

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЛАБО- И АНОМАЛЬНО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АЛМАЗОВ В ПРОЦЕССЕ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

В. А. Чантурия¹, В. В. Морозов^{1,2}, Г. П. Двойченкова^{1,3}, Е. Л. Чантурия^{1,2}

¹Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: dvoigp@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет
“Московский институт стали и сплавов”, Ленинский проспект, 4, 117049, г. Москва, Россия

³Мирнинский политехнический институт —
филиал Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова,
ул. Тихонова, 5/1, 678174, г. Мирный, Россия

Установлена причина потерь алмазов с нестандартной интенсивностью природной люминесценции в условиях основной рентгенолюминесцентной сепарации. Разработана технология корректировки природных спектрально-кинетических характеристик алмазов с помощью обработки кимберлитового алмазосодержащего материала люминофорсодержащими реагентами, включающими в качестве основы смесь люминофоров типа ФЛ-530 и антрацена. Для повышения устойчивости люминофорсодержащих композиций и улучшения закрепления люминофоров на поверхности алмаза предложен способ усиления их олеофильности за счет обработки реагентом-гидрофобизатором (бутиловый ксантогенат калия).

Обеспечение максимальной селективности рентгенолюминесцентной сепарации предложено осуществлять путем предотвращения адгезии люминофорсодержащей композиции на зернах кимберлита за счет добавления реагентов-диспергаторов с концентрацией 1–1.5 г/л. Показано, что гидрофобизация люминофора ФЛ-530 бутиловым ксантогенатом калия и применение реагентов-диспергаторов обеспечивает селективное закрепление люминофора на поверхности нестандартно люминесцирующих алмазов и их избирательное извлечение в соответствующий концентрат. Подтверждено общее снижение потерь алмазов при рентгенолюминесцентной сепарации.

Алмазы, сепарация, рентгенолюминесценция, модифицирование сигнала, гидрофобизация, люминофоры, композиции

DOI: 10.15372/FTPRI20240614
EDN: DYZFKC

Применение технологии модифицирования спектрально-кинетических характеристик природных алмазов за счет использования композиций люминофоров определенного состава, разработанных в ИПКОН РАН, представляет собой одно из наиболее перспективных решений,

направленных на максимальное извлечение в процессе рентгенолюминесцентной сепарации алмазных кристаллов с нестандартными значениями природной люминесценции [1]. Эффект данной технологии основан на концентрировании специально подобранных композиций люминофоров в органической жидкости, которая закрепляется на поверхности алмазов [2].

Решение поставленной задачи предусматривает обоснованный выбор люминофоров или их композиций, придающих алмазам требуемые значения и позволяющих формировать сигнал рентгенолюминесценции кристалла, необходимый для его детектирования [3]. Экспериментально обоснованы композиции, содержащие органические и неорганические люминофоры, подбор которых учитывает возможность их применения для корректировки амплитуд медленной и быстрой компонент, являющихся основными параметрами тракта регистрации алмаза [4].

Одно из наиболее важных требований к применению люминофорсодержащих реагентов — условие достижения максимальной степени их закрепления на поверхности алмаза при минимальном присутствии на минералах кимберлита (селективное закрепление), что обеспечивается созданием агрегатов “люминофор – органическая фаза – алмазный кристалл”, обладающих высокой устойчивостью в заданных условиях. Природные значения олеофильности неорганических люминофоров не превышают, как правило, средних показателей, что не позволяет им максимально закрепляться на алмазах. Для повышения устойчивости агрегатов “люминофор – органическая жидкость – алмаз” необходимо увеличить степень гидрофобности поверхности применяемых люминофоров. Для этого решено использовать реагенты, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности минеральных зерен и снижать их поверхностную энергию [5]. С учетом способности к хемосорбции на силикатных и сульфидных минералах изучена возможность применения ионогенных гетерополярных соединений, характеризующихся наличием солидофильных групп [6]. Для достижения селективного закрепления люминофорсодержащих композиций на алмазах целесообразно использовать реагенты-диспергаторы, снижающие адгезию органической жидкости на кимберлитовых минеральных зернах, что обеспечит оптимальные соотношения между компонентами реагента-модификатора (люминофоры, коллекторы, вода, реагенты-диспергаторы).

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментально исследованы коллекции природных кристаллов алмазов и кимберлита, крупность минеральных зерен в которых не превышала 3–5 мм. Методика составления коллекций предусматривала первоначальное выделение алмазных кристаллов из алмазосодержащего материала с последующей подсадкой требуемого количества кристаллов в безалмазную пробу кимберлитового материала.

Основные положения методики экспериментальных исследований включают следующие операции:

- приготовление водоорганической эмульсии на основе исследуемых люминофоров;
- приготовление минеральных смесей в требуемых методикой соотношениях “алмазные кристаллы – кимберлит”;
- обработка минеральных смесей люминофорсодержащими реагентами (эмульсиями);
- выделение минеральных смесей из люминофорсодержащей эмульсии и промывка обработанного материала;
- снятие спектрально-кинетических характеристик минеральных компонентов, выделенных из обработанного алмазосодержащего материала, в условиях рентгенолюминесцентной сепарации [3, 4].

Оценка отклонения полученных на поверхности минералов сигналов рентгенолюминесценции от аналогичных значений сигнала природных алмазов выполнена с помощью нормированной функции сигнала с диапазоном контроля 0–25 мс. При выборе условий реагентов-гидрофобизаторов применялась методика термодинамического моделирования.

Взаимодействие люминофоров и реагентов-гидрофобизаторов в первую очередь определяется суммированием реакций, наиболее вероятных в данных условиях, энергией Гиббса, константой равновесия K_p и параметрами связи ее уравнения. Константы K_p рассчитывались с учетом энергии Гиббса [7]. Термодинамические константы соединений принимались по данным [8, 9]. Необходимые концентрации реагентов-гидрофобизаторов находились по методике термодинамических расчетов [7]. В экспериментах с неорганическими люминофорами ФЛ-530, ФК-110 и Э-515-115 для уточнения расхода реагентов-гидрофобизаторов применялся спектральный метод на ИК-фурье спектрофотометре Bruker [10].

В экспериментах по изучению условий эффективного закрепления люминофорсодержащих реагентов на поверхности исследуемых минералов использовался визиометрический анализ в УФ-излучении и получены изображения комплексов “минерал – люминофорсодержащий реагент” и фиксация цветовых характеристик люминофора с оценкой количества в их общей массе [11].

Олеофильность неорганических люминофоров изучена в системе “жидкое – жидкое – твердое” с помощью экстракционной методики, разработанной для данных условий [12]. Благодаря ее основным положениям, получены данные о порядке распределения на границах водной, органической и водоорганической фаз эмульсии частиц неорганических люминофоров. Ход эксперимента включал:

- обработку гидрофобизатором люминофоров, их промывку и сушку;
- перемешивание сухого люминофора с дизельным топливом, образование комплекса “люминофор – органический коллектор”;
- приготовление водоорганической эмульсии с использованием образованного комплекса и воды;
- декантирование жидкой фазы и выделение готового люминофорсодержащего реагента.

Спектральные характеристики люминофорсодержащих композиций в экспериментах получены с помощью УФ-спектрометра HSP-350UV методом фиксации контрольных параметров излучения в видимой спектральной области [9]. Для оценки влияния люминофорсодержащих реагентов на параметры спектрально-кинетических характеристик разделяемых алмазов и кимберлитовых зерен применялся сепаратор Полюс-М [13]. Контрольный параметр, включающий отношение компонент и учитывающий амплитуды медленной A_{mk} и быстрой A_{ok} компонент, рассчитывался по формуле [3]:

$$K_A = \frac{A_{ok} + A_{mk} - A_b}{A_{mk}}, \quad (1)$$

где A_b — амплитуда рентгенолюминесценции воздуха.

Для оценки соответствия РЛ-сигналов исследуемых люминофоров аналогичным сигналам природных кристаллов использовалось рассчитанное отношение интегралов дисперсий соответствующих нормированных сигналов. Критерий отклонения D_v для периода испытаний изменялся от 1 (отклонение < 5 %) до 14 (отклонение > 65 %). В условиях промышленных испытаний выделение алмазов из кимберлитового материала выполнялось в РЛ-сепараторе, настройки которого соответствовали стандартным параметрам: $A_{mk} \geq 0.2$ В, $Sv \geq 0.1$, $\tau_3 = 1-18$ мс, $K_A = 1-12$.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИГНАЛА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ СМЕСИ ЛЮМИНОФОРОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

В экспериментах по оценке возможности корректировки параметров спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов изучен ряд люминофоров органического и неорганического состава [14, 15]:

- ФЛ-530 — неорганический люминофор (ортосиликат цинка, активированный марганцем);
- ФК-110, Э-515-115 — неорганические люминофоры (сульфиды цинка, активированные медью);
- технический антрацен — органический люминофор со способностью люминесцировать в растворенной форме.

Для снятия спектральных характеристик в качестве растворителя служила дизельная фракция. В последующих экспериментах она применялась как компонент реагентов-модификаторов. Результаты экспериментальных исследований спектральных характеристик люминофоров, выполненные с использованием УФ-спектрометра HSP-350UV, представлены в табл. 1. Эти данные устанавливают диапазон длин волн (470–600 нм) для максимума излучений указанных люминофоров. Следует отметить соответствие установленного интервала диапазону действующих в промышленных рентгенолюминесцентных сепараторах частот излучения (350–550 нм) [16].

ТАБЛИЦА 1. Параметры спектральных излучений объектов исследований

Объект исследований	Состав объекта исследований	Максимум спектральной характеристики объекта исследований, длина волны нм	Интегральная длина волны объекта исследований (спектрометр), нм	Интенсивность свечения объекта исследований, $\mu W / \text{см}^2 / \text{нм}$
Э-515-115	ZnS + Cu	515	514	0.118
ФК-110	ZnS + Cu	465, 510, 545	510	0.122
ФЛ-530	$\text{Zn}_{(2-x)}\text{SiO}_4 : x\text{Mn}^{2+}$ ($0.12 \leq x \leq 0.40$)	526, 544, 575	534	0.109
Антрацен технический в дизельной фракции	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	450, 476, 498, 526	478	0.067

В лабораторных условиях выполнены эксперименты по изучению возможности корректировки спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов и минералов кимберлита. Экспериментальные данные получены в условиях рентгенолюминесцентной сепарации на опытном сепараторе Полюс-М, настроенном в режиме промышленных сепараторов. Результаты приведены на рис. 1. Анализ характера кривых позволил сделать следующие выводы:

— сигналы люминофоров на основе сульфида цинка ФК-110 и Э-515-11 наиболее соответствуют сигналу алмаза (рис. 1а, б) за счет ярко выраженных форм быстрой и слабой медленной компонент;

— наличие увеличенной медленной компоненты у люминофора ФЛ-530 (рис. 1в) дает возможность для его рекомендации на самостоятельное использование в качестве корректора значений спектральных характеристик аномально люминесцирующих алмазов, характеризующихся наличием малой медленной компоненты;

— использование на слаболюминесцирующих алмазах люминофора ФЛ-530 целесообразно в комбинации с люминофорами, обладающими интенсивной быстрой компонентой, например антраценом (рис. 1г).

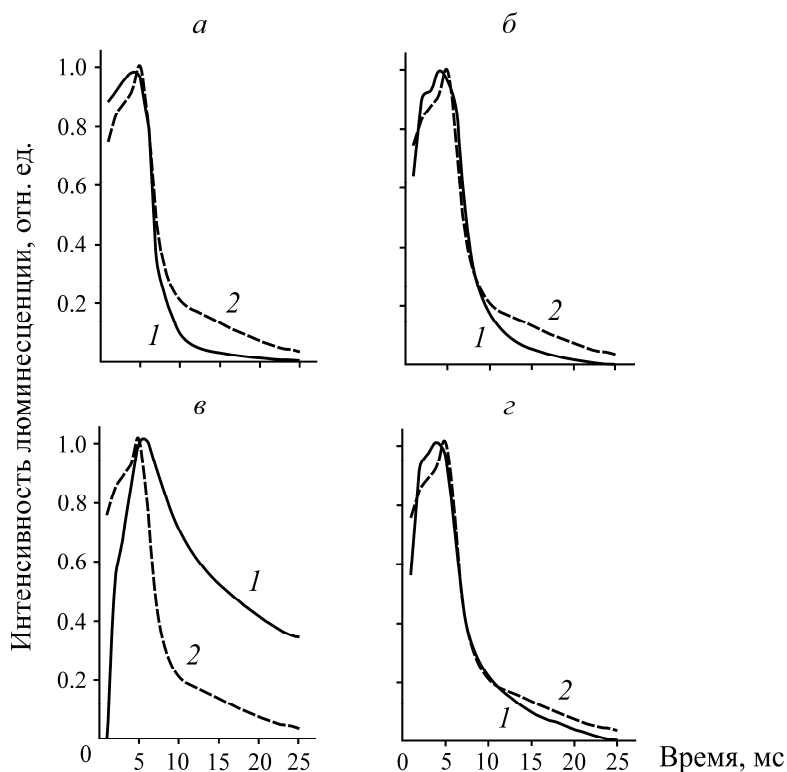


Рис. 1. Спектрально-кинетические характеристики люминофоров: *а* — Э-515-115; *б* — ФК-110; *в* — ФЛ-530; *г* — смесь ФЛ-530 и антрацена; 1 — природные алмазы; 2 — люминофоры

Формирование сигнала рентгенолюминесценции от смеси люминофоров в органической жидкости (коллекторе) включает сложение характеристик отдельных люминофоров и органической жидкости с учетом эффекта гашения (поглощения) рентгенолюминесценции. Результаты показали правомерность аддитивного сложения сигналов от нескольких источников с учетом нелинейной зависимости амплитуды медленной компоненты от массы люминофора ФЛ-530 (при массе > 1 мг).

Измеренный сигнал от смеси люминофоров достаточно четко коррелирует с расчетным результирующим показателем, что подтверждается высоким коэффициентом детерминированности ($R^2 = 0.97 - 0.98$).

Результатами анализа спектрально-кинетических характеристик неорганического люминофора ФЛ-530 в органической жидкости (дизельном топливе) выявлено сохранение формы его сигнала рентгенолюминесценции относительно формы сигнала рентгенолюминесценции сухого образца аналогичного состава. Смачивание люминофора ФЛ-530 дизельным топливом снижает интенсивности рентгенолюминесцентного сигнала по медленной и быстрой компонентам на 10–20 %. При этом отмечается стабильность соотношений компонент K_A и спектрально-кинетических характеристик (Sv , τ_s).

Экспериментально обоснованный способ корректировки спектрально-кинетических параметров алмазных кристаллов, использующий апробированные люминофоры, рассчитан на возможность изменений значений как быстрой и медленной компонент сигнала рентгенолюминесценции, так и сопутствующих параметров (постоянной времени затухания и свертки сигнала рентгенолюминесценции) до значений, обеспечивающих положительную идентификацию природных алмазных кристаллов в действующих рентгенолюминесцентных сепараторах.

Создание композиции люминофоров с близкими по значениям параметрами спектрально-кинетических характеристик к нормальным природным алмазам предложено осуществлять за счет смеси люминофоров. Метод заключается в добавлении к базовому люминофору с максимально близкими к алмазу спектральными характеристиками определенных добавок, корректирующих его характеристики, исходно не совпадающие с аналогичными для природного алмаза.

Наиболее эффективные результаты получены с применением пропорционального увеличения быстрой и медленной компонент, при которых скорректированные значения спектрально-кинетических характеристик не стандартно люминесцирующих алмазов переходили в область их положительной идентификации в качестве алмазов [2].

Оптимальные соотношения компонентов выбирались с помощью математического моделирования, позволяющего получать регрессионное уравнение зависимостей спектрально-кинетических характеристик от массы отдельных люминофоров. Согласно результатам комплексного регрессионного анализа, выходные параметры модели (A_{mk} , A_{ok}) достаточно точно описываются формулой (1), $R^2 = 0.690 - 0.915$. Уравнения связи между массами люминофоров в смеси и спектрально-кинетическими характеристиками (табл. 1) обеспечивают выбор максимально оптимального состава люминофорсодержащей композиции для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов различных типов.

Сигнал рентгенолюминесценции от смеси люминофоров на поверхности алмаза включает сигнал люминофорсодержащей композиции и собственный сигнал алмаза, обуславливая ослабление сигнала от люминофоров из-за частичного их расположения за пределами кристалла алмаза. Коэффициент ослабления зависит от размера и прозрачности кристалла алмаза и составляет 0.2–0.4. Одновременно снижается на 10–15 % и собственный сигнал алмаза из-за экранирования поверхности алмазных кристаллов зернами люминофора и каплями органической жидкости. Результирующий сигнал алмазного кристалла с закрепившимся люминофором есть сумма скорректированных сигналов от закрепившегося люминофора и алмазов.

Результатами анализа сигналов рентгенолюминесценции обработанных люминофорсодержащей эмульсией слабосветящихся алмазов установлено сходство формы регистрируемых сигналов рентгенолюминесценции и сигналов композиции люминофоров, что иллюстрируется минимальной степенью отклонения ($D_v = 1$). Анализом аналогичных характеристик для композиций “ФЛ-530 + антрацен” установлена схожесть их сигналов с сигналом рентгенолюминесценции алмаза ($D_v = 3$). Выявлено, что характер связи между отдельными спектрально-кинетическими характеристиками и массой люминофора в диапазоне исследуемых рациональных значений (антрацен — 5–15 мкг; ФЛ-530 — 0.25–1.00 мг) описывается линейными уравнениями первого порядка (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Влияние концентраций люминофоров в композиции на математические параметры спектрально-кинетических характеристик обработанных алмазных кристаллов

Регрессионное уравнение связи	R	R^2	$F/F_{кр}$	Обнаружение алмаза в рентгенолюминесцентной сепарации
$A_m = 48.3, 2.34X_1 - 0.64X_2$	0.770	0.593	12.38/3.59	+
$A_6 = 0.359, 0.0185X_1, 0.00093X_2$	0.586	0.333	3.94/3.59	+
$K_A = 0.632, 0.176X_1, 0.0304X_2$	0.595	0.351	4.41/3.59	+
$S_v = 371.3 - 5.5X_1, 9.68X_2$	0.937	0.861	59.48/3.59	+
$\tau_3 = 7920.7, 380.6X_1 - 6.08X_2$	0.577	0.340	3.75/3.59	+

Результаты анализа регрессионных уравнений подтвердили устойчивость влияния концентраций в композиции антрацена (X_1) и ФЛ-530 (X_2) на значения отношений амплитуд $A_{\text{БК}}$ и $A_{\text{МК}}$.

Математические модели формирования сигнала рентгенолюминесценции применялись при выборе состава комбинированного люминофорсодержащего реагента-модификатора. Установлено, что использование эмульсии, содержащей люминофоры ФЛ-530 и антрацена в соотношении от 10 до 50 : 1, уменьшает отношения амплитуд компонент K_A сигнала рентгенолюминесценции аномально люминесцирующих алмазов с 34 до 10, что обеспечивает их положительную идентификацию как алмаза по данному критерию ($K_A \leq 12$) и обнаружение в процессе рентгенолюминесцентной сепарации (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Влияние соотношений в люминофорсодержащей эмульсии люминофора ФЛ-530 и антрацена на соотношение компонент K_A сигнала люминесценции обработанных алмазов

Расход люминофора ФЛ-530 (ФЛ), мг/мл	Расход люминофора антрацена (А), мг/мл	Отношение расходов люминофоров А и ФЛ	$A_{\text{МК}}$, мВ	$A_{\text{БК}}$, мВ	K_A
0	0	—	197	7233	34.4
150	15	10.0	402	8751	21.2
150	10	15.0	387	8146	20.4
150	5	30.0	395	7160	17.5
150	3	50.0	416	7547	10.2
200	15	13.3	533	10816	20.1
200	10	20.0	554	7564	13.5
200	5	40.0	582	7075	11.0
200	3	67.0	555	8268	10.7

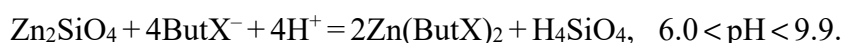
Сопутствующие спектрально-кинетические характеристики $S\nu$ и τ_s существенно не изменяются в пределах эксперимента и остаются в области положительной идентификации в выбранных настройках рентгенолюминесцентной сепарации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЮМИНОФОРОВ С РАСТВОРАМИ РЕАГЕНТОВ-ГИДРОФОБИЗАТОРОВ

Очередная задача при разработке технологии заключалась в обеспечении максимального закрепления люминофоров на поверхности алмазных кристаллов. Ее решение достигалось созданием устойчивых агрегатов “люминофор – органическая жидкость (коллектор)”, селективно закрепляющихся на поверхности алмазных кристаллов. Использовались люминофоры с максимальной природной или приобретенной олеофильностью.

Для гидрофобизации люминофора ФЛ-530 применялся бутиловый ксантогенат калия и олеат натрия. Согласно результатам [4], наиболее эффективен бутиловый ксантогенат калия, что определило его использование в дальнейших исследованиях, цель которых — прояснение механизма действия ксантогенатов на поверхность люминофоров с выбором рационального режима их обработки.

Хемосорбция анионов ксантогеновых кислот обеспечивает гидрофобизацию поверхности зерен люминофора. При высоких концентрациях возможно взаимодействие матрицы люминофора с ионами реагентов гидрофобизаторов по реакции



Закрепившиеся на поверхности люминофора ионы ксантогеновой кислоты или образовавшиеся ксантогенаты цинка — эффективные гидрофобизаторы [16]. Для определения условий осуществления реакций гидрофобизации ортосиликата цинка ксантогенатами рассчитывались ее термодинамические параметры. Равновесная концентрация ионов ксантогената вычислялась по уравнению из табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Изменение энергии Гиббса ΔG , константы равновесия K_p и условия осуществления реакции взаимодействия ортосиликата цинка с бутиловых ксантогенатом калия

ΔG , ккал/моль	$\log K_p$	Уравнение связи	Условие гидрофобизации люминофора при pH 8, $[H_4SiO_4] = 10^{-4}$ моль/л
-240.68	42.24	$4\log[ButX^-] = -\log K_{p1} + \log[H_4SiO_4] + 4pH$	$[ButX^-] = 2.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.04 г/л)

Концентрация ортокремниевой кислоты $[H_4SiO_4]$ принималась равной 10^{-4} моль/л в соответствии с ее растворимостью [17]. Концентрация ионов бутилксантогеновой кислоты, рассчитанная для условий химической реакции, составляла $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для хемосорбции ионов бутилксантогеновой кислоты достаточна концентрация $2.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Теоретические расчеты показали, что в рассматриваемых условиях возможна как хемосорбция ионов бутилксантогеновой кислоты, так и образование бутилового ксантогената цинка.

В экспериментах необходимо учитывать фактор негативного влияния, который возникает в условиях повышения интенсивности взаимного влияния гидрофобизирующего реагента и люминофора, способствующей образованию и отслаиванию пленок, не препятствующих дальнейшему протеканию химических реакции. Данный фактор полностью нейтрализует полученные положительные эффекты из-за исчезновения у люминофора приобретенных необходимых параметров спектрально-кинетических характеристик. Таким образом, одна из основных задач экспериментальных исследований — уточнение максимально допустимых концентраций бутилксантогеновой кислоты при составлении композиций люминофорсодержащих реагентов.

Результаты исследований поверхности ортосиликата цинка при обработке раствором бутилового ксантогената калия с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л показали возможность диагностировать композиции исходного материала и ксантогената цинка. При концентрации бутилового ксантогената калия менее $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ксантогенат цинка обнаружен в незначительных количествах, что указывает на образование поверхностного ксантогената цинка вследствие протекания хемосорбции. Это подтверждается наличием пиков поглощения 1205, 1262, 1601 см^{-1} , установленных методом фурье – ИК-спектроскопии.

Полученные экспериментальные данные определили граничную концентрацию бутилксантогеновых ионов ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л или 0.097 г/л), превышение которой приводит к объемной реакции и разрушению основы люминофора — ортосиликата цинка. Обработка люминофора ФЛ-530 в растворах бутилового ксантогената с меньшей концентрацией не разрушает люминофор и не снижает интенсивность рентгенолюминесценции.

Взаимодействие сульфида цинка и бутилового ксантогената изучено в [18, 19]. Показано, что закрепление ксантогенат-иона на поверхности сульфида цинка протекает при окислении минерала и существенно усиливается при активации его поверхности ионами меди. Определены интервалы концентраций ионов бутилксантогеновой кислоты, необходимые и достаточные для гидрофобизации сульфида цинка: $> 10^{-3}$ моль/л для сульфида цинка и $> 10^{-4}$ моль/л для сульфида цинка, активированного ионами меди. Установленный интервал концентраций гидрофобизирующего реагента (бутилового ксантогената) для люминофорсодержащего реагента на основе люминофора Э-515-115 рекомендуется применять в стендовых испытаниях.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛЕОФИЛЬНОСТИ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ РЕАГЕНТАМИ-ГИДРОФОБИЗАТОРАМИ

Экспериментальная оценка положительного применения способа гидрофобизации люминофоров при составлении люминофорсодержащей композиции проведена методом гетерофазной экстракции. Изучались люминофоры ФЛ-530 и Э-515-125. Задача состояла в количественном определении распределения люминофора между фазами (органической и водной) водоорганической эмульсии. Методика эксперимента включала следующие операции:

- обработка люминофора гидрофобизирующим реагентом — раствором бутилового ксантогената калия с концентрацией $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л;
- обеспечение соотношения компонентов композиции (масса люминофора 100 мг, дизельное топливо 3 мл, водная фаза 40 мл).

Минимальный (до 12 раз) выход люминофора ФЛ-530 в водную фазу эмульсии установлен при концентрации бутилового ксантогената (реагента-гидрофобизатора) более $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Обработка Э-515-125 в аналогичных условиях снижает его выход в водную фазу до 25 раз. Окончательная оптимальная концентрация гидрофобизирующего реагента для рассматриваемых условий определялась данными визиометрического анализа и спектрально-кинетическими параметрами алмазных кристаллов, полученных в режиме рентгенолюминесценции.

На стадии экспериментов, использующих визиометрический контроль результатов, применялась методика, включающая стадию получения изображения исследуемых объектов (алмазы и зерна кимберлита) в ультрафиолетовом освещении (рис. 2а) с последующим анализом изображений (рис. 2б).

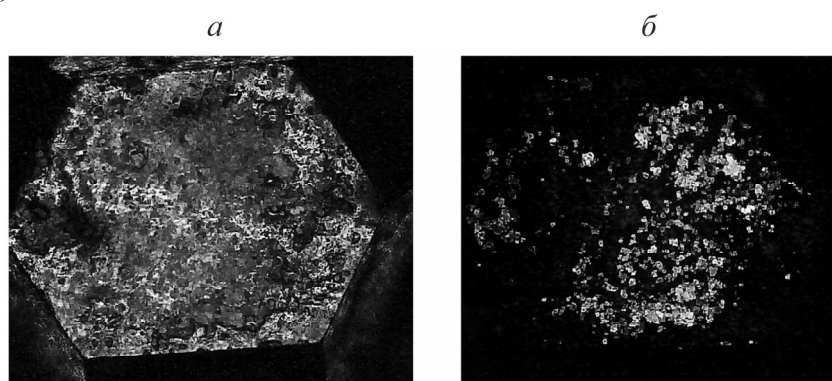


Рис. 2. Изображение в ультрафиолете поверхности кристалла алмаза (а) и результаты визиометрического анализа закрепления люминофора (по длине волны 520 – 540 нм) (б)

Далее проводилась оценка концентрации люминофоров на поверхности исследуемых минералов, выполненная методом фиксации участков, содержащих волны, характерные по длине для использованного люминофора. В конечном расчете общая сумма зафиксированных участков относилась ко всей площади поверхности исследуемого минерального образца. Результаты визиометрического анализа показали, что гидрофобизирующие реагенты для обработки люминофоров обеспечивают повышение их концентрации на поверхности алмазов в несколько раз (табл. 5). Установлена оптимальная для заданных условий концентрация гидрофобизирующего реагента (бутилового ксантогената) на уровне $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л, превышение которой приводит к переходу люминесцирующего соединения ортосиликата цинка в соединение ксантогенат цинка, не обладающее способностью люминесцировать. Аналогичный диапазон концентраций эффективен для гидрофобизации люминофора Э-515-115 на основе сульфида цинка.

ТАБЛИЦА 5. Влияние гидрофобизации люминофора ФЛ-530 на эффективность его закрепления на поверхности алмазов

Концентрация гидрофобизирующего реагента, моль/л	Поверхность алмазов, занятая люминофором, %
—	10.5
10^{-4}	22.5
$5 \cdot 10^{-4}$	28.8
10^{-3}	29.0
$5 \cdot 10^{-3}$	31.1
10^{-2}	24.2

Для оценки эффективности технологии модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорсодержащими композициями проводились эксперименты по разделению алмазокимберлитовых продуктов на сепараторе Полюс-М. Измерялись основные параметры настройки сепаратора: амплитуда медленной $A_{мк}$ и быстрой $A_{бк}$ компонент, их отношение K_A , а также свертка S_v и постоянная времени затухания сигнала τ_z (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6. Изменение спектрально-кинетических характеристик исследуемых объектов и результаты их сепарации при использовании композиций на основе люминофоров ФЛ-530 и Э-515

Номер п/п	Режим обработки алмазосодержащего материала	Минерал	S_v	τ_z , мс	$A_{мк}$, мВ	$A_{бк}$, мВ	K_A	Результат сепарации
0	Без использования люминофоров	Алмаз	—	0.1	≤ 50	1022	≥ 50	Н. и.
		Кимберлит	—	—	≤ 50	≤ 50	—	Н. и.
1	Композиция на основе ФЛ-530 и антрацена	Алмаз	0.11	0.4	109	1032	2.88	И
		Кимберлит	—	—	≤ 50	≤ 50	—	Н. и.
2	То же что п. 1 после гидрофобизации ФЛ-530	Алмаз	0.17	0.6	245	1169	1.60	И
		Кимберлит	—	—	≤ 50	≤ 50	—	Н. и.
3	Композиция на основе Э-515-115	Алмаз	0.11	0.4	59	1332	13.80	Н. и.
		Кимберлит	—	—	≤ 50	≤ 50	—	Н. и.
4	То же что п. 3 после гидрофобизации Э-515-115	Алмаз	0.17	0.6	167	1499	3.60	И
		Кимберлит	—	—	< 50	< 50	—	Н. и.

Примечание. Прочерк — не фиксировались; И, Н. и. — извлекаются и не извлекаются в концентрат.

Эксперименты осуществлялись на неизвлекаемых при стандартных настройках сепараторов алмазах. Согласно данным табл. 6, установлен факт практически полного извлечения предварительно обработанных люминофорсодержащим реагентом на основе гидрофобизированного ФЛ-530 и антрацена аномально люминесцирующих алмазных кристаллов в концентрат. Положительный результат достигается за счет увеличения $A_{мк}$ и K_A . На зернах кимберлита по $A_{мк}$ и K_A изменения в несколько раз меньше, но они не приводят к извлечению.

Применение гидрофобизированных люминофоров обеспечивает аномально люминесцирующим алмазам необходимые параметры спектральных характеристик, позволяющие идентифицировать их в качестве алмаза с извлечением в соответствующий концентрат. Увеличение $A_{мк}$ на зернах кимберлита незначительно, что не позволяет изменить его первоначальные спектральные характеристики и не допускает извлечения кимберлитовых зерен в алмазный концентрат.

Для получения высокой селективности рентгенолюминесцентной сепарации необходимо обеспечить максимальное снижение степени закрепления люминофорсодержащей композиции на зернах кимберлита. Требуемый результат достигается применением реагентов-диспергаторов, препятствующих адгезии на поверхности гидрофобных минералов кимберлита органического коллектора с зернами люминофоров. Для флотации алмазов выбраны реагенты разных классов химических соединений, используемые в качестве депрессоров. Выбранные реагенты проверялись путем поверхностной концентрации люминофоров на поверхности алмазов и зерен кимберлита. Методика эксперимента включала использование неорганического люминофора ФЛ-530 в составе люминофорсодержащих реагентов (водные эмульсии) на основе дизельной фракции и тяжелого газойля каталитического крекинга. Реагенты-диспергаторы загружались в водную фазу эмульсии. Исследование, выполненное с помощью визиометрической методики, показало, что люминофор закрепляется на поверхности минералов кимберлита в существенно меньшей мере, чем на поверхности алмаза. Для предотвращения закрепления люминофоров на природно гидрофобных зернах кимберлита целесообразно применение специальных реагентов-диспергаторов. При добавлении в водную фазу гексаметафосфата натрия селективность значительно увеличивается, а при его концентрации более 1.5 г/л люминофорсодержащая композиция практически не закрепляется на зернах кимберлита.

Лабораторные исследования показали эффективность ряда исследованных реагентов диспергаторов, для которых установлены оптимальные расходы, обеспечивающие максимальную селективность закрепления люминофоров на поверхности алмазов. Для оксиэтилендифосфоновой кислоты, гексаметафосфата, метасиликата и триполифосфата натрия расход составляет 1.5 г/л (табл. 7). Селективность закрепления рассчитывается как $C_{зл(ак)} = C_{ла} / 15 - C_{лк} / 3$.

ТАБЛИЦА 7. Реагенты-диспергаторы, обеспечивающие максимальную концентрацию и селективность закрепления люминофоров на поверхности алмазов

Реагент-диспергатор	Концентрация люминофора на поверхности алмаза $C_{ла}$, %	Концентрация люминофора на поверхности зерен кимберлита $C_{лк}$, %	Селективность закрепления люминофора, $C_{зл(ак)}$, Д. е.
Триполифосфат натрия	21.8	1.5	0.95
Гексаметафосфат натрия	23.5	1.6	1.03
Оксиэтилендифосфоновая кислота	25.5	1.9	1.07
Метасиликат натрия	22.5	7.9	–1.13

Методом факторного анализа второго порядка установлен оптимальный состав композиции люминофорсодержащего реагента. Эксперименты представлены массивом из пятнадцати опытов. Они обрабатывались с помощью исходной матрицы, образующей ортогональный центрально-композиционный план второго порядка с дополнением нулевой и звездных точек [20]. Методом математической обработки определялась область оптимальных соотношений между компонентами реагента модификатора МЛА-2 на основе гидрофобизированного ортосиликата цинка ФЛ-530-ГЗ. Выявлено, что максимальная селективность закрепления люминофоров на алмазах и кимберлите достигается при соотношениях воды и органического коллектора 90 : 1, коллектора-люминофора 9 : 1 при концентрации диспергатора ГМФ 1.5 г/л (рис. 3).

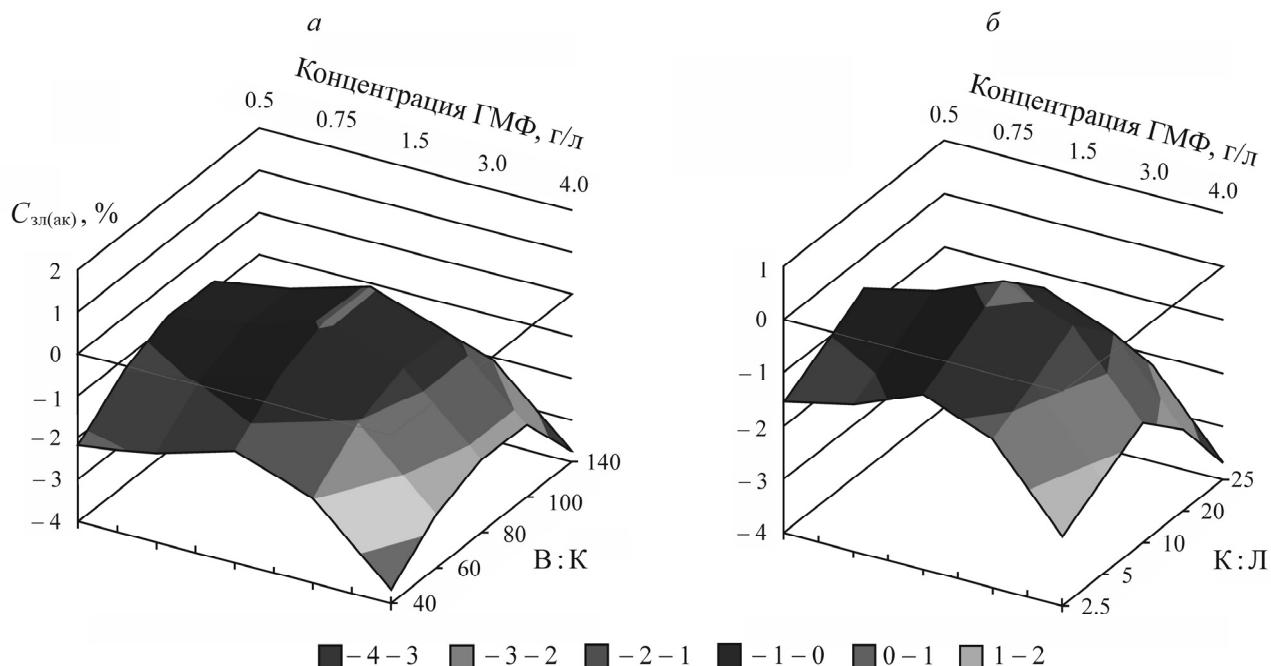


Рис. 3. Выбор параметров эмульсии применяемого реагента-модификатора по селективности закрепления люминофора $C_{zl(ak)}$: а — вода : коллектор (В : К); б — коллектор : люминофор (К : Л)

Аналогичные результаты получены с использованием люминофорсодержащего реагента МЛА-3 на основе сульфида цинка Э-515–115-Г5, обработанного реагентом-гидрофобизатором. Реагенты-модификаторы с выбранными параметрами компонентного состава обеспечивают необходимую корректировку параметров спектрально-кинетических характеристик не стандартно люминесцирующих алмазных кристаллов и их извлечение в алмазный концентрат рентгенолюминесцентной сепарации. Наблюдается высокая эффективность выбранных люминофорсодержащих реагентов-модификаторов, обеспечивших повышенное извлечение не стандартно люминесцирующих (слабо- и аномально светящихся) алмазов в концентрат на 40–75 % (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8. Испытание реагентов-модификаторов МЛА-2 и МЛА-3 на природных алмазосодержащих кимберлитовых продуктах

Люминофорсодержащая композиция	Исследуемый кристалл (минерал)	S_v	τ_z , мс	A_{mk} , мВ	$A_{ok} - A_v$, мВ	K_A	Извлечение кристаллов, %
Без использования люминофорсодержащих реагентов	Алмазный (сл)	0.15	4.3	120	564	5.7	40.00
	Алмазный (ан)	—	0.1	Н. и.	1022	≥ 50	20.00
	Зерно кимберлита	—	—	Н. и.	≤ 50	—	0.75
МЛА-2	Алмазный (сл)	0.22	1.6	329	1216	4.7	80.00
	Алмазный (ан)	0.17	0.6	275	1469	6.3	90.00
	Зерно кимберлита	—	—	Н. и.	≤ 50	—	0.90
МЛА-3	Алмазный (сл)	0.26	2.3	258	1105	5.0	95.00
	Алмазный (ан)	0.18	0.5	168	1465	9.9	90.00
	Зерно кимберлита	—	—	Н. и.	≤ 50	—	0.50

Примечание. сл, ан — слабо- и аномально люминесцирующие алмазные кристаллы; A_v — амплитуда быстрой компоненты; Н. и. — не измеряется.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ-МОДИФИКАТОРАМИ

Опытно-промышленная апробация режима подготовки алмазосодержащего материала с применением люминофорсодержащих эмульсий проводилась в основной операции рентгенолюминесцентной сепарации на одной из обогатительных алмазоизвлекающих фабрик [2]. Алмазы крупностью $-6+3$ мм, извлеченные из концентрата рентгенолюминесцентной сепарации и из концентрата липкостной сепарации, представляли основные типы исследуемых алмазов, содержащие слабо- и аномально светящиеся кристаллы. Кимберлитовый продукт содержал как минералы первичных (оливин, пироп, алюмосиликаты и др.), так и гипергенно-измененных (сульфиды, силикаты, гематит и др.) кимберлитов.

Результаты контрольной сепарации на обеих пробах показали, что извлечение алмазов из обработанного люминофорсодержащим реагентом кимберлитового продукта при использовании стандартных настроек сепаратора составило 95 %. Анализ кристаллов из концентрата рентгенолюминесцентной сепарации обнаружил, что извлечены ранее не извлеченные рентгенолюминесцентной сепарацией и отобранные из концентрата липкостной сепарации слаболюминесцирующие кристаллы, характеризующиеся минимальным превышением значений амплитуды медленной компоненты сигнала. Аномально люминесцирующие кристаллы алмазов в контрольном опыте не были извлечены.

В стендовых испытаниях исследовались пробы алмазосодержащего кимберлитового материала, обработанного реагентом-модификатором (водоорганическая эмульсия) на основе люминофоров ФЛ-530 и антрацена. Обработанный эмульсией и отмытый исходный алмазосодержащий материал поступал в рентгенолюминесцентный сепаратор ЛС-Д-4-03Н, настройки которого, в том числе границы и диапазоны спектрально-кинетических характеристик, соответствовали аналогичным параметрам действующих рентгенолюминесцентных сепараций. Установлено, что слабо- и аномально люминесцирующие алмазы приобретают требуемые характеристики сигнала рентгенолюминесценции, значения которых обеспечивают их извлечение в алмазный концентрат. Прирост извлечения алмазов по массе составил в первой серии стендовых испытаний 5.0, во второй — 4.7 %.

Полученные результаты подтвердили эффективность выбранных составов люминофорсодержащих реагентов и режимов обработки ими алмазосодержащего материала, обеспечивающих интенсивность и селективность закрепления люминофоров на поверхности алмазов. Это создает условия для практически полного извлечения ранее не извлекаемых кристаллов в стандартных режимах настройки рентгенолюминесцентных сепараторов.

ВЫВОДЫ

Показана возможность корректировки спектрально-кинетических характеристик не стандартно (слабо или аномально) люминесцирующих алмазных кристаллов применением люминофорсодержащих реагентов с использованием люминофоров Э-515-115 и ФЛ-530 на основе сульфида и ортосиликата цинка соответственно. К последующим испытаниям рекомендованы люминофорсодержащие реагенты на основе смеси люминофоров типа ФЛ-530 и антрацена, рентгеноспектральные характеристики которых максимально близки к значениям аналогичных характеристик нормально люминесцирующих природных алмазных кристаллов.

Максимальная устойчивость комплексов “люминофор – органическая жидкость (коллектор) – алмаз” при максимальной эффективности закрепления люминофорсодержащих реагентов на кристаллах алмаза достигается при использовании реагентов-гидрофобизаторов. К стендовым испытаниям по результатам экспериментальных исследований рекомендован бутиловый ксантогенат калия при концентрации $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Показано, что гидрофобизация входящего в состав композиции люминофора ФЛ-530 бутиловым ксантогенатом калия гарантирует его интенсивное закрепление на алмазах и извлечение кристаллов с нестандартными спектрально-кинетическими характеристиками люминесценции в соответствующий концентрат.

Экспериментально обоснован композиционный состав люминофорсодержащих реагентов, используемые компоненты которого позволяют обеспечить максимальную селективность их закрепления на поверхности алмазных кристаллов, включая соотношение между массами коллектора и люминофора, воды и коллектора. Для создания высокой селективности процесса путем предотвращения адгезии люминофорсодержащей композиции на зернах кимберлита предложено применение оксиэтилендифосфоновой кислоты, гексаметафосфата, метасиликата и полифосфатов натрия с концентрацией 1.0–1.5 г/л.

Полупромышленными испытаниями продемонстрировано общее увеличение извлечения в концентрат алмазов на 4.7–5.0 % за счет детектирования и извлечения аномально люминесцирующих алмазов. Выход кимберлита в концентрат при этом не увеличивается, что свидетельствует о высокой селективности процесса.

Подтверждена технологическая эффективность разработанного состава люминофорсодержащих композиций и режимных параметров их использования за счет практически полного извлечения ранее не извлекаемых кристаллов в стандартных режимах настройки рентгенолюминесцентных сепараторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Морозов В. В., Ковальчук О. Е., Подкаменный Ю. А., Яковлев В. Н. Исследование механизма и выбор режимов селективного закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах // ФТПРПИ. — 2020. — № 1. — С. 104–113.
2. Чантурия В. А., Морозов В. В., Двойченкова Г. П., Тимофеев А. С. Обоснование состава люминофорсодержащей композиции для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов в схемах рентгенолюминесцентной сепарации // Обогащение руд. — 2021. — № 4.
3. Морозов В. В., Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Чантурия Е. Л. Повышение эффективности модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов посредством гидрофобизации используемых люминофоров // ФТПРПИ. — 2021. — № 5. — С. 125–139.
4. Чантурия В. А., Морозов В. В., Двойченкова Г. П., Подкаменный Ю. А., Тимофеев А. С. Оптимизация состава и условий применения средств для модификации спектральных характеристик алмазов при рентгенолюминесцентном разделении // Горные науки и технологии. — 2023. — № 8 (4). — С. 313–326.
5. Дерябин В. А., Фарафонтова Е. П. Физическая химия дисперсных систем. — М.: Юрайт, 2018. — 86 с.
6. Сорокин М. М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. — М.: Изд. дом “МИСиС”, 2011. — 411 с.
7. CRC Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 2018. — 2560 p.

8. **Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.** Константы неорганических веществ. — М.: Дрофа, 2008. — 685 с.
9. **База данных.** Термические константы веществ. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>.
10. **Тарасевич Б. Н.** Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. — М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. — 22 с.
11. **Гонсалес Р., Вудс Р., Эддинс С.** Цифровая обработка изображений в среде Matlab. — М.: Техносфера, 2006. — 616 с.
12. **Yoon R. H., Flinn D. H., and Rabinovich Y. I.** Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, Vol. 185. — P. 363–370.
13. **Сепаратор “Полюс-М”.** Паспорт и инструкция по эксплуатации. — СПб.: АО “Буревестник”, 2015. — 134 с.
14. **Park J., Park S., Lee S., Kim Js, Kim G., and Yoo J.** A simple synthesis method for $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor films and their optical and luminescence properties, *J. Luminescence*, 2013, Vol. 134. — P. 71–74.
15. **Demchenko A. P.** Introduction to fluorescence sensing. Vol. 1: Materials and devices, New York, Springer, 2020. — 673 p.
16. **Lai H., Deng J., Fan G., Xu H., Chen W., Li S., and Huang L.** Mechanism study of xanthate adsorption on sphalerite/marmatite surfaces by ToF-SIMS analysis and flotation, *Minerals*, 2019, Vol. 9. — 205.
17. **Сидоров В. И., Малявский Н. И., Покидько Б. В.** Получение низкоосновных силикатов некоторых переходных металлов методом осаждения // Вестн. МГСУ. — 2007. — № 1. — С. 163–166.
18. **Liu J., Wang Y., Luo D., Chen L., and Deng J.** Comparative study on the copper activation and xanthate adsorption on sphalerite and marmatite surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, Vol. 439. — P. 263–271.
19. **Goryachev B., Ya K., and Nikolaev A.** The effect of copper, zinc and iron sulphates on sphalerite flotation by sulphhydryl collectors, *Tsvetnye Metally*, 2017, No. 3. — P. 7–12.
20. **Брагина В. И., Брагин В. И.** Технология обогащения полезных ископаемых. — Красноярск: ИПК СФУ, 2009. — 380 с.

Поступила в редакцию 23/X 2024

После доработки 05/XI 2024

Принята к публикации 08/XI 2024