

МИНЕНКО Владимир Геннадиевич

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЛИПКСТОЙ СЕПАРАЦИИ
АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ РУД НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ
ВОДНЫХ СИСТЕМ**

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

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

Москва 2004

Работа выполнена в Институте проблем комплексного освоения недр
Российской академии наук (ИПКОН РАН)

Научный руководитель: академик РАН, доктор технических наук, профессор
Чантурия Валентин Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Небера Владимир Петрович

кандидат технических наук, доцент
Горячев Борис Евгеньевич


Ведущая организация: Московский государственный горный
университет

Защита состоится "27" апреля 2004 г. в 14 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 в Институте проблем
комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН) по адресу: г.Москва,
Е-20, Крюковский тупик, 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН

Автореферат разослан "19" марта 2004г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
канд. техн. наук

 Шрадер Э.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. При обогащении алмазосодержащих кимберлитов Якутии основная часть алмазов по массе (40-50%) и стоимости (55-60%) сосредоточена в классе крупности -5 +2 мм, перерабатываемом по комбинированным схемам, включающим; тяжелосреднюю, рентгенолюминесцентную и липкостную сепарации. Процесс липкостной сепарации является конечной стадией для извлечения алмазов этой крупности, технологические потери которых достигают 4%.

Липкостная сепарация базируется на поверхностных свойствах алмазов, поэтому этот процесс наиболее чувствителен к изменениям физико-химических характеристик, водных систем, что является одной из причин нестабильности и снижения технологических показателей обогащения в целом.

Из всех известных безреагентных методов регулирования свойств жидкой фазы и минералов (электрохимические, ультразвуковые, радиационные, термические и др.) для использования в промышленных условиях наиболее приемлемы электрохимические методы вследствие более полной проработки научных основ процесса, низких капитальных и энергетических затрат при их реализации

В данной работе был использован электрохимический метод водоподготовки, обеспечивающий возможность управления поверхностными свойствами алмазов за счет направленного регулирования физико-химических характеристик жидкой фазы.

Таким образом, актуальность данной работы состоит в разработке и внедрении высокоэффективной электрохимической технологии водоподготовки в процессе липкостной сепарации алмазосодержащего сырья, обеспечивающей снижение потерь алмазов.

Объектом исследования являлись природные алмазы трубки «Мир», синтетические алмазы марки АС-120 (50/40 мкм), кимберлиты текущей добычи фабрики №3 Мирнинского ГОКа, жировое покрытие, применяемое в процессе липкостной сепарации, оборотная вода фабрики №3, водная вытяжка из кимберлита трубки «Мир» и модельные водные системы различной минерализации.

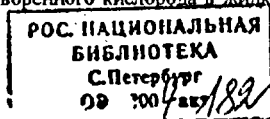
Цель диссертационной работы.

Установление взаимосвязи физико-химических свойств жирового - покрытия и поверхностных свойств алмазов с их извлечением в процессе липкостной сепарации, обоснование механизма их модификации, при использовании электрохимически обработанных водных систем. и интенсификация процесса липкостной сепарации алмазосодержащего сырья.

Методы исследований. При выполнении работы использованы: современные физико-химические, химические, математические и технологические методы исследования:

- рН-, потенцио-, титриметрия, термодинамический анализ и ионная хроматография на приборе IC METROM с программой «Мультихром» для анализа жидкой фазы;
- кондуктометрическое измерение количества

растворенного кислорода в жидкой фазе



- и ее проводимости;
- определение гидрофильно-гидрофобного состояния поверхности кристаллов алмазов на контактном приборе В. А. Глембоцкого;
- рентгено-фотоэлектронная (РФС) и электронная ОЖЕ-спектроскопия для изучения элементного и фазового составов поверхности природных алмазов;
- определение величины электрокинетического потенциала поверхности алмазов методом электроосмоса;
- определение адгезионной способности жирового покрытия на установке, разработанной при участии автора;
- оценка гидрофобности жирового покрытия по краевым углам смачивания на приборе П. А. Ребиндера с обработкой результатов по компьютерной программе «Капля»;
- определение сорбции жировым покрытием различных ионов и растворенного кислорода по их остаточной концентрации в исследуемых водах;
- определение пенетрации (плотность-твердость) липкого состава на пенетрометре ЛП;
- технологические исследования на стендовых и промышленных установках в цикле липкостной сепарации - непосредственно на фабрике №3 МГОКа.

Научная новизна. Установлен механизм воздействия продуктов электролиза воды на процесс липкостной сепарации, который заключается в активации поверхности алмазов слабощелочными продуктами электролиза с $\text{pH } 8,5$ - $10,6$ и $E_h = -300 - -500$ мВ за счет растворения поверхностных полиминеральных пленок, снижения толщины двойного электрического слоя и сохранения физико-химических свойств жирового покрытия.

Практическая значимость. Предложен метод бездиафрагменной электрохимической водоподготовки в процессе липкостной сепарации, обеспечивающий получение оптимальных физико-химических характеристик оборотной воды, очистку и активацию поверхности алмазов, максимальную адгезионную способность жирового покрытия и, как следствие, повышение эффективности процесса липкостной сепарации. Внедрение данного метода позволило получить прирост извлечения алмазов по переделу липкостной сепарации на фабрике №3 МГОКа по классу $-5 +2$ мм в среднем на $2\text{-}3\%$; удельный расход электроэнергии составил $\sim 0,15\text{-}5\text{-}0,25$ кВт-н/м³ обрабатываемой воды.

Полученные результаты исследований могут быть использованы при разработке схем липкостной сепарации аналогичных обогатительных фабрик.

Реализация работы. Электрохимическая технология водоподготовки (режимы и аппараты) в переделе липкостной сепарации прошла полупромышленные, промышленные испытания и внедрена на фабрике №3 МГОКа АК «АЛРОСА» с экономическим эффектом 1,5 млрд руб. за счет прироста извлечения алмазов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм активации поверхности алмазов электрохимически обработанными водными системами, состоящий в десорбции с поверхности кристаллов гидрофильных соединений, уменьшении толщины и площади полиминеральной пленки изменении электроповерхностных свойств алмазов.

2. Механизм воздействия продуктов электролиза воды на физико-химические и механические свойства жирового покрытия.
3. Технология интенсификации процесса липкостной сепарации алмазосодержащих кимберлитов при использовании электрохимической обработки минерализованных технических вод, обеспечивающая снижение потерь алмазов.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались: на П-ом Конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва, МИСиС, 1999); симпозиуме "Неделя горняка - 2000" (Москва, МГГУ, 2000); "Неделя горняка - 2001" (Москва, МГГУ, 2001); на 1-ой Международной конференции молодых ученых (Москва, ИПКОН РАН, 2002); на VIII-ой Региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов (Мирный, ПТИ ЯГУ, 2003).

Публикация результатов. По теме диссертации опубликовано 7 статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, общих выводов и приложений. Объем работы составляет 119 страниц машинописного текста, 19 иллюстраций, 25 таблиц, 3 приложения. Список используемой литературы состоит из 76 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Современное состояние технологий обогащения алмазосодержащих¹ кимберлитов. Особенности извлечения алмазов методом липкостной сепарации.

Принципиальное значение в технологии переработки алмазосодержащего сырья • имеет достижение высокого извлечения алмазов в каждой технологической операции. Недоизвлеченные алмазы, в случае низкой эффективности того или иного процесса, возвращаются в составе циркулирующих промпродуктов в цикл доизмельчения, что сопровождается частичным разрушением кристаллов, ведущим к безвозвратным потерям по массе и снижению стоимости извлекаемой продукции.

Существующая: на данный момент технология • обогащения алмазосодержащего сырья, включающая гравитационные методы, а также рентгенолюминесцентную, липкостную и пенную сепарации, позволяет извлечь 9(н-98% алмазов, содержащихся в руде, однако, возрастающие требования к повышению сохранности природной формы и качества - минералов в процессе горных работ и переработки сырья обуславливают необходимость совершенствования основных процессов обогащения.

На отечественных фабриках до 40 % алмазосодержащего сырья обогащается липкостной сепарацией, использующей в качестве разделительного признака физико-химические свойства поверхности зерен алмазов и сопутствующих минералов. Этот процесс является конечным для извлечения алмазов крупностью -5 +2 мм при технологических потерях этого класса до 3%. Поэтому повышение извлечения алмазов этого класса крупности является важной научно-технической задачей.

В настоящее время существующая технология и оборудование для извлечения алмазов крупностью менее 5 мм методом липкостной сепарации недостаточно эффективны. Потери алмазов в указанном процессе обусловлены *проявлением* их специфических свойств. Алмаз хорошо реагирует с аполярными реагентами вследствие сродства к ним, обусловленного неполярной природой минерала. Однако, примеси в виде простых механических и изоморфных включений, а также полиминеральные поверхностные пленки, расположенные мозаично и имеющие различную толщину, придают части поверхности алмазов гидрофильные свойства и изменяют ее общее энергетическое состояние. Это, в конечном итоге, приводит к снижению вероятности закрепления такого кристалла на жировом покрытии, в результате чего он теряется с хвостами.

Для доводки алмазных концентратов крупностью $-5 + 2$ мм используются достаточно сложные комбинированные схемы, в основе которых лежит последовательное применение методов рентгенолюминесцентной и липкостной сепарации. Необходимость применения комбинированных схем обусловлена недостаточной избирательностью и эффективностью обоих процессов для алмазов данной крупности. Извлечение алмазов на стадии РЛС из материала этой крупности составляет 80-95 %, на стадии липкостной сепарации - 60-75 %. Хвосты процесса липкостной сепарации возвращаются в цикл догомеления.

Липкостная сепарация алмазного сырья основана на избирательном прилипанию зерен алмаза к липкой поверхности на границе раздела ее с водой при содержании последней в суспензии ~10 %.

Вопросам разработки и применения методов интенсификации процесса липкостной сепарации посвящены обширные научные, исследования. Выполнены работы по совершенствованию конструкций основного и вспомогательного оборудования липкостной сепарации, применению химической обработки алмазов, использованию липких составов с повышенными адгезионными свойствами, ультразвука и реагентов для гидрофобизации поверхности кристаллов и созданию рациональных схем доводки, сочетающих комбинированные процессы. Отечественными исследователями был также предложен способ гидрофобизации поверхности алмазов путем их нагрева в автоклаве с последующим созданием в нем вакуума в пределах 0,01 - 0,001 мм.рт.ст. Однако, такие методы не нашли практического применения из-за сложности аппаратуры, повышенного расхода реагентов и, очень часто, невысокой их эффективности.

В промышленных условиях по-прежнему превалирует метод оттирки в плотной пульпе, осуществляемый в мельницах без дробящих тел и использования химических реагентов, который не обеспечивает необходимой очистки поверхности алмазов и повышения эффективности их извлечения.

Одним из наиболее перспективных методов интенсификации процессов обогащения, развиваемых в последние годы в ИПКОН РАН, является электрохимическая технология водоподготовки, которая позволяет без введения реагентов получать значительные технологические эффекты. Большой вклад в данное направление внесли

отечественные ученые: И.Н. Плаксин, Р.П.Л. Шафеев, В.А Чантурия и др., в том числе в процесс генной сепарации алмазосодержащих - кимберлитов В.А Чантурия, Э.А Трофимова, Г.П. Двойченкова, В.А Зуев.

Для интенсификации процесса липкостной сепарации в данной работе использован метод электрохимического кондиционирования технологических вод, позволяющий в широком диапазоне изменять физико-химические характеристики, ионный и газовый составы воды для направленного регулирования электроповерхностного состояния алмазов и адгезионных свойств жирового покрытия.

В результате анализа литературных данных по механизму адгезионных явлений установлено следующее:

- величина адгезии непроводящих твердых тел достигает $10^4 + 10^5 \text{ эрг/см}^2$, превышая на 2 - 3 порядка энергию химической связи, сильно зависит от скорости отслаивания, а также от давления и вида газа, окружающего образцы;
- помимо действия межмолекулярных сил между разнородными поверхностями на их адгезию влияют электростатические силы;
- установлена возможность регулирования величины работы отрыва твердых тел в различных жидких средах, в т.ч. и в водных растворах электролитов за счет введения ионов К, Ва, Fe и др.;
- в полимерных материалах носителями адгезионной активности являются функциональные группы (NH_2 , OH , OCOR , C_6H_5 , Cl , COOH , CN , $-\text{C}=\text{C}-$), комбинируя которые возможно получение прочного адгезионного соединения за счет образования двойного электрического слоя в зоне контакта;
- разрушающее действие на прочность адгезионной связи оказывают сильноокислые и сильнощелочные среды.

Согласно механизму адгезионных явлений предполагается:

- на прочность закрепления алмаза на жировом покрытии будут влиять такие факторы, как энергетическое состояние поверхности и условия контакта в жидкой фазе;
- регулирование адгезионного взаимодействия алмаза с жировым покрытием возможно путем адсорбции на их поверхности функциональных групп;
- физико-химические свойства электрохимически обработанных водных систем, находящихся в зоне контакта алмаза с жировым покрытием суммарно будут влиять на их адгезионное взаимодействие.

Теоретическое и экспериментальное изучение процесса липкостной сепарации алмазов при использовании различных водных систем и продуктов их электролиза.

Данные по минеральному и химическому составу кимберлитов трубки «Мир» позволяют предположить, что в водной вытяжке из кимберлита будут преобладать ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , HSiO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- . Перечисленные компоненты переходят в жидкую фазу пульпы как вследствие выщелачивания породообразующих

минералов, так и привносятся в процесс с техническими водами.

Термодинамический анализ возможных ионных соединений в водной вытяжке ID кимберлита трубки «Мир» с рН 8,3, Eh = 0,073 В позволяет предположить, что при контакте с алмазами, на поверхности кристаллов в первую очередь по подвижности могут адсорбироваться ионы OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , HCO_3^- , AlO_2^- , HSiO_3^- , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а также соединения в виде: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_2SiO_3 , что подтверждено экспериментально.

С целью изучения влияния электроповерхностных свойств алмазов на эффективность процесса липкостной сепарации алмазного сырья было исследовано изменение величины электрокинетического потенциала алмазов в зависимости от физико-химических свойств водных систем и продуктов их электролиза.

Исследования по оценке величины дзета-потенциала поверхности алмазов проводили на синтетических кристаллах марки АС-120 крупностью 50/40 мкм из-за сложности выделения природных целостных кристаллов алмазов такой крупности.

Навеску алмазов предварительно замачивали в исследуемых водных системах в течение 2-х часов, затем измеряли дзета-потенциал поверхности алмазов в дистиллированной воде (доверительный интервал $\pm 3\text{мВ}$).

Данные рис. 1 иллюстрируют влияние предварительной обработки алмазов продуктами электролиза модельной водной системы: анолигом с рН от 3,5 до 6,8 и ОВП от +1000 до +300 мВ и катодом с рН от 7,8 до 10,6 и ОВП от +200 до -300 мВ, на изменение дзета-потенциала поверхности кристаллов.

Показано, что с увеличением рН от 3,5 до 10,5 исследуемых продуктов электролиза воды ζ -потенциал алмазов сдвигается в область положительных значений от -47,0 мВ до +3,6 мВ с точкой нулевого заряда при рН=10,4. При увеличении рН воды от 3,5 до 10,5 химическим способом (HCl , NaOH) ζ -потенциал алмазов сдвигается в область положительных значений от -37,0 мВ до -13,0 мВ, не достигая точки нулевого заряда.

Необходимо отметить, что, судя по данным табл.1, при взаимодействии алмазов с продуктами электролиза с рН 7,5 * 9,1 и Eh = -60 + -450 мВ, полученными в аппарате бездиафрагменного типа с растворимыми анодами из стали марки Ст.3, величина дзета-потенциала их поверхности уменьшается от -21,4 до -1,5 мВ, приближаясь к точке нулевого заряда. При взаимодействии алмазов с продуктами электролиза с рН 7,8 - 8,3 и Eh = -100 + +710 мВ, полученными в аппарате бездиафрагменного типа с нерастворимыми анодами (ОРТА), величина дзета-потенциала их поверхности увеличивается в области отрицательных значений от -13,5 до -32,5 мВ (табл. 1), что, видимо, связано с окислением поверхности кристаллов присутствующими в этих фодуктах электролиза ионами ClO^* и SClO (до 80 мг/л).

Таким образом, показано, что обработка алмазов католигами с рН 9,5 - 10,5 и Eh = -250 + -300 мВ и продуктами электролиза, с рН 7,8 - 9,1 и Eh = -170 - -450 мВ, полученными в аппарате бездиафрагменного типа с анодами га стали марки Ст.3, приближает значение дзета-потенциала их поверхности к точке нулевого заряда.

Предыдущими исследованиями, проведенными в ИПКОНРАН, показана высокая

Изменение дзета-потенциала поверхности алмазов после предварительной обработки в продуктах электролиза модельной водной системы (диафрагменный аппарат) в зависимости от их pH и Eh.

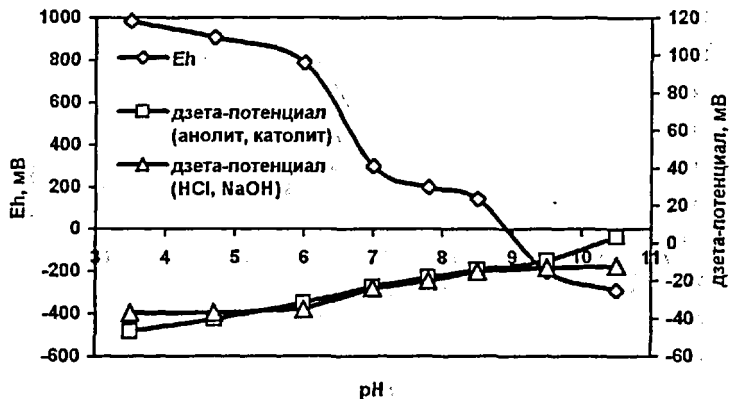


Рис. 1

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемой воды, продуктов ее бездиафрагменного электролиза и изменение дзета-потенциала поверхности алмазов после взаимодействия с ними

№	Тип анодов	q, А·ч л	pH	Eh, мВ	Ионный состав жидкой фазы, мг/л						ζ, мВ
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ClO ₂ ⁺ ClO ₂ ⁻	Fe общ	
1	-	-	7,0	265	312	462	7198	1775	-	-	-15,0
2	ОРТА	0,02	7,8	-100	" "	" "	" "	1769	11	-	-13,5
3	ОРТА	0,04	8,2	450	" "	" "	" "	1767	14	-	-20,5
4	ОРТА	0,1	8,3	560	" "	" "	" "	1764	21	-	-29,5
5	ОРТА	0,3	8,3	670	" "	" "	" "	1751	45	-	-32,5
6	ОРТА	0,6	8,3	710	" "	" "	" "	1732	80	-	-19,4
7	сталь-3	0,02	7,5	-60	" "	" "	" "	1775	-	2,8	-21,4
8	сталь-3	0,04	7,8	-170	" "	" "	" "	1775	-	3,8	-8,0
9	сталь-3	0,07	8,4	-200	" "	" "	" "	1775	-	5,0	-5,6
10	сталь-3	0,1	8,6	-310	" "	" "	" "	1775	-	16,0	-8,6
11	сталь-3	0,2	9,1	-450	" "	" "	" "	1775	-	22,0	-1,5

эффективность применения анолита с pH ~ 3-М для процесса пенной сепарации. При обработке алмазов в этих условиях их поверхность очищается от полиминеральных пленок. Однако, применительно к процессу липкостной сепарации анолит непригоден, т.к. кислые продукты оказывают разрушающее действие на адгезионное взаимодействие. Кроме того, обработка алмазов анолитами приводит к увеличению отрицательного значения дзета-потенциала их поверхности до -47 мВ, что также может оказать негативное действие на процесс липкостной сепарации.

С целью активации алмазов применительно к процессу липкостной сепарации целесообразно использование слабощелочных католигов и продуктов бездна фрагментного электролиза, обладающих восстановительными свойствами.

Совместно с ИГЕМ РАН методом рентгенофотозлектронной спектроскопии при участии автора установлено изменение элементно-фазового состава, толщины минеральных пленок на поверхности природных алмазов с 700А до 100 А после их обработки (в течение 2 ч) щелочным продуктом электролиза воды с pH ~ 10,6 (точка нулевого заряда), при резком снижении содержания в этих пленках магния и железа, уменьшении соотношения Si:Mg, и количества кислорода, при этом поверхностный заряд алмаза увеличивается на 0,43 эВ (табл. 2).

Таблица 2

Данные РФС поверхностной пленки на природных алмазах до и после обработки щелочным продуктом электролиза (pH 10,6)

Глубина гравления, А	Элементный состав, ат. %								Покрытие алмаза пленкой, %	Заряд поверх- ности, эВ
	Si	Mg	Fe	O	C (C=C)	C-H	C=O	C-O		
Природно-гидрофильные										
поверхн.	2,5	4,2	1,4	18,7	24,9	36,1	7,0	5,2	75,1	+0,33
50	7,0	7,5	5,6	27,3	27,5	17,5	7,5			
100	3,4	4,0	2,2	14,0	48,5	21,4	6,6			
200	3,2	4,1	4,8	23,2	42,6	16,7	5,4			
300	1,8	2,5	2,0	17,0	58,4	10,3	8,0			
500	0,9	1,2	1,0	11,3	69,9	9,4	6,3			
700	-	-		7,8	87,5	2,2	2,5			
Природно-гидрофильные после обработки католигом										
поверхн.	1,2	2,4	1,6	19,8	47,9	18,9	6,4	1,8	52,1	+0,79
50	1,5	1,9	2,6	14,7	55,4	15,2	4,7	4,0		
100	2,0	2,3	2,3	16,5	62,9	8,3	4,7	1,0		
200	-	1,7	2,9	12,8	72,5	6,4	3,6			
300	-	1,0	1,5	7,4	82,2	5,0	2,9			
500	-	-	-	5,5	87,9	4,0	2,6			
700	-	-	-	5,3	90,1	3,8	0,8			

Площадь пленки, покрывающей поверхность алмазов после обработки щелочным продуктом электролиза, также снижается с 75,1 до 52,1%, при этом природно-гидрофильные алмазы активируются катодом (рН 10,6) - их гидрофобность становится равной 33%, что в целом может свидетельствовать об активации поверхности алмазов в этих условиях.

Т.к. в процессе липкостной сепарации основными действующими объектами являются алмаз и жировое покрытие, в работе также исследованы физико-химические свойства жирового покрытия в условиях взаимодействия с минерализованными водными системами и продуктами их электролиза.

Влияние минерализации - водных систем на адгезионную способность мази исследовано на разработанном с участием автора оригинальном устройстве с использованием модельных водных систем, по основным компонентам соответствующим водным вытяжкам из кимберлитов трубок «Юбилейная», «Мир» и «Удачная» с минерализацией 0,62 г/л, 6,9 г/л и 12,6 г/л, соответственно. Эксперименты по изучению силы отрыва гидрофобной пластинки от жирового покрытия показали, что минерализация водных систем в сравнении с дистиллированной водой, снижает адгезионную способность жирового покрытия после контакта с ними с $19,710^3$ Н/мм² до $18,0 \cdot 10^3$ Н/мм² («Юбилейная»), $15,0 \cdot 10^3$ Н/мм² («Мир») и $12,1 \cdot 10^3$ Н/мм² («Удачная»), но не пропорционально их минерализации.

Также изучена зависимость силы прилипания пластины к жировому покрытию от значений рН дистиллированной воды при введении в нее химических соединений - HCl, NaOH и продуктов электрохимической обработки модельной водной системы с минерализацией около 12,4 г/л.

При исходных значениях рН дистиллированной воды и модельной водной системы 6,6 и 7,5 силы прилипания пластины к липкой мази после ее (мази) контакта с ними равны $19,7 \cdot 10^3$ и $13,3 \cdot 10^3$ Н/мм², соответственно, что подтверждает отрицательное влияние минерализации водной системы на адгезионную способность жирового покрытия.

Подкисление дистиллированной воды до рН 3,4 и 2,6 приводит к уменьшению силы прилипания в 1,4 раза, а ее подщелачивание с рН 6,6 до рН 7,5 - 8,8 - к увеличению силы прилипания в 1,1 раза. В целом зависимость сил прилипания пластины к липкой мази от изменения рН дистиллированной воды в диапазоне от 2,6 до 10,6, созданного химическим методом, имеет максимум при рН 7,5 - 8,8.

В сравнении с этими данными зависимость силы прилипания пластины к липкой мази после ее контакта с продуктами электролиза модельной водной системы от значения их рН характеризуется максимумом ($17,4 \cdot 10^3$ Н/мм²) после контакта мази с катодом при рН 10,4. Контакт анолитов с рН от 6,5 до 3,4 с жировым покрытием приводит к практически равнозначному в обоих случаях уменьшению силы прилипания > в 1,3 раза в сравнении с ее значением в модельной водной системе.

Для оценки механизма негативного влияния анолита на адсорбционные свойства жирового покрытия, применяемого в процессе липкостной сепарации, изучен ионный

состав исследуемых водных систем с определением pH, Eh, содержания в них растворенного кислорода и суммы окисленных форм хлорсодержащих ионов ($\text{ClO}^- + \text{ClO}_2^-$) до контакта с жировым покрытием и после него. Сорбцию жировым покрытием ионов $\text{ClO}^- + \text{ClO}_2^-$ и растворенного кислорода определяли по их остаточной концентрации в исследуемых водных системах. Адсорбция других компонентов жидкой фазы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) не выявлена. В результате изучения физико-химических характеристик кислых продуктов электролиза после контакта с жировым покрытием выявлено, что в случае использования анолита, полученного из питьевой воды, наблюдается сорбция жировым покрытием растворенного кислорода, что приводит к снижению ОВП жидкой фазы на 20 мВ; максимальная сорбция кислорода (через 2 часа) достигает $66,9 \text{ мг/м}^3$, что составляет 8,9% от его исходного содержания. Изменение физико-химических характеристик анолита из модельной водной системы и оборотной воды фабрики №3 Мирнинского ГОКа после контакта с жировым покрытием указывает на сорбцию последним го анолитом растворенного кислорода и окисленных форм хлорсодержащих ионов; максимальная сорбция (после 24 час.) ΣClO^- и ClO_2^- и O_2 достигает 5300 и 370 мг/м^3 жирового покрытия или 56,6 и 41,5% от их исходного содержания, соответственно, при снижении ОВП жидкой фазы с 1200 до 350 мВ.

Судя по полученным данным при взаимодействии мази с анолитом за счет сорбции ClO^- , ClO_2^- и O_2 жировым покрытием может изменяться его гидрофобность и адгезионная способность.

Гидрофильно-гидрофобное состояние и прочность жирового покрытия в условиях взаимодействия с минерализованными водными системами и продуктами их электролиза оценивали по изменению краевого угла смачивания и величине пенетрации.

Предварительная обработка жирового покрытия анолитом с pH 6,3 приводит к уменьшению краевого угла смачивания с 86,3 до 70,8 град, в сравнении с модельной водной системой, т.е. происходит гидрофилизация поверхности. После контакта католигов и продуктов бездиафрагменного электролиза с жировым покрытием изменений величины краевого угла смачивания не наблюдается (86 град).

Результаты измерения пенетрации (плотности-твердости) методом продавливания конусом жирового покрытия до контакта с различными водными системами при соотношении по весу 1:3, и после взаимодействия с ними (15 мин. перемешивания) показали, что данный параметр в минерализованной осветленной воде снижается до 184 град, (мазь твердеет). После взаимодействия мази с анолитом с pH 4 и католигом с pH ~ 9,8 величина пенетрации не изменяется и составляет 219-220 град., соответственно (без обработки 219 град.). После взаимодействия мази с анолитом при pH - 2 и с католитом при pH ~ 11,8 значение пенетрации возрастает с 219 град до 229 град, и 234 - 243 град., соответственно, т.е. мазь становится мягче. Причем в случае контакта с анолитом (pH = 2) липкий состав приобретает пористую структуру с внедренными в нее пузырьками газов, тогда как при контакте с католигом (pH ~ 11,8) мазь немного светлеет, что возможно связано с ее омылением.

В стендовых условиях проведены эксперименты по влиянию продуктов электролиза оборотной воды фабрики № 3 МГОКа на технологические свойства жирового покрытия после его перемешивания с аниолигами (рН 2,0 и 4,0) и с катодитами (рН 9,8 и 11,8); в каждом эксперименте использована новая коллекция природных алмазов крупностью - 4+3 мм в количестве 93 шт.

Жировое покрытие (плотность 0,9 г/см³), применяемое в экспериментах, состояло из следующих компонентов (%): петролатум - 59, октол - 12,3, индустриальное масло И-40 - 28,7.

Извлечение алмазов на стендовом липкостном сепараторе с применением липкого состава после перемешивания с аниолигами и катодитами не изменялось в сравнении с осветленной водой фабрики №3 и оставалось в пределах 81,4 + 82,8 % (ошибка ±1,5 %). В случае взаимодействия с аниолитом (рН 2) и катодитом (рН 11,8) величина пенетрации жирового покрытия повышалась с 219 до 229 - 243 град., т.е. мазь становилась мягче, что способствовало более глубокому проникновению кристаллов в жировое покрытие и компенсировало негативное влияние данных продуктов электролиза на его поверхность. Однако, в промышленных условиях умягчение мази недопустимо, т.к. это приведет к увеличению извлечения, в концентрат сопутствующих минералов. Поэтому для интенсификации процесса липкостной сепарации рекомендуется использование продуктов электролиза, полученных в аппарате бездиафрагменного типа с анодами из стали марки Ст.3 (рН 8,5 - 9,5; E_h = -300 - -500 мВ) и щелочных продуктов электролиза с рН ~ 10,2+10,6 и E_h = -200 + -500 мВ, т.к. данные продукты позволяют активировать поверхность алмазов, не оказывая негативного влияния на физико-химические свойства жирового покрытия.

Промышленная - апробация и внедрение электрохимической - технологии водоподготовки в цикле липкостной сепарации.

Для подтверждения полученных ранее закономерностей были проведены стендовые эксперименты, моделирующие промышленный процесс липкостной сепарации алмазов трубки "Мир" крупностью - 5 +2 мм с использованием электрохимически обработанных водных систем.

С этой целью продукты электрохимической обработки воды подавали в мельницу без дробящих тел для обработки находящихся в ней алмазов, после удаления жидкой фазы через сито алмазы подвергали обогащению на стендовом липкостном сепараторе.

В ходе исследований выявлено, что при обработке алмазов «свежим» аниолитом с рН 1,8, E_h = +1163 мВ при содержании растворенного кислорода C_{о₂} 30 мг/л извлечение их в процессе липкостной сепарации снижается с 54,9% до 30,4%, тогда как использование анолита после отстаивания в течение 6 суток (рН 1,9, E_h = +600 мВ, O₂ ~ 9 мг/л) приводит к повышению извлечения алмазов до 70%.

Предварительная обработка алмазов "свежим" катодитом с рН 10,6 и E_h = -270 мВ позволяет повысить их извлечение в липкостной сепарации с 54,9% до 91,4%.

В противоположность анолиту, использованш католига через сутки (рН 9,5, E_h = +60 мВ) приводит к некоторому снижению извлечения алмазов - до 83 %.

Присутствие осадка (гидроксиды кальция и магния) в католите с рН >11 отрицательно влияет на эффективность липкостной сепарации: извлечение алмазов не превышает 21,7 %, что обусловлено, прежде всего, налипанием на кристаллы и мазь тонкодисперсных частиц осадка.

Вместе с тем прослеживается и негативное влияние высокого значения рН католига (после удаления осадка гидроксидов) на извлечение алмазов. Так, после обработки кристаллов католигами без осадка с рН И и 12,2 извлечение в липкостной сепарации снижается с 91,4% до 89% и 85,9%, соответственно.

В серии экспериментов с использованием для предварительной обработки природных алмазов продуктов электролиза минерализованной водной системы (водной вытяжки из кимберлита), полученных в аппарате бездиафрагменного типа с различным типом анодов (табл. 3), максимальное извлечение алмазов - 92% достигнуто в случае использования продукта бездиафрагменного электролиза воды с рН 8,4 и E_h = -190мВ, полученного в аппарате с анодами из стали марки Ст.3 при q = 0,07 Ач/л (табл. 3, оп. 5).

Таким образом, в результате проведенных исследований:

- выявлена зависимость извлечения от величины электрокинетического потенциала алмазов в процессе липкостной сепарации, с максимумом при дзета-потенциале поверхности, близком к точке нулевого заряда; установлено, что из исследуемых продуктов диафрагменного и бездиафрагменного электролиза водных систем оптимальными являются католиг с рН 10,6, E_h = -270 мВ и продукт бездиафрагменной обработки с рН = 8,4, E_h = -190 мВ, после обработки которыми достигается максимальное извлечение алмазов в процессе липкостной сепарации (92%).

Таблица 3

Извлечение алмазов в процессе липкостной сепарации после их предварительной обработки продуктами бездиафрагменного электролиза минерализованной воды

№ п/п	Материал анода	q, Ач/л	Характеристика продукта электролиза		Извлечение, %
			рН	E _h , мВ	
1	Без обработки		7,0	+265	54,9
2	ОРТА	0,07	6,7	+830	54,9
3	Сталь 18ХН10Т	0,014	8,0	+370	54,9
4	Сталь 3	0,018	С осадком Fe(OH) ₂ + Fe(OH) ₃		63,0
			7,3	+65,0	
4 ^a		0,018	Осадок удален		77,0
			7,8	+20,0	
5		0,07	присутствие Fe ²⁺		92 с рудой 74
6			8,4	-190	

Результаты проведенного комплекса лабораторных и экспериментальных исследований послужили основой для оптимизации конструктивных параметров стендовых и промышленных установок бездиафрагменного и диафрагменного типов для электрохимической обработки технических и оборотных вод производительностью от 0,01 до 5 м³/ч

На первом этапе в каждой серии экспериментов определялась вольт-амперная характеристика электролиза исследуемой водной системы в аппаратах различных типов, т.е. строилась графическая зависимость $U = f(I)$. Это позволило определить диапазон регулируемых параметров, характеристики и тип выпрямительных агрегатов (сила тока, напряжение, мощность).

Второй этап исследований в период разработки опытных и промышленных образцов электролизных установок состоял в оценке возможностей изменения основных физико-химических свойств различных типов вод от величины линейной токовой нагрузки, объемной и поверхностной плотности тока.

Положительные результаты проведенного комплекса лабораторных исследований с использованием продукта бездиафрагменного электролиза водных систем в процессе, липкостной сепарации послужили основанием для разработки, изготовления электрохимического кондиционера воды ЭКВБ-5 (производительность до 5 м⁻³/ч) и проведения промышленных испытаний электрохимической технологии водоподготовки в цикле липкостной сепарации.

Испытания проведены на труднообогатимом сырье (кимберлит тр. «Мир» + «хвосты прошлых лет») непосредственно в цехе доводки фабрики №3 Мирнинского ГОКа на промышленном барабанном липкостном сепараторе СЛБ-5 с использованием продуктов бездиафрагменного электролиза оборотной воды. При непрерывной работе сепаратора в течение смены через каждые 2 часа подачу оборотной воды в питающий бункер СЛБ-5 для транспортирования рудной массы на сепарацию (контакт 5 мин) чередовали с продуктом бездиафрагменного электролиза ($Q = 200$ л/час; $I = 20 - 30$ А/м²; рН 8,5 - 9,0; $E_h = -350 - -370$ мВ). В период испытаний осуществляли контроль процесса липкостной сепарации с анализом показателей обогащения (выход и извлечение алмазов).

Промышленные испытания показали устойчивое повышение извлечения алмазов крупностью -5 +2 мм в концентрат липкостной сепарации. Фактический выход увеличился в 1,5 - 2 раза при увеличении извлечения алмазов на 3%.

Разработанный способ липкостной сепарации внедрен на фабрике № 3 МГОКа.

В 2000 г. продолжены работы по усовершенствованию схемы использования электрохимического метода подготовки оборотной воды в цикле липкостной сепарации при обогащении руды трубки «Мир» и трубки «Интернациональная». Проведена промышленная апробация различных вариантов схем использования электрохимически обработанной воды в цикле липкостной сепарации фабрики №3 МГОКа, при которых подача электрохимически обработанных технических вод в цехе доводки осуществлялась тремя способами:

1. техническую воду после обработки в аппарате бездиафрагменного типа ЭКВБ-5 при плотности тока на электродах $30 + 50 \text{ А/м}^2$ подавали в транспортную трубу для осуществления контакта с концентратом в течение 3 - 5 мин перед подачей на липкостные сепараторы СЛБ-5 (до 200 л/ч на каждый сепаратор); прирост извлечения алмазов в этих условиях составил 2 - 3% по классу -5+2мм;

2. продукт электролиза, полученный в аппарате ЭКВБ-5 при плотности тока на электродах $50 - 75 \text{ А/м}^2$, подавали в транспортную трубу с обезвоженным рудным сырьем, поступающим на липкостные сепараторы СЛБ-5 (расход воды на 1 сепаратор - 150 - 200 л/ч) и в общий питающий бункер люминесцентных сепараторов в качестве транспортной воды ($1,5 - 2,3 \text{ м}^3/\text{час}$); прирост извлечения по классу -5 мм в данном случае составил 2 - 4%;

3. оборотную воду после обработки в ЭКВБ-5 при плотности тока на электродах $- 75 \text{ А/м}^2$ и производительности 2 - 5 $\text{м}^3/\text{час}$ в полном объеме подавали в приемный бункер люминесцентных сепараторов ЛС-Д-4-03 комбинированной схемы цеха доводки, где происходил первый контакт продукта электролиза оборотной воды с рудным сырьем в течение 4 - 8 мин с nasledующим поступлением хвостов люминесцентной сепарации вместе с электрохимически обработанной технической водой на обезвоживание в механические классификаторы, где происходил повторный контакт продукта электролиза с общей рудной массой и далее в процесс липкостной сепарации.

В ноябре 2000 г. выполнены контрольные промышленные испытания и внедрение третьего варианта использования электрохимического метода. подготовки оборотной воды в цикле липкостной сепарации фабрики № 3 МГОКа. В период испытаний, плотность тока на электродах достигала 80 А/м^2 - 90 А/м^2 при значениях рН продукта электролиза -8,5 - 9,5 и $E_h = -350 - -380 \text{ мВ}$.

Результаты проведенных испытаний подтвердили эффективность применения электрохимической обработки оборотной воды для кондиционирования алмазосодержащего сырья перед подачей на липкостные сепараторы, внедрение третьего варианта схемы. использования электрохимически обработанной воды в процессе липкостной сепарации позволило получить прирост извлечения алмазов класса -5+2 мм - 4%.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных механизм адгезионных явлений, играющих основную роль в процессе липкостной сепарации алмазного сырья, обусловлен взаимодействием электростатических сил на границе раздела твердое тело - жировая. поверхность, а реализация процесса прилипания наступает при разрушении двойного электрического слоя в системе: алмаз - вода - жировое покрытие. Согласно теории адгезионного взаимодействия интенсивное разрушающее действие на прочность адгезионной связи оказывают сильноокислые и сильнощелочные среды. Важную роль в явлениях адгезии также играют различные функциональные группы,

находящиеся на поверхности реагирующих фаз, активность которых располагается в следующем ряду: $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCOR} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Cl} > \text{COOH} > \text{CN} > \text{C} = \text{C}$.

2. Термодинамическим анализом подтверждена возможность образования в исследуемых водных системах и продуктах их электролиза различных ионов и соединений, определена последовательность их адсорбции на поверхности природных алмазов с образованием полиминеральных пленок природного и техногенного происхождения, а также различных функциональных групп Данное явление может быть использовано как для усиления, так и ослабления адгезионного взаимодействия в системе алмаз - жировое покрытие в процессе липкостной сепарации.
3. Экспериментально изучена зависимость величины Δ -потенциала алмазов. при их обработке природными водами и продуктами их электролиза от значения pH и Eh и установлено, что изоэлектрическая точка алмаза находится в области pH 8,4-5-10,6, что предопределяет целесообразность обработки алмазов перед липкостной сепарацией щелочным или бездиафрагменным продуктом электролиза воды
4. Вскрыт механизм модификации поверхностных свойств алмазов и физико-химических параметров жирового покрытия в зависимости от основности и окислительно-восстановительных свойств продуктов электролиза воды Методом рентгенофотозлектронной спектроскопии установлено, что после обработки, природных алмазов - катодом; с pH 10,6 или продуктом бездиафрагменной обработки наблюдается уменьшение толщины и площади поверхностных гидрофильных пленок при снижении содержания в них Mg, Si, Fe, O₂ и других элементов.
5. Исследование физико-химических свойств жирового покрытия в условиях взаимодействия с минерализованными водами и продуктами их электролиза позволило выявить следующие закономерности:

сорбция жировым покрытием ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и растворенного кислорода in кислых продуктах электролиза водных систем достигает 5300 и 370 мг/м², что приводит к снижению гидрофобности и твердости мази;

при взаимодействии катода (pH > 11,5) с мазью увеличивается величина ее пенетрации с 219 до 243 град, что соответственно вызвано омылением жирового покрытия и, как следствие, приводит к нарушению селективности процесса липкостной сепарации,

6. В результате проведенных стендовых испытаний липкостной сепарации алмазов с использованием продуктов электролиза воды была подтверждена зависимость извлечения и величины электрокинетического потенциала поверхности, причем максимальное извлечение кристаллов наблюдается при: дзета-потенциале: поверхности, близком к точке нулевого заряда.

Из исследуемых продуктов диафрагменного и бездиафрагменного электролиза водных систем оптимальными являются катод с pH 10,6, Eh = -270 мВ и продукт бездиафрагменной обработки с pH 8,4, Eh = -190 мВ, так как достигается

максимальное извлечение алмазов в процессе липкостной сепарации (извлечение увеличилось с 54,9 % до 91,4 и 92 %). Причем, данные продукты электролиза не оказывают негативного влияния на свойства жирового покрытия.

7. Промышленными испытаниями, проведенными на фабрике №3 Мирнинского ГОКа в цикле липкостной сепарации с применением кондиционирования водной системы в аппарате бездиафрагменного типа при плотностях тока на электродах от 20 до 75 А/м² установлено, что прирост извлечения алмазов класса -5 +2 мм составил 2 ± 3%. Электрохимическое кондиционирование воды с использованием аппарата ЭКВБ-5 внедрено на фабрике №3 Мирнинского ГОКа. Фактический годовой эффект от внедрения⁵ метода электрохимической водоподготовки и его промышленной эксплуатации в переделе липкостной сепарации фабрики №3 составил 1,5 млн. руб.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. О взаимосвязи гидрофобности и электрокинетического потенциала поверхности синтетических алмазов. // Обогащение руд. 1999, № 1-2, С. 36-39 (соавтор Богачев В.И.).
2. Связь электрокинетического потенциала поверхности алмазов с их извлечением в процессе липкостной сепарации. // Обогащение руд. 2002, №5, С. 16-18 (соавторы Трофимова Э.А., Двойченкова Г.П., Богачев В.И., Козлова О.В.).
3. Механизм пассивации и активации; поверхности алмазов - при переработке алмазосодержащих руд. // Обогащение руд. 1999, № 6, С. 14-18 (соавторы Чангурия В.А., Трофимова Э.А., Диков Ю.П., Богачев В.И., Двойченкова Г.П.).
4. Механизм пассивации и активации природных алмазов в процессах их извлечения из кимберлитов. //Тез. докл. П Конгресса обогатителей стран СНГ, 16-18 марта 1999 г. /МИСиС. М., 1999, С. 112 (соавторы Богачев В.И., Зуев АВ.).
5. Изменение физико-химических свойств жирового покрытия после взаимодействия с различными: водными системами-и продуктами их электролиза в процессе липкостной сепарации алмазов. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2001, № 12, С. 216-220 (соавторы Двойченкова Г.П., Пономарева С.Г.).
6. Анализ причин потерь алмазов при переработке алмазосодержащих кимберлитов. // Тезисы докладов П конгресса обогатителей стран СНГ. М.: Альтекс. - 1999. - С. 112-113 (соавторыТрофимова Э.А, Двойченкова Г.П., Богачев В.И.)
7. Оценка адгезионных свойств липкого состава при контакте с различными водными системами. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. М.: «Тест-ЗЛ», 2002 г., том 68, № 12, С. 41-44 (соавторы Трофимова Э.А, Богачев В.И.).



Лицензия ЛП № 21037 от 08 февраля 1996 г. Подписано в печать с оригинал-макета 11.03.2004 г. Формат 60x84 1/16. Бумага «Mega Copy Office». Печать офсетная. Набор компьютерный. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. заказ № 102.

Издание ИПКОН РАН
111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4.

№ - 4528