

На правах рукописи

Зубкова Ольга Сергеевна



**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА САПОНИТОВЫХ РУД
С ДОБАВКОЙ ЩЕЛОЧНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

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

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Алексеев Алексей Иванович

Официальные оппоненты:

Самонин Вячеслав Викторович

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой химической технологии материалов и изделий адсорбционной техники

Почиталкина Ирина Александровна

кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск.

Защита диссертации состоится 25.11.2020 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 25 сентября 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



САЛТЫКОВА
Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Повышенное содержание минералов монтмориллонитовой группы, преимущественно глинистого минерала сапонита, является особенностью месторождений ПАО «Севералмаз», отличающей его от месторождений алмазов Якутии. Частицы имеют крупность 0,4 –7 мкм и образуют тонкодисперсную гелеобразную суспензию. При взаимодействии с водной средой минералы монтмориллонитовой группы обладают низкой скоростью осаждения, в свою очередь, это ведёт к большим сложностям в обеспечении замкнутого водооборота на обогатительной фабрике ОФ № 1 Ломоносовского горно-обогатительного комбината (ГОКа).

Недостатками сгущения сапонитсодержащей пульпы с использованием сгустителей высокого сжатия являются: значительные финансовые затраты на оборудование и обслуживание сгустителей, расход реагентов, электроэнергии и ряд других. Использование отечественных и зарубежных коагулянтов и флокулянтов для осаждения взвесей из-за их высокой ионообменной способности пока не дало эффективного результата по сгущению и очистке воды от взвешенных глинистых веществ, причем выявлены факты повторной стабилизации суспензии после добавления коагулянтов.

В связи с вышеизложенным, разработка технологии комплексной переработки сапонитового шлама исходя из минерального и химического состава отхода и взвесей, которые находятся в свободном неосаждённом состоянии в природной воде, участвующей в процессе обогащения, является актуальной. За счёт ввода новых технологических добавок, которые в своём составе исходного соединения имеют одновременно и неорганический минеральный осадитель, и уплотнитель. Данный минеральный осадитель позволит не только осадить взвешенные глинистые минералы в воде (преимущественно сапонит) и уплотнить сгущённый продукт, но и получить новые технические продукты с заданными физико-химическими и минеральными свойствами, товары, востребованные на рынке РФ и за рубежом. Данные по осаждению, минеральному и фракционному составу глинистого минерала сапонита на протяжении всего технологического цикла весьма малочисленны, а утилизация твёрдой фазы шлама на территории РФ пока не нашла применения.

Осуществление процесса коагулирования воды как с введением добавок – неорганических минеральных осадителей и уплотнителя, так и без них зависят, в первую очередь, от состава и качества обрабатываемой воды и условий её обработки. Решение проблемы осаждения сапонитовых частиц в оборотной воде и пульпе хвостохранилища требует проведения специальных комплексных исследований особенностей технологического процесса указанного метода, в частности, при обработке сапонитовой руды, чем и обусловлена актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы исследования. Изучением свойств сапонита и химического влияния на глинистый минерал сапонит занимались А.М. Айзенштадт и А.С. Тутыгин. Влияние природы электролита на

процесс коагуляции сапонита, а также его обработки соляной кислотой на кислотно-основные и сорбционные свойства исследовал Ю.А. Дмитренко. Д. В. Шпилевой принадлежат основные работы, связанные с геологическим строением рудного тела трубок Архангельской и Пионерской, а также выявление их сапонитизации. А.Л. Невзоров исследовал свойства хвостовых отложений при обогащении кимберлитовых руд, а Ф.С. Карпенко – условия накопления сапонитсодержащих осадков и технологию их сгущения в хвостохранилище месторождения алмазов им. М. В. Ломоносова. В трудах М.А. Пашкевич изложены способы обработки илового осадка и наращивания хвостохранилищ, направленные на снижение экологической нагрузки на регион добычи. Изучением переработки алюмосиликатного сырья, ионного обмена в глинистой суспензии, комплексной переработки апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем занимался А.И. Алексеев; модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате рассмотрена в работах В.М. Сизякова.

Цель исследования

Цель исследования – синтез минерального неорганического осадителя на основе щелочного алюмосиликатного сырья и подбор уплотнителя, который включит в себя свойства флокулянта и коагулянта с дальнейшим его применением в созданной замкнутой системе водооборота с конкретными технологическими условиями предприятия ПАО «Севералмаз».

Задачи исследования:

1. Проанализировать литературные данные по коагуляционной и флокуляционной обработке сапонитсодержащей воды и способов утилизации хвостов процесса обогащения.
2. Оценить минеральные и кристаллохимические характеристики минерала сапонита на протяжении всего технологического процесса.
3. Исходя из минерального и гранулометрического состава минерала синтезировать неорганические соединения, которые включают в себя свойства флокулянта и коагулянта.
4. Выбрать аналоги добавок-осадителей отечественного производства, провести экспериментальные исследования по определению эффективности коагуляционной очистки сапонитсодержащих вод с добавлением разных видов добавок-осадителей.
5. Используя новые виды синтезированного коагулянта для осаждения сапонитового шлама, исследовать ионный состав водной фазы до и после применения.
6. Выявить технологические параметры и области применения различных видов добавок-осадителей, определить оптимальные дозы и фракционный состав, порядок их ввода в обрабатываемую воду; определить условия перемешивания при проведении процесса коагуляции сапонит содержащих вод с добавлением разных осадителей.
7. Разрабатывать технологию комплексной переработки сапонитового шлама исходя из минерального и химического состава отхода

$(\text{Ca}_{0,5}\text{Na})_{0,3}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, отвечающего многокомпонентной системе $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}-(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

8. Провести производственные испытания по очистке сапонитсодержащих вод с применением неорганических минеральных осадителей.

9. Обобщить и проанализировать экспериментальные данные, получить расчетные зависимости для определения эффективности очистки сапонитсодержащих вод при проведении процесса коагуляции с применением неорганического минерального осадителя.

10. Разработать технический регламент для процесса осаждения с применением осадителей и уплотнителей данного вида, выбрать технологические схемы обработки сапонитсодержащих и природных вод и определить области их применения.

11. Разработать технологическую добавку, которая при смешивании с сапонитовой пульпой позволит получить новый технический продукт с заданными физико-химическими и минеральными свойствами, востребованный на рынке РФ и за рубежом.

Научная новизна и значимость проведённых исследований заключается в следующем:

1. Разработаны научные основы методического определения минерального состава сапонитовой руды кимберлитовых алмазоносных трубок Архангельская и им. Карпинского-1 с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000, баз кристаллографических данных ruff.info, диагностических констант минералов В.Г. Фёкличева, рентгенометрического определителя минералов В.И. Михеева.

2. Определен минеральный состав сапонитовой руды кимберлитовых алмазоносных трубок Архангельская и им. Карпинского-1, который позволил рассчитать количественное содержание различных минералов в руде влияющих на процесс размола.

3. На основании выполненных исследований определены причины невозможности разделения суспензии сапонит-вода без применения кальцийалюмосиликатного реагента.

4. На основании изученного минерального состава на всём протяжении технологического цикла установлены оптимальные физико-химические показатели получения и проведения синтеза кальцийалюмосиликатного реагента осадителя для обработки сапонитсодержащих вод, при котором обеспечивается лучшее качество осветлённой воды (снижение концентрации содержания взвешенных веществ).

5. Определены условия получения кальцийалюмосиликатного коагулянт из кальцийсодержащего материала (известняка), с учётом минерального состава шламсодержащей сапонитовой пульпы путём смешивания его с кремнеземсодержащим минералом, в качестве которого используется каолинит, и дальнейшей термообработке при 1285–1300°C в течение 1ч.

6. С учётом климатических особенностей (температурного режима) Архангельского региона разработана технологическая схема сгущения сапонитсодержащего шлама.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определение физико-структурных особенностей состава пульпы хвостохранилища и расчёты реальной скорости осаждения частиц сапонита в чаше хвостохранилища позволили предложить способ сгущения сапонитовой пульпы минеральными осадителями.

2. Применение кальцийалюмосиликатного реагента в качестве коагулянта для осаждения разбавленной сапонитовой пульпы от микровзвесей (мутность) и уплотнителя позволяют достигнуть высокую степень очистки на 95 % и уплотнение осадка до 1,057 г/см³.

3. На основании выявленной закономерности гранулометрического и минерального состава руд определён диапазон оптимальных условий осаждения и сгущения взвешенных веществ в сапонитсодержащей оборотной воде.

Объектом исследования является алмазоносная руда кимберлитовых трубок Архангельская и Карпинского-1, шламосодержащая вода после процесса обогащения алмазоносной сапонитовой руды обогатительной фабрики Ломоносовского ГОКа, ПАО «Севералмаз», г. Архангельск, пульпа хвостохранилища.

Предметом исследования выступает способ интенсификации процесса коагуляции сапонитсодержащих вод путем её разбавления очищенной карьерной водой и введение в обрабатываемую воду осадителя и уплотнителя отечественного производства.

Методология и методы диссертационного исследования

Для осуществления поставленной цели использовалась современная лабораторная база кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета и современные стандартизированные отечественные и международные методики определения взвешенных веществ в воде. Для исследований руды трубок Архангельская и им. Карпинского-1 и пульп хвостохранилища использованы различные современные физико-химические методы: DTA-TGA, XRD-дифрактометрия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, гранулометрия.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов диссертационной работы основывается на применении стандартизированных и современных физико-химических методов исследования и поверенных приборов, воспроизводимости и сходимости экспериментальных данных.

Теоретическая и практическая значимость и реализация результатов исследования состоит в следующем: изучен минеральный состав необработанной сапонитсодержащей руды кимберлитовых алмазоносных трубок. Исследован гранулометрический, химический и минеральный состав пульпы поступающий на хвостохранилище, на основе этих данных синтезирован минеральный кальцийалюмосиликатный реагент и подобран уплотнитель (белитовый шлам). Предложена технологическая схема осаждения сапонитовой пульпы с использованием разработанного реагента для получения очищенной от взвесей оборотной воды для обогатительной фаб-

рики. Разработана схема безотходного производства с получением товарного продукта из сгущенного сапонитсодержащего осадка.

Новизна работы подтверждена тремя патентами: №2669272 РФ «Способ сгущения сапонитовой суспензии»; № 2675871 РФ «Способ осаждения сапонитовой пульпы с применением кальцийалюмосиликатного реагента»; № 2683082 РФ «Способ получения кальцийалюмосиликатного неорганического коагулянта».

Личный вклад автора состоял в анализе литературных источников, составлении методики и проведении экспериментальных исследований и проведение лабораторно-промышленных опытов по осаждению сапонитсодержащей воды, обобщении полученных экспериментальных результатов, анализе и обсуждении их с научным руководителем, составлении и оформлении публикаций и апробации основных положений работы.

Апробация работы

Основные положения диссертационных исследований докладывались на III заседании круглого стола «Высокие технологии: потенциал и перспективы», 14.11.2017 г, СПбГЭУ. г. СПб.; на Web of Conferences: 12nd International Innovative Mining Symposium (Devoted to Russian Federation Year of Environment). Kemerovo, RF, November 20-22, 2017 г; на международной научно-практической конференции «Научно-технический потенциал как основа социально-экономического развития», 28.02.2018 г, г. Москва; на международном научно-практическом форуме молодых ученых на базе Фрайбергской Горной академии. Германия, Фрайберг, 6-7. 06. 2018 г; на XXIX международной научной конференции «Техноконгресс», г. Кемерово, 23.07.2018 г; на 62-ой международной конференции на базе Горно-геологического университета им. И. Рылъски. София. Болгария, 18.10.2019 г; на XXVII международной научном симпозиуме «Неделя горняка 2020» НИТУ МИСиС, г. Москва 29.01.2020 г.

Публикации

Результаты исследований, описанные в диссертационной работе, опубликованы в 17 печатных работах, в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) (из них в 1 статья – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus) и, в 2 статьях - в изданиях, входящие в международные базы данных и системы цитирования Scopus; получено 3 патента; 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Благодарности. Автор глубоко признателен научному руководителю доктору технических наук, профессору кафедры ХТПЭ А.И. Алексееву, начальнику отдела научно-методического обеспечения исследований доктору химических наук, профессору В.Г. Поварову, А.С. Полянскому, Т.В. Лаврищевой, А.С. Волковой за продолжительную совместную работу и научно-исследовательскую деятельность. Автор выражает благодарность

коллективу компании ПАО «Севералмаз» и Ломоносовского ГОКа за содействие в выполнении диссертационной работы.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, биографического списка и 6 приложений. Работа изложена на 131 листе машинописного текста, содержит 38 таблиц и 56 рисунков. Библиография включает 111 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена проблематика и актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные защищаемые положения, а также научная и практическая значимость полученных результатов исследований.

В **первой главе** приведены общие сведения о предприятии ПАО «Севералмаз» и материальный баланс переработки руды с построением имитационного моделирования накопления осадков и роста дамбы с использованием программного обеспечения MODDE Pro, а также проведён анализ современной научно-технической литературы по способам сгущения сапонитовой суспензии коагулянтами и флокулянтами.

Во **второй главе** описаны объекты исследований – кимберлитовая алмазоносная сапонитовая руда с месторождения им. Ломоносова Архангельской области трубки им. Карпинского-1 и Архангельская, оборотная вода обогатительной фабрики, поступающая на обогащение с поверхности пруда-отстойника хвостохранилища (глубина не более 0,5 м), вода с водоприёмных колодцев, расположенных по периметру пруда отстойника (глубина не более 0,5 м), слив с наклонного классификатора после отбивки, направляемый по трубопроводу в чашу хвостохранилища, и отходы обогащения, расположенные в чаше хвостохранилища (глубина более 1 м), дренажная (ливневая), выкачиваемая с глубины карьеров и поступающая на поля поверхностной фильтрации, сгущённый продукт. Дано детальное описание современных стандартизированных отечественных и зарубежных методик по изучению физических, физико-химических и химических свойств, использованных в данной работе. Описан способ оценки коагулирующей способности реагентов моделированием процесса осаждения сапонитовой пульпы в цилиндрах и на лабораторном стенде.

В **третьей главе** дано описание кристаллохимического строения сапонитового глинистого минерала, результаты рентгеноструктурных, рентгенофлуоресцентных, термогравиметрических, гранулометрических исследований, результаты исследований поверхности руд двух трубок на сканирующем растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3, химический состав карьерной воды, сбрасываемой на поля поверхностной фильтрации.

В **четвертой главе** приведены исследования щелочного алюмосиликатного сырья с получением кальцийалюмосиликатного реагента и уплотнителя-белитового шлама, выполнен расчёт скорости осаждения сапонитовой, пульпы поступающей на складирование в чашу хвостохранилища, согласно формуле Стокса, приведены результаты экспериментально-

теоретических исследований влияния содержания сапонитовой взвеси на процесс отстаивания с применением алюмосодержащих реагентов, полиакриламидного флокулянта и кальцийалюмосиликатного реагента и уплотнителя-белитового шлама с выявлением оптимальной дозировки реагента на лабораторном стенде и в цилиндрах, описаны исследования по осаждению глинистых веществ другого химического состава (кембрийская глина) кальцийалюмосиликатным реагентом, исследован химический состав сгущённого осадка после обработки сапонитовой пульпы кальцийалюмосиликатным реагентом и уплотнителем-белитовым шламом.

В **пятой главе** показана зависимость погодно-климатических условий региона добычи на безреагентный процесс отстаивания сапонитовой взвеси в чаше хвостохранилища, приведен расчёт водного баланса с учётом разбавления оборотной воды до оптимальных норм осаждения, разработана схема осветления кальцийалюмосиликатным реагентом и вводом уплотнителя-белитового шлама оборотной воды с разбавлением в период загустевания карьерной водой. Проведена оценка экономической реализации сгущённого осадка в качестве удобрения.

В **заключении** даны обобщенные выводы по результатам диссертационного исследования.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Определение физико-структурных особенностей состава пульпы хвостохранилища и расчёты реальной скорости осаждения частиц сапонита в чаше хвостохранилища позволили предложить способ сгущения сапонитовой пульпы минеральными осадителями.

Повышенное содержание минералов монтмориллонитовой группы, преимущественно глинистого минерала сапонита, является особенностью месторождений Ломоносовского ГОКа ПАО «Севералмаз», г. Архангельска, отличающей его от месторождений алмазов Якутии. Производительность обогатительной фабрики 4 млн. т/г, согласно материальному балансу получается, что 1 кг руды содержит $1,62 \cdot 10^{-8}$ кг алмазов ювелирного качества, таким образом 528 кг в год алмазов – число ничтожно малое в сравнении с 3259×10^6 кг добытой руды. Таким образом, после процесса переработки в хвостохранилище поступает практически такая же масса отходов, какая масса руды была доставлена на обогатительную фабрику, в среднем около 3,5 млн. т отходов в год. По гранулометрическим данным, полученным с помощью лазерного анализатора распределения размеров частиц HORIBA LA-950, минимальный диаметр частиц начинается с 0,445 мкм (в объёме 5,17 %) основной размер частиц 2,6 мкм, максимальный размер частиц составляет 229,1 мкм. Рассчитаем скорость осаждения глинистых частиц сапонита (в сухом состоянии) без учёта разбавления и реагентной обработки с поправкой на форму частиц; для глинистых частиц такой формой является пластинчатая форма и $k=0,32$. На основании полученных данных и формулы Стокса (1) рассчитаем скорость осаждения пульпы после слива с классификаторов спиральных наклонных (КСН), которая по пульпопроводу транспортируется в хвостохранилище.

$$w_{oc} = \frac{d^2(\rho - \rho_c)g}{18\mu_c} = \frac{(2,291 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (2200 - 1306) \cdot 9,8}{18 \cdot 0,058} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}, \quad (1)$$

где d – диаметр наибольшей частицы, подлежащей осаждению, м: 229,075 мкм;

ρ и ρ_c – соответственно, плотность частицы и среды, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

μ_c – вязкость пульпы при 20 °С, Па·с.

С учётом коэффициента $w_{oc} = 1,42 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Реальная скорость осаждения рассчитывается по формуле (2):

$$w'_{oc} = 0,5w_{oc} = 7,10 \cdot 10^{-5} \text{ м/с} \quad (2)$$

Проверка значения критерия Re (формула 3):

$$Re = \frac{w_{oc} d \rho_c}{\mu_c} = \frac{7,10 \cdot 10^{-5} \cdot 2,291 \cdot 10^{-4} \cdot 1306}{0,058} = 0,00037 \quad (3)$$

На рисунке 1 визуализирована зависимость изменения скорости осаждения глинистого минерала сапонита от размера частиц.

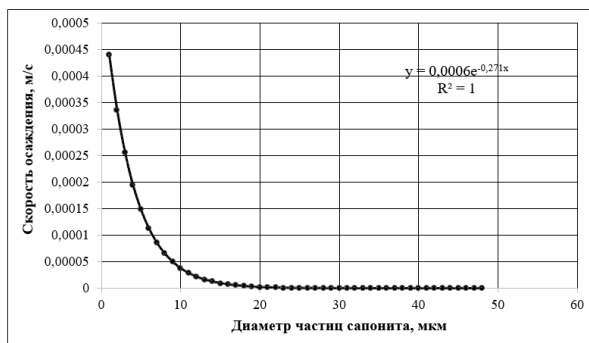


Рисунок 1 – График зависимости скорости осаждения глинистого минерала сапонита от размера частиц

Скорость осаждения слива КСН при минимальном значении размера частиц 0,445 мкм будет равна $w_{oc} = 1,66 \cdot 10^{-9}$ м/с или 5,238 м/год.

Таким образом, на точке отбора пробы слив с классификаторов подтверждается длительная седиментация сапонитовой пульпы, которая поступает затем на хвостохранилище, наблюдается характер коллоидных растворов, что обуславливает необходимость применения реагентного осаждения и сгущения пульпы за счёт ввода коагулянта или флокулянта с учётом минеральной составляющей взвесей.

2. Применение кальцийалюмосиликатного реагента в качестве коагулянта для осаждения разбавленной сапонитовой пульпы от микровзвесей (мутность) и уплотнителя позволяют достигнуть высокую степень очистки на 95 % и уплотнение осадка до 1,057 г/см³.

Для выбора коагулянта-осадителя были проведены исследования по определению химического состава по участкам технологической цепочки

обогащения алмазов, представленный в таблице 1: карьеры кимберлитовых трубок → слив со спиральных классификаторов → оборотная вода, поступающая на обогащение с водоприёмных колодцев → оборотная вода с бака приёма оборотной воды → пульпа чаши хвостохранилища поглубинно; отдельно был изучен химический состав взвесей карьерного водоотлива, поступающих на поля поверхностной фильтрации.

Таблица 1– Оксидный состав отобранных проб по участкам технологической цепочки обогащения алмазов

Образец	Содержание, % масс.									
	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	Прочее
Руда тр. Карпинского-1	44,2	34,4	11,2	3,21	3,0	1,0	1,09	0,16	0,8	0,94
Руда тр. Архангельская	50,9	28,7	9,15	2,61	2,6	0,8	1,0	0,15	1,9	2,19
Слив КСН	55,9	17,4	13,1	4,01	4,4	2,1	0,9	-	0,5	1,69
ВК №2	53,9	26,1	7,58	5,69	2,7	1,6	0,6	-	1,2	0,63
ВК №3	54,2	26,0	7,16	5,72	2,5	1,6	0,6	-	1,2	1,02
ВК № 4	53,3	25,9	7,82	5,6	2,9	1,5	0,6	-	1,2	1,18
Оборотная вода	53,9	26,2	7,3	5,59	2,6	1,6	0,6	-	1,2	1,01
Пульпа с глубины 0,5 м	52,7	24,1	9,38	5,74	2,9	1,6	0,7	0,15	1,1	1,63
Пульпа с глубины 1 м	53,5	24,9	8,69	5,03	3,2	1,4	0,7	0,15	1,2	1,23
Пульпа с глубины 2 м	54,7	22,5	9,58	4,79	3,7	1,5	0,8	0,18	1,1	1,15
Пульпа с глубины 3 м	53,7	25,3	7,96	4,85	3,7	1,3	0,6	0,16	1,2	1,23
Взвеси карьерной воды	50,4	4,04	14,9	21,0	2,5	4,4	1,7	-	-	1,06

Как видно из таблицы 1, химический состав руд двух трубок на всём протяжении технологического цикла примерно составляют (% масс.): SiO₂ – 45–55; MgO – 22–35; Fe₂O₃ – 7–12; взвеси карьерного водоотлива отли-

чаются по химическому составу и содержат (% масс.): SiO_2 – 50; Al_2O_3 – 21,0; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 15$. Гранулометрический состав взвесей карьерного водоотлива находится в диапазоне 1,26–6,75 мкм, взвесей оборотной воды – 0,7–1,6 мкм. С целью получения нового вида коагулянта, который непосредственно будет взаимодействовать с глинистой составляющей взвешенных веществ и являться более активным в ряду электрохимической активности металлов по сравнению с традиционно применяемыми в осаднении железозалюминийсодержащими коагулянтами и полиакриламидными флокулянтами, а следовательно, лучше сгущать коллоидные частицы сапонита, связывая его в укрупненные агрегаты, и для придания плотности сгущённому осадку и выводу дополнительной воды из межслоевого пространства был произведён отбор проб щелочного алюмосиликатного сырья. В результате стал возможным синтез кальцийалюмосиликатного реагента и кальциевого уплотнителя для сгущения сапонитовой пульпы и осветления оборотной воды, поступающей на обогащение алмазов (норма твёрдого 0,5 г/л, но норма твёрдого превышена и достигает 210–230 г/л).

Синтез кальцийалюмосиликатного неорганического коагулянта производился путём смешения кальцийсодержащего материала с кремнеземсодержащим минералом с последующей термообработкой: кальцийсодержащий материал (известняк) смешивали с кремнеземсодержащим минералом (каолином) из расчёта получения весового соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, равного 3,0, и $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, равного 1,4–2,1; полученную смесь обжигали при 1285–1300°C в течение 1 ч, полученный материал размалывали до остатка на сите 0,08 мм. На рис. 2 представлен рентгеноструктурный анализ полученного реагента. По данным рентгеноструктурного анализа, в состав реагента входит: $\text{C3S} \approx 67$ % масс., $\text{C3A} \approx 14$ % масс., $\text{C4AF} \approx 19$ % масс.

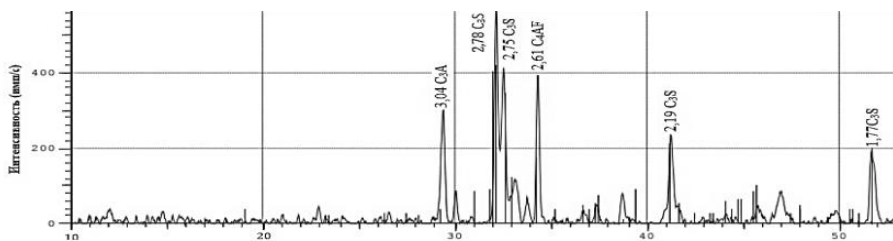
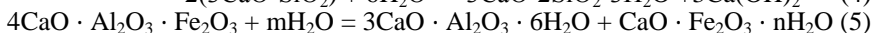
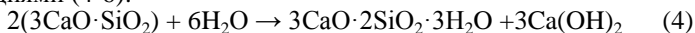


Рисунок 2 – Рентгенограмма полученного коагулянта

Гидролиз кальцийалюмосиликатного реагента можно описать следующими реакциями (4-6):



Гидратированные фазы силиката кальция представляют собой соединения, способные к катионному и анионному обмену, что позволяет данным веществам проникать в межплоскостное пространство слоев минерала и взаимодействовать с находящимися там ионами. Данный механизм взаи-

модействия позволяет уплотнить межслоевое пространство кристаллической решетки минерала и вывести из него свободную воду. На рис. 3 приведены результаты эксперимента по осаждению сапонитовой пульпы кальцийалюмосиликатным реагентом. Мутность оборотной воды до обработки реагентом составляла 6320 мг/дм^3 , после 40 мин отстаивания мутность осветлённой части составила $278,38 \text{ мг/дм}^3$, таким образом, эффективность очистки оборотной воды – 95%.

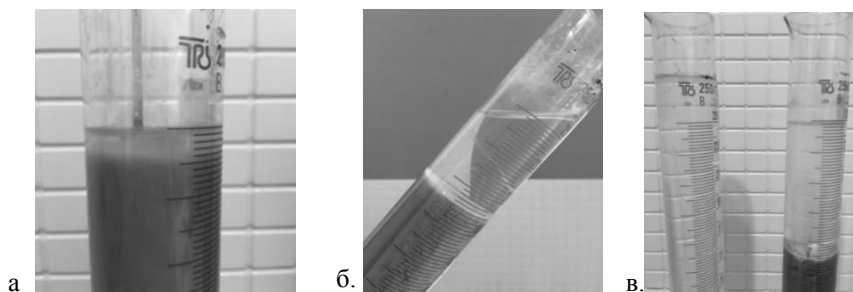


Рисунок 3 – Проверка коагуляционных свойств кальцийалюмосиликатного реагента: а. отстаивание оборотной сапонитсодержащей воды в течение 15 мин; б. отстаивание в течение 30 мин; в. сравнение чистой дистиллированной и осветлённой после кальцийалюмосиликатного реагента воды спустя 45 мин

В качестве уплотнителя были рассмотрены нефелиновый концентрат и белитовый шлам, отобранные на Пикалёвском глинозёмном комбинате. По результатам измерения плотности после предварительной обработки кальцийалюмосиликатным реагентом белитовый шлам придаёт большее уплотнение сгущённому осадку (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты, полученные после уплотнения сгущённой части

	Плотность осадка спустя 1 ч, г/см^3
Сгущенная сапонитовая пульпа без утяжелителя	1,018
Сгущенная сапонитовая пульпа с нефелиновым утяжелителем	1,029
Сгущенная сапонитовая пульпа с утяжелителем белитовый шлам	1,036

По результатам рентгеноструктурного анализа белитовый шлам представлен основными минералами (рисунок 4): белит ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ($d=2,89; 2,74; 2,41 \text{ \AA}$), гидросиликат кальция ($d=3,38; 3,05 \text{ \AA}$), гидросульфалюминат кальция ($d=2,19 \text{ \AA}$), гидроксид кальция ($d=2,62 \text{ \AA}$), кальцит ($d=2,29 \text{ \AA}$), непрозрагированный алит ($d=2,79 \text{ \AA}$). Белитовый шлам в основном состоит из двухкальциевого силиката, он так же очищает воду, как и кальцийалюмо-

силикатный реагент, и совместное применение позволит увеличить выход воды из межслоевого пространства частицы сапонита.

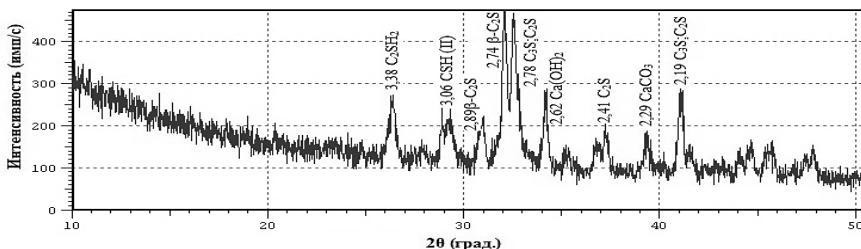


Рисунок 4 – Рентгенограмма белитового шлама, отобранного на шламоотвале Пикалёвского глинозёмного комбината

В предварительно обработанную кальцийалюмосиликатным реагентом оборотную воду с содержанием взвесей 21 г/л было введено 20 г/л белитового шлама и нефелинового концентрата, время отстаивания 24 ч, по результатам измерения количество осветлённой воды для белитового шлама составило 170 мл, нефелинового концентрата – 120 мл, без добавления уплотнителей 150 мл, плотность сгущённого осадка после добавления белитового шлама – 1,057 г/см³, после добавления нефелинового концентрата – 1,031 г/см³. На основании полученных результатов было выявлено, что белитовый шлам является лучшим уплотнителем по сравнению с нефелиновым концентратом и даёт дополнительное количество осветлённой воды (в 1,5 раза).

3. На основании выявленной закономерности гранулометрического и минерального состава руд определён диапазон оптимальных условий осаждения и сгущения взвешенных веществ в сапонитсодержащей оборотной воде.

В ходе рентгеноструктурных исследований образцов руд кимберлитовых трубок Архангельская и им. Карпинского-1 был выявлен минеральный состав, который непосредственно влияет на процесс размола руды.

Минеральный состав трубки Архангельская представлен тяжёлой фракцией согласно плотности минералов – 23,5 % масс. минералов, к которым относятся: энстатит, флогопит, кварц, и лёгкой фракцией 76,5 % масс. – клинохлор, альбит, хризотил, гидрослюда, сапонит, нонтронит, натролит, гейландит, бейделлит. Согласно твёрдости минералов по шкале Мооса, находящихся в руде трубки Архангельской, на процесс размола влияет – 47,1 % масс. минералов. Общая плотность добываемой руды трубки Архангельская составляет – 2,35 г/см³. Содержание глинистых минералов в руде трубки Архангельская ≈ 37 % масс. от общей массы, из них содержание сапонита в образце – 20,3 % масс.

Минеральный состав трубки Архангельская представлен тяжёлой фракцией согласно плотности минералов – 18,4 % масс. минералов, к ним относятся: муллит, миннесотаит, глауконит, биотит, кварц, к лёгкой фрак-

ции относятся 81,6 % масс. – альбит, гидрослюда, сапонит, α -тридимит, натролит, нонтронит, серпентин, гейландит, бейделлит. Согласно твёрдости минералов, находящихся в руде трубки им. Карпинского-1, по шкале Мооса на процесс размола влияет – 28,15 % масс. минералов. Общая плотность добываемой руды трубки им. Карпинского-1 составляет – 2,26 г/см³. Содержание глинистых минералов в руде трубки им. Карпинского-1 \approx 29,6 % масс. от общей массы, из них содержание сапонита в образце – 17,14 % масс. Согласно полученным данным по содержанию взвешенных веществ в оборотной воде за 2017 г, был построен график зависимости содержания взвешенных веществ от температуры окружающей среды региона добычи по месяцам (рисунок 5).

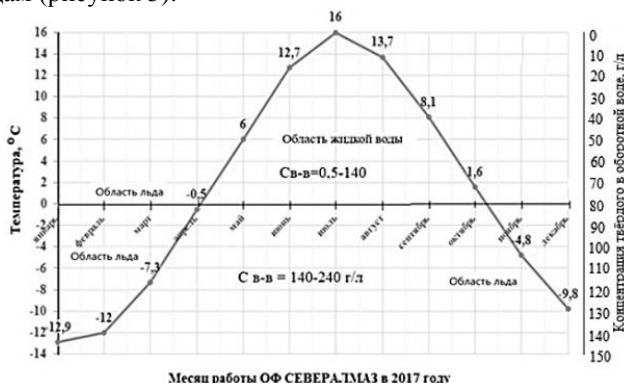


Рисунок 5 – Влияние климатических параметров на осуществление технологического процесса ОФ

Было установлено влияние климатического температурного параметра на естественное осаждение взвесей в чаше хвостохранилища, с понижением температуры происходит образование льда, вязкость воды увеличивается, что приводит к загустеванию оборотной воды и повышению содержания взвесей в оборотной воде. Погодно-климатический фактор региона добычи является основополагающим, требующим включения в технологическую карту контроля изменения приготовления оборотной воды: с мая по октябрь подготавливать и аккумулировать осветлённую оборотную воду для периода работы фабрики с ноября по апрель.

Результаты экспериментальных данных, полученных в ходе осаждения сапонитовой пульпы с разным содержанием твёрдого в оборотной воде коагулянтами: 7% р-р (в перерасчёте на Al_2O_3) сернокислого алюминия, 9% (в перерасчёте на Al_2O_3) оксихлоридного алюминия с предварительной обработкой оборотной воды NaOH, полиакриламидный анионный флокулянт Praestol с предварительной обработкой оборотной воды ингибитором $FeCl_3$ и $Ca(OH)_2$ для увеличения рН, кальцийалюмосиликатный реа-

гент без ввода уплотнителя, результаты представлены в таблице 3, время отстаивания обработанной пульпы 30 мин.

Таблица 3 – Уровень осветлённой части в зависимости от содержания твёрдого в воде

	Уровень осветлённой воды, см			
	Содержание твёрдого 115 г/л	Содержание твёрдого 55–60 г/л	Содержание твёрдого 45–50 г/л	Содержание твёрдого 25–30 г/л
7% р-р $Al_2(SO_4)_3$	-	3	3	3
9% р-р «Аква Аурата» - NaOH	-	2,3	2,3	11
Кальцийалюмосиликатный реагент	-	3	0,7	3
$FeCl_3 + Ca(OH)_2$ + флокулянт Praestol	-	3	5,5	7

Полученные результаты опытов по оценке эффективности применения различных видов неорганического или органического осадителя (флокулянта) на площадке Ломоносовского ГОКа подтверждают, что независимо от вида применяемого осадителя основным фактором осветления воды являются колебания взвесей глинистого минерала в оборотной воде в пределах, превышающих 50–120 г/л твёрдого, ни один из представленных реагентов не способен осветлить воду до заданной нормы.

Повторные исследования осаждения оборотной воды на лабораторном стенде показали (таблица 4), что при интенсивном перемешивании в течение 5 мин при добавлении кальцийалюмосиликатного реагента и после предварительного осветления уплотнителя – белитового шлама, возврат осветлённой воды на обогатительную фабрику при условии нормирования твёрдого в оборотной воде на уровне не более 40 г/л составит 40–45 %, плотность осадка – 1,057 г/см³. Химический состав сгущённого осадка, представлен тремя основными оксидами (% масс.): SiO_2 – 45–50, MgO ≈ 20, CaO ≈ 15, что показывает перспективность утилизации сгущённого осадка в качестве Ca-Mg удобрений.

Таблица 4 – Параметры осветления оборотной воды, применяемые для кальцийалюмосиликатного реагента и уплотнителя-белитовый шлам

Наименование	Значение
Содержание взвешенных веществ, г/л	не более 40
Дозировка АСК реагента, г/л	4
Дозировка уплотнителя, г/л	20
Время отстаивания оборотной воды после добавления реагента, ч	2
Время отстаивания оборотной воды после добавления уплотнителя, ч	4
Время перемешивания реагента в осветлителе карьерной воды, мин	5–7

Согласно экономическим расчётам затраты на реагенты в течении года составят: кальцийалюмосиликатный реагент (расчётная цена производства кальцийалюмосиликатного реагента согласно патенту №2683082, которая согласованна с Пикалёвским глинозёмным комбинатом в производственных условиях составит 5200 руб./т.) + белитовый шлам - с учётом содержания твёрдого в пульпе 20 г/л - 655 948 млн. руб. и с учётом содержания твёрдого в пульпе 40 г/л - 2,55 млрд. руб.; алюминий сернокислый ALS 50 Kemira Aluminium sulphate (раствор 7-8%) - 8,43 млрд. руб.; «Аква Аурат» + NaOH (ГОСТ Р 55064-2012) - 48,86 млрд. руб.; флокулянт Praestol + Ca(OH)₂ + хлорид железа - 155, 18 млрд. руб. По приведённым данным можно сделать вывод, что закупка реагентов кальцийалюмосиликатного реагента и белитового шлама стоит в 3 раза дешевле, с учётом того, что на сгущение твёрдого в оборотной воде 40 г/л необходимо добавлять больше реагента, чем сгущение твёрдого в оборотной воде готовым 7%-ым раствором сернокислого алюминия. Цена реализации получаемого сгущенного концентрированного осадка на основании средней рыночной цены на удобрение, составит для сухого удобрения 7,82 млрд. руб./г (затраты на реагенты составляют 2,55 млрд. руб./г) без учёта реализации основной продукции – алмаза.

Стоит отметить, что по сравнению с традиционно применяемыми коагулянтами и флокулянтами, разработанный кальцийалюмосиликатный реагент является перспективным для сгущения твёрдого в оборотной воде, поступающей на обогатительную фабрику, и не требует предварительной обработки воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали эффективность и целесообразность использования в качестве реагента-осадителя сапонитовой взвеси синтезированного кальцийалюмосиликатного реагента и белитового шлама в качестве уплотнителя сгущённой части, а также экономическую выгоду от реализации сгущённого уплотнённого сапонитового осадка в качестве высококонцентрированного удобрения. Основные научные положения диссертации и приведенные технические разработки способствуют дальнейшему развитию научных основ теории и технологии осветления оборотных вод горно-обогатительных комбинатов, а полученные результаты могут быть рекомендованы при проведении научно-исследовательских и проектных работ, не только применительно к водоподготовке оборотной воды с применением минерального осадителя, но и к процессам утилизации шлама в качестве товарных продуктов.

В результате проведенного исследования в заключении можно сделать ряд выводов:

1. Установлено влияние минерального состава сапонитовой руды двух кимберлитовых трубок на процесс размола, бесконтрольная подача руд влияет на переизмельчение частиц сапонита и приводит к осложнению его осаждения в чаше хвостохранилища.

2. Установлено влияние гранулометрического состава частиц сапонита в сливах после процесса обогащения руды на скорость их осаждения без применения реагентов, по результатам расчётов скорости осаждения показана целесообразность ввода реагентов.

3. На основе изученного минерального и химического состава сбрасываемых вод и вод, поступающих на обогащение, разработан кальцийалюмосиликатный реагент, при взаимодействии реагента с водой образуются гидратированные фазы силиката кальция, которые представляют собой соединения, способные к катионному и анионному обмену, что позволяет данным веществам проникать в межплоскостное пространство слоев минерала и взаимодействовать с находящимися там ионами. Данный механизм взаимодействия позволяет уплотнить межслоевое пространство кристаллической решетки минерала и выделить из нее свободную воду.

4. Применяя уплотнитель, в качестве которого был взят белитовый шлам, выявили значительное ускорение процесса осаждения образовавшихся частиц, отдача дополнительной чистой воды и повышение плотности сгущённого продукта.

5. Экспериментально установлено, что неорганические и органические коагулянты (флокулянты) не обладают эффективными осадительными свойствами при колебаниях сапонитовой взвеси в оборотной воде концентрацией выше 60–100 г/л, поскольку добавление коагулянта и флокулянта приводит к загустеванию сапонитовой пульпы и требует ее разбавления дополнительным количеством воды.

6. Установлена концентрация твёрдого в сапонитовой пульпе в количестве 40–50 г/л, оптимальная дозировка кальцийалюмосиликатного ре-

гента 4–5 г/л и уплотнителя – белитового шлама 20 г/л для процесса осаждения взвешенных сапонитовых частиц.

7. Показана возможность применения кальцийалюмосиликатного реагента для осаждения взвешенных веществ в водной среде с различным химическим составом взвесей.

8. На основе химического состава сгущённого продукта показана эффективность его дальнейшей утилизации.

9. Используя статистический анализ климатических данных Архангельской области четырех времен года и содержания взвешенных веществ в оборотной воде, подтвердили чёткое влияние климатического температурного параметра, который следует включить в технологическую карту контроля изменения приготовления оборотной воды.

10. Разработана принципиальная технологическая схема осветления оборотной воды кальцийалюмосиликатным реагентом и вводом уплотнителя со степенью извлечения воды 45–50 %, отдельно разрабатывалась линия очистки карьерной воды, её аккумулярование для дальнейшего разбавления оборотной воды.

11. В результате технико-экономического анализа показано негативное влияние сброса карьерной воды без дополнительной очистки и не введение её в технологический цикл, а также перспективность утилизации сгущённого продукта в качестве минерального удобрения, после выхода технологической линии осветления оборотной воды на производственную мощность переработка и ведение контроля химического состава удобрения, получаемого из переработки и сгущения уже имеющейся сапонитовой пульпы, которая уложена в чаше хвостохранилища Ломоносовского ГОКа.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. **Чуркина (Зубкова), О.С.** Исследования химизма (механизма) сорбции катионов железа (III) углеродсодержащими соединениями / О.С. Чуркина (Зубкова), А.И. Алексеев, П.В. Голубев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2016. – № 36(62). – С. 48–51.

2. **Зубкова, О.С.** Усовершенствование технологии обогащения сапонитовой руды в процессе добычи алмазов / А.И. Алексеев, О.С. Зубкова, А.С. Полянский // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2020. – № 1. – С. 74–80.

3. **Zubkova, O.S.** Research of combined use of carbon and aluminum compounds for wastewater treatment/ O.S. Zubkova, A.I. Alekseev, M.M. Zalilova // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. – 2020. – Volume 63. №4. – pp. 86-91. (BAK, Scopus).

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus:

1. **Zubkova, O.S.** Influence of the development of the mineral resources sector of the Arkhangelsk region on the environment – Text: electronic/ A.I. Alexeev, O.O. Kononchuk, O.S. Zubkova // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects. 11th conference of the Russian-German Raw Materials. – 2018. – № 11. – pp. 437-447.

2. **Zubkova, O.S.** Scientific Background for Processing of Aluminum Waste / O.S. Zubkova, O.O. Kononchuk, A.I. Alekseev, V.I. Udovitsky//EDP Sciences - Web of Conferences. IInd International Innovative Mining Symposium (Devoted to Russian Federation Year of Environment). – Volume 21. – pp. 1-8.

Патенты:

1. Патент № 2669272 Российская Федерация, МПК C02F 9/04 (2006.01), C02F 1/52 (2006.01), B01D 21/01 (2006.01), C02F 101/10 (2006.01), C02F 103/10 (2006.01). Способ сгущения сапонитовой суспензии: №2018101348: заявл.: 15.01.2018: опубл. 09.10.2018. Бюл. № 28 / Алексеев А.И., Бричкин В.Н., **Зубкова О.С.**, Конончук О.О.; заявитель Санкт-Петербургский горный университет. – 9 с.

2. Патент 2683082 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C02F 1/52. Способ получения кальцийалюмосиликатного неорганического коагулянта: № 2018120250; заявл. 31.05.2018; опубл. 26.03.2019, Бюл. №9 / **Зубкова О.С.**, Алексеев А.И., Бричкин В.Н. // заявитель Санкт-Петербургский горный университет. – 10 с.

3. Патент 2675871 Российская Федерация. МПК C02F1/52, B01D21/01, C02F101/10, C02F103/10. Способ осаждения сапонитовой пульпы с применением кальцийалюмосиликатного реагента: № 2017136638: заявл. 17.10.2017: опубл. 25.12.2018, Бюл. №36 / **Зубкова О.С.**, Алексеев А.И., Бричкин В.Н., Конончук О.О. // заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 9 с.