составляет 16,8 млн. руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной задачи разработки комбинированного термо-электрохимического метода обработки флотационных систем в процессе пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов, обеспечивающего повышения технико-экономических показателей обогащения.

Основные результаты, полученные лично автором, заключаются в следующем:

1. Показано, что поверхностные образования на гипергенно измененных кристаллах алмазов имеют вид многочисленных рельефных образований размером до 30 мкм и толщиной до 0,7 мкм, состоящих из связанных кальций-магниевым карбонатным цементирующим веществом шламовых классов вмещающих пород типа алюмосиликатов, а также вид пленок преимущественно карбонатного состава.

2. Предложено применение сочетания тепловой обработки пульпы и электрохимической обработки оборотной воды для регулирования состояния поверхности и гидрофобности алмазов, обоснованное отличиями в термомеханических свойствах алмаза и минеральных образований и существенным влиянием на растворимость карбонатных и гидроксидокарбонатных минералов температуры среды и ее ионно-молекулярного состава.

3. Установлено, что при воздействии на исходный материал в течение 30-60с перегретого пара с температурой 100-105⁰С происходит быстрый нагрев пульпы до до 80-85⁰С, что обеспечивает интенсивное отслаивание поверхностных пленок с алмазов (до 90%), обусловленное нарушением механической связи вследствие смещения узлов кристаллических решеток пленки и алмаза из-за различных коэффициентов теплового расширения.

4. Установлено, что при нагреве пульпы до 80⁰С происходит термохимическое разрушение карбонатной составляющей поверхностных образований вследствие протекания реакции растворения карбонатов кальция и магния или их перехода в гидроксиды соответствующих металлов, обусловленное практически полным удалением (до 90%) из водной среды углекислого газа и сопровождающееся деструкцией и снижением механической прочности поверхностных образований.

5. Установлено, что при электрохимической обработке оборотной воды происходит снижение в 1,5 – 4 раза насыщенности жидкой фазы ионными компонентами ([Ca²⁺,Mg²⁺,CO₃²⁻], что предотвращает или снижает интенсивность образования на поверхности алмазов гидрофильных поверхностных пленок карбонатов кальция и магния и обеспечивает их устойчивую гидрофобизацию и флотацию алмазов.

6. Показано, что применение тепловой обработки исходного питания пенной сепарации в сочетании с электрохимической бездиафрагменной обработкой оборотной воды вызывает отслаивание, растворение и диспергирование рельефных и пленочных поверхностных образований и одновременно обеспечивает поддержание

агрессивной водной среды, препятствующей техногенному зарастанию алмазов карбонатными пленками.

7. Обоснован технологический режим пенной сепарации мелких классов алмазов, включающий тепловую обработку исходного питания острым паром до 80-85⁰С, кондиционирование питания с реагентами и оборотной водой, операцию пенной сепарации, подачу в операции кондиционирования и пенной сепарации оборотной воды, которая подвергается обработке в бездиафрагменном электролизере при расходе электроэнергии от 1,4 до 1,6 кВтч/т. Проведенными испытаниями разработанного режима пенной сепарации показана возможность повышения извлечения алмазов в концентрат на 5,0% с ожидаемым экономическим эффектом 16,8 млн. руб. в год.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в следующих трудах:

1. Коваленко Е.Г. Обоснование применения метода тепловой обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазов / Е.Г. Коваленко, Г.П. Двойченкова, В.В. Поливанская // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2014. - №6. -С.158–164..

2. Двойченкова Г.П. Моделирование и исследование поверхностных свойств алмазов при использовании электрохимически модифицированных минерализованных вод / Г.П. Двойченкова, Е.Г. Коваленко, Н.И. Комарова // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2014. - №5. -С.42-47.

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

4. Чантурия В.А. Эффективность применения процесса пенной сепарации на фабриках АК «АЛРОСА» за счет активации реагентов-собирателей / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, Г.Х. Островская, Е.Г. Коваленко // Горный журнал. - 2010. -№7, с. 72-74.

5. Коваленко Е.Г. Научное обоснование совместного применения тепловой и электрохимической обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья / Е.Г. Коваленко, Г.П. Двойченкова, В.В. Поливанская // Научный вестник МГГУ - 2014. - №3. –С.67-80.

6. Коваленко Е.Г. Обоснование и выбор условий удаления минеральных пленок с поверхности алмаза при тепловой обработке // Материалы международной

конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». - Екатеринбург (23-24 апреля 2014 г.). – Екатеринбург, 2014. - С.170-173.

7. Чантурия В.А. Экспериментальные исследования физико-химических методов очистки поверхности алмазных кристаллов от депрессирующих минеральных примесей / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Г.П. Двойченкова, Г.Х. Островская, О.Е. Ковальчук, Е.Г. Коваленко // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012 – Вип. 48(89). – С. 136-143.

8. Двойченкова Г.П. Результаты промышленных испытаний электрохимической технологии водоподготовки с малорастворимыми электродами нового типа на переделе пенной сепарации ОФ №3 МГОКа / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Е.Г. Коваленко // Материалы VIII Международного конгресса обогатителей. – Москва: МИСиС. - 2011. – С.345-347.

9. Двойченкова Г.П. Электрохимическая технология интенсификации процесса утилизации сточных вод рудника «Интернациональный» / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Е.Г. Коваленко // Материалы международного совещания «Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов» (Плаксинские чтения), - Красноярск, 2006. -С. 219-221.