

**В.А. ЧАНТУРИЯ**, академик РАН,**В.И. БОГАЧЕВ**, канд. техн. наук

(Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт проблем комплексного освоения недр РАН)

**Г.П. ДВОЙЧЕНКОВА**, канд. техн. наук

(Россия, Якутск, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова),

**Е.Н. ЧЕРНЫШЕВА**, канд. техн. наук,**В.В. МОРОЗОВ**, д-р техн. наук

(Россия, Москва, Московский государственный горный университет),

**О.Е. КОВАЛЬЧУК**

(Россия, Мирный, Научно-исследовательский и проектный институт "Якутнипроалмаз" АК "АЛРОСА")

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СВОЙСТВ ФЕРРОСИЛИЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЯЖЕЛОСРЕДНОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

На обогатительных фабриках, перерабатывающих алмазосодержащее сырье, для приготовления ферросилициевой суспензии в качестве утяжелителя используется мелкогранулированный ферросилиций.

Основными показателем качества любого утяжелителя является его утяжеляющая способность, которая зависит от плотности, дисперсности, гидрофильности, химического и минералогического составов его компонентов, седиментационная и коррозионная устойчивость, абразивные свойства и товарный вид.

Ферросилиций представляет собой сплав железа с кремнием. Кремний (кристаллическая решетка кубическая, алмазная, атомная масса 28,0855, плотность 2,33 г/см<sup>3</sup>) повышает твердость чистого железа (кристаллическая решетка кубическая объемно-центрированная, атомная масса 55,847, плотность 7,874 г/см<sup>3</sup>), пределы упругости и текучести, увеличивает сопротивление окислению. Зависимость плотности сплава ферросилиция от содержания конечных компонентов – железа и кремния практически линейная. Так, 45%-й ферросилиций имеет плотность 5,0 г/см<sup>3</sup>, а 75%-й – 3,5 г/см<sup>3</sup>.

Расход ферросилиция в тяжелосредних процессах составляет 150-200 г/т, при этом по обобщенным данным около 7,5% суспензии выносятся с зернами, как полезных компонентов, так и пустой породы. Суспензия из гранулированного ферросилиция характеризуется более высокой критической концентрацией, чем из измельченного утяжелителя, но менее устойчива при одинаковой плотности. При использовании сферического ферросилиция допускается более высокая степень его засорения без чрезмерного увеличения кажущейся вязкости суспензии. Кроме того, по сравнению с измельченным, гранулированный ферросилиций более эффективно регенерируется в цикле магнитной сепарации при меньших потерях из-за самоистирания [1].

Анализ химического состава проб ферросилиция, проведенный на микроанализаторе JEOL 8800-R., показал, что гранулированный ферросилиций отли-

## **Гравітаційна сепарація**

чается четкой изометричной округлой формой зерен, не имеющих трещин на поверхности и внутри зерен. Зерна дробленого ферросилиция достаточно рыхлые, характеризуются множеством внутренних и внешних трещин. Сублимированный ферросилиций отличается мелкой крупностью зерен.

Гранулированный ферросилиций благодаря высокой скорости осаждения легче извлекается в цикле уплотнения среды, легче отмывается от утонувших или всплывших частиц и, следовательно, обеспечивает получение более чистых продуктов при низких потерях среды и характеризуется меньшей скоростью химической коррозии [2, 3]. Несмотря на то, что гранулированный ферросилиций более устойчив к коррозии, чем измельченный (может сохраняться в воде без перемешивания до двух мес.), при определенных условиях он также подвергается окислению [4, 5].

Окислительные процессы развиваются при контакте частиц утяжелителя с воздухом (барботаж суспензии в течение длительного времени) и жидкой фазы суспензии с низкой щелочностью.

Исходный ферросилиций (рис. 1, 3) имеет однородное распределение химических элементов от центра к его периферии, что указывает на отсутствие структур распада твердых растворов. Корродированный ферросилиций (рис. 2) в приповерхностной части имеет повышенное содержание кислорода и пониженное кремния. Содержание железа не изменяется. Данный факт указывает на первоочередное разрушение защитной пленки кремния с обнажением пористой структуры железа, что в последующем ускоряет процессы коррозии ферросилиция. Глубина наблюдаемых явлений в исследуемых условиях до 1 мкм.



## Гравітаційна сепарація

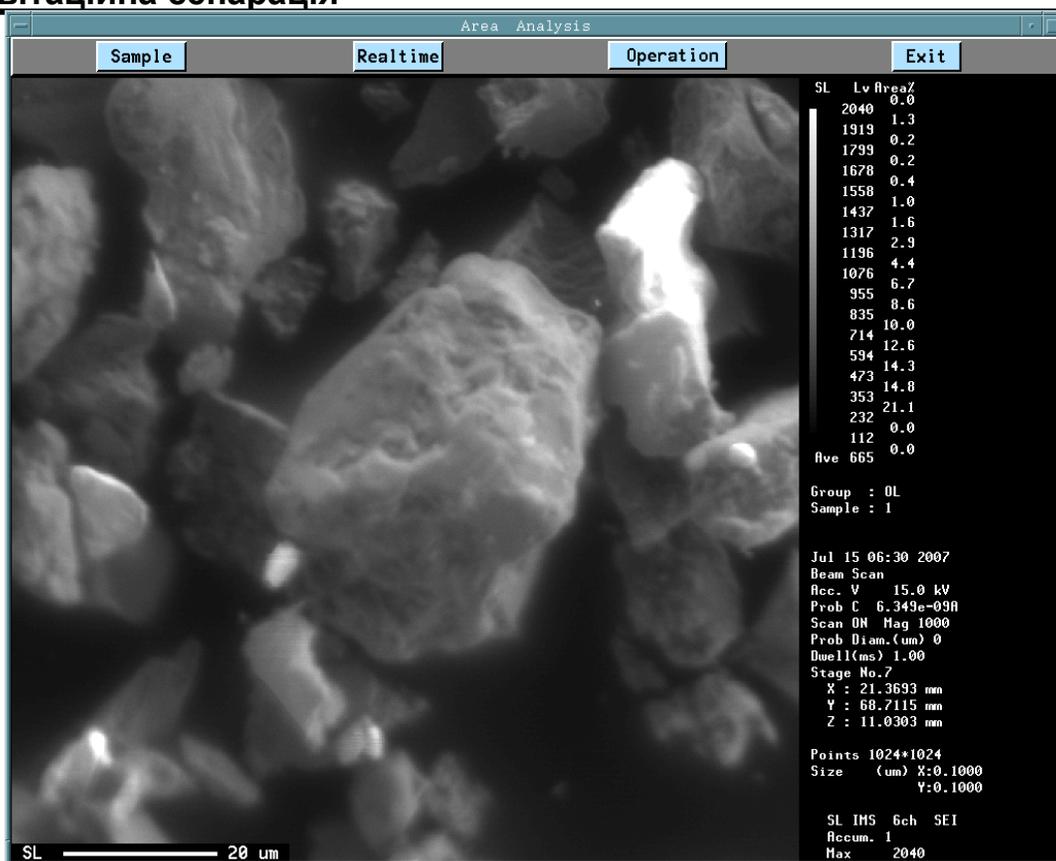


Рис. 2. Фото частиц ферросилиция в электронном микроскопе

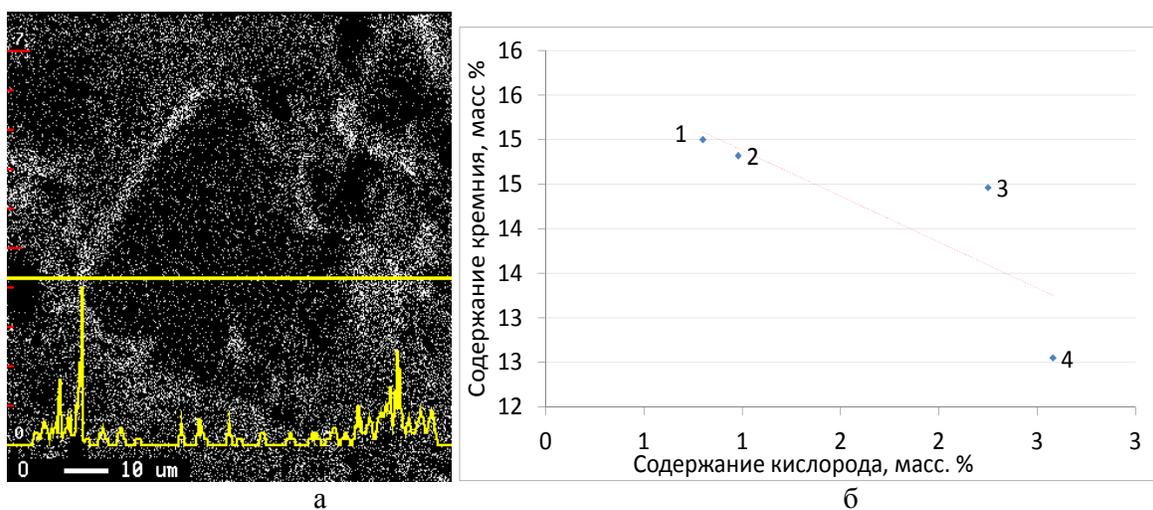


Рис. 3. Профилирование зерна ферросилиция по содержанию кислорода в плоском срезе в аншлифе (а) и приобретенная в результате коррозии зональность по химическому составу. Цифры на графике соответствуют точкам анализа:  
1 – центр зерна; 2 – на расстоянии 4 мкм от края зерна; 3 – на расстоянии 2 мкм от края зерна; 4 – край зерна

В процессе экспериментов установлено, что повышение температуры увеличивает скорость реакций окисления. При движении частиц утяжелителя в **Збагачення корисних копалин, 2012. – Вип. 49(90)**

суспензії доступ кисню до них полегшується, а тертя між частинками сприяє руйнуванню захисної плівки на поверхні, що також призводить до підвищення швидкості корозії.

Незворотні втрати дрібнозернистого ферросиліція, які виводяться з продуктами збагачення в процесі важкоосередньої сепарації (концентратом і хвостами) і з немагнітною фракцією магнітного сепаратора в отвал, залежать від повноти отмивки утяжеляча від концентрата і хвостів важкоосереднього гідроциклону і від повноти вилучення дрібнозернистого ферросиліція в схемі регенерації розбавленої суспензії.

Для зменшення впливу процесів окислення на ферросиліцій, як правило, використовуються різні реагенти-стабілізатори, що сприяють утворенню на поверхні зерен утяжеляча захисних малорастворимих плівок [6]. З підвищенням рН від 6,8 до 9 (введенням вапна, соди і т. п.) захисні плівки з гідратів окислу заліза стають менш розчинними.

Однак цей спосіб недостатньо ефективний через негативний вплив реагентів на реологічні властивості суспензії, пов'язаний з підвищенням концентрації сторонніх іонів в рідинній фазі пульпи.

Оцінку впливу іонного складу рідинної фази суспензії на інтенсивність окислювальних процесів проводили з використанням методу зняття вольт-амперметричних (поляризаційних) кривих з ферросиліцієвого електрода.

Результати вольт-амперметричних вимірювань показали, що підвищення іонної сили розчину викликає зміну кінетики окислювальних процесів на ферросиліції за рахунок деполізації реакції анодного розчинення фази заліза в ферросиліції. Це пояснюється утворенням на поверхні ферросиліція окислювальних плівок заліза різного складу. Як видно (таблиця 1) підвищення в розчині концентрації хлоридних іонів з 60 до 120 мг/л збільшує стандартну густина струму з 10,2 до 12,1 мА/см<sup>2</sup>. Подальше підвищення концентрації хлоридних іонів з 120 до 240 мг/л збільшує величину струму обміну з 12,1 до 14,5 мА/см<sup>2</sup>, тобто швидкість окислення продовжує зростати з підвищенням концентрації хлорид-іонів.

Порівняння поляризаційних кривих ферросиліцієвого електрода в вихідній слабкомінералізованій (без додання NaCl, рис. 4) і оборотній воді (рис. 5) демонструє збільшення швидкості корозійних процесів на 15-22%. Більш позитивне значення ОВП також є причиною інтенсифікації окислення мінералу.

## Гравітаційна сепарація

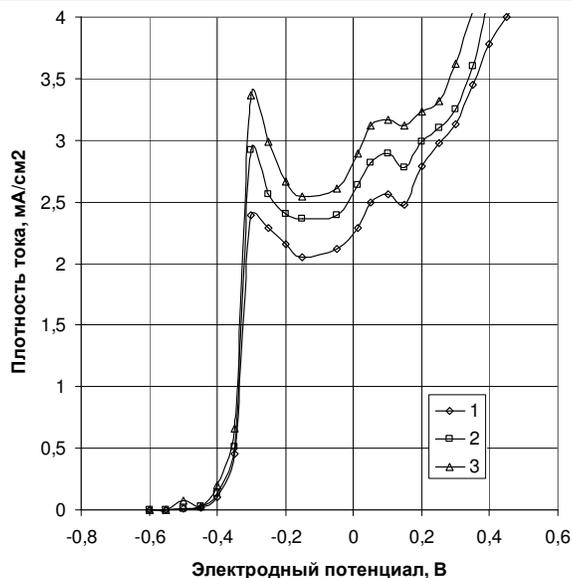


Рис. 4. Поляризационные кривые ферросилициевого электрода в слабоминерализованной воде при изменении концентрации ионов хлора: 1 – в исходной воде ( $[Cl^-] = 90$  мг/л); 2 – при добавлении NaCl ( $[Cl^-] = 120$  мг/л); 3 – при добавлении NaCl ( $[Cl^-] = 240$  мг/л)

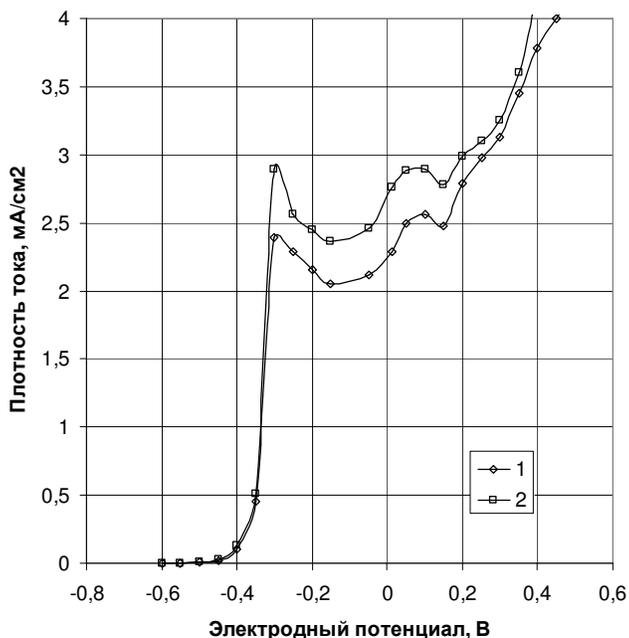


Рис. 5. Поляризационные кривые ферросилициевого электрода в исходной слабоминерализованной (1) и оборотной (2) воде

Увеличение электродного потенциала ферросилиция на 25 мВ (с -125 до -100 мВ) приводит к росту скорости растворения минерала (при электрохимической кинетике – на 20-25%. при диффузионной кинетике – на 5%, таблица 1. Таким образом, суммарная сила тока реакции окисления ферросилиция возрастает в зависимости от условий на 30-40%.

Электрохимические параметры окислительных процессов на поверхности ферросилиция в минерализованных и оборотной водах

Условия получения потенциодинамических кривых	Стандартная плотность тока в области активного окисления, мА/см <sup>2</sup>	Потенциал анодной пассивации, В	Плотность тока в области пассивации (-100 мВ), мА/см <sup>2</sup>
В слабоминерализованной (исходной) воде, [Cl <sup>-</sup> ] = 90 мг/л	10,2	0,31	2,09
В исходной с добавкой NaCl [Cl <sup>-</sup> ] [Cl <sup>-</sup> ] = 120 мг/л	12,1	0,3	2,33
В исходной воде с добавкой NaCl [Cl <sup>-</sup> ] [Cl <sup>-</sup> ] = 240 мг/л	14,5	0,29	2,51
В оборотной воде [Cl <sup>-</sup> ] = 180 мг/л	12,2	0,31	2,41

Таким образом, с использованием вольт-амперометрических измерений показано, что поверхность ферросилиция активно окисляется как в слабоминерализованных, так и в оборотных (сильноминерализованных) водных системах. Однако в оборотной воде окисление проходит более интенсивно. Причиной интенсификации окислительных процессов является изменение ионного состава раствора, смещение значений ОВП и электродного потенциала ферросилиция в сторону положительных значений.

В целях определения влияния состава оборотной воды на реологические свойства суспензии было изучено:

- изменение электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) поверхности ферросилиция и породных минералов (для сравнения) в процессе их взаимодействия с различными водными системами;
- изменение скорости осаждения ферросилициевой суспензии, отражающее изменение степени дисперсности твердой фазы, вследствие слипания диспергированных твердых частиц в агрегаты и осаждения более крупных частиц.

Представленные (таблица 2) результаты измерений показали, что в минерализованной и оборотной водных системах перечисленные параметры существенно различаются.

*Таблиця 2*

Электрокинетические параметры и устойчивость суспензии ферросилиция в исследуемых водных системах

№	Электрохимические и реологические параметры	Суспензия на оборотной воде	Суспензия на слабоминерализованной воде
1	Электродный потенциал ферросилиция, мВ	-100	-125
2	Дзета-потенциал ферросилиция, мВ	-0,56	-2,12
3	Скорость осаждения суспензии, мм/с	0,95	0,82

## Гравітаційна сепарація

Результатами проведених досліджень показано, що дзета-потенціал частиц вихідного ферросиліція, обробленого слабомінералізованою водою, склав  $-2,1$  мВ, що в 6,4 рази перевищує потенціал обробленого ферросиліція, виміряний в тих же умовах і рівний  $-0,33$  мВ. Відносно менше значення дзета-потенціала окисленого ферросиліція свідчить про зжаття дифузної частини ДЭС і зниженні електростатических сил взаємодії між частинами цього матеріалу. Зниження абсолютної величини дзета-потенціала може бути причиною агрегування частиц обробленого ферросиліція між собою, або з частинами породних мінералів.

Нижче (рис. 6) представлені дані по вивченню величини дзета-потенціала поверхні різних мінералів після взаємодії їх з досліджуєми водними системами. Характерно, що всі мінерали мають негативний дзета-потенціал. Аналіз результатів досліджень показує, що для всіх вивчених мінералів спостерігається зниження дзета-потенціала при зниженні мінералізації досліджуємих водних систем. З цього слідує висновок, що частини набувають схильності до агрегування між собою. В цих умовах для забезпечення стійкості суспензії цілесообразно зберігати максимально-негативне значення дзета-потенціала зерен ферросиліція.

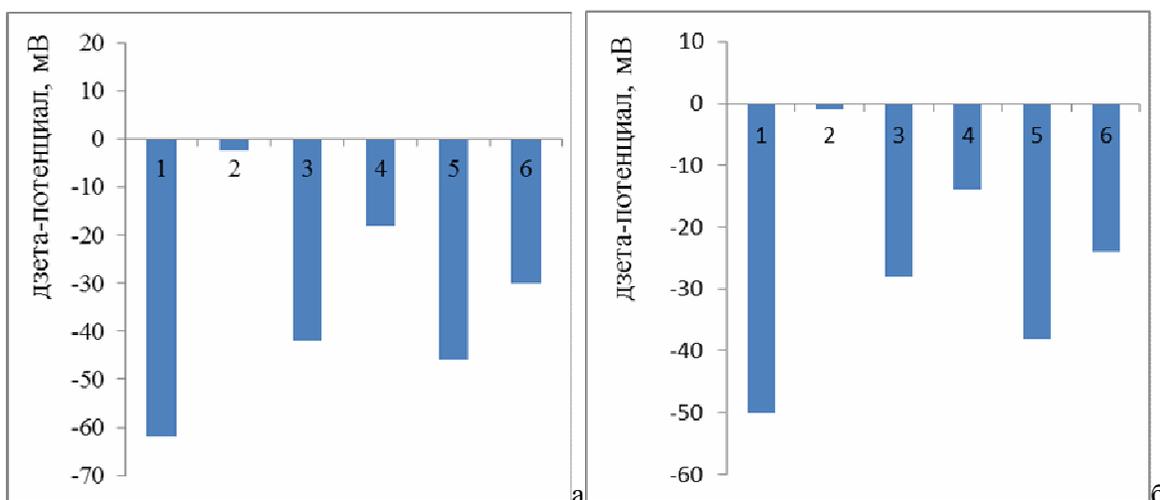


Рис. 6. Дзета-потенціал різних мінералів після їх взаємодії з слабомінералізованою (а) і оборотною водою (б):

1 – кварц; 2 – ферросиліцій; 3 – оливин; 4 – серпентин;  
5 – монтмориллонит; 6 – каолінит

Причиною зниження абсолютного значення дзета-потенціала при переході від достатньо чистої слабомінералізованої до сильно мінералізованої оборотної води в першу чергу є загальне збільшення іонної сили (мінералізації) рідкої фази. Другою причиною є прискорення окислювальних процесів, яке обумовлено зміною кінетики протікаючих окислювально-відновлювальних реакцій і зміщення електродного потенціала ферросиліція в позитивну сторону. Окислювальні процеси супроводжуються утворенням на поверхні зерен плівок сполучень з нерегулярною

структурой, препятствующей организации выраженного диффузного слоя в водной части двойного электрического слоя.

Таким образом, установлено, что при увеличении минерализации исследуемых водных систем наблюдается смещение к нулю значений дзета-потенциалов ферросилиция и основных породных минералов.

К технологическим свойствам ферросилиция следует отнести в первую очередь скорость его осаждения в ферросилициевой суспензии и способность самой суспензии к регенерации на магнитном сепараторе.

Скорость осаждения ферросилиция в суспензии является комплексным критерием, характеризующим ее реологические свойства. Увеличение скорости осаждения с одной стороны ведет к необходимости усиления интенсивности механического воздействия на суспензию, а с другой стороны – косвенно свидетельствует о старении суспензии с попутным изменением гранулометрического состава ее твердой фазы.

Полученные результаты измерения скорости осаждения ферросилициевой суспензии для двух типов ферросилиция (условно свежего и окисленного) представлены в таблице 3. Сравнение изменений скоростей осаждения суспензии через 10 часов показали, что в оборотной воде устойчивость ферросилициевой суспензии снижается в 1,2 раза быстрее, чем в слабоминерализованной (на 0,05 и 0,04 мм/с соответственно).

Таким образом, в оборотной воде скорость осаждения суспензии свежего ферросилиция возрастает на 4,3% а окисленного – на 3,2%. Это значит, что прямое влияние изменений в ионном составе суспензии на скорость осаждения суспензии невелико (3,2-4,3%).

*Таблица 3*

Скорость осаждения свежего и окисленного ферросилиция в различных водных системах

Ферросилиций	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Сод. кл. крупности +0,05 мм, %	Скорость осаждения, мм/с	
			в слабоминерализованной воде	в оборотной воде
Через 1 час				
Свежий	6,74	33,80	0,93	0,97
Окисленный	6,45	21,45	0,95	0,98
Через 10 часов				
Свежий	6,74	33,80	0,97	1,02
Окисленный	6,45	21,45	0,99	1,03

Из этого следует вывод, что основное влияние на реологические свойства суспензии компоненты ионного состава водной фазы оказывают не напрямую, а косвенным образом, через процессы окисления ферросилиция, приводящие к образованию на поверхности зерен пленок нерегулярной структуры со слабо-выраженным внешним диффузным слоем.

Способность суспензии к регенерации является важным технологическим параметром, влияющим в первую очередь на расход утяжелителя, в данном случае – ферросилиция. Физическим свойством, определяющим способность ферросилиция к регенерации, является его магнитная восприимчивость, а ос-

## Гравітаційна сепарація

новным физико-химическим свойством – склонность к неселективной флокуляции с частицами породобразующих минералов.

Так, измеренная методом Гуи удельная магнитная восприимчивость кристаллического образца свежего ферросилиция при напряженности магнитного поля 1000 Э составила  $1090 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Порошковый образец свежего ферросилиция характеризуется понижением магнитной восприимчивости до  $740 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Для окисленного в течение 24 часов в дистиллированной воде образца магнитная восприимчивость уменьшается и составляет  $583 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . В слабоминерализованной и оборотной технической воде вследствие более быстрого течения окислительных процессов магнитная восприимчивость снижается в большей мере и составляет, соответственно, 552 и  $458 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  (табл. 4, рис. 7).

Таблица 4

Удельная магнитная восприимчивость и способность ферросилициевой суспензии к регенерации при различных условиях ее выдерживания

№	Условия эксплуатации суспензии			Удельная магнитная восприимчивость ферросилициевого порошка, $10^6 \text{ см}^3/\text{г}$	Выход регенерированной суспензии, %
	Тип технической воды	Время выдерживания (агитации), час	pH		
1	Без контакта с водной средой	–	–	740	98,0
2	Дистилл. вода	24	6,3	583	83,0
3	Слабоминерализованная вода	24	6,7	558	73,5
4	Оборотная вода	24	7,7	452	68,0

Измеренный выход регенерированной суспензии складывается с учетом потерь мелких фракций суспензии в операции обезвоживания (дешламации) и потерявших магнитную восприимчивость зерен в операции магнитной сепарации. Полученные результаты исследований позволили оценить уровень потерь ферросилиция вследствие окислительных процессов (до 32%) и выявить относительно большие потери ферросилиция при использовании оборотной минерализованной воды.

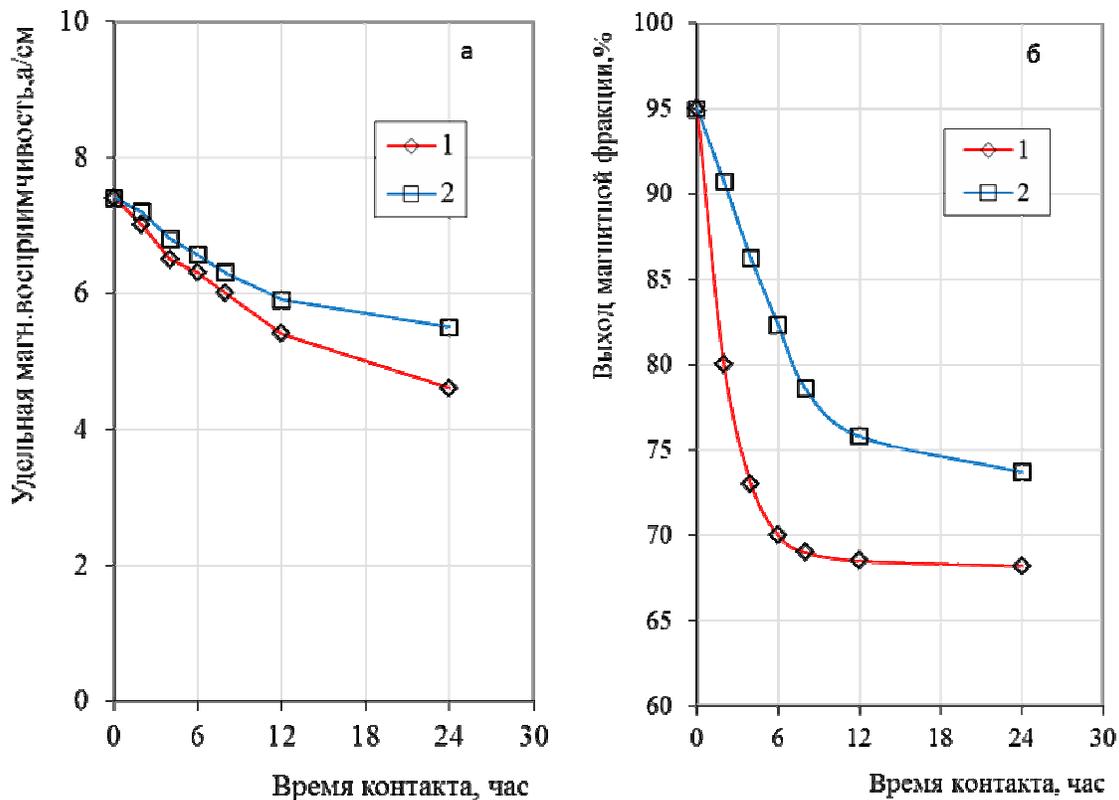


Рис. 7. Изменение магнитных свойств ферросилиция (а) и способности суспензии к регенерации (б) при окислении ферросилиция:  
 1 – при использовании оборотной воды;  
 2 – при использовании слабоминерализованной воды

Анализ зависимостей (рисунок 7) показал, что при использовании оборотной воды ферросилиций теряет магнитные свойства на 20% быстрее, чем при использовании слабоминерализованной (рисунок 7 а). Аналогичным образом при использовании оборотной воды ферросилиций теряет способность к регенерации на 10-12% быстрее, чем при использовании маломинерализованной (рисунок 7 б). Анализ результатов исследований показывает, что наблюдаемая потеря магнитной восприимчивости до 30-32% увеличивает потери ферросилиция в цикле регенерации на 40-44%.

Предложено новое решение актуальной научной задачи повышения эффективности тяжелосредного обогащения алмазосодержащих кимберлитов на основе электрохимического кондиционирования ферросилициевой суспензии, обеспечивающего, безреагентное направленное регулирование поверхностных свойств твердых фаз и реологических характеристик дисперсных систем. В поисковых работах ряда исследователей показано положительное влияние электрохимического кондиционирования жидкой фазы ферросилициевой суспензии на ее реологические характеристики, на предотвращение коррозии поверхности зерен утяжелителя и, как следствие, снижение потерь утяжелителя в цикле регенерации ферросилициевой суспензии [7, 8].

## Гравітаційна сепарація

С применением методики термодинамических расчетов и построений диаграмм стабильности нерастворимых и растворимых продуктов окисления ферросилиция определены оптимальные значения рН и ОВП жидкой фазы, при которых на поверхности ферросилиция могут образовываться оксидные соединения с высокой магнитной восприимчивостью и отрицательным электрокинетическим потенциалом, обеспечивающие высокую регенерационную способность и устойчивость суспензии.

Для поддержания оптимальных значений рН и ОВП ферросилициевой суспензии предлагается использовать электрохимический способ водоподготовки, а именно – применение щелочных продуктов электрохимического кондиционирования используемых технологических водных систем.

В процессе электролиза воды при использовании в качестве анода графита в воде создается восстановительная среда вследствие выделения на катоде водорода ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}^-$ ), а на аноде – углекислого газа ( $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ), которая обеспечивает предотвращение окисления ферросилиция: потенциал ферросилиция (-0,6 В) остается неизменным в течение 2,5 часов. Результаты магнитометрических измерений показали, что в оборотной воде магнитная восприимчивость снижается на 25-30% быстрее, чем в чистой воде. Использование щелочного продукта электролиза оборотной воды предотвращает снижение магнитной восприимчивости ферросилиция на 15-20%

Как следствие, при регенерации суспензии это позволяет увеличить выход ферросилиция в магнитную фракцию с 70 до 90% (рис. 8).

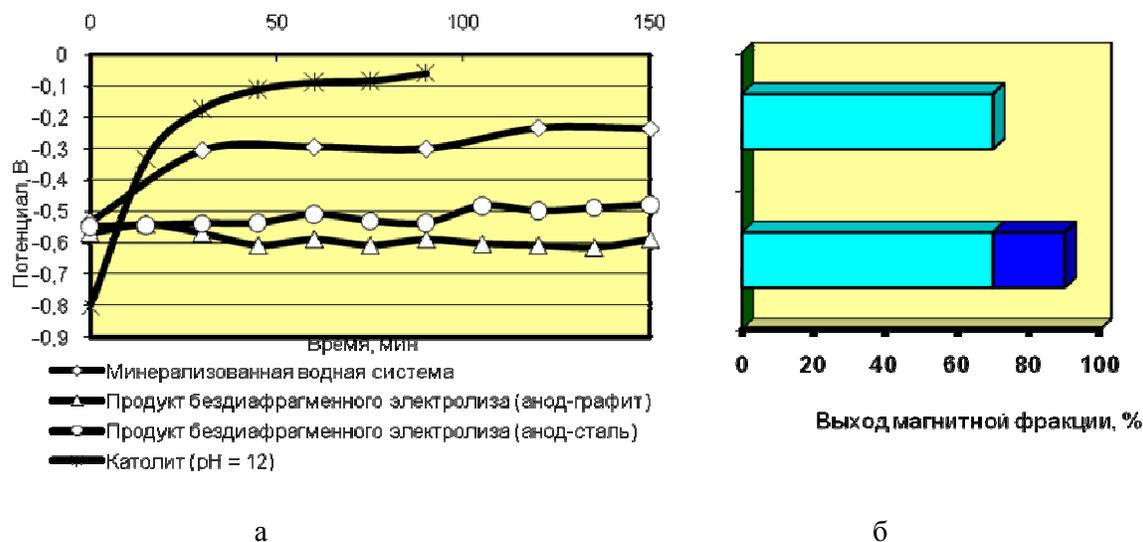


Рис. 8. Предотвращение окисления и восстановление магнитных свойств ферросилиция:  
а – изменение потенциала ферросилиция в различных водных системах;  
б – восстановление магнитных свойств ферросилиция после обработки продуктами электролиза воды

Результаты стендовых экспериментов показали, что реализация технологии тяжелосредного обогащения кимберлитов с использованием электрохими-

## **Гравітаційна сепарація**

чески обробленою оборотною водою в операціях розбавлення суспензії і промивки продуктів збагачення дозволить:

- за рахунок підвищення технологічних властивостей суспензії збільшити вилучення алмазів в циклі ТСС на 1,2-1,5%;
- за рахунок запобігання окислення ферросиліція зменшити його витрати в технологічному процесі і знизити втрати в циклі регенерації на 10-15%.

*Робота виконана при фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки РФ в рамках комплексного проекту № 2010-218-01-001 по створенню високотехнологічного виробництва, виконаного з участю російського вищого навчального закладу.*

### **Список літератури**

1. Leško Michal and Búgel Milan. Viscosity of the ferrosilicon suspension as a function of the solid phase parameters // Acta Montanistica Slovaca Ročník 2. – 1997. № 4. – P. 319-322
2. Айлер Р.К. Химия кремнезема: в 2-х частях. – М.: Мир, 1982.
3. Горячев Б.Е., Чекушина Т.В. Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов // Цветные металлы. – 2005. – №1. – С. 65-74.
4. Авдохин В.М., Чернышева Е.Н. Сокращение потерь ферросиліція в процесі тяжлоосредней сепарации алмазосодержащего сырья // Горный информ.-аналит. бюл. – 2003. – № 4. – С. 240-244 .
5. Влияние продуктов электрохимической обработки воды на магнитные и электроповерхностные свойства ферросиліція / В.И. Богачев, Е.Н. Чернышева, Г.П. Двойченкова и др. // Горный информ.-аналит. бюл. – 2003. – № 7. – С. 185-186.
6. Dungalison M., Napier-Munn T.J., Shi, F.N. The rheology of ferrosilicon dense medium suspensions // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2000. – 20(1-3). – P. 45-49.
7. Keast-Jones R., Smitham J.B., Horrocks K.R. Continuous management in dividing density in heavymedium hydrocyclone: 18 Int. mining Congress. – Sydney, Parkville. – 1993. – P.349-356.
8. Klassen V.I., Litovko V.I., Myasnikov N.F. Improvement of physical and mechanical properties of ferrosilicon suspensions with help of reagents: 7 th Internat. Mineral Process. Congr., 1964. – New York, Gordon and Breach Sci. Publishers, 1964. – P. 95-101.

© Чантурия В.А., Богачев В.И., Двойченкова Г.П., Чернышева Е.Н., Морозов В.В., Ковальчук О.Е., 2012

*Надійшла до редколегії 24.02.2012 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*