



ОБОГАЩЕНИЕ, ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Научная статья

<https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-3-170-180>**Выбор параметров электрохимического кондиционирования оборотной воды при подготовке алмазосодержащих кимберлитов к пенной сепарации**Г. П. Двойченкова^{1,2}  , В. В. Морозов³   , Е. Л. Чантурия³  , Е. Г. Коваленко^{2,4} ¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН), г. Москва, Российская Федерация²Мирнинский Политехнический институт – филиал Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова (МПТИ (ф) СВФУ), г. Мирный, Российская Федерация³Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ МИСИС), г. Москва, Российская Федерация⁴Институт «Якутнипроалмаз», АК «АЛРОСА» (ПАО), г. Мирный, Российская Федерация dchmggu@mail.ru**Аннотация**

Основной причиной снижения извлечения алмазов методом пенной сепарации является гидрофиллизация их поверхности вследствие структурно или адгезионно закрепившихся на ней гипергенных минералов и выкристаллизованных из пересыщенной водной фазы техногенных пленок. Существенное повышение извлечения алмазов в концентрат пенной сепарации может быть достигнуто на основе комбинирования физических и физико-химических методов воздействия на твердую и жидкую фазу рудной пульпы, что определяет актуальность исследований. В качестве предмета исследований в процессе пенной сепарации использована проба кимберлитового материала с заданным содержанием алмазов крупностью 1,5–2 мм. Результатами термодинамических расчетов и экспериментальных исследований обоснована необходимость применения электрохимического кондиционирования оборотной воды для повышения эффективности очистки поверхности алмазов в операции пенной сепарации при применении технологии тепловой обработки исходного рудного питания. Использование бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды повышает эффективность термохимического растворения гидрофилизирующих образований на поверхности алмазов за счет снижения концентрации ионов кальция и карбоната, а также смещения pH среды до 6,1–6,5. Проведенными измерениями краевого угла смачивания показано, что максимальный эффект увеличения гидрофобности поверхности алмазов достигается при совместном применении тепловой и электрохимической обработки. Лабораторными исследованиями показана возможность повышения извлечения алмазов при флотации с применением электрохимического кондиционирования оборотной воды с 65,7 до 91,4 %. Выбраны оптимальные параметры бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды цикла пенной сепарации в условиях применения технологии тепловой обработки пульпы: плотность тока 175–200 А/м² и расход электроэнергии 1,2–1,5 кВтч/м³. Проведенными на обогатительной фабрике № 3 Мирнинского ГОКа (г. Мирный, Якутия) испытаниями показано, что применение разработанного режима интенсификации процесса пенной сепарации с применением тепловой обработки пульпы и электрохимической бездиафрагменной обработки оборотной воды позволяет повысить извлечение алмазов из класса +0,5–2 мм на 4,9–5,1 %.

Ключевые слова

алмазы, извлечение, кимберлиты, гидрофилизирующие образования, очистка, пенная сепарация, оборотная вода, электрохимическое кондиционирование, тепловая обработка, обогатительная фабрика, Мирнинский ГОК, Якутия

Для цитирования

Dvoichenkova G. P., Morozov V. V., Chanturia E. L., Kovalenko E. G. Selection of recycled water electrochemical conditioning parameters for preparation of diamond-bearing kimberlite for froth separation. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2021;6(3):170–180. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-3-170-180>



BENEFICIATION AND PROCESSING OF NATURAL AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Research article

Selection of recycled water electrochemical conditioning parameters for preparation of diamond-bearing kimberlite for froth separationG. P. Dvoichenkova^{1,2}  , V. V. Morozov³   , E. L. Chanturia³  , E. G. Kovalenko^{2,4} ¹ Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation² Mirny Polytechnic Institute (Branch) of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Mirny, Russian Federation³ National University of Science and Technology "MISIS" (NUST "MISIS"), Moscow, Russian Federation⁴ "Yakutniproalmaz Institute, ALROSA JSC, Mirny, Russian Federation dchmggu@mail.ru**Abstract**

The main reason of decreasing diamond recovery through froth separation is their surface hydrophilization by hypergene minerals and technogenic films, crystallized from the supersaturated aqueous phase, fixed on the surface structurally or by adhesion. Various types of physical actions, including thermal and ultrasonic treatment of the initial feed of froth separation, are recommended to increase the diamond-bearing kimberlite beneficiation process performance, providing cleaning of the surface of diamonds due to destruction of their accretions with rock minerals and removal of film hydrophilizing coatings from the surface of diamond crystals. A sample of kimberlite material with a given content of diamonds of 1.5–2 mm in size was used as a subject of research in the process of froth separation. The results of thermodynamic calculations and experimental research have substantiated the necessity of using electrochemical conditioning of recycled water for increasing the efficiency of diamond surface cleaning in froth separation operation when using the process of thermal treatment of initial ore feed. The use of diaphragmless electrochemical conditioning of recycled water increases the efficiency of thermochemical dissolution of hydrophilizing compounds on the surface of diamonds through reducing the concentration of calcium and carbonate ions as well as through shifting the medium pH to 6.1–6.5. The measurements of the limiting wetting angle showed that the maximum effect of increasing the diamond surface hydrophobicity was achieved when heat and electrochemical treatment were used together. Laboratory studies showed the possibility of increasing flotation diamond extraction from 65.7 to 91.4 % through application of electrochemical conditioning of recycled water. The optimum parameters of diaphragmless electrochemical treatment of recycled water of the froth separation cycle in conditions of application of pulp heat treatment: current density of 175–200 A/m² and power consumption of 1.2–1.5 kWh/m³. Tests carried out at processing plant No. 3 of the Mirny GOK (Mining and Processing Complex) (Mirny, Yakutiya) showed that the application of the developed froth separation process intensification method with the use of thermal treatment of pulp and electrochemical diaphragmless treatment of recycled water allowed increasing the recovery of diamonds of +0.5–2 mm size by 4.9–5.1 %.

Keywords

diamond, extraction, mining, kimberlite, hydrophilizing compounds, purification, froth separation, recycled water, electrochemical conditioning, heat treatment, Mirny GOK, Yakutiya

For citationDvoichenkova G. P., Morozov V. V., Chanturia E. L., Kovalenko E. G. Selection of recycled water electrochemical conditioning parameters for preparation of diamond-bearing kimberlite for froth separation. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2021;6(3):170–180. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-3-170-180>**Введение**

Основной причиной снижения извлечения алмазов методом пенной сепарации является гидрофилизация их поверхности вследствие структурно или адгезионно закрепившихся на ней гипергенных минералов и выкристаллизованных из пересыщенной водной фазы техногенных пленок [1, 2]. Гидрофильные образования на алмазах сближают степень гидрофобности их поверхности и поверхности минералов кимберлита, что снижает селективность процесса пенной сепарации алмазосодержащих продуктов схем обогащения [3, 4]. Для повышения технологических показателей обогащения алмазосодержащих кимберлитов

рекомендованы различные виды физических воздействий, включая тепловую и ультразвуковую обработку исходного питания пенной сепарации, обеспечивающих очистку поверхности алмазов за счет разрушения их срастаний с породными минералами и удаления с поверхности кристаллов пленочных гидрофилизующих покрытий [2, 5, 6]. Существенное повышение извлечения алмазов в концентрат пенной сепарации может быть достигнуто на основе комбинирования физических и физико-химических методов воздействия на твердую и жидкую фазу рудной пульпы [7, 8]. В качестве эффективной физико-химической технологии модифицирования свойств минеральных ком-



понентов и жидкой фазы алмазосодержащей пульпы предложено совмещение бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды цикла пенной сепарации с тепловой обработкой исходного материала, поступающего в пенный сепаратор [9], что обеспечивает изменение ионно-молекулярного состава водной фазы и способствует решению задачи очистки поверхности алмазов от поверхностных гидрофилизирующих соединений.

Для повышения эффективности предложенной комбинированной технологии необходимо установление закономерностей процессов растворения поверхностных образований на алмазных кристаллах при использовании электрохимического кондиционирования оборотной воды цикла пенной сепарации, позволяющих выбрать режим наиболее интенсивного и полного удаления гидрофилизирующих примесей с поверхности алмазов и восстановления их природной флотуруемости.

Методики исследований

Химический анализ поверхностных соединений на алмазах изучен методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием электронного микроскопа Jeol-5610 и энергодисперсионной приставки (ЭДС) [10]. При сканировании поверхности кристаллов определялись толщина и характер распространения выбранных рельефных, точечных и пленочных минеральных образований. Оценка изменений состава поверхностных соединений на алмазах выполнена методом инфракрасной спектроскопии на ИК Фурье-спектрофотометре «Bruker» с применением стандартных методик и баз данных для расшифровки ИК-спектров [11, 12]. Моделирование процессов образования – растворения гидрофилизирующих соединений на поверхности минералов осуществлено путем построения и анализа диаграмм термодинамически стабильных соединений кальция и магния в координатах $\lg[\text{CO}_3] - \text{pH}$ на основе термодинамического анализа химических реакций [13]. Для оценки гидрофобности поверхности алмазов был применен метод измерения трехфазных краевых углов смачивания. Исследования проводились на приборе ОСА 15ЕС с применением стандартных методик [14]. Капля водной фазы (диаметр 1 мм) наносилась шприцем на плоский участок поверхности алмаза, который предварительно обрабатывался оборотной водой цикла пенной сепарации исходного состава для достижения эффекта техногенной гидрофиллизации, а затем продуктом ее электрохимического кондиционирования, полученным в установленных режимах обработки.

В качестве предмета исследований в процессе пенной сепарации использована проба кимберлитового материала с заданным содержанием алмазов крупностью 1,5–2 мм. Подготовка алмазов для экспериментальных исследований включала химическую очистку их поверхности, которая повторялась для каждого отдельного опыта, и заключалась в следующих операциях: кристаллы алмазов высушивали, отмывали в четыреххлористом углероде, спирте,

дистиллированной воде и обрабатывали концентрированным раствором соляной кислоты, удаляющей минеральные пленки. Для получения достоверных результатов каждый опыт повторялся дважды. Подготовленные алмазы смешивались с выделенным классом кимберлита крупностью –1+0,5 мм и полученная навеска подавалась на пенную сепарацию в лабораторный аппарат. После завершения опыта алмазы извлекались из концентрата и хвостов, взвешивались и поступали снова в цикл очистки.

Технологические испытания проводили в соответствии с принятой методикой полупромышленных испытаний на текущих продуктах схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов с использованием фабричного реагентного режима.

1. Анализ состава и условий разрушения гидрофилизирующих образований на поверхности алмазов

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии определен элементный и фазовый состав в поверхности алмазов. На гидрофильной поверхности кристаллов установлено присутствие рельефных минеральных образований карбонатно-силикатного состава (рис. 1), пленочных образований преимущественно карбонатного состава, а также шламовых покрытий преимущественно алюмосиликатного состава.

Анализ результатов исследований показал, что на гидрофобных алмазах доля минеральных образований не превышает 25 % площади поверхности, тогда как на гидрофильных алмазах доля минеральных образований достигает 70 %, при этом их толщина в 2–3 раза больше, чем на гидрофобных.

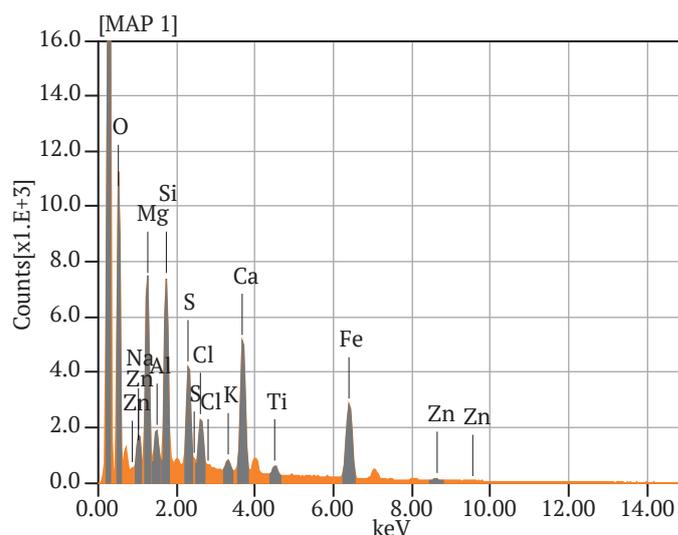
Методом ИК спектроскопии по характеру расположения пиков поглощения в спектрах на поверхности исследуемых алмазов идентифицированы минеральные образования, содержащие карбонаты и силикаты, а также в ограниченном количестве сульфаты, хлориды и другие солеобразные минералы. Присутствие карбонатных минералов установлено по характеристическим полосам ИК поглощения в области 1400–1500 см^{-1} . В большинстве случаев полоса валентных колебаний (1400–1500 см^{-1}) имеет асимметричный характер и полимодальное строение, что характерно для карбонатов серии кальцит-доломит.

В результате полуколичественного анализа весьма тонких (до 1 мкм) пленочных образований на поверхности алмазов выявлена высокая поверхностная концентрация на них кальция. Отношение суммы магния, кремния и алюминия к кальцию не превышает 20 %. Это позволяет заключить, что тонкие пленки на поверхности алмаза имеют преимущественно кальций-карбонатный состав.

Микрорентгеноспектральным анализом характера распределения минеральных форм установлено, что кальциевые минералы (преимущественно кальцит) рассеяны совместно с силикатами и встречаются на поверхности алмаза как в виде отдельных компактных образований, так и в виде равномерно распределенных пленок и микроглобул (рис. 2).

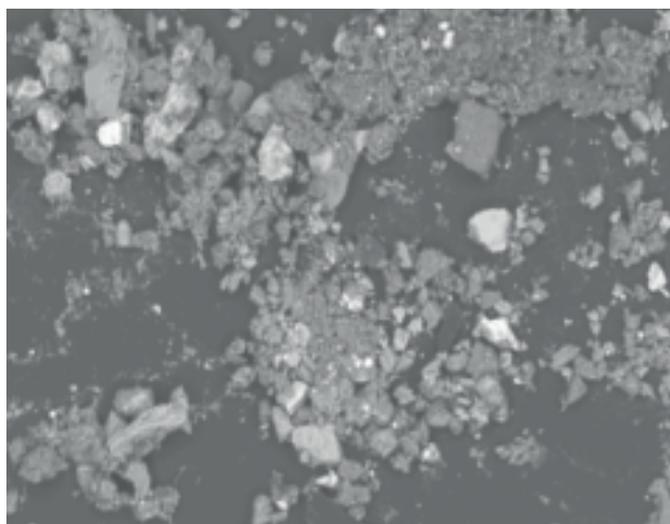


а

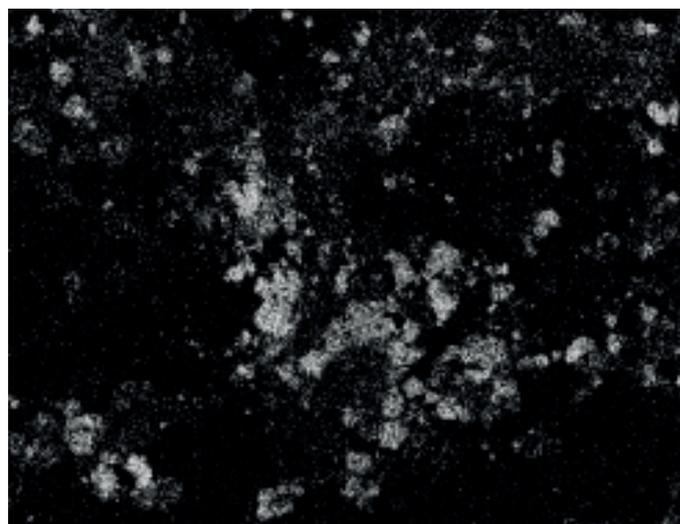


б

Рис. 1. Изображение углеродной реплики (а) и рентгеновский спектр (б) минерального образования на гидрофильном алмазе



а



б

Рис. 2. Изображения комбинации минеральных образований (а) и распределения кальция (б) на поверхности алмаза (кальций – белым цветом)

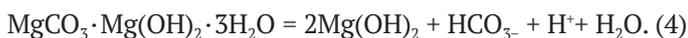
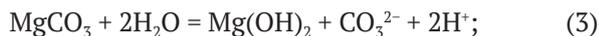
Ранее выполненными исследованиями установлено, что наиболее эффективным методом разрушения минеральных образований рассматриваемого состава и, соответственно, удаления их с поверхности алмазов является термическая обработка рудной пульпы цикла пенной сепарации алмазосодержащего рудного материала [2].

Очистка поверхности алмазов при тепловой обработке протекает по термомеханическому механизму, предполагающему разрушение сростков алмазов с минералами кимберлита при нагревании вследствие различного линейного расширения [6]. Использование тепловой обработки одновременно является фактором, влияющим на механизм и скорость процессов растворения – кристаллизации рассматриваемых минеральных примесей. С одной стороны, нагрев среды способствует растворению простых карбонатов

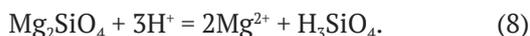
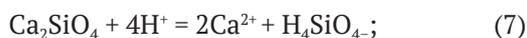
кальция и сложных карбонатов магния на поверхности алмазов за счет снижения растворимости углекислоты [15]. С другой – при повышенных температурах уменьшается растворимость карбонатных минералов и наблюдается их кристаллизация [16]. Поэтому эффект влияния нагрева среды на устойчивость карбонатных минералов кальция и магния проявляется при определенных условиях, которые могут быть определены термодинамическим анализом процессов кристаллизации – растворения.

Разложение карбонатов кальция и магния описывается реакциями растворения, (реакции 1, 2), а также реакциями перехода карбоната и гидрокарбоната магния в гидроксид магния (реакции 3, 4) [17, 18]:





Аналогичные реакции протекают с участием минералов – солей кремниевой кислоты:



В результате протекания рассматриваемых реакций происходит интенсивное растворение или деструкция карбонатных и силикатных минеральных образований, а также облегчается их механическое или термомеханическое удаление с поверхности алмазов.

Моделирование процессов растворения гидрофилизирующих соединений на поверхности минералов было осуществлено путем построения и анализа диаграмм термодинамически стабильных соединений кальция и магния в координатах $\lg[\text{CO}_3] - \text{pH}$ на основе термодинамического анализа химических реакций с участием кальциевых минералов. Эти минералы составляют основу пленочных гидрофилизирующих покрытий на алмазах, кристаллизующихся из жидкой фазы в технологических процессах обогащения, и цементную матрицу рельефных полиминеральных сростаний, образовавшихся вследствие гипергенных процессов в кимберлитах [6].

Образование карбоната кальция возможно как в операции измельчения алмазосодержащего рудного материала, так и в последующем процессе его пенной сепарации, о чем свидетельствует расположение области 1 в заметном удалении от границы межфазного перехода (рис. 3). Результаты термодинамических расчетов показывают, что тепловая обработка приводит к растворению поверхностных пленок кальций-карбонатного состава на поверхности алмазов за счет существенного удаления углекислого газа из водной фазы (менее 10^{-5} моль/л, рис. 3, область 2). Меньшая интенсивность тепловой обработки не обеспечивает растворения карбоната кальция ввиду меньшего снижения концентрации ионов угольной кислоты.

В рассматриваемых условиях интенсификация растворения карбонатных соединений на поверхности алмазов возможна также при подкислении водной фазы (рис. 3, область 3).

Электрохимическое кондиционирование оборотной воды пенной сепарации приводит к изменению как значений pH водной фазы рудной пульпы, так и концентраций в ней ионно-молекулярных компонентов. Например, применение бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды ведет к снижению на 30–40 % концентраций в ней ионов кальция, магния и бикарбонат-иона, а водная фаза при этом становится менее пересыщенной по отношению к процессу образования карбонатов кальция [4]. Однако, как видно из рис. 3 (область 3), достигаемые при электрохимической обработке оборотной воды величины смещения значений ее pH в кислую область и соответствующее снижение кон-

центраций ионов кальция могут быть недостаточными для растворения осадков карбоната кальция.

Наиболее эффективным путем решения задачи растворения карбонатных соединений на поверхности алмазных кристаллов является сочетание тепловой и электрохимической обработки алмазосодержащей рудной пульпы и оборотной воды пенной сепарации соответственно, при котором достигается максимально возможное растворение карбоната кальция (рис. 3, область 4).

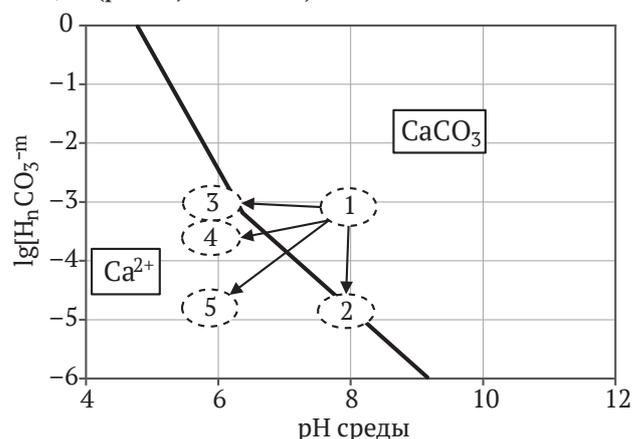


Рис. 3. Диаграмма термодинамической устойчивости CaCO_3 (кальцита) в жидкой фазе пенной сепарации, где 1 – без применения технологий подготовки; 2 – при использовании тепловой обработки; 3 – при химическом регулировании pH-среды; 4 – при использовании э/х обработанной оборотной воды; 5 – там же при совместном использовании электрохимической и тепловой обработки

Аналогичным образом применение комбинированной технологии тепловой обработки пульпы и электрохимического кондиционирования оборотной воды обеспечивает разрушение основных карбонатов магния ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, полученные результаты термодинамических расчетов объясняют эффективность совместного применения в операции пенной сепарации алмазосодержащего материала тепловой обработки рудной пульпы с электрохимической технологией регулирования ионно-молекулярного состава водной фазы за счет создания оптимальных условий для растворения гидрофилизирующих образований на поверхности алмазов.

2. Определение оптимальных параметров электрохимической обработки оборотной воды цикла пенной сепарации

С учетом вышеизложенных рекомендаций на использование электрохимического кондиционирования оборотной воды пенной сепарации в качестве дополнительного метода, активирующего процесс растворения карбонатных гидрофилизирующих образований на поверхности алмазных кристаллов, выполнен цикл экспериментальных исследований для определения оптимальных параметров жидкой фазы, обуславливающих его максимальную эффективность.

На первой стадии экспериментальных исследований устойчивость гидрофилизирующих образований на поверхности алмазов оценивалась методом определения граничных значений pH осадкообразования карбонатов кальция в жидкой фазе водных систем с различной минерализацией в условиях изменения температурного режима.

Для определения условий растворения карбонатных соединений в заданных условиях проведены две серии опытов с использованием слабоминерализованной и высокоминерализованной водных систем. При проведении исследований выполнены контрольные замеры величины pH водной среды в условиях кристаллизации осадка (табл. 1).

Таблица 1

Расчетные и измеренные экспериментально граничные значения pH растворения карбоната кальция

| Условия эксперимента | [Ca ²⁺], мг/л | Температура T водной фазы, °С | Концентрация [CO ₃], мг/л | pH образования осадка | | pH растворения осадка |
|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| | | | | Расчетное значение | Изм. знач. | Изм. знач. |
| Слабоминерализованная водная система | 2150 | 20 | 30 | 6,48 | 6,6 | 6,2 |
| | | 70 | 4 | 6,92 | 7,2 | 6,57 |
| Высокоминерализованная водная система | 7000 | 20 | 30 | 6,23 | 6,4 | 6,0 |
| | | 70 | 4 | 6,62 | 6,88 | 6,34 |

Граничные значения pH осадкообразования рассчитывались из выражений для констант реакции 1 с учетом фактических концентраций ионов кальция и карбонатов. Образование осадков карбонатов кальция происходит в более щелочной области (pH = 6,4–7,2), чем их растворение (pH = 6,0–6,57). Полученные результаты соответствуют данным других исследователей, объясняющих такой эффект необходимостью создания условий «пресыщения» по ионам, образующим кристаллизующиеся соединения [16]. Сопоставление расчетных данных с фактической величиной pH образования и растворения осадков показывает, что рассчитанные граничные значения pH среды области устойчивости карбонатов кальция близки к экспериментальным данным.

Полученные результаты позволяют оценить интервал значений pH среды, при которых снижается устойчивость карбонатных пленок и становится возможным их растворение как при обычной, так и при повышенной температуре. Однако рассчитанные величины pH водной среды нельзя использовать в качестве единственного критерия ее способности к растворению минеральных примесей, что обусловлено существенным влиянием на процессы кристаллизации – растворения таких дополнительных факторов, как температура среды, концентрации ионно-молекулярных компонентов, ионная сила раствора [17, 18].

Способность водной среды к растворению или отложению солей, в частности карбонатов кальция, в смежных областях техники (нефтедобыче и теплоэнергетике) оценивается с использованием специализированных комплексных критериев. В качестве такого комплексного критерия способности оборотной воды пенной сепарации алмазосодержащего материала к растворению гидрофилизирующих пленок на поверхности алмазных кристаллов применяют pH-ориентированный критерий – индекс Ризнера (JS_t) [19]:

$$JS_t = 2 \cdot \text{pH}_s - \text{pH}_n. \quad (9)$$

Индекс Ризнера сравнивает фактическое значение pH среды с необходимым значением (pH_н) для образования карбоната кальция, которое рассчитывается по уравнению:

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}PCaCO_3 - \lg[Ca^{2+}] - \lg\Pi_0 + 2,5\sqrt{I}, \quad (10)$$

где $\text{p}K_2$ – отрицательный логарифм константы 2-й степени диссоциации H_2CO_3 ; $\text{p}PCaCO_3$ – отрицательный логарифм произведения растворимости $CaCO_3$ (кальцита); $[Ca^{2+}]$ – концентрация ионов Ca^{2+} в водной фазе, мг/л; Π_0 – общая щелочность водной фазы, мг-экв/л; I – ионная сила водной фазы.

При значениях $JS_t > 8,7$ водная фаза склонна к растворению карбонатов, осадок $CaCO_3$ не образуется или легко растворяется. При $8,7 > JS_t > 6,9$ водная фаза характеризуется как «среднеагрессивная», в которой осадок $CaCO_3$ не образуется и медленно растворяется. При $6,9 > JS_t > 6,4$ водная фаза – «стабильная»; при $6,4 > JS_t > 3,7$ водная фаза выделяет осадок $CaCO_3$; при $JS_t < 3,7$ водная фаза пересыщена осадкообразующими ионами, что обуславливает интенсивное образование осадка $CaCO_3$ [16].

Для регулирования значений pH водной среды была предложена технология бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды пенной сепарации алмазосодержащего рудного материала, обеспечивающая одновременно насыщение водной фазы тонкодисперсными пузырьками электролизных газов и снижение концентрации в ней солей жесткости [7]. Анализ влияния бездиафрагменной обработки водной системы на ее свойства показал следующее: при бездиафрагменном электрохимическом кондиционировании оборотной воды цикла пенной сепарации обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа происходит смещение значений pH в более кислую область (pH = 6,2–6,7). Одновременно происходит не менее важное уменьшение концентрации ионов кальция и суммы концентраций производных угольной кислоты, чем обеспечивается интенсификация растворения карбоната кальция. По рассчитанным значениям индекса стабильности JS_t (табл. 2) оборотная вода, прошедшая электрохимическое кондиционирование при расходе электроэнергии более 0,5 кВтч/м³, изменяет свои свойства и переходит из категории, «склонной к отложению осадков карбоната кальция», в категорию «стабильной», т. е. не склонной к образованию осадков ($JS_t = 6,9$). При дальнейшем увеличении расхода электроэнергии более 1,0 кВтч/м³ оборотная вода переходит в раз-

ряд «среднеагрессивной», т. е. способной растворять осадки карбонатов кальция ($JS_t \geq 7,05$).

Близкие результаты получены при электрохимическом кондиционировании оборотной воды обогатительной фабрики №12 Удачинского ГОКа, которая характеризуется большей минерализацией, в частности, увеличенной концентрацией ионов кальция (табл. 2).

В результате электрохимической обработки при расходе электроэнергии $1,0 \text{ кВтч/м}^3$ оборотная вода Удачинского ГОКа переходит в разряд «стабильной» ($JS_t = 6,87$, табл. 2), а при расходе электроэнергии $1,5\text{--}2 \text{ кВтч/м}^3$ – в разряд «среднеагрессивной» ($JS_t = 6,94\text{--}7,43$, табл. 2). При этом необходимо отметить, что для более насыщенной по ионам кальция оборотной воды обогатительной фабрики №12 Удачинского ГОКа переход в состояние, при котором происходит растворение карбонатов кальция, достигается при большем расходе электроэнергии на ее электрохимическое кондиционирование.

Для оценки эффективности выбранных граничных значений критерия JS_t и режимов электрохимической обработки был применен метод измерения трехфазных краевых углов смачивания поверхности алмазных кристаллов. Исследования проводились на приборе ОСА 15ЕС с применением стандартных методик [14]. Капля водной фазы наносилась микрошприцем на определенный участок поверхности алмаза, который предварительно обрабатывался оборотной водой, прошедшей операцию электрохимического кондиционирования. Результаты измерений показали, что природно-гидрофильные алмазы в процессе взаимодействия с электрохимически обработанной оборотной водой повышают гидрофобность, определяемую по величине трехфазного краевого угла смачивания. Наилучший результат – максимальное увеличение краевого угла смачивания гидрофилизированных алмазов достигается при комбинировании теплового кондиционирования алмазов и бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды (рис. 4, кривая 2). Достижимый при комбинированной

обработке прирост трехфазного краевого угла смачивания (33 %) существенно выше, чем сумма приростов краевого угла при отдельном применении технологии тепловой обработки (17 %, рис. 4, кривая 1).

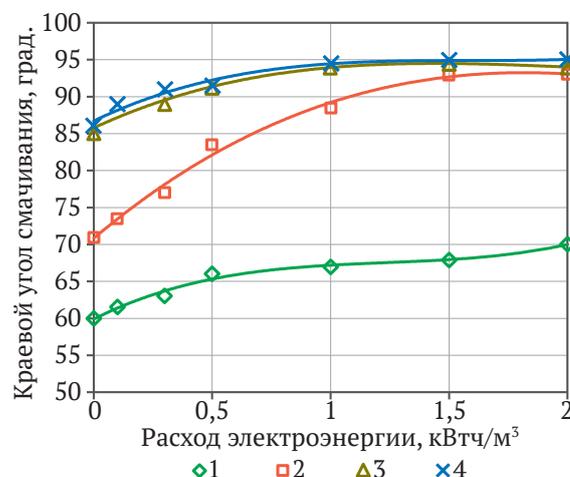


Рис. 4. Зависимости трехфазного краевого угла смачивания при использовании тепловой обработки алмазов и бездиафрагменной электрохимической обработки оборотной воды, где 1, 2 – природно-гидрофильный алмаз; 3, 4 – природно-гидрофобный алмаз; 1, 3 – без тепловой обработки; 2, 4 – с тепловой обработкой

При контакте природно-гидрофобных алмазов с электрохимически обработанной в бездиафрагменном электролизере оборотной водой также наблюдается увеличение трехфазного краевого угла смачивания. Аналогичный результат – максимальная степень гидрофобности поверхности – достигается и при комбинированной обработке природно-гидрофобных алмазов (рис. 2, кривая 4). Анализ полученных результатов показал, что в максимальной степени алмазы восстанавливают гидрофобность при расходе электроэнергии (при обработке оборотной воды в бездиафрагменном электролизере) более $1,5 \text{ кВтч/м}^3$.

Таблица 2

Ионный состав и характеристики индексов карбонатного равновесия при варьировании интенсивности бездиафрагменной обработки оборотной воды

| Расход электроэнергии, кВтч/м³ | рН водной фазы | Концентрация ионов, мг/л | | | Значения индексов карбонатного равновесия | | |
|---|----------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|-----------------|-----------------|
| | | Ca ²⁺ | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ^{2-*} | S ₁ | pH _s | JS _t |
| <i>Оборотная вода ОФ №3 Мирнинского ГОКа</i> | | | | | | | |
| Без обработки | 7,6 | 2389 | 61,2 | 0,11 | 17,00 | 7,12 | 6,52 |
| 0,3 | 7,5 | 2302 | 62,4 | 0,091 | 13,35 | 7,15 | 6,82 |
| 0,5 | 7,2 | 2120 | 46,5 | 0,034 | 4,61 | 7,10 | 6,90 |
| 1,0 | 7,1 | 1833 | 44,2 | 0,026 | 3,04 | 7,05 | 7,00 |
| 1,5 | 6,9 | 1545 | 41,5 | 0,015 | 1,59 | 7,11 | 7,33 |
| 2,0 | 6,7 | 1455 | 31,5 | 0,0073 | 0,73 | 7,04 | 7,80 |
| <i>Оборотная вода ОФ №12 Удачинского ГОКа</i> | | | | | | | |
| Без обработки | 8 | 2900 | 32 | 0,33 | 27,11 | 7,41 | 6,13 |
| 0,3 | 7,9 | 2880 | 28 | 0,25 | 18,82 | 7,47 | 6,28 |
| 0,5 | 7,7 | 2650 | 26 | 0,16 | 10,18 | 7,31 | 6,47 |
| 1,0 | 7,5 | 2500 | 21 | 0,074 | 3,93 | 7,31 | 6,87 |
| 1,5 | 7,3 | 2355 | 14 | 0,031 | 1,64 | 7,50 | 6,94 |
| 2,0 | 6,9 | 2189 | 10 | 0,011 | 0,56 | 7,46 | 7,43 |



3. Выбор режимов комбинированной технологии кондиционирования исходного питания и оборотной воды цикла пенной сепарации

Выбор рациональных параметров электрохимического кондиционирования оборотной воды при подготовке алмазосодержащего материала – питания цикла пенной сепарации – обоснован результатами лабораторных исследований, выполненных в условиях, близких к фабричным. Реагентный режим включал подачу в качестве собирателя – мазута флотского Ф5 (1,3 кг/т) и в качестве депрессора породных минералов – гексаметафосфата натрия (0,3 кг/т).

При проведении исследований алмазосодержащий материал, поступающий в процесс пенной сепарации, обрабатывался острым паром при температуре 60–90 °С. Электрохимическое кондиционирование оборотной воды пенной сепарации проводилось в бездиафрагменном электролизере ЭКВБ-0,5. Обработанная оборотная вода подавалась в процесс оттирки и обесшламливания. Расход воды через электролизер поддерживался постоянным, что обуславливается требованиями производственного процесса. Регулирование расхода электроэнергии на кондиционирование оборотной воды осуществлялось изменением плотности тока на электродах электролизера.

Результаты экспериментов показали, что применение тепловой обработки питания пенной сепарации алмазосодержащего материала позволяет достичь увеличения извлечения алмазов с 65,7 до 84,1 % (табл. 3) при нагреве пульпы до 80–85 °С, достигаемом продолжительностью обработки паром от 1 до 2 мин. Ведение технологического процесса с одновременной тепловой обработкой рудного питания пенной сепарации и электрохимического кондиционирования оборотной воды повышает извлечение алмазов до 91,4 % (см. табл. 3).

Увеличение расхода электроэнергии на электрохимическое кондиционирование оборотной воды свыше 1,5 кВтч/м³ (при плотности тока на электродах более 200 А/м²) неэффективно, поскольку не приводит к увеличению извлечения алмазов. Нагрев питания пенной сепарации до 90 °С также оказался нецелесообразным из-за выявленного снижения извлечения алмазов. Проведенные исследования показали положительный синергетический эффект от применения комбинированной технологии обработки алмазосодержащего материала в цикле пенной сепарации, за-

ключающийся в существенном приросте извлечения алмазов, значительно превосходящем данный показатель при раздельном применении тепловой и электрохимической обработки исходного рудного питания и оборотной воды пенной сепарации соответственно.

Таблица 3

Извлечение алмазов в концентрат пенной сепарации при применении тепловой обработки рудного питания и электрохимического кондиционирования оборотной воды

| Температура исходного питания пенной сепарации, °С | Извлечение алмазов в концентрат, % | | | | |
|--|---|------|------|------|------|
| | при расходе электроэнергии на кондиционирование оборотной воды, кВтч/м ³ | | | | |
| | 0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |
| 14 | 65,7 | 69,1 | 72,5 | 72,8 | 73,4 |
| 60 | 72,3 | 77,8 | 81,7 | 81,9 | 82,3 |
| 80 | 75,1 | 84,0 | 88,3 | 88,5 | 88,7 |
| 85 | 84,1 | 89,4 | 91,4 | 91,4 | 91,3 |
| 90 | 83,9 | 89,9 | 90,9 | 90,8 | 90,9 |

Разработанная технология восстановления гидрофобных свойств алмазов в цикле пенной сепарации алмазосодержащего материала была апробирована в ходе опытно-промышленных испытаний в цикле пенной сепарации обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа. Режимы электрохимического кондиционирования были выбраны по данным лабораторных испытаний. Прошедшая электрохимическое кондиционирование в электролизере бездиафрагменного типа оборотная вода подавалась в узел обесшламливания исходного питания (удаления класса –0,5 мм).

Параметры тепловой обработки рудной массы (температура питания 80–86 °С) также соответствовали результатам ранее проведенных исследований. Реагентный режим операции пенной сепарации соответствовал промышленному, примененному также в лабораторных исследованиях. При анализе водной фазы процесса пенной сепарации подтверждено смещение рН среды в кислую область (6,1–6,5).

Проведенными испытаниями было показано, что применение разработанного режима интенсификации процесса пенной сепарации с применением выбранных режимов тепловой обработки исходного питания (температура 80–86 °С) и электрохимической бездиафрагменной обработки оборотной воды (Q = 1,2–1,5 кВтч/м³) обеспечивает повышение извлечения алмазов класса – 2+0,5 мм на 4,9–5,1% (табл. 4).

Таблица 4

Показатели полупромышленных испытаний узла пенной сепарации при использовании электрохимического кондиционирования оборотной воды и тепловой обработки исходного питания

| Режим испытаний | Температура питания пенной сепарации, °С | Расход электроэнергии на кондиционирование воды, кВтч/м ³ | Плотность тока на электродах, А/м ² | Извлечение алмазов, % |
|--|--|--|--|-----------------------|
| Контрольное опробование | 11–14 | – | – | 76,5 |
| С тепловой обработкой питания пенной сепарации | 80–85 | – | – | 77,5 |
| С тепловой обработкой питания пенной сепарации и электрохимическим кондиционированием оборотной воды | 81–86 | 1,2 | 175 | 81,4 |
| | | 1,5 | 200 | 81,6 |



Выводы

С использованием результатов термодинамических расчетов показана эффективность применения электрохимического кондиционирования оборотной воды, обеспечивающего увеличение вероятности удаления гидрофилизирующих соединений с поверхности алмазов при тепловой обработке рудного питания пенной сепарации. Определены рациональные параметры бездиафрагменного электрохимического кондиционирования оборотной воды в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов при использовании комбинированной технологии восстановления гидрофобных свойств поверхности

алмазных кристаллов. Экспериментально показано, что при плотности тока на электродах электролизера 175–200 А/м² и расходе электроэнергии – 1,2–1,5 кВтч/м³ достигается максимальное повышение гидрофобности и флотуруемости алмазов. Опытными промышленными испытаниями установлено, что применение комбинированной технологии, включающей тепловую обработку рудного питания и электрохимическое кондиционирование оборотной воды пенной сепарации алмазосодержащего материала при выбранных параметрах обеспечивает повышение извлечения алмазов класса – 2 + 0,5 мм на 4,9–5,1 %.

Список литературы

1. Куренков И. И. О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд. В: *Труды Института горного дела им. А. А. Скочинского*. М.: Изд. АН СССР. 1957;4:241–251.
2. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Тимофеев А. С., Подкаменный Ю. А. Исследование минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов и условий их деструкции в процессах переработки текущих и отвальных хвостов алмазоизвлекающих фабрик. *Горный журнал*. 2019;(2):61–65. <https://doi.org/10.17580/gzh.2019.02.12>
3. Zhang J., Kouznetsov D., Yub M. et al. Improving the separation of diamond from gangue minerals. *Minerals Engineering*. 2012;36–38:168–171. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.015>
4. Dvoichenkova G., Chanturiya V., Morozov V., Podkamenny Y., Kovalchuk O. Analysis of distribution of secondary minerals and their associations on the surface of diamonds and in derivative products of metasomatically altered kimberlites. *Inzynieria Mineralna*. 2019;(1(43)):43–46. <https://doi.org/10.29227/IM-2019-01-07>
5. Макаровский И. В., Адодин Е. И., Тарасова Л. Г. Совершенствование термодинамических методов глубокой очистки алмазов. *Горный журнал*. 2011;(1):89–91.
6. Коваленко Е. Г. Обоснование и выбор условий удаления минеральных пленок с поверхности алмаза при тепловой обработке. В: *Материалы международной конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья»*. Екатеринбург; 2014. С.170–173.
7. Dvoichenkova G. P., Morozov V. V., Podkamennyi Yu. A., Chernysheva E. N. The formation of crystalline mineral covers on the surface of diamonds and their destruction with the use of electrochemically treated water products. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020;459:052098. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/5/052098>
8. Pestriak I., Morozov V., Otchir E. Modelling and development of recycled water conditioning of copper-molybdenum ores processing. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019;29(2):313–317. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.11.028>
9. 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. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2017;(1):127–134.
10. Зеер Г. М., Фоменко О. Ю., Ледеява О. Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения. *Журнал Сибирского Федерального Университета*. Серия: Химия. 2009;2(4):287–293. URL: http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/1656/01_zeer.pdf;jsessionid=9EEDB70EDC99B0F248737B1BAAE0B0C9?sequence=1
11. Chukanov N., Chervonnyi A. *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer International Publishing Switzerland; 2016. 1109 p.
12. Коровкин М. В., Ананьева Л. Г. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. 96 с.
13. Тимакова Е. Физическая химия. Химическая термодинамика. Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет; 2016. 119 с.
14. Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях. Вестник Белорусского национального технического университета. 2006;(1):38–41. URL: <https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/7007/%d0%a1.%2038-41.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
15. Намиот А. Ю. Растворимость газов в воде. Справочное пособие. М.: Недра; 1991. 177 с.
16. Myerson A., Erdemir D., Lee A. (eds.) *Handbook of industrial crystallization*. Cambridge: Cambridge University Press; 2019. Pp. 76–114.



17. Риббе П. Х., Ридер Р. Дж., Голдсмит Дж. Р. и др. Карбонаты. Минералогия и химия. (Пер. с англ.) Ридер Р. Дж. (ред.). М.: Мир, 1987. 494 с.
18. Пестряк И. В. Моделирование и исследование физико-химических процессов при кондиционировании оборотных вод. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2015;(4):143–150.
19. Ryznar J. W. A new index for determining the amount of calcium carbonate formed by water. *Journal of the American Water Works Association*. 1944;(36):472–486.

References

1. Kurenkov I. I. On diamond surface properties in relation to extraction from ores. In: *Proceedings of the A.A. Skochinsky Mining Institute*. Moscow: USSR Academy of Sciences Publ. 1957;4:241–251. (In Russ.).
2. Chanturia V. A., Dvoichenkova G. P., Timofeev A. S., Podkamennyi Yu. A. Analysis and destruction of mineral impurities on the surface of diamond crystals in treatment of current and old tailings at diamond processing plants. *Gornyi Zhurnal*. 2019;(2):61–65. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/gzh.2019.02.12>
3. Zhang J., Kouznetsov D., Yub M. et al. Improving the separation of diamond from gangue minerals. *Minerals Engineering*. 2012;36–38:168–171. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.015>
4. Dvoichenkova G., Chanturiya V., Morozov V., Podkamenny Y., Kovalchuk O. Analysis of distribution of secondary minerals and their associations on the surface of diamonds and in derivative products of metasomatically altered kimberlites. *Inzynieria Mineralna*. 2019;(1(43)):43–46. <https://doi.org/10.29227/IM-2019-01-07>
5. Makarskiy I. V., Adodin E. I., Tarasova L. G. Improvement of thermochemical methods of deep cleaning of diamonds *Gornyi Zhurnal*. 2011;(1):89–91. (In Russ.).
6. Kovalenko E. G. Rationale and selection of conditions for removal of mineral films from the surface of diamond during heat treatment. In: *Proceedings of the International Conference “Scientific basis and practice of processing of ores and technogenic raw materials”*. Yekaterinburg; 2014. Pp. 170–173. (In Russ.).
7. Dvoichenkova G. P., Morozov V. V., Podkamennyi Yu. A., Chernysheva E. N. The formation of crystalline mineral covers on the surface of diamonds and their destruction with the use of electrochemically treated water products. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020;459:052098. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/5/052098>
8. Pestriak I., Morozov V., Otchir E. Modelling and development of recycled water conditioning of copper-molybdenum ores processing. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019;29(2):313–317. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.11.028>
9. Chanturia V. A., Ryazantseva M. V., Dvoichenkova G. P., Minenko V. G., Koporulina E. V. Surface modification of rock-forming minerals of diamond-bearing kimberlites under interaction with wastewater and electrochemically treated water. *Journal of Mining Science*. 2017;53(1):126–132. <https://doi.org/10.1134/S1062739117011933>
10. Zeer G. M., Fomenko O. Yu., Ledyeva O. N. Application of scanning electron microscopy in material science. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2009;2(4):287–293. (In Russ.). URL: http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/1656/01_zeer.pdf;jsessionid=9EEDB70EDC99B0F248737B1BAAE0B0C9?sequence=1
11. Chukanov N., Chervonnyi A. *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer International Publishing Switzerland; 2016. 1109 p.
12. Korovkin M. V., Ananyeva L. G. *Infrared spectroscopy of carbonate minerals*. Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnical University; 2016. 96 p. (In Russ.).
13. Timakova E. *Physical chemistry. Chemical thermodynamics*. Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University Publ.; 2016. 119 p. (In Russ.).
14. Kiselev M. G., Savich V. V., Pavich T.P. Determination of limiting wetting angle on flat surfaces. *Bulletin of the Belarusian National Technical University*. 2006;(1):38–41. (In Russ.). URL: <https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/7007/%d0%a1.%2038-41.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
15. Namiot A. Yu. *Gas Solubility in Water*. Reference book. M.: Nedra Publ.; 1991. 177 p. (In Russ.).
16. Myerson A., Erdemir D., Lee A. (eds.) *Handbook of industrial crystallization*. Cambridge: Cambridge University Press; 2019. Pp. 76–114.
17. Ribbe P. H., Reeder R. J., Goldsmith J. R. et al. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. In: Ribbe P. H. (ed.). *Reviews in Mineralogy*. New York, USA: Stony Brook; 1983. 399 p. (Russ. transl.: Ribbe P. H., Reeder R. J., Goldsmith J. R. et al. *Карбонаты. Минералогия и химия*. Moscow: Mir Publ.; 1987. 494 p.)
18. Pestriak I. V. Modeling and analysis of physicochemical processes in recirculating water conditioning. *Journal of Mining Science*. 2015;51(4):811–818. <https://doi.org/10.1134/S1062739115040189>
19. Ryznar J. W. A new index for determining the amount of calcium carbonate formed by water. *Journal of the American Water Works Association*. 1944;(36):472–486.



Информация об авторах

Галина Петровна Двойченкова – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем комплексного освоения недр РАН, г. Москва, Российская Федерация; профессор, Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного Федерального университета им. М. К. Аммосова, г. Мирный, Российская Федерация; ORCID [0000-0003-3637-7929](https://orcid.org/0000-0003-3637-7929), Scopus ID [8837172700](https://scopus.com/authorid/8837172700); e-mail dvoigp@mail.ru

Валерий Валентинович Морозов – доктор технических наук, профессор, кафедра общей и неорганической химии, Институт базового образования, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва, Российская Федерация; ORCID [0000-0003-4105-944X](https://orcid.org/0000-0003-4105-944X), Scopus ID [7402759618](https://scopus.com/authorid/7402759618); e-mail dchmggu@mail.ru

Елена Леонидовна Чантурия – доктор технических наук, профессор, кафедра обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва, Российская Федерация; ORCID [0000-0002-5757-4799](https://orcid.org/0000-0002-5757-4799), Scopus ID [57196009376](https://scopus.com/authorid/57196009376); e-mail elenachan@mail.ru

Евгений Геннадьевич Коваленко – кандидат технических наук, главный инженер, институт «Якутнiproalmaz», г. Мирный, Российская Федерация; доцент, Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного Федерального университета им. М. К. Аммосова, г. Мирный, Российская Федерация; Scopus ID [57200340844](https://scopus.com/authorid/57200340844); e-mail kovalenkoeg@alrosa.ru, kovalenkoeg@gmail.ru

Information about the authors

Galina P. Dvoichenkova – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; Professor, Mirny Polytechnic Institute (Branch) of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Mirny, Russian Federation; ORCID [0000-0003-3637-7929](https://orcid.org/0000-0003-3637-7929), Scopus ID [8837172700](https://scopus.com/authorid/8837172700); e-mail dvoigp@mail.ru

Valery V. Morozov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department general and inorganic chemistry, National University of Science and Technology “MISiS” (NUST “MISiS”), Moscow, Russian Federation; ORCID [0000-0003-4105-944X](https://orcid.org/0000-0003-4105-944X), Scopus ID [7402759618](https://scopus.com/authorid/7402759618); e-mail dchmggu@mail.ru

Elena L. Chanturia – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Mineral processing, National University of Science and Technology “MISiS” (NUST “MISiS”), Moscow, Russian Federation; ORCID [0000-0002-5757-4799](https://orcid.org/0000-0002-5757-4799), Scopus ID [57196009376](https://scopus.com/authorid/57196009376); e-mail elenachan@mail.ru

Evgeny G. Kovalenko – Cand. Sci. (Eng.), Ph. D., Chief Engineer, «Yakutniproalmaz» Institute, ALROSA, Mirny, Russian Federation; Assoc. Professor, Mirny Polytechnic Institute (Branch) of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Mirny, Russian Federation; Scopus ID [57200340844](https://scopus.com/authorid/57200340844); e-mail kovalenkoeg@alrosa.ru, kovalenkoeg@gmail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021

Поступила после рецензирования 10.09.2021

Принята к публикации 15.09.2021

Received 02.07.2021

Revised 10.09.2021

Accepted 15.09.2021