

УДК 622.765.4

**МЕХАНИЗМ И ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ
ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

**В. В. Морозов¹, Г. П. Двойченкова^{2,4}, Е. Г. Коваленко^{3,4},
Е. Л. Чантурия¹, Е. Н. Чернышева⁵**

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: dchmggu@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 117049, г. Москва, Россия

²Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: dvoigr@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

³Институт “Якутнiproалмаз” АК “АЛРОСА”,
E-mail: kovalenkoeg@alrosa.ru, ул. Ленина, 6, 678174, г. Мирный, Россия

⁴Мирнинский политехнический институт —
филиал Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова,
ул. Тихонова, 5/1, 678174, г. Мирный, Россия

⁵ООО “Коралайна Инжиниринг”, Посланников пер., 5, 105005, г. Москва, Россия

На основе результатов термодинамического анализа и экспериментальных исследований процессов минералообразования при повышенных температурах определены условия термохимического разрушения гидрофильных образований на поверхности алмазов. Установлено, что удаление гидрофильных минеральных образований с поверхности алмазов достигается при сочетании тепловой обработки рудной пульпы при температуре 80–85 °С и электрохимической обработки оборотной воды, создающих требуемые изменения ионно-молекулярного состава водной фазы пульпы. Использование комбинированной технологии кондиционирования обеспечивает восстановление природной гидрофобности и флотуруемости алмазов, а также повышение извлечения алмазов в пенной сепарации на 5.1 %.

Алмазы, кимберлит, пенная сепарация, тепловая обработка, электрохимическое кондиционирование, сросстки, пленки, очистка

DOI: 10.15372/FTPRPI20210213

Алмазы крупностью менее 2 мм — востребованный промышленностью продукт, цена на который постоянно увеличивается [1, 2]. Повышение эффективности пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов, являющейся резервом роста производства алмазов рассматриваемого класса, может достигаться путем увеличения их флотуруемости за счет удаления с поверхности кристаллов гидрофилизирующих соединений [3, 4]. Согласно созданной в ИПКОН РАН классификации, поверхностные образования на алмазах, трудно извлекаемых в процессах пенной сепарации и флотации, представлены тонкими пленками, сросшимися породными минералами, смешанными образованиями с участием шламовых классов алюмосиликатов (рис. 1) [3].

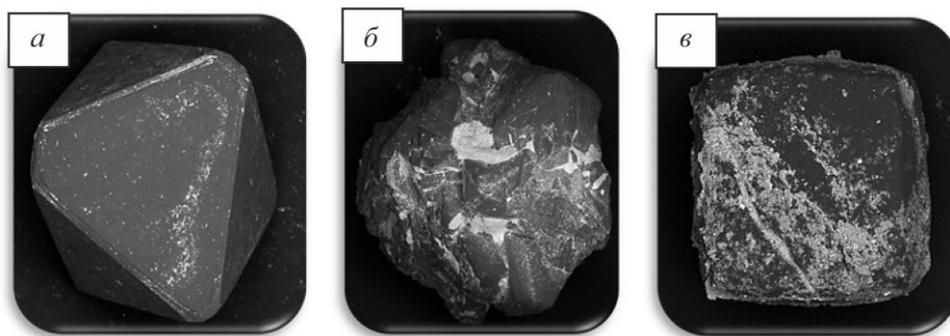


Рис. 1. Минеральные образования на поверхности алмазов: *а* — кальций-магниево-карбонатные тонкослойные пленки; *б* — локализация минерального образования в алмазе (срастание); *в* — смешанные пленочно-шламовые образования

Удаление различных по составу и свойствам гидрофильных минеральных образований с поверхности алмазов — сложная задача. Тепловая обработка рудной пульпы пенной сепарации — одна из эффективных применяемых с этой целью технологий. Она основана на термомеханическом разрушении сростков “алмаз–минеральное образование”, различающихся коэффициентами теплового линейного расширения [5]. При нагреве пульпы интенсифицируется прямое химическое взаимодействие ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы с минеральными образованиями на поверхности алмазов. В зависимости от параметров процесса такое взаимодействие способствует или препятствует достижению конечной задачи — очистке поверхности алмазов от гидрофилизирующих поверхностных образований [6]. В [7] показана возможность применения технологии бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды цикла пенной сепарации, обеспечивающей снижение концентрации как ионов кальция и магния, так и ионных форм угольной кислоты.

Цель настоящей работы — выявление закономерностей поверхностных процессов на алмазах при повышенной температуре, а также определение рациональных параметров тепловой обработки пульпы и электрохимического кондиционирования оборотной воды при их совместном использовании в цикле пенной сепарации.

МЕТОДИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ НА АЛМАЗАХ

Методика термодинамического моделирования химических процессов фазообразования включает расчет термодинамических констант и определение граничных соотношений между концентрациями ионно-молекулярных компонентов. Условия растворения или образования рассматриваемых минералов представлены в виде диаграмм термодинамической стабильности соединений, построенных в координатах $p[\text{CO}_3]$ – pH . Данная методика соответствует принятой для расчета диаграмм термодинамической стабильности минералов в водных растворах [8]. Определение условий растворения или кристаллизации минералов включает выбор совокупности химических или электрохимических реакций соответствующих процессов, расчет изобарно-изотермических потенциалов ΔG , констант равновесия K , определение связи между параметрами уравнения константы равновесия. Константы равновесия рассматриваемых реакций (в логарифмической форме) рассчитываются как

$$\lg K = -\frac{\Delta G_T}{RT \cdot 2.303}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К)); T — температура, К; 2.303 — коэффициент перехода от натурального к десятичному логарифму.

Для определения константы равновесия при другой температуре применялась интегральная форма уравнения изобары химической реакции:

$$\lg K_{T_2} = \lg K_{T_1} + \frac{\Delta H^0}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Здесь K_{T_1} — константа равновесия реакции при температуре T_1 ; K_{T_2} — константа равновесия реакции при температуре T_2 ; ΔH^0 — стандартная энтальпия реакции [9]. Описанная методика расчета применима при изменениях температуры 80–100 °С [8, 9]. Значения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 и энтальпии ΔH^0 компонентов реакции взяты из [10, 11].

В исследованиях использовались модельные водные системы, аналогичные по концентрациям ионов кальция, магния и хлора составу оборотной воды цикла пенной сепарации в условиях обогатительной фабрики № 3 Мирнинского ГОКа АК “АЛРОСА”. Водная система предварительно нагревалась до температуры 60–90 °С. Создание в водной среде условий протекания процессов осадкообразования обеспечивалось добавлением соды, за счет чего увеличивались значения рН жидкой фазы до 8.2–8.3 при одновременном повышении концентрации бикарбонатных ионов. Фиксация факта и интенсивности образования осадков в растворах проводилась методом нефелометрии. Состав образующихся осадков определялся методом ИК-спектроскопии на приборе IR-75.

Химический анализ поверхностных объектов на алмазах осуществлялся рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, являющейся универсальным методом исследования минеральных объектов [12]. При сканировании участка поверхности алмаза обнаруживались и химически диагностировались отдельные загрязнения или пленки. Элементный состав минеральных образований на поверхности исследуемых кристаллов алмазов определялся электронно-зондовым микроанализатором JXA-8230 Superprobe [13].

Измерение концентрации ионов кальция, магния, суммы карбонатных и гидрокарбонатных ионов в водной фазе выполнялось титриметрическим методом. Измерение рН водной фазы проводилось потенциометрическим методом с помощью анализатора Анион-410. Исследования процесса пенной сепарации осуществлялись на укрупненной лабораторной установке института “Якутнипроалмаз” с использованием искусственных алмаз-кимберлитовых смесей и промышленных алмазосодержащих продуктов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Термодинамическое моделирование процессов кристаллизации и растворения карбонатных минералов на поверхности алмазов проводилось путем определения условий межфазных переходов в замкнутой системе с соответствующими измеренными в водной фазе концентрациями ионно-молекулярных компонентов и при варьировании таких параметров среды, как рН и концентрация ионно-молекулярных форм угольной кислоты. Учитывались реакции, в которых участвовали ионы кальция и магния, угольной кислоты, карбонатные и гидроксидные минералы.

В табл. 1 и 2 термодинамические константы реакций с участием ионов кальция и магния рассчитаны для температур 10–25 °С и повышенной температуры 82 °С (356 К). При выборе компонентов реакций с участием ионов и соединений магния принимались во внимание образования магнезита и основных карбонатов $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [13]. Расчетные уравнения, связывающие концентрации ионных форм угольной кислоты с концентрациями прочих ионных компонентов жидкой фазы пульпы (табл. 2), использованы для построения диаграмм термодинамической стабильности. При расчетах в уравнения подставлялись концентрации ионов, соответствующие измеренным в жидкой фазе пульпы, и оборотной воды цикла пенной сепарации $[\text{Ca}^{2+}] = 2150$ мг/л, $[\text{Mg}^{2+}] = 460$ мг/л [7].

ТАБЛИЦА 1. Термодинамические параметры основных реакций с участием карбонатных и гидроксидных породообразующих минералов

Номер реакции	Уравнение реакции растворения – кристаллизации	Энергия Гиббса ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Логарифм константы равновесия $\lg K_{298}$	Энтальпия ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Логарифм константы равновесия $\lg K_{356}$
1	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-10.70	1.88	-27.60	1.61
2	$\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-32.63	5.72	-63.55	4.89
3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-9.36	1.64	-69.20	1.40
4	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-47.10	8.25	-35.30	7.05
5	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-69.01	12.10	-71.25	10.34
6	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3$	-82.12	14.39	-84.60	12.30
7	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	179.51	-31.47	116.72	-26.90
8	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	125.49	-22.00	66.17	-18.80
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	99.12	-17.37	115.06	-14.84
10	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+$	338.98	-59.42	204.84	-50.78
11	$\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+$	-96.75	18.70	-154.95	14.49
12	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-41.49	7.27	-27.85	6.21
13	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	101.49	-17.79	75.17	-15.20
14	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-55.50	9.71	31.60	8.60

При построении диаграмм термодинамической стабильности минеральных форм учитывались переходы между разными формами угольной кислоты [6]. Анализ результатов моделирования показал, что область 1 (измеренных значений pH и концентрации карбонатных ионов) расположена в области устойчивости кальцита (рис. 2а), т. е. в условиях пенной сепарации термодинамически вероятна кристаллизация кальцита в водной фазе или на поверхности алмазов. Подкисление водной фазы пульпы, достигаемое добавлением реагентов или бездиафрагменной электрохимической обработкой оборотной воды, снижает устойчивость карбоната кальция (рис. 2а, область 2). Однако вследствие повышения устойчивости (снижения растворимости) карбоната кальция и увеличения температуры достигаемое смещение реакции водной фазы до pH 6 недостаточно для предотвращения процесса кристаллизации.

ТАБЛИЦА 2. Соотношения концентраций ионно-молекулярных компонентов для условий равновесия реакций растворения – осаждения карбонатов и гидроксидкарбонатов

Номер реакции	Межфазный переход	Расчетное уравнение	
		для $T=298\text{ К}$	для $T=356\text{ К}$
1	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 3.18 - \text{pH}$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 2.81 - \text{pH}$
2	$\text{MgCO}_3 / \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 7.42 - \text{pH}$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 6.59 - \text{pH}$
3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 2.32 - \text{pH}$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 2.20 - \text{pH}$
4	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 9.55 - 2\text{pH}$	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 8.35 - 2\text{pH}$
5	$\text{MgCO}_3 / \text{Mg}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 13.80 - 2\text{pH}$	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 12.04 - 2\text{pH}$
6	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{H}_2\text{CO}_3$	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 8.70 - 2\text{pH}$	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 7.66 - 2\text{pH}$
7	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -31.47 + 2\text{pH}$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -26.90 + 2\text{pH}$
8	$\text{MgCO}_3 / \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -21.40 + 2\text{pH}$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -18.20 + 2\text{pH}$
9	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{pH} = 9.63$	$\text{pH} = 8.47$
10	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -29.71 + 2\text{pH}$	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -25.39 + 2\text{pH}$
11	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 20.56 - 3\text{pH}$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 18.06 - 3\text{pH}$
12	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCO}_3, \text{HCO}_3^-$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -7.27 + \text{pH}$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -6.21 + \text{pH}$
13	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{HCO}_3^-$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -16.79 + \text{pH}$	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -14.20 + \text{pH}$
14	$\text{CaCO}_3 / \text{Ca}^{2+}, \text{CO}_2$	$\text{p}[\text{CO}_2] = 11.01 - 2\text{pH}$	$\text{p}[\text{CO}_2] = 9.60 - 2\text{pH}$

Применение тепловой обработки пульпы приводит к резкому (в 8 раз) уменьшению концентрации карбонатных ионов. Соотношение концентраций ионов бикарбоната и водородных ионов (рис. 2а, область 3) расположена на границе устойчивости карбоната кальция, т. е. вероятность его кристаллизации в системе “алмаз – водная фаза” остается высокой. Сочетание тепловой и электрохимической обработки решает задачу предотвращения осадкообразования и растворения гидрофилизующих примесей карбонатного состава. Уменьшение pH среды и снижение концентрации карбонатных ионов (рис. 2а, область 4) позволяют достичь условий, когда карбонаты кальция становятся неустойчивыми и растворяются.

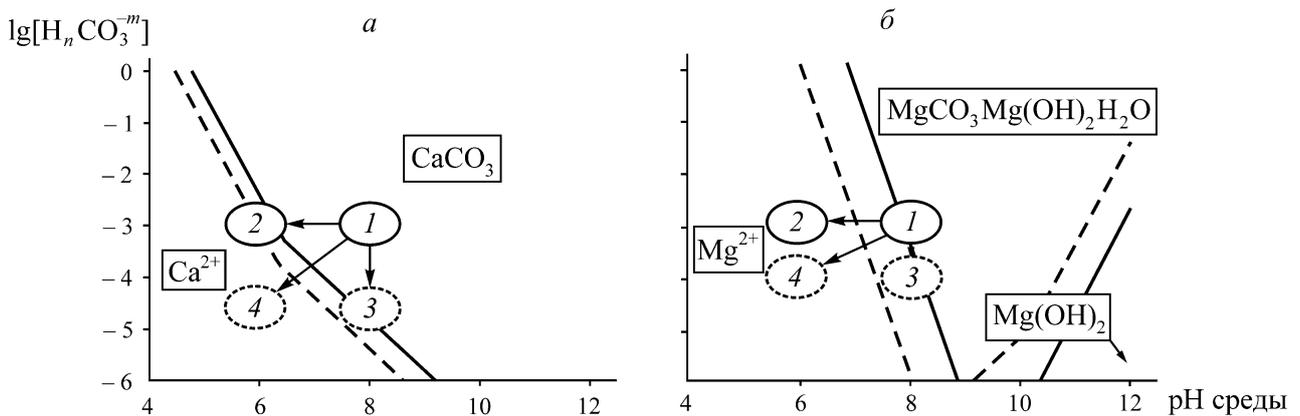


Рис. 2. Диаграмма термодинамической стабильности кальцита CaCO_3 (а) и тригидрогидрокарбоната магния (б) в водной фазе пульпы: 1 — без кондиционирования; 2 — при использовании электрохимического кондиционирования оборотной воды; 3 — при использовании тепловой обработки; 4 — при использовании электрохимического кондиционирования и тепловой обработки; сплошная линия — границы устойчивости при $T=10-25\text{ }^\circ\text{C}$, штриховая — при $T=83\text{ }^\circ\text{C}$

Анализ устойчивости соединений магния показал, что в рассмотренных продуктах и условиях образование в жидкой фазе карбоната магния (магнезита) в области рН 8.0–8.5, характерной для рудной пульпы процесса пенной сепарации, при концентрации ионных форм угольной кислоты до 10^{-2} моль/л (1.7 г/л) невозможно, как и невозможно образование гидроксида магния в области рН менее 9.5. При нагреве до 85 °С область устойчивости гидроксида магния существенно увеличивается и граничное рН осадкообразования становится равной 8.49 (при смещении рН в щелочную область возможно выпадение осадка гидроксида магния).

В рассматриваемых условиях наиболее устойчивое магнийсодержащее соединение — тригидрогидрокарбонат магния $MgCO_3Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (артинит) [14]. Согласно результатам расчетов диаграммы устойчивости, данное соединение может образовываться и вполне устойчиво в жидкой фазе рудной пульпы цикла пенной сепарации (рис. 2б, область 1). При нагреве до 85 °С устойчивость гидроксида магния увеличивается и граничное значение рН осадкообразования смещается в менее щелочную область. Граница устойчивости тригидрогидрокарбоната магния также смещается в менее щелочную область.

Тепловая обработка без смещения рН приводит к усилению вероятности образования осадков тригидрогидрокарбоната магния (рис. 2б, область 3) за счет смещения границы его устойчивости в менее щелочную область. Как и в случае кальцита, полное предотвращение образования осадка в рудной пульпе тригидрогидрокарбоната магния или его растворение могут быть достигнуты смещением рН жидкой фазы в кислую область за счет добавок кислоты или применения электрохимического кондиционирования и тепловой обработки (рис. 2б, область 4).

Смешанные карбонаты кальция и магния (доломит) являются наиболее устойчивыми [15]. Растворение доломита возможно только при рН менее 6. Такие условия достигаются при использовании кислоты или анолита [16, 17]. Кристаллизация доломита из пересыщенной водной фазы в рассматриваемых условиях не протекает [16].

Результаты термодинамического моделирования объясняют причины техногенной гидрофилизации алмазов в процессах рудоподготовки и обогащения. Температурный режим основных операций алмазоизвлекающих фабрик характеризуется постепенным нагревом водной фазы пульпы в операциях измельчения руды, пенной и липкостной сепарации от 0 до 14 °С. Нагрев пульпы неизбежен и обусловлен условиями протекания обогатительных и вспомогательных процессов. Одновременно протекает интенсивная абсорбция углекислоты из воздуха в водную фазу, что создает условия для кристаллизации гидрофильных карбонатных минералов на алмазах. Вследствие этого значительная часть алмазов попадает в операции пенной и липкостной сепарации с существенно гидрофилизированной поверхностью, что приводит к снижению их извлечения.

При обобщении результатов термодинамического моделирования установлено, что условием растворения карбонатных и гидроксидокарбонатных гидрофильных образований на поверхности алмазов является уменьшение концентрации осадкообразующих ионов и смещение рН в кислую область. Влияние тепловой обработки на растворение минеральных пленок неоднозначно. Повышение температуры, с одной стороны, ведет к снижению растворимости карбонатных минералов, т. е. облегчает их кристаллизацию, с другой — приводит к снижению концентрации углекислоты и, соответственно, концентрации бикарбонатных ионов, способствуя растворению минералов. Достичь поставленной цели — разложения карбонатных гидрофилизирующих соединений на поверхности алмазов при тепловой обработке — можно одновремен-

ным применением электрохимического кондиционирования оборотной воды цикла пенной сепарации, создающего условия для уменьшения концентрации ионов кальция, магния и угольной кислоты, а также смещением рН среды в менее щелочную область.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ

Для обоснования возможности и выбора условий термохимического разрушения карбонатных соединений исследовано осаждение солей из модельных растворов, соответствующих оборотным водам обогатительной фабрики № 3 Мирнинского ГОКа. В исходный раствор с заданным ионно-молекулярным составом добавлялась щелочь и проводилось осаждение карбонатных соединений из пресыщенного раствора. В процессе опыта измерялась мутность раствора, определялась интенсивность и скорость осадкообразования. В области рН, вблизи границ термодинамической устойчивости осадка, выполнялся контрольный опыт, при котором после добавления щелочи раствор выдерживался в течение времени, достаточного для медленного осадкообразования. Полученные осадки высушивались и спектрофотометрировались в ИК-области спектра. Результаты исследований показали, что тепловая обработка не позволяет предотвратить кристаллизацию солей кальция и магния (табл. 3). Достижимое снижение концентрации ионов приводит лишь к уменьшению интенсивности осадкообразования.

ТАБЛИЦА 3. Влияние температуры на состав оборотной воды и интенсивность процессов образования осадков

Параметр	Значение параметров водной фазы								
	4	14	30	40	50	60	70	80	85
Температура, °С	4	14	30	40	50	60	70	80	85
[HCO_3^{m-}], мг/л	400	324	270	255	245	240	230	70	45
[Ca^{2+}], мг/л	1700	1620	1540	1520	1500	1480	1500	1550	1600
[Mg^{2+}], мг/л	450	410	385	378	362	360	370	383	405
Интенсивность образования осадка	–	+	++	+++	+++	++	++	+	+

Примечание. “–” — нет; “+” — медленное малоинтенсивное; “++” — быстрое, малоинтенсивное; “+++” — быстрое, интенсивное

Анализ ИК-спектров осадков, образующихся при отстаивании раствора, показал, что в области обычных для рудных пульп пенной сепарации температур (14 °С) образующиеся осадки состоят из карбонатов и гидроксидакарбонатов кальция и магния (рис. 3). При осаждении при температуре 80 °С состав осадков характеризуется снижением количества карбонатов, что диагностируется по снижению поглощения при длинах волн 1110–1150 cm^{-1} .

Доля гидроксидов в осадках практически не изменяется, о чем свидетельствует стабильное поглощение ИК-излучения при длинах волн 3390–3560 cm^{-1} [18]. Сопоставление результатов эксперимента с данными расчетов выявило, что нагрев среды способствует частичному растворению и разложению карбонатных минералов кальция и магния вследствие резкого снижения концентрации карбонатных ионов (табл. 1, реакции (1)–(7)), а также перехода карбоната магния в гидроксид и гидроксидакарбонат магния (табл. 1, реакции (8), (12)). В обоих случаях за счет удаления карбонатных минералов наблюдается деструкция минеральных образований и облегчается их механическое или термомеханическое удаление.

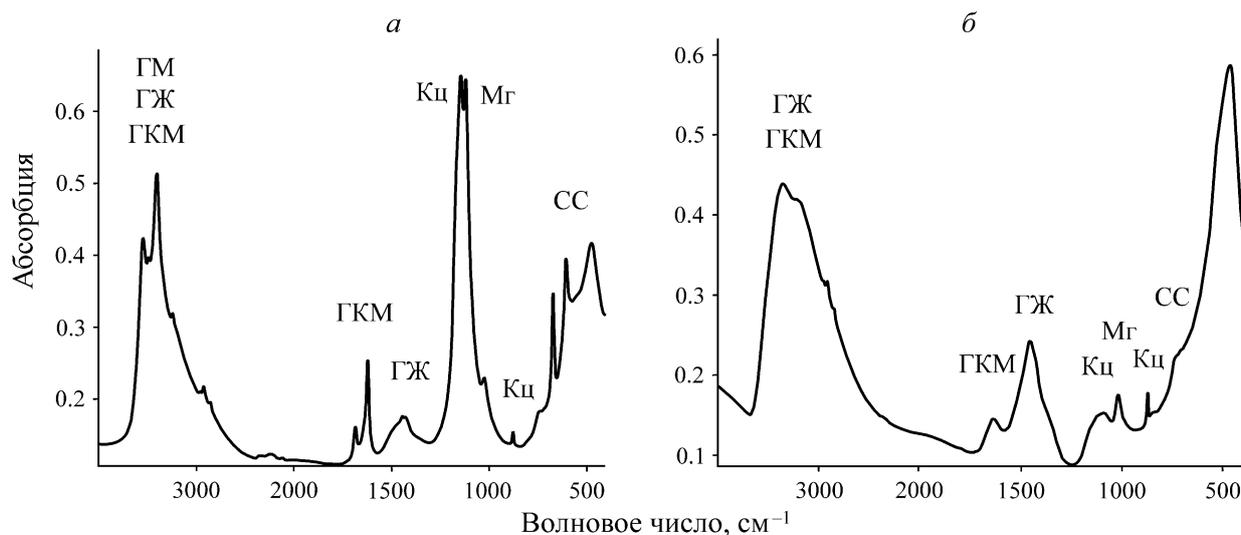


Рис. 3. ИК-спектр продуктов, кристаллизующихся при подщелачивании модельного раствора при температуре 14 °С (а) и 80 °С (б): ГМК — гидроксидкарбонат магния; ГЖ — гидроксид железа; Кц — кальцит; Мг — магнезит; СС — слоистые силикаты

Важным фактором процессов образования или растворения гидрофилизирующих осадков является контакт с углекислотой воздуха. Несмотря на малую концентрацию углекислого газа в воздухе, в условиях продолжительного контакта с атмосферой или сатурации пульпы воздухом происходит интенсивная абсорбция углекислоты водной фазой, особенно в щелочной среде [19]. Результирующая реакция образования кальцита может иметь вид уравнения (14) в табл. 1. Парциальное давление углекислого газа, или зависимость давления от рН среды, при котором реакция находится в равновесии, рассчитывается по уравнениям (14) в табл. 2.

При рН 8 равновесное для реакции (14) парциальное давление углекислого газа составляет 10^{-5} атм. В контакте с воздухом данная реакция не идет, так как обычное парциальное давление кислорода в воздухе меньше и равно $3 \cdot 10^{-4}$ атм [20]. Вероятно протекание реакции (14) в обратном направлении, т. е. связывание кальция углекислотой, попадающей в пульпу в технологическом процессе. Предотвращение взаимодействия углекислого газа с ионами кальция возможно достичь по уравнению (14) в табл. 2, уменьшив рН среды до нейтральной (7.2).

При рН 8 и температуре 83 °С расчетное равновесное парциальное давление углекислого газа составляет $3.9 \cdot 10^{-7}$ атм. Для растворения кальцита необходимо практически полное удаление углекислого газа и производных угольной кислоты, что невозможно из-за непрерывно протекающей диссоциации карбонатных минералов. Более эффективным путем предотвращения образования карбонатных соединений является подкисление среды. Рассчитанное по уравнению (14) значение рН среды, предотвращающее образование кальцита, составит 6.0–6.5.

Предварительные расчеты показали, что для сохранения условия растворения карбоната кальция или предотвращения его кристаллизации на поверхности минералов при тепловой обработке пульпы необходимо поддерживать слабокислую реакцию среды (рН 6.0–6.5). Для более точного определения условий применения тепловой или комбинированной технологии очистки алмазов от гидрофилизирующих карбонатных пленок целесообразно использовать специальные критерии, учитывающие влияние концентраций осадкообразующих ионов и общей ионной силы раствора [4, 21].

ИССЛЕДОВАНИЯ ОЧИСТКИ АЛМАЗОВ ОТ ГИДРОФИЛИЗИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Применение электрохимически обработанных водных систем рекомендовано для разрушения, удаления или предотвращения поверхностных образований на алмазах, представленных минеральными кальций-магниевыми карбонатными пленками, приводящими их к техногенной гидрофиллизации [22]. По данным работы [7], кондиционирование оборотной воды в бездиафрагменном электролизере обеспечивает снижение концентрации карбонатных и кальциевых ионов и смещение рН в нейтральную и слабокислую область, вследствие чего увеличивается склонность водной среды к растворению карбонатных минералов. Обработка гидрофиллизированных алмазов оборотной водой, после ее бездиафрагменного кондиционирования, способствует уменьшению поверхностной концентрации гидрофильных минеральных образований, в максимальной степени — в виде пленок.

Основная задача тепловой обработки пульпы — разрушение и удаление с алмазов массивных минеральных образований, характеризующихся высокими значениями коэффициента термического расширения [3]. Эффект термомеханической очистки поверхности алмазов проявляется при температуре более 60 °С. Дальнейшее повышение температуры увеличивает эффективность очистки. Нагрев пульпы до 65–85 °С рекомендован в качестве оптимального для достижения как термомеханической, так и термохимической очистки поверхности алмазов [5]. В выбранном интервале температур с алмазов быстро и полно (> 74 %) удаляются минеральные загрязнения, они восстанавливают природную гидрофобность и флотуруемость. Для обеспечения максимальной эффективности процесса пенной сепарации необходимо не только удалить гидрофильные минеральные образования с поверхности алмазных кристаллов, но и предотвратить их повторное появление.

Как показал анализ диаграмм на рис. 2, тепловая обработка в среде с более кислой реакцией обеспечивает растворение поверхностных образований карбонатного и гидроксидкарбонатного состава. В соответствии с данными термодинамического моделирования и результатами их экспериментальной проверки предложено комбинированное применение тепловых и электрохимических воздействий для очистки алмазов от поверхностных загрязнений, которое реализуется путем предварительного термического кондиционирования алмазосодержащей рудной пульпы пенной сепарации с одновременным регулированием рН среды электрохимическим кондиционированием оборотной воды.

Исследования влияния рН среды на эффективность теплового удаления поверхностных образований с поверхности алмаза выполнены на природных алмазах трубки “Интернациональная”. Гидрофильные алмазы с большим количеством сростков с породными минералами обрабатывались при температуре 80–90 °С в водной среде при рН 6.0–6.2. Затем проводился анализ состава поверхности кристаллов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500. Анализ электронно-микроскопических изображений алмазов подтвердил эффективность комбинированной обработки и показал, что через 120 с обработки с поверхности удаляется более 90 % загрязнений (рис. 4). Согласно результатам элементного анализа рентгенофлуоресцентной спектроскопии, концентрации кальция, магния, кремния, серы и железа на кристаллах алмазов уменьшились в несколько раз.

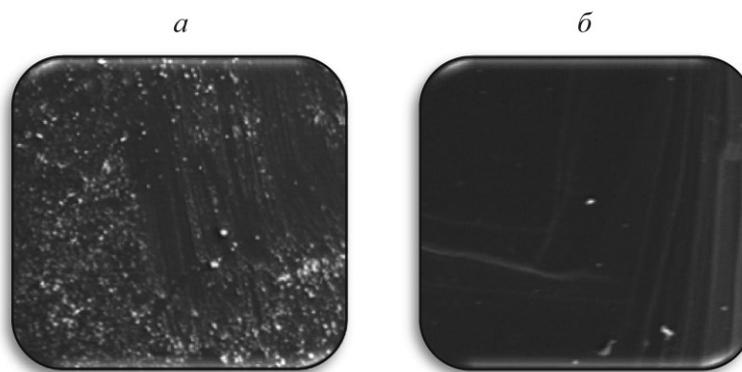


Рис. 4. Изображения поверхности кристалла алмаза до (а) и после (б) тепловой обработки в водной фазе, прошедшей электрохимическое кондиционирование

Экспериментальная проверка комбинированной технологии очистки алмазов выполнена в лабораторных условиях с использованием искусственной алмаз-кимберлитовой смеси. Подготовка черновых алмазов (класс $-1.5 + 1.0$ мм) включала предварительную очистку их поверхности для каждого опыта. Извлеченные из концентрата пенной сепарации алмазы отмывались в четыреххлористом углероде, спирте, дистиллированной воде и обрабатывались раствором соляной кислоты, удаляющим минеральные пленки. Для гидрофилизации алмазов последние выдерживались в оборотной воде с рН 8.5 при контакте с воздухом в течение 4 ч. После подготовки алмазы смешивались с пробой кимберлита крупностью $-1.0 + 0.5$ мм и подавались в аппарат пенной сепарации.

Наилучший результат пенной сепарации алмазов получен нагревом питания до $80-85$ °С при обработке паром в течение 1–2 мин (рис. 5). Совместное применение технологии электрохимического регулирования рН среды (до 6.2) и тепловой обработки пульпы позволяет достичь дополнительного роста извлечения алмазов на 7.2–7.6 %.

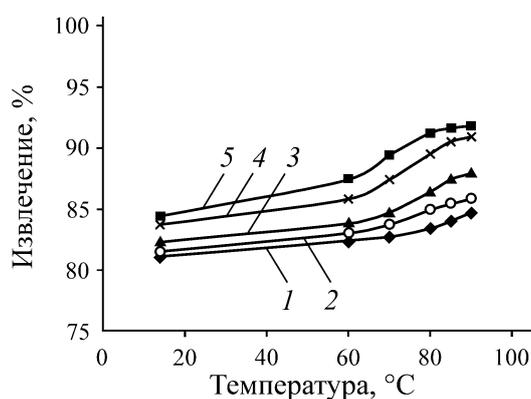


Рис. 5. Зависимость извлечения алмазов в концентрат пенной сепарации от температуры исходного питания и рН среды: 1 — опыт без электрохимического кондиционирования оборотной воды; 2–5 — с бездиафрагменной обработкой оборотной воды (2 — $Q=0.2$ кВт·ч/т, рН 8.0; 3 — $Q=0.5$ кВт·ч/т, рН 7.6; 4 — $Q=1.0$ кВт·ч/т, рН 6.7; 5 — $Q=0.2$ кВт·ч/т, рН 6.2)

Спектральный анализ поверхности алмазов, извлеченных в концентрат пенной сепарации, показал, что повышение флотиремости алмазов обусловлено удалением с их поверхности до 90 % гидрофилизирующих рельефных и пленочных образований. Далее исследования проводились по схеме, включающей перечистные, контрольные операции и возврат промежуточ-

ных продуктов в голову процесса. Основные результаты замкнутых опытов (табл. 4) выявили, что реализация разработанной комбинированной технологии восстановления гидрофобных свойств поверхности алмазных кристаллов в процессе пенной сепарации обеспечивает возможность получения дополнительного прироста извлеченных алмазов на 12.7 %.

ТАБЛИЦА 4. Результаты опытных испытаний комбинированной технологии подготовки исходного питания к пенной сепарации, %

Технологическая операция и режим подготовки исходного питания	Извлечение алмазов	Прирост извлечения
Пенная сепарация (стандартный режим)	84.0	—
Тепловая обработка пульпы	90.4	6.4
Электрохимическое кондиционирование оборотной воды	92.1	8.1
Совместная тепловая обработка пульпы и электрохимическое кондиционирование оборотной воды	96.7	12.7

На основании анализа результатов опытных испытаний рекомендована к промышленному использованию принципиальная схема и режим подготовки алмазосодержащего материала к операции пенной сепарации, включающие его тепловую обработку (до 80–86 °С) в течение 1.0–1.5 мин острым паром (105–110 °С), кондиционирование с реагентами и подачу на пенный слой сепаратора с одновременным электрохимическим кондиционированием оборотной воды, проводимым при расходе электроэнергии 1.4–1.6 кВт·ч/т и позволяющим снизить рН воды до 6.2–6.7. Прошедшая электрохимическое кондиционирование оборотная вода подавалась в операции тепловой обработки исходного питания, кондиционирования с реагентами и в объем пенного сепаратора (рис. 6).

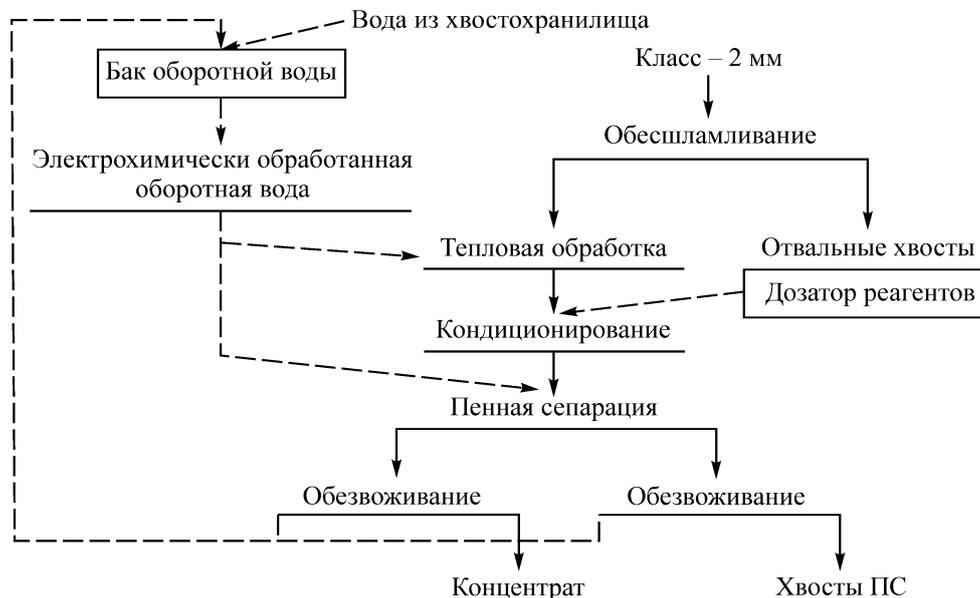


Рис. 6. Рекомендуемая принципиальная схема подготовки алмазосодержащего продукта к процессу пенной сепарации, включающая тепловую обработку рудной пульпы и электрохимическое кондиционирование оборотной воды

Проверка разработанной схемы и режима подготовки алмазосодержащего продукта к процессу пенной сепарации, проведенная в промышленных условиях на обогатительной фабрике № 3 Мирнинского ГОКа, показала возможность повысить извлечение алмазов крупностью – 2.0 + 0.5 мм на 5.1 %.

ВЫВОДЫ

Проведенный термодинамический анализ реакций кристаллизации объясняет причины гидрофилизации алмазов в подготовительных и обогатительных процессах и обосновывает применение комбинированных тепловых и электрохимических воздействий для очистки алмазов от поверхностных гидрофилизирующих соединений. Предложен режим восстановления природной флотуемости гидрофилизированных алмазов, включающий операцию предварительной тепловой обработки алмазосодержащей пульпы пенной сепарации при температуре 80–85 °С и уменьшение рН среды до 6.2–6.7 электрохимическим кондиционированием оборотной воды. Разработанный режим обеспечивает повышение извлечения алмазов в операции пенной сепарации на 5.1 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А., Годун К. В., Желябовский Ю. Г., Горячев Б. Е.** Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира // Горн. журн. — 2015. — № 2. — С. 55–58.
2. **Чаадаев А. С., Черепнов А. Н., Зырянов И. В., Бондаренко И. Ф.** Перспективные направления развития технологий добычи и переработки алмазосодержащих руд в АК “АЛРОСА” (ПАО) // Горн. журн. — 2016. — № 2. — С. 56–61.
3. **Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Ковальчук О. Е., Тимофеев А. С.** Особенности состава поверхности гидрофильных алмазов и их роль в процессе пенной сепарации // ФТПРПИ. — 2015. — № 1. — С. 127–134.
4. **Dvoichenkova G., Chanturiya V., Morozov V., Podkamenny Y., and Kovalchuk O.** Analysis of distribution of secondary minerals and their associations on the surface of diamonds and in derivative products of metasomatically altered kimberlites, J. Polish Miner. Eng. Soc., 2019, Vol. 43, No. 1. — P. 43–46.
5. **Коваленко Е. Г., Двойченкова Г. П., Поливанская В. В.** Научное обоснование совместного применения тепловой и электрохимической обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья // Науч. вестн. МГГУ. — 2014. — № 3. — С. 67–80.
6. **Макаровский И. В., Адодин Е. И., Тарасова Л. Г.** Совершенствование термодинамических методов глубокой очистки алмазов // Горн. журн. — 2011. — № 1. — С. 89–91.
7. **Чантурия В. А., Рязанцева М. В., Двойченкова Г. П., Миненко В. Г., Копорулина Е. В.** Модификация поверхности породообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов в условиях взаимодействия с техногенными и электрохимически обработанными водами // ФТПРПИ. — 2017. — № 1. — С. 127–134.
8. **Гущин Н. А., Чеховская О. М., Гущина Ю. Ф., Иванов Е. В.** Термодинамический расчет равновесия для химических реакций. — М.: ИЦ РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. — 104 с.
9. **Тимакова Е.** Физическая химия. Химическая термодинамика. — Новосибирск: НГТУ, 2016. — 119 с.
10. **Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой.** — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
11. **Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 467 с.

12. **Карабутов А. А., Черепецкая Е. Б., Кравцов А. Н., Арригони М.** Методы исследования структуры и свойств горных пород на образцах (краткий обзор) // Горн. науки и технологии. — 2018. — № 4. — С. 10–20.
13. **Mahoney J., Monroe C., and Swartley A. M.** Surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy, Spectroscopy Letters an Int. J. for Rapid Communication, 2020, Vol. 53, No. 10. — P. 726–736.
14. **Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Monte C., and Nichols M. C.** Handbook of mineralogy, Eds. Mineralogical Society of America, 2003. — 4129 p.
15. **Артамонова И. В., Горичев И. Г., Крамер С. М.** Сравнительный анализ кинетики растворения карбонатов Ca, Mg, Fe, Mn // Вестн. НовГУ. — 2017. — № 5 (103). — С. 57–61.
16. **Pokrovsky O. S., Mielczarski J. A., Barres O., and Schott J.** Surface speciation models of calcite and dolomite, Aqueous Solution Interfaces and Their Spectroscopic Evaluation, Langmuir, 2000, No. 16. — P. 2677–2688.
17. **Pestriak I. V.** Modeling and analysis of physicochemical processes in recirculating water conditioning, J. Min. Sci., 2015, Vol. 51, No. 4. — P. 811–818.
18. **Chukanov N. and Chervonnyi A.** Infrared spectroscopy of minerals and related compounds, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, Springer Int. Publish. Switzerland, 2016. — 1109 p.
19. **Kolev N. I.** Solubility of O₂, N₂, H₂ and CO₂ in water, Multiphase Flow Dynamics, 2011. — P. 209–239.
20. **Servio P. and Englezos P.** Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate, Fluid Phase Equilibria, 2001, No. 1–2. — P. 127–134.
21. **Myerson A., Erdemir D., and Lee A.** Handbook of industrial crystallization — Cambridge, Cambridge University Press, 2019. — P. 76–114.
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 // ФТПРПИ. — 2017. — № 2. — С. 117–127.

Поступила в редакцию 19/II 2021

После доработки 22/II 2021

Принята к публикации 15/III 2021