

**Г.П. Двойченкова, А.С. Тимофеев, Е.Н. Чернышева,
О.Е. Ковальчук**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДОВ СТАБИЛИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ФЕРРОСИЛИЦИЕВОЙ СУСПЕНЗИИ*

В условиях переработки измененных кимберлитовых руд выполнены исследования методов предупреждения окисления и разрушения ферросилиция в технологическом процессе ТСС. Установлена необходимость корректировки параметров используемой водной системы до определенных значений высокой щелочности (рН), отрицательного окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), низкой минерализации и минимального содержания кислорода. Показано, что наиболее эффективными методами изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств водной системы в цикле приготовления ферросилициевой суспензии и технологическом процессе ТСС являются электрохимические воздействия на исследуемые объекты и использование в процессе перемешивания ферросилициевой суспензии инертного газа азота вместо воздуха, содержащего сильный окислительный кислород. Результатами стендовых испытаний установлено, что замена в цикле приготовления и хранения ферросилициевой суспензии атмосферного воздуха инертным газом азотом обеспечивает предотвращение окисления ферросилиция и снижение его потерь в среднем с 20 до 2%. Предварительными экономическими расчетами показано, что комплексная реализация электрохимического метода обработки водной фазы и замена воздуха на инертный газ-азот в цикле приготовления ферросилициевой суспензии позволит снизить потери ферросилиция на 1% в сутки от общего его количества, циркулирующего в схеме ТСС.

Ключевые слова: алмаз, суспензия, обогащение, активация, ферросилиций, минерал, электролиз, католит, анолит, тяжелосредная сепарация, кимберлит.

Одной из основных технологий первичного обогащения алмазного сырья за рубежом и в России стал в последние годы процесс тяжелосредного обогащения.

Вовлечение в промышленную переработку россыпных и техногенных месторождений, а также месторождений, кимберлиты которых подверглись активному вторичному изменению, влияет на формирование ионного состава свойств и физико-химической характеристики оборотной воды и, соответственно, на состояние

гранул ферросилиция в используемых водных системах.

Основной проблемой в этой области является коррозия (окисление) утяжелителя, вследствие чего ухудшаются реологические свойства суспензии и растут безвозвратные потери ферросилиция в процессе тяжелосредной сепарации [2, 3]. Так, если удельная магнитная восприимчивость свежего ферросилиция при напряженности магнитного поля 1000 и 1520 Э составляет 0,109 и 0,0899 см³/г, то для окисленного образца в этих же услови-

* Работа выполнена при поддержке научной школы НШ 748.2014.5 под руководством академика РАН В.А. Чантурия.

ях магнитная восприимчивость уменьшается почти в 2 раза и составляет 0,049 и 0,042 см³/г, соответственно.

Перспективным путем решения поставленной задачи является применение электрохимических и физико-химических воздействий на ферросилициевые суспензии, обеспечивающих снижение интенсивности процессов окисления и износа ферросилиция в последующем технологическом процессе.

В лабораториях ИПКОН РАН, НИГП АК «АЛРОСА» и института «Якутнипроалмаз» выполнен комплекс исследований по разработке, экспериментальной и опытно-промышленной апробации методов активации ферросилиция с целью предупреждения его окисления в технологическом процессе.

Исходный ферросилиций (рис. 1, а) имеет однородное распределение химических элементов от центра к его периферии, что указывает на отсутствие структур распада твердых растворов. Корродированный ферросилиций

(рис. 2, б, 2, в) в приповерхностной части имеет повышенное содержание кислорода и пониженное – кремния. Содержание железа не изменяется. Данный факт указывает на первоочередное разрушение защитной пленки кремния, обнажение пористой структуры железа, что ускоряет процессы коррозии гранул ферросилиция. Глубина наблюдаемых явлений в исследуемых условиях до 1 мкм. Цифры на графике соответствуют точкам анализа.

Термодинамический анализ процессов окисления железа ферросилиция показывает, что при потенциалах, лежащих в области устойчивости воды, ферросилиций окисляется до ионов железа (+2, +3): окислов и гидроокислов железа (+2, +3), гидрооксокомплексов железа, оксида кремния [3].

Реакция окисления кремния в составе ферросилиция в кислой и нейтральной среде сопровождается переходом в форму гидратированного оксида $\{mSiO_2 \cdot nH_2O\}$ [1].

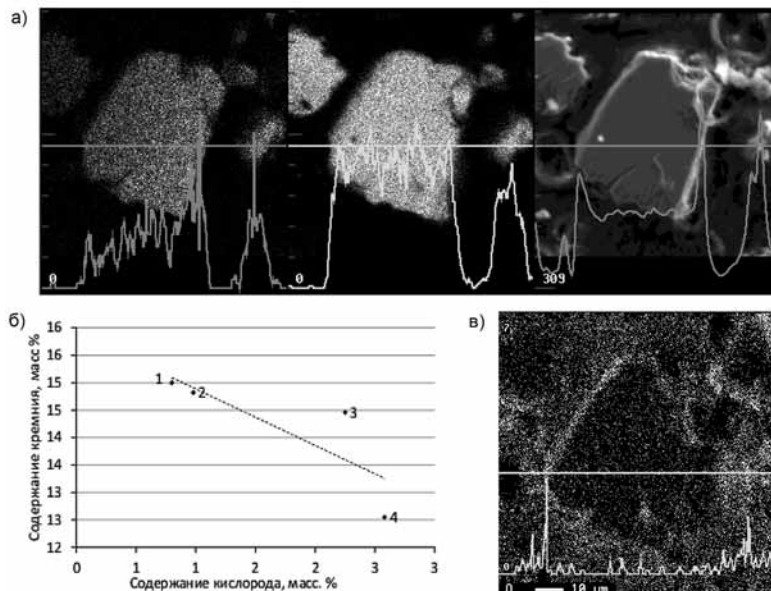


Рис. 1. Результаты профилирования зерна ферросилиция по химическому составу основных элементов (а), по содержанию кислорода (б) и приобретенная в результате коррозии зональность по химическому составу (в): 1 – центр зерна; 2 – на расстоянии 4 мкм от края зерна; 3 – на расстоянии 2 мкм от края зерна; 4 – край зерна

При рассмотрении реакций окисления железа растворенным в жидкой фазе кислородом можно убедиться, что в нейтральной и слабощелочной среде ионы железа первоначально гидролизуются с образованием гидроксидов железа ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$), которые в дальнейшем кристаллизуются и переходят в оксиды железа.

Кремниевая составляющая ферросилиция (Si) в водных растворах существует в одном валентном состоянии (+4). В диапазоне pH от 0 до 10 возможно устойчивое существование мономерной формы $\text{Si}(\text{OH})_4^0$ или H_4SiO_4^0 (монокремниевая кислота) [1–3]. В щелочных растворах образуются заряженные силикатные ионы: H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, SiO_4^{4-} и др., так называемые «растворимые силикаты».

Анализ вероятных реакций на поверхности ферросилиция, с учетом состава реально образующихся в исследуемых условиях соединений, показывает, что конкуренцией реакций образования Fe_3O_4 и Fe_2O_3 определяется степень отрицательного влияния окисления ферросилиция на технологические свойства суспензии.

Таким образом, для смещения окислительных процессов на поверхности ферросилиция в сторону образования магнитовосприимчивых пленок магнетита следует поддерживать величину электродного потенциала минерала в области отрицательных значений, а pH среды – в щелочной области. Кроме того, необходимо максимально снизить содержание кислорода в жидкой фазе ферросилициевой суспензии.

Результатами выполненных в этом направлении работ [2–8] установлено, что наиболее перспективным направлением решения данной задачи является применение щелочных продуктов электрохимической обработки оборотной воды.

Преимущество электрохимического метода в первую очередь заключается в

возможности регулирования электрохимических параметров дисперсных сред без изменения солесодержания в системе, что обеспечивает сохранение отрицательных значений электрокинетического потенциала минералов. Немаловажным фактором является возможность избежать расхода дефицитных или опасных в использовании реагентов.

Экспериментальные исследования выполнены в лабораториях НИГПИ АК «АЛРОСА», ИПКОН РАН, МГГУ, «Якутнипроалмаз» с использованием ферросилиция и минерализованной оборотной воды, применяемых в схеме ТСС обогатительной фабрики № 3 МГОКа АК «АЛРОСА».

В табл. 1 приведены результаты изменений ионно-молекулярного состава продуктов электрохимической обработки минерализованной воды и значений электродных потенциалов ферросилиция в исследуемых водных системах.

Анализ результатов изменений ионно-молекулярного состава продуктов электрохимической обработки минерализованной воды (табл. 1) показал, что в щелочном продукте электролиза водных систем – католите (прикатодном продукте электролиза) закономерно снижается концентрация анионных остатков кислот, а его pH сдвигается в щелочную область. Окислительно-восстановительный потенциал среды смешается в отрицательную область до значений вблизи нижней границы устойчивости воды. Электродный потенциал ферросилиция в исследуемых условиях смешается на 320 мВ – в отрицательную область.

Причиной смещения потенциала в отрицательную область является уменьшение концентрации кислорода в жидкой фазе. Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что в католите (табл. 1, строка 3) исходная концентрация кислорода снижается

Таблица 1

Состав продуктов электрохимического кондиционирования технической воды и электрохимические параметры ферросилиция

№ п/п	Физико-химическая характеристика водных систем					Потенциалы ферросилиция		Концентрация кислорода, мг/л
	рН	Eh, мВ	Компоненты мг/л			ξ, мВ	φ _{фс} , В	
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻			
1	Оборотная вода							
	7,6	+290	181	195	176,9	-0,56	-0,1	3,9
2	Анолит							
	2,2	+1100	241,4	321	н/обн.	-0,24	-0,25	21,2
3	Католит							
	11,6	-870	60,4	126	11,80	-1,08	-0,42	1,0
4	Продукт бездиафрагменной обработки							
	5,96	-0,36	11,5	183	48,8	-0,60	-0,23	8,9

практически до нуля при достижении предельных значений в анолите.

В анолите (табл. 1, строка 2) закономерно растет концентрация анионных остатков кислот, в том числе суммарная концентрация ионов хлора и продуктов его окисления, а рН сдвигается в кислую область. Окислительно-восстановительный потенциал среды смещается в положительную область до значений, лежащих в предельно-граничной области устойчивости воды. Электродный потенциал свежего ферросилиция смещается на 150 мВ в отрицательную область, что обусловлено депассивацией поверхности минерала и протеканием окисления железа и кремния водой с образованием водорода.

Продукт бездиафрагменной обработки характеризуется значительным снижением концентрации ионов хлора и небольшим смещением рН в кислую область, а Eh и φ_{фс} на 130–170 мВ в восстановительную область (табл. 1, строка 4).

Анализ кинетики релаксационного насыщения суспензии кислородом (рис. 2) показывает, что через 24 часа ее контакта с воздухом концентрация кислорода жидкой фазе возрастает в среднем на 4 мг/л. Концентрация кислорода в жидкой фазе ферроси-

лицевой суспензии, приготовленной с использованием щелочного бескислородного продукта, достигает исходных значений содержания кислорода в оборотной воде.

Результаты электрокинетических измерений (методом электрофореза) показали, что в оборотной воде дзета-потенциал ферросилициевой суспензии снижается в 1,2 раза быстрее, чем в чистой воде. Абсолютные значе-

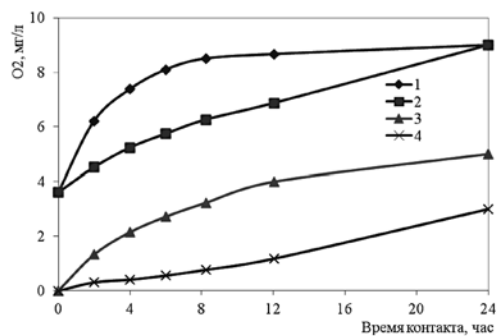


Рис. 2. Изменение концентрации растворенного кислорода в исследуемых водных системах при контакте их с ферросилицием в различных условиях:

1 – контакт ферросилиция с оборотной водой при перемешивании; 2 – контакт ферросилиция с оборотной водой без перемешивания; 3 – контакт ферросилиция с католитом рН 10,2 и Eh = – 420 мВ при перемешивании; 4 – контакт ферросилиция с католитом рН 10,2 и Eh = – 420 мВ без перемешивания

Таблица 2

Электрохимические параметры и устойчивость суспензии ферросилиция в технической и оборотной воде

Электрохимические и реологические параметры	Оборотная вода	Чистая техническая вода
Электродный потенциал ферросилиция, мВ	-100	-125
Дзета-потенциал ферросилиция, мВ	-0,56	-1,12
Скорость осаждения зерен суспензии, мм/с	0,95	0,82

ния дзета-потенциала ферросилиция в оборотной воде вдвое ниже, чем в чистой (табл. 2). При этом скорость осаждения суспензии в оборотной воде на 17% выше, чем чистой (табл. 2).

Анализ обобщенных результатов исследований показал, что дзета-потенциал ферросилиция непрерывно смещается в область отрицательных значений при увеличении щелочности

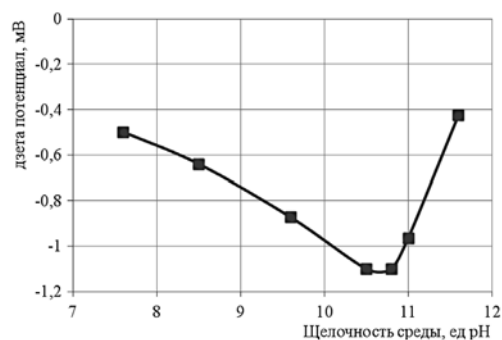


Рис. 3. Зависимости дзета-потенциала частиц ферросилиция от щелочности среды

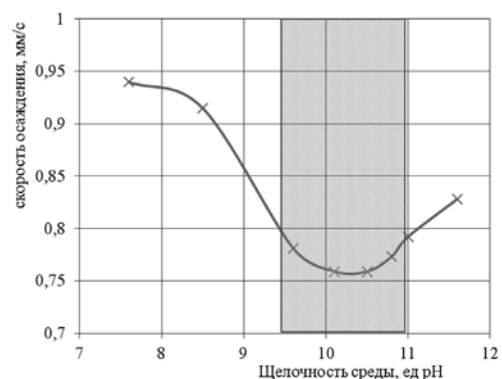


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения суспензии ферросилиция от щелочности среды

среды (рис. 3). Однако, при этом, дальнейшее увеличение рН свыше 10,8 ведет к снижению абсолютного значения дзета-потенциала ферросилиция (смещению в область положительных значений).

Исследование влияния продуктов катодной электрохимической обработки оборотной воды на устойчивость ферросилициевой суспензии показали, что смещение рН в щелочную область ведет также к заметному уменьшению скорости осаждения суспензии (с 0,93 мм/с при рН = 7,6 до 0,76 мм/с при рН = 10,5), а подщелачивание суспензии до рН = 11,0 ведет к обратному увеличению скорости осаждения суспензии (рис. 4).

Резкое снижение устойчивости суспензии при увеличении рН свыше 10,5 совпадает с характером зависимости дзета-потенциала ферросилиция от величины рН и обусловлено, по-видимому, увеличением ионной силы раствора и вырождением диффузной части двойного электрического слоя на зернах ферросилиция.

Отдельным комплексом магнетометрических измерений установлено, что использовании католита обеспечивает уменьшение скорости снижения магнитной восприимчивости ферросилиция на 15–20% (рис. 5).

Полученные результаты позволили рекомендовать интервал рН ферросилициевой суспензии от 9,5 до 10,8 как оптимальный с позиции обеспечения максимальной агрегативной устойчивости и магнитной восприимчивости суспензии ферросилиция.

Таким образом, результатами данного выполненного комплекса лабораторных исследований установлено, что интенсивное окисление ферросилиция при использовании оборотной минерализованной воды вызывает снижение его магнитной восприимчивости и уменьшение электрокинетического потенциала поверхности зерен.

Результатами проведенных исследований также обоснован и экспериментально подтвержден оптимальный интервал значений физико-химических параметров ферросилициевой суспензии: $\text{pH} = 9,5\text{--}10,5$; $E_{\text{фс}} < -300$ мВ; $\text{ОВП} < -320$ мВ.

Выбранные параметры обуславливают протекание процесса окисления ферросилиция с малой скоростью и образованием магнитовосприимчивых окислов железа типа Fe_3O_4 , обеспечивающих высокую агрегативную устойчивость суспензии, а также ее способность к эффективной регенерации магнитным способом.

Однако на практике провести электрохимическую обработку полного объема жидкой фазы суспензии практически невозможно, что обусловлено сложностью отделения жидкой фазы суспензии от твердой в условиях непрерывности технологического процесса.

В качестве альтернативного электрохимическому методу модифицирования свойств водных систем в технологическом процессе ТСС экспериментально апробирован физико-химический способ предотвращения контакта ферросилиция с кислородом за счет исключения воздуха, используемого в цикле перемешивания и поддержания ферросилиция во взвешенном состоянии.

Постоянное круглосуточное аэрирование воздухом суспензии вызывает сильное окисление ферросилициевых зерен с разрушением ее железной составляющей, что подтверждается экс-

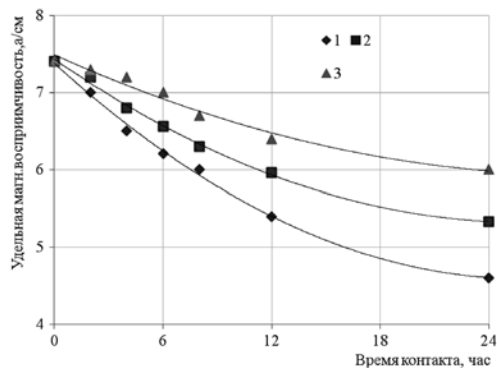


Рис. 5. Изменение магнитных свойств ферросилиция во времени: 1 – в оборотной воде; 2 – в катодите с $\text{pH} = 10,5$; 3 – в катодите с $\text{pH} = 11,6$

периментальными данными, в результате анализа которых установлено на 38% увеличение величины напряженности магнитного поля, обеспечивающей извлечение ферросилиция в магнитную фракцию в процессе магнитной сепарации.

Реализация предложенного технического решения осуществлена в

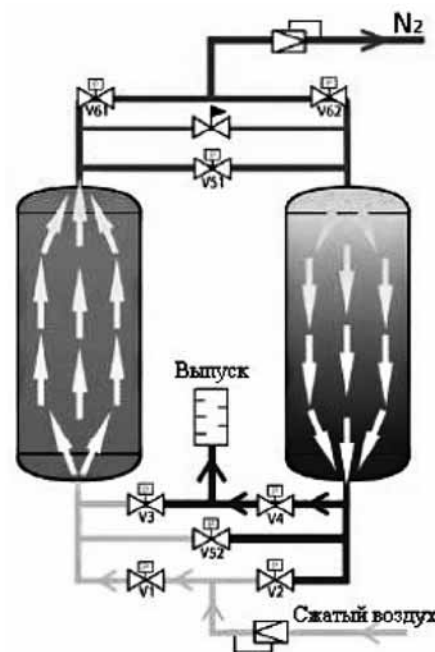


Рис. 6. Технологическая схема работы генератора азота

схеме ТСС ОФ № 3 МГОКа с использованием установки, состоящей из системы азотного генератора (рис. 6) и подсистемы по производству сжатого воздуха, куда входит компрессор воздуха, осушитель, устроенный по холодильному типу, воздушный ресивер и система.

Генератор состоит из двух адсорберов, работающих поочередно:

- подача азота производится через один адсорбер с уже очищенным молекулярным ситом;
- в это время другой адсорбер регенерирует насыщенное молекулярное сито.

По истечении определенного количества времени процесс обработки

меняется, (первый адсорбер регенерирует, второй адсорбер подает азот через уже очищенное молекулярное сито). После адсорбера азот подается в буфер азота.

Предварительными расчетами установлено, что при сведении к минимуму процесса окисления ферросилиция за счет замены воздуха инертным газом азотом, его потери в цикле приготовления и регенерации снизятся на 15%.

Ориентировочный расчет показывает, что комплексное внедрение разработанных методов позволит снизить потери ферросилиция в среднем на 0,5–1% в сутки от общего его количества, циркулирующего в схеме ТСС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р.К. Химия кремнезема, в 2-х частях. – М.: Мир, 1982.

2. Богачев В.И., Чернышева Е.Н., Двойченкова Г.П., Кубалов Б.Б. Влияние продуктов электрохимической обработки воды на магнитные и электроповерхностные свойства ферросилиция // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2003. – № 7. – С. 185–186.

3. Авдохин В.М., Чернышева Е.Н. Сокращение потерь ферросилиция в процессе тяжелосредной сепарации алмазосодержащего сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2003. – № 4. – С. 240–244.

4. Трофимова Э.А., Диков Ю.П., Богачев В.И., Двойченкова Г.П. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов / Развитие новых научных направлений и технологий освоения недр Земли. Сборник. К 275-летию РАН и 40-летию ОГПТН РАН. – М.: ННЦ ГП-ИГД им. А.А. Скочинского, 2000, С. 116–127.

5. Двойченкова Г.П., Чернышева Е.Н., Савицкий Л.В., Воронцов В.С. Интенсифи-

кация процессов рудоподготовки и тяжелосредной сепарации алмазосодержащего сырья трубки «Нюрбинская» // Горный журнал. – 2009. – № 10. – С. 73–74.

6. Двойченкова Г.П., Чантурия В.А., Богачев В.И., Чернышева Е.Н., Морозов В.В., Ковальчук О.Е. Экспериментальные исследования физико-химического состояния свойств ферросилиция в процессе тяжелосредной сепарации алмазосодержащего сырья // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012. – Вип. 49(90). – С. 63–75.

7. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А., Дюкарев В.П., Калитин В.Т. Разработка и внедрение электрохимической технологии водоподготовки при обогащении алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2000. – № 7. – С. 65–67.

8. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А., Чаадаев А.С., Зырянов И.В. Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса -5 мм // Горный журнал. – 2011. – № 1. – С. 71–74. **ПАТЕНТ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Двойченкова Галина Петровна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ИПКОН РАН, профессор МПТИ(ф)СВФУ, e-mail: dvoigr@mail.ru,

Тимофеев Александр Сергеевич – аспирант, младший научный сотрудник, ИПКОН РАН, e-mail: timofeev_ac@mail.ru,

Чернышева Елена Николаевна – кандидат технических наук, инженер-технолог, ООО «Коралина Инжиниринг», e-mail: enc@coralina.ru,

Ковальчук Олег Евгеньевич – заведующий отделом, НИГП АК «АЛРОСА», e-mail: oleg.kovalchuk@mail.ru.

**EXPERIMENTAL VALIDATION OF ELECTROCHEMICAL
AND PHYSICOCHEMICAL APPROACHES TO STABILIZATION
OF FERROSILICON SUSPENSION PARAMETERS**

Dvoychenkova G.P.¹, Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Professor, Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Mirny, Republic of Sakha (Yakutia), Russia, e-mail: dvoigp@mail.ru,

Timofeev A.S.¹, Graduate Student, Junior Researcher, e-mail: timofeev_ac@mail.ru,

Chernysheva E.N., Candidate of Technical Sciences, Engineer-Technologist, Coraline Engineering Ltd., 105005, Moscow, Russia, e-mail: enc@coralina.ru,

Koval'chuk O.E., Head of Department, Corporation «ALROSA», 678174, Mirny, Republic of Sakha (Yakutia), Russia, e-mail: oleg.kovalchuk@mail.ru,

¹ Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia.

Under conditions of altered kimberlite ore processing, investigation of methods for prevention of oxidation and decomposition of ferrosilicon in the TSS process circuit is undertaken. It is found to be necessary to adjust the employed water-based system parameters up to certain values of high alkalinity (pH), negative-value oxidation–reduction potential (ORP), low mineralization and minimum oxygen content. It is shown that the most efficient methods for altering acid-base and oxidation–reduction properties of the water-based system in the ferrosilicon suspension production circuit and in the TSS process are the electrochemical effects on the test objects and the substitution of highly oxidative air for inactive gas of nitrogen in the circuit of ferrosilicon suspension stirring. The bench tests show that replacement of air in the circuit of manufacture and storage of ferrosilicon suspension by inactive gas of nitrogen ensures prevention of ferrosilicon oxidation and reduction in ferrosilicon loss from 20 to 2% on an average. Preliminary economic design yields that the integrated implementation of the electrochemical treatment of water phase and air substitution for inactive gas of nitrogen in the ferrosilicon suspension manufacture circuit will allow reduction in ferrosilicon loss by 1% per day relative to the overall ferrosilicon under circulation in the TSS process circuit.

Key words: diamond, suspension, beneficiation, activation, ferrosilicon, mineral, electrolysis, catholyte, anolyte, float-and-sink separation, kimberlite.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by Academician Chanturia School, Grant NSH 748.2014.5.

REFERENCES

1. Ayler R.K. *Khimiya kremnezema*, v 2-kh chastyakh (Chemistry of silica. Two parts), Moscow, Mir, 1982.
2. Bogachev V.I., Chernysheva E.N., Dvoychenkova G.P., Kubalov B.B. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2003, no 7, pp. 185–186.
3. Avdokhin V.M., Chernysheva E.N. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2003, no 4, pp. 240–244.
4. Trofimova E.A., Dikov Yu.P., Bogachev V.I., Dvoychenkova G.P. *Razvitie novykh nauchnykh napravleniy i tekhnologiy osvoeniya nedr Zemli*. Sbornik. K 275-letiyu RAN i 40-letiyu OGGGN RAN (Development of new scientific research and technology for natural resources. Collected book devoted to the 275th Anniversary of the Russian Academy of Sciences and to the 40th Anniversary of the Geology, Geophysics, Geochemistry and Mining Science Department RAS), Moscow, NNTs GP-IGD im. A.A. Skochinskogo, 2000, pp. 116–127.
5. Dvoychenkova G.P., Chernysheva E.N., Savitskiy L.V., Vorontsov V.S. *Gornyy zhurnal*. 2009, no 10, pp. 73–74.
6. Dvoychenkova G.P., Chanturiya V.A., Bogachev V.I., Chernysheva E.N., Morozov V.V., Koval'chuk O.E. *Zbagachennyya korisnikh kopalyn: Nauk.-tekhn. zb.* (Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб), 2012, issue 49(90), pp. 63–75.
7. Chanturiya V.A., Dvoychenkova G.P., Trofimova E.A., Dyukarev V.P., Kalitin V.T. *Gornyy zhurnal*. 2000, no 7, pp. 65–67.
8. Chanturiya V.A., Dvoychenkova G.P., Trofimova E.A., Chaadaev A.S., Zyryanov I.V. *Gornyy zhurnal*. 2011, no 1, pp. 71–74.