

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ ПОСРЕДСТВОМ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

В. В. Морозов, В. А. Чантурия, Г. П. Двойченкова, Е. Л. Чантурия

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: dvoigr@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Комплексом термодинамических расчетов и спектральных исследований обоснованы концентрации реагентов-гидрофобизаторов (бутилового ксантогената и олеата натрия), обеспечивающие хемосорбцию и химическое взаимодействие с силикатной матрицей люминофора ФЛ-530. Обнаружено, что в оптимальных условиях происходит поверхностное взаимодействие реагентов-гидрофобизаторов с ортосиликатом цинка без протекания объемной реакции, которая приводит к снижению спектральных характеристик люминофора. Увеличение олеофильности люминофора ФЛ-530 повышает его способность удерживаться в органической фазе эмульсии и эффективность закрепления на поверхности алмазов. С использованием визиометрического анализа в ультрафиолетовом свете установлено повышение интенсивности закрепления гидрофобизированных люминофоров на алмазах и определены оптимальные концентрации растворов бутилового ксантогената калия и олеата натрия. Эксперименты на сепараторе “Полус-М” подтвердили эффективность использования гидрофобизированного люминофора ФЛ-530, обеспечивающего существенное увеличение амплитуд быстрой и медленной компонент сигнала рентгенолюминесценции слаболюминесцирующих алмазов и их извлечение в процессе сепарации.

Алмазы, рентгенолюминесцентная сепарация, люминофоры, композиция, спектрально-кинетические характеристики, модифицирование

DOI: 10.15372/FTPRPI20210512

Применение люминофоров для модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов является перспективным направлением повышения эффективности их извлечения методом рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС) [1]. Получение интенсивного сигнала с требуемыми параметрами от модифицированной поверхности алмазного кристалла обеспечивается эффективным закреплением на ней люминофоров с заданными характеристиками. С этой целью создается процесс интенсивной адгезии люминофорсодержащей композиции на алмазах при условии стабильного удерживания люминофоров на поверхности капель органической фазы [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 21-17-00020),
<https://rscf.ru/project/21-17-00020/>

Предлагаемые составы композиций используют неорганические и органические люминофоры, обеспечивающие увеличение амплитуды медленной и быстрой компонент сигнала рентгенолюминесценции алмазного кристалла. Однако применяемые неорганические люминофоры (ФЛ-530) характеризуются средним уровнем олеофильности, что приводит к их частичному переходу из алмазосодержащей композиции в объем водной фазы и, как следствие, к снижению результирующего сигнала рентгенолюминесценции [3].

Эффективность модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорсодержащими композициями может быть повышена за счет гидрофобизации используемых неорганических люминофоров с целью повышения олеофильности их поверхности и предупреждения перехода из органической составляющей эмульсии в объем водной фазы. Для решения данной задачи целесообразно применение специальных реагентов, адсорбирующихся на минералах и уменьшающих их поверхностную энергию [4, 5]. В качестве таких реагентов могут быть использованы сульфгидрильные и оксигидрильные ионогенные гетерополярные соединения, солидофильная группа которых обладает склонностью к хемосорбции на поверхности солеобразных минералов класса силикатов и сульфидов [6, 7].

МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Подход к выбору и определению номенклатуры реагентов-гидрофобизаторов и их концентраций основывается на создании условий для протекания реакций хемосорбции непосредственно на поверхности люминофоров без протекания объемной реакции в его матрице, что позволяет достигать увеличения олеофильности поверхности люминофора при сохранении его исходной спектральной активности.

Для обеспечения эффективности процессов взаимодействия реагентов-гидрофобизаторов с поверхностью неорганических люминофоров применялась методика термодинамических расчетов условий протекания поверхностных химических реакций, согласно которой хемосорбция является первой стадией химического взаимодействия поверхности люминофора с реагентом-гидрофобизатором. Она может рассматриваться как процесс замещения аниона солеобразного минерала анионом реагента-гидрофобизатора [8, 9]. Соотношение концентраций веществ — участников реакции ионного замещения определяется с использованием классической методики термодинамических расчетов равновесий химических реакций [10].

Характеристика условий протекания реакций на поверхности минералов, в данном случае на поверхности люминофора, включает выбор совокупности вероятных химических процессов, расчет изобарно-изотермических потенциалов ΔG (энергий Гиббса), констант равновесия K_p , определение связи между параметрами уравнения константы равновесия. Константы равновесия рассматриваемых реакций рассчитывались из величин соответствующих им энергий Гиббса [10]. Значения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 и произведений растворимости отдельных соединений для расчетов взяты из справочников и специальной литературы [11–14].

Экспериментальными исследованиями находились необходимые концентрации реагентов-гидрофобизаторов для обработки неорганического люминофора ФЛ-530, входящего в состав люминофорсодержащих композиций, и подтверждения увеличения их последующего закрепления на поверхности алмазных кристаллов.

Для определения изменения состава поверхности люминофора использовался метод ИК-фурье-спектроскопии, позволяющий диагностировать на ней малые количества веществ [15]. Спектральные исследования выполнены на ИК-фурье-спектрофотометре Bruker по стандартной методике, предусматривающей запрессовывание пробы люминофора в порошок бромистого калия [16].

Для оперативной оценки эффективности закрепления люминофоров на поверхности алмазов применялся метод визиометрического анализа, адаптированного к условиям контроля алмазосодержащих продуктов. Данный метод включает получение изображений кристаллов алмаза и зерен минералов кимберлита с закрепившимися люминофорами в УФ-излучении и визиометрический анализ изображений, фиксирующий участки с заданными цветовыми характеристиками (длиной волны или HSL характеристиками) и определяющий их долю относительно суммы всех участков изображения [17].

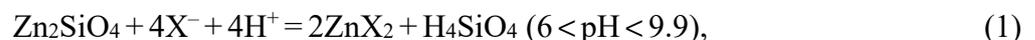
Изменение олеофильности неорганических люминофоров оценивалось с использованием экстракционной методики определения гидрофобных взаимодействий в системе “жидкое – жидкое – твердое” [18, 19]. Адаптированная для решаемой задачи методика позволяла проводить измерение распределения частиц неорганического люминофора между органической и водной фазами водоорганической эмульсии. Методика включала введение люминофора в объем эмульсии, встряхивание смеси в течение 1 мин, последующее отстаивание — 2 мин и разделение органической и водной фаз в делительной воронке. Исследуемый люминофор предварительно обрабатывался в растворе реагента-гидрофобизатора определенной концентрации при заданной температуре в течение необходимого времени.

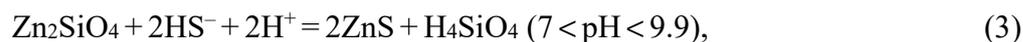
Спектрально-кинетические характеристики кристаллов алмаза и зерен кимберлита измерялись на приборе “Полюс-М” в статическом режиме [20]. Оценка вероятности извлечения алмазов и зерен кимберлита проводилась с использованием настроек, применяемых при проведении промышленного процесса рентгенолюминесцентной сепарации в селективном режиме. Это позволяло оценить эффективность модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов и их извлечение из смеси с минералами кимберлита в концентрат РЛС. Обрабатываемая проба состояла из слабо люминесцирующих природных кристаллов алмаза и зерен кимберлита. Для получения адекватных результатов в условиях колебания характеристик поверхности как алмазов, так и зерен кимберлита в каждый эксперимент загружали навеску из двух алмазов и десяти кристаллов кимберлита крупностью 1 мм. Такое соотношение позволяло получить сигнал, превышающий порог обнаружения объекта и устойчиво фиксируемый на сепараторе “Полюс-М”. Измеренные значения спектрально-кинетических характеристик (амплитуд быстрой и медленной компонент) корректировались для фактической крупности алмазов и минералов 2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов предложено введение в состав люминофорсодержащей композиции неорганического люминофора ФЛ-530, который характеризуется зеленым цветом свечения (длина волны излучения 525 нм). Люминофор состоит из ортосиликата цинка (силикатной матрицы), активированного марганцем ($Zn_{(2-x)}SiO_4 : xMn^{2+}$, где $0.12 \leq x \leq 0.40$) [21]. Данный люминофор преобразует падающее коротковолновое (ультрафиолетовое, рентгеновское и электронное) излучение в излучение видимого диапазона [22]. В качестве гидрофобизаторов люминофора испытаны бутиловый ксантогенат калия (КХ), олеиновая кислота (НОI), олеат натрия (NaOI) и сернистый натрий.

Взаимодействия матрицы люминофора с ионами реагентов гидрофобизаторов описываются реакциями (1)–(3). Реакции (4)–(6) представляют собой реакции растворения ортосиликата, ксантогената и олеата цинка.





При взаимодействии ортосиликата цинка с солями ксантогеновых и олеиновой кислот происходит первоначальное закрепление ксантогенат- и олеат-ионов на его поверхности и при возможности протекания объемной реакции с образованием соответственно ксантогената или олеата цинка по реакциям (1), (2). Закрепившиеся в рассматриваемых условиях на поверхности люминофора ионы олеиновой и ксантогеновой кислот являются эффективными гидрофобизаторами [6, 7].

Реакция (3) протекает с образованием сульфида цинка, который может устойчиво сохраняться на поверхности окисленных минералов (в данном случае люминофора) или окисляться с образованием элементарной серы [6]. В последнем случае возможна гидрофобизация поверхности люминофора.

Для оценки вероятности протекания реакций гидрофобизации (1)–(3) рассчитывались их термодинамические параметры. Энергии Гиббса образования компонентов реакций (1)–(3) и значения логарифма произведения растворимости соединений использовались в расчетах изменений энергии Гиббса (ΔG^0) при протекании соответствующих реакций, а также констант равновесия (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Энергии Гиббса и произведения растворимости компонентов реакций гидрофобизации ортосиликата цинка [11–14]

Соединение	ΔG^0 кДж/моль	$-\lg \text{ПП} (-\lg K_d)$
Zn_2SiO_4	-1492.80	—
ZnS	-200.70	—
Zn(ButX)_2	—	9.3
Zn(OI)_2	—	18.1
H_4SiO_4	-1332.90	—
Zn^{2+}	-147.16	—
HS^-	12.15	—

При отсутствии термодинамических данных по отдельным компонентам реакций требуемый результат — соотношение концентраций ионов в условиях равновесия химической реакции рассчитан с использованием констант равновесия (K_p) или произведений растворимости компонентов реакций. Например, для расчета ΔG^0 реакции (1) неизвестно точное значение энергии образования (ΔG^0) бутилового ксантогената цинка. Для получения корректного значения ΔG^0 реакция (1) представляется в виде двух полуреакций (4) и (5). Соответственно ΔG^0 реакции (1) рассчитывается как разность энергий Гиббса реакций (4) и (5), ΔG^0 реакции (4) — из энергий Гиббса образования ее компонентов, а ΔG^0 реакции (5) — по уравнению (7б) из произведения растворимости бутилового ксантогената цинка [23]:

$$\Delta G_{p5}^0 = -RT \ln K_p. \quad (7a)$$

В стандартных условиях ($R = 8.314$, $T = 25$ °C или 298 К, $\ln K_p = 2.3 \lg K_p$, $K_p = \text{ПП}$):

$$\Delta G_{p5}^0 = -8.314 \cdot 298 \cdot 2.3 \lg K_p \cdot 5 = -5698 \lg \text{ПП}_{\text{ZnX}_2}. \quad (7б)$$

Аналогичным образом произведение растворимости олеата цинка использовалось для расчета ΔG^0 реакции (2) — гидрофобизации ортосиликата цинка олеат-ионами. Значение произведения растворимости олеата цинка взято из работы [14].

При расчете граничной концентрации реагентов-гидрофобизаторов концентрация ортокремниевой кислоты принималась равной 10^{-4} моль/л, поскольку превышение этого значения в водных растворах не происходит из-за протекающей реакции полимеризации [24]. Выбранная щелочность среды (рН = 8) соответствует средним значениям для технической воды.

ТАБЛИЦА 2. Изменения энергии Гиббса (ΔG^0) при выполнении (1)–(6), константы равновесия и условия гидрофобизации

Номер реакции	ΔG^0 , ккал/моль	$\lg K_p$	Уравнение связи	Условие гидрофобизации при рН = 8, $[H_4SiO_4] = 10^{-4}$ моль/л
1	-240.68	42.24	$4\lg[X^-] = -\lg K_{p1} + \lg[H_4SiO_4] + 4pH$	$[X^-] = 2.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.04 г/л)
2	-340.40	59.80	$4\lg[OI^-] = -\lg K_{p2} + \lg[H_4SiO_4] + 4pH$	$[OI^-] = 1.05 \cdot 10^{-8}$ моль/л ($3 \cdot 10^{-6}$ г/л)
3	-265.00	46.50	$2\lg[HS^-] = -\lg K_{p3} + \lg[H_4SiO_4] + 2pH$	$[HS^-] = 5 \cdot 10^{-11}$ моль/л
4	-134.20	23.55	$\lg K_{p4} = \lg[H_4SiO_4] + 2\lg[Zn^{2+}] + 4pH$	—
5	52.99	-9.30	$\lg K_{p5} = \lg[Zn^{2+}] + 2\lg[X^-]$	—
6	103.13	-18.10	$\lg K_{p6} = \lg[Zn^{2+}] + 2\lg[OI^-]$	—

Расчетная концентрация ионов бутилового ксантогената и раствора бутилового ксантогената калия, обеспечивающая протекание химической реакции с образованием бутилового ксантогената цинка (1), составляет $2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для процесса хемосорбции принимается в десять раз меньшая концентрация — $2.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл. 2, строка 1).

Расчетная концентрация олеат-ионов и раствора олеиновой кислоты или олеата натрия, обеспечивающая процесс хемосорбции олеат-ионов и химической реакции с образованием олеата цинка уравнения (2), составляет $1.05 \cdot 10^{-8}$ и $1.05 \cdot 10^{-7}$ моль/л соответственно (табл. 2, строка 2).

Хемосорбция ионов S^{2-} и реакция сульфидизации люминофора по реакции (3) может протекать при концентрации гидросернистых ионов $5 \cdot 10^{-11}$ и $5 \cdot 10^{-10}$ моль/л (табл. 2, строка 3).

Результаты термодинамических расчетов показывают, что, хотя ортосиликат цинка представляет собой труднорастворимое соединение, вероятно не только протекание хемосорбции олеатных, ксантогенатных и сульфидных ионов, но и объемной реакции с образованием нормальных ксантогенатов, олеатов и сульфидов цинка.

Необходимо учитывать, что скорость хемосорбции в граничных условиях невелика. Кроме того, при малых концентрациях ксантогенатные и сульфидные ионы быстро окисляются. При выборе условий экспериментов выбирались интервалы концентраций реагентов-гидрофобизаторов, обеспечивающие как хемосорбцию анионов-гидрофобизаторов, так и протекание химических реакций с силикатной матрицей люминофора.

Интенсивный характер реакций взаимодействия ионов реагентов-гидрофобизаторов с силикатной матрицей люминофора является негативным фактором, поскольку ведет к образованию пленок продуктов, не эпитаксиальной структуре ортосиликата цинка, которые способны отслаиваться и не препятствуют дальнейшему протеканию химических реакций. Вследствие этого происходит превращение исходного люминофора в соединение, обладающее повышенной олеофильностью, но не имеющее необходимых спектральных характеристик. Важная задача дальнейших экспериментальных исследований — определение максимально допустимых концентраций реагентов-гидрофобизаторов для обработки неорганического люминофора ФЛ-530.

РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЮМИНОФОРА ФЛ-530 С РАСТВОРАМИ РЕАГЕНТОВ-ГИДРОФОБИЗАТОРОВ

Изменение поверхности люминофора ФЛ-530 в процессе взаимодействия с раствором бутилового ксантогената калия исследовано методом ИК-фурье-спектроскопии. В результате выполненных экспериментов получены ИК-спектры исходного люминофора и продуктов его взаимодействия с раствором бутилового ксантогената калия различных концентраций. Анализ полученных спектров показал, что после обработки люминофора ФЛ-530 раствором бутилового ксантогената калия на его поверхности диагностируется смесь исходного вещества и ксантогената цинка, что подтверждается присутствием в спектре поглощения обработанного люминофора (рис. 1в) пиков поглощения при волновых числах 576, 614, 867, 909 и 934 см^{-1} . Они характерны для ортосиликата цинка (рис. 1а) и вполне сопоставимы по интенсивности с пиками при волновых числах 1024, 1213, 1262, 1630, 2872, 2930, 2959 см^{-1} , присущих ксантогенату цинка (рис. 1б). Установлено, что при концентрациях бутилового ксантогената 10^{-3} моль/л и более протекает объемная реакция взаимодействия ортосиликата цинка с ионами ксантогената, обуславливающая превращение люминофора в спектрально неактивный ксантогенат цинка.

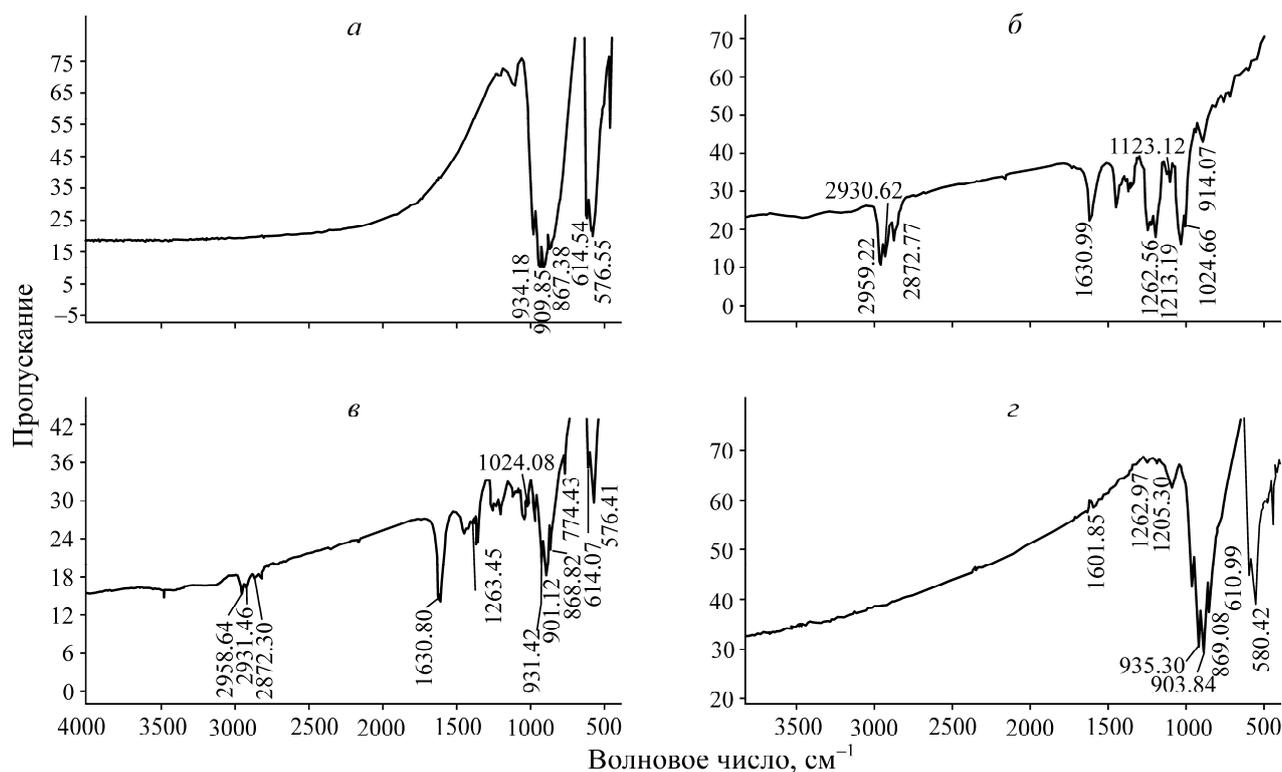


Рис. 1. ИК-спектры исходного люминофора ФЛ-530 (а), ксантогената цинка (б) и продуктов взаимодействия ФЛ-530 с раствором ксантогената при концентрации: в — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0.94 г/л); г — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.094 мг/л)

При концентрациях бутилового ксантогената менее $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается хемосорбция и реакция взаимодействия ортосиликата цинка с ионами ксантогената с образованием поверхностного ксантогената цинка, что отражается в ИК-спектрах наличием нескольких смещенных пиков поглощения 1205, 1262, 1601 см^{-1} (рис. 1г).

Полученные данные позволили определить граничную концентрацию раствора бутилового ксантогената (около $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, или 0.097 г/л), при превышении которой интенсифицируется объемная реакция. Обработка ФЛ-530 в растворах бутилового ксантогената граничной и меньшей концентрации не приводит к разрушению силикатной матрицы люминофора.

Во второй серии (рис. 2) получены и проанализированы ИК-спектры продуктов взаимодействия люминофора ФЛ-530 с раствором олеата натрия различных концентраций (10^{-4} – 10^{-3} моль/л). Даже при концентрациях олеата 10^{-3} моль/л, существенно превышающих необходимую для протекания химического взаимодействия ($1.05 \cdot 10^{-7}$ моль/л), не происходит объемной реакции взаимодействия силикатной матрицы люминофора с олеат-ионами, о чем говорит практически полное отсутствие в спектрах люминофора ФЛ-530 (рис. 2б) характерных для олеата цинка пиков поглощения при волновых числах 666, 995, 1114, 1626 см^{-1} (рис. 2а).

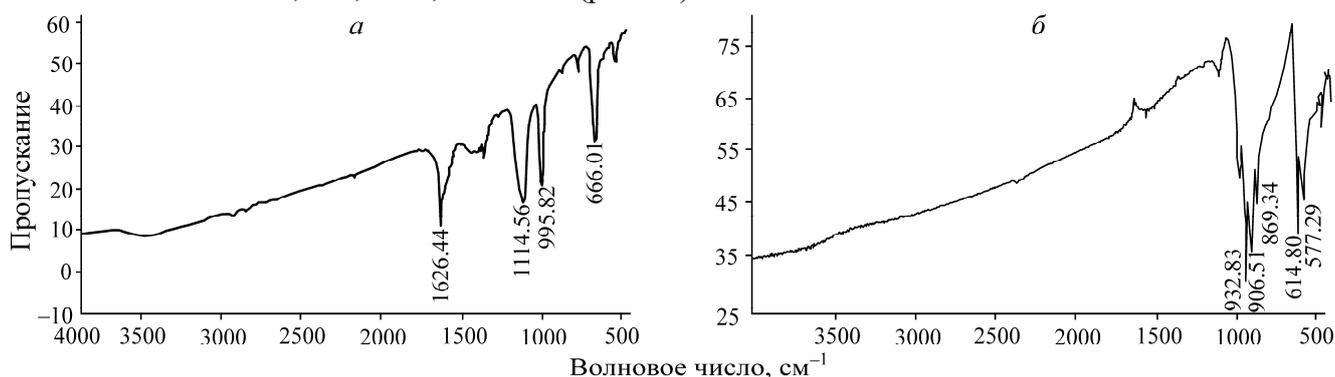


Рис. 2. ИК-спектры олеата цинка (а) и продукта взаимодействия ФЛ-530 с раствором олеата натрия (б) при концентрации олеат-ионов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.28 г/л)

Причиной торможения объемной химической реакции взаимодействия силикатной матрицы люминофора с олеат-ионами может являться ограниченная растворимость олеата натрия, как и других солей олеиновой кислоты, в воде. Константа критического мицеллообразования в растворах олеата натрия, по данным специальных исследований, составляет от $1.8 \cdot 10^{-4}$ до $2.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация олеат-ионов не может превышать аналогичные значения [25]. С учетом эффекта димеризации коэффициент активности ионов олеиновой кислоты в растворе снижается и приближается к 0.5. В условиях проводимых экспериментов переход олеата натрия в мицеллярную форму происходил при концентрациях 1 – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что обуславливает возможность адгезионного закрепления мицелл олеата натрия на поверхности минералов [14]. Это соединение фиксируется на ИК-спектрах люминофора ФЛ-530, обработанного олеатом натрия и высушенного без промывки осадка.

Полученные результаты показали, что обработка ФЛ-530 в растворах олеата натрия при концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л не приводит к разрушению исходной силикатной матрицы люминофора и на его поверхности закрепляется слой хемосорбированного олеат-иона и олеата натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОЛЕОФИЛЬНОСТИ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ РЕАГЕНТАМИ-ГИДРОФОБИЗАТОРАМИ

Рассмотренные режимы гидрофобизации люминофора ФЛ-530 проверялись методом экстракции твердой фазы в системе “вода – органическая фаза (экстрагент) – твердая фаза (люминофор)”. Экспериментальная часть состояла в измерении распределения люминофора между органической и водной фазами водоорганической эмульсии. Использовались растворы сернистого натрия, изобутилового ксантогената калия и олеата натрия с концентрацией от 10^{-4}

до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Обработка проводилась в течение 10–40 мин при комнатной и повышенных температурах (до 45 °С). После обработки избыток раствора удалялся. Осадок, содержащий люминофор, промывался и высушивался при той же температуре. Навеска люминофора в сухом виде переносилась в дизельное топливо, где размешивалась в интенсивном режиме в течение 1 мин. После диспергирования люминофора в дизельном топливе в колбу добавлялась вода и производилось встряхивание смеси в течение 1 мин до образования капельной эмульсии. Затем эмульсия переносилась в делительную воронку, отстаивалась 10 мин и из нее удалялась водная фаза с утонувшим люминофором. При проведении экспериментов поддерживался следующий режим: масса навески ФЛ-530 — 100 мг, объем ДТ — 3 мл, объем водной фазы — 40 мл. Для приближения к условиям процесса обработки алмазосодержащих продуктов люминофорсодержащими композициями в водную фазу добавляли гексаметафосфат натрия при концентрации в водной фазе 1.0 г/л и алкилсульфонат натрия при концентрации 0.1 г/л.

Предварительные опыты показали, что действие гидрофобизаторов полностью проявляется в результате обработки люминофора в течение 10 мин при температуре 40 °С. Выбранный режим близок к ранее рекомендованному (температура 45 °С, время обработки 10–40 мин) при исследовании гидрофобизации аналогичного по составу люминофора К-35 в растворе изопропилового ксантогената калия [3].

В первой серии опытов (табл. 3) исследовалось действие сернистого натрия и бутилового ксантогената калия в качестве реагентов-гидрофобизаторов. Учитывая результаты термодинамических расчетов и опыт применения сульфидизаторов, во флотационных системах применялся водный раствор сернистого натрия с концентрацией суммы сульфидных ионов от $4 \cdot 10^{-4}$ до $2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Значение pH среды при добавках сернистого натрия составило от 8.5 до 9.1. Обработка раствором бутилового ксантогената калия проводилась при концентрации ионов ксантогената от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. В опытах 11–14 использовалась последовательная обработка люминофора сернистым натрием и изобутиловым ксантогенатом, что является обычным приемом, используемым при флотации окисленных минералов цветных металлов, в том числе цинка [26, 27].

ТАБЛИЦА 3. Влияние гидрофобизации люминофора ФЛ-530 сернистым натрием (Na_2S) и бутиловым ксантогенатом калия на его экстракцию в органическую фазу эмульсии

Номер опыта	Реагенты	$[\text{S}^{2-}]$, г/л	$[\text{S}^{2-}]$, моль/л	$[\text{X}]$, г/л	$[\text{X}]$, моль/л	Экстракция в органическую фазу, %	Потери в водной фазе, %
1	Без реагентов	—	—	—	—	87.3	12.7
2	Na_2S	0.013	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—	90.3	9.7
3		0.065	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	92.2	7.8
4		0.130	$4 \cdot 10^{-3}$	—	—	92.3	7.7
5		0.655	$2.1 \cdot 10^{-2}$	—	—	90.2	9.8
6		KButX	—	—	0.019	10^{-4}	88.9
7	—		—	0.094	$5 \cdot 10^{-4}$	93.8	6.2
8	—		—	0.188	10^{-3}	96.5	3.5
9	—		—	0.940	$5 \cdot 10^{-3}$	97.5	2.5
10	—		—	1.880	10^{-2}	98.5	1.5
11	$\text{Na}_2\text{S} / \text{KButX}$	0.013	$4 \cdot 10^{-4}$	0.188	10^{-3}	96.7	3.3
12		0.065	$2 \cdot 10^{-3}$	0.970	$5 \cdot 10^{-3}$	97.4	2.6
13		0.130	$4 \cdot 10^{-3}$	1.500	10^{-2}	98.6	1.4
14		0.130	$4 \cdot 10^{-3}$	1.500	10^{-2}	99.1	0.9

Примечание. X — ион бутилового ксантогената.

Результаты исследований показали, что сернистый натрий проявляет себя как умеренный гидрофобизатор ФЛ-530, при использовании которого переход люминофора в водную фазу снижается на 30–40 % (табл. 3, опыты 2–4). Избыточная концентрация сульфидных ионов приводит к обратному эффекту (табл. 3, опыт 5). Существенно лучшие результаты достигаются при гидрофобизации ФЛ-530 бутиловым ксантогенатом: доля концентрируемого в водной фазе люминофора уменьшается до 12 раз (табл. 3, опыты 6–10). Последовательная обработка сернистым натрием и ксантогенатом дала результат на уровне использования одного ксантогената (табл. 3, опыты 11–14), т. е. обработка люминофора сульфидными ионами перед гидрофобизацией ксантогенатом не дает существенного положительного результата.

Во второй серии (табл. 4) в качестве гидрофобизаторов люминофора ФЛ-530 исследованы олеиновая кислота и олеат натрия в условиях естественной щелочности среды (рН=6.1 и 8.5 соответственно). Диапазон концентрации реагентов (10^{-4} – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) обеспечивал как хемосорбцию олеатных ионов, так и их химическое взаимодействие с ортосиликатом цинка (матрица люминофора ФЛ-530). Результаты исследований показали, что олеиновая кислота проявляет себя как эффективный гидрофобизатор люминофора ФЛ-530, снижающий его потери в водную фазу в 5 раз (табл. 4, опыты 2–5). Еще более эффективным гидрофобизатором является олеат натрия, при действии которого переход ФЛ-530 в водную фазу снижается в 7.6 раз (табл. 4, опыты 6–9).

ТАБЛИЦА 4. Влияние гидрофобизации люминофора ФЛ-530 олеиновой кислотой и олеатом натрия на его экстракцию в органическую фазу эмульсии

Номер опыта	Обработка олеиновой кислотой		Обработка олеатом натрия		Экстракция в органическую фазу, %	Потери в водной фазе, %
	[НО], г/л	[НО], моль/л	[ОИ], г/л	[ОИ], моль/л		
1	—	—	—	—	87.3	12.7
2	0.028	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	89.6	10.4
3	0.056	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	92.5	7.5
4	0.280	10^{-3}	—	—	96.3	3.7
5	0.560	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	97.3	2.7
6	—	—	0.028	$1 \cdot 10^{-4}$	91.0	9.0
7	—	—	0.056	$2 \cdot 10^{-4}$	94.3	5.7
8	—	—	0.280	10^{-3}	96.2	3.8
9	—	—	0.560	$2 \cdot 10^{-3}$	98.2	1.8

Визуально отмечено, что при повышенной концентрации олеата натрия (10^{-3} моль/л и более) наблюдаются капельные конгломераты “люминофор–олеат натрия”, обусловленные присутствием молекулярной формы олеата натрия, которая характеризуется повышенной адгезионной способностью относительно кальциевых минералов [14]. Образование агрегатов “люминофор — олеат натрия” может приводить к закреплению люминофора на минералах кимберлита. В соответствии с данными результатами исследования сделан вывод о том, что в процессе гидрофобизации люминофоров целесообразно использовать концентрации реагентов-гидрофобизаторов, не превышающие критическую константу мицеллообразования (ККМ).

ВИЗИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ

Устойчивое закрепление гидрофобизированного неорганического люминофора в органической фазе эмульсии приводит к увеличению его количества на поверхности алмазов и повышению интенсивности его люминесценции. Однако разрушение силикатной матрицы люминофора под действием ксантогенатных ионов будет приводить к снижению его спектральной активности. Следовательно, вывод о положительном влиянии гидрофобизации люминофоров на эффективность модифицирования спектральных характеристик алмазов может быть сделан только по результатам визиометрического анализа закрепления люминофора на поверхности кристаллов и снятия спектрально-кинетических характеристик алмазов в режиме рентгенолюминесценции.

Визиометрический анализ взаимосвязи условий гидрофобизации люминофоров и количества закрепленного люминофора на поверхности кристаллов алмаза (рис. 3, рис. 4) проходил в выбранных режимах приготовления композиции на основе люминофора ФЛ-530 и дизельного топлива. В соответствии с выбранной методикой получали изображения кристаллов алмазов и зерен кимберлита в ультрафиолетовом свете (рис. 3) и проводился визиометрический анализ изображений распределения люминофора путем фиксации излучения с длиной волны 525 нм, характерного для спектра люминесценции ФЛ-530 (рис. 4). Сравнение доли площади участков, занятых люминофором, относительно площади кристалла алмаза или зерен люминофора позволило оценить эффективность исследованных режимов гидрофобизации.

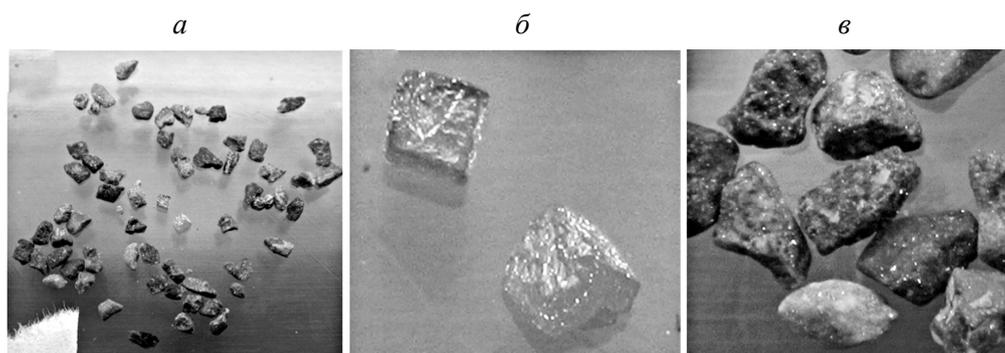


Рис. 3. Изображения в ультрафиолетовом свете алмазов и зерен кимберлита с закрепившемся на них люминофором: *а* — общая проба; *б* — кристаллы алмаза; *в* — зерна кимберлита

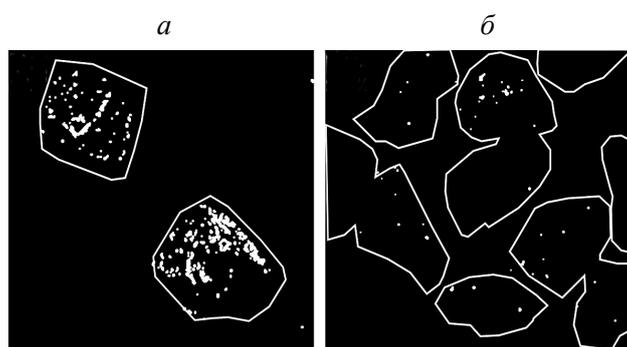


Рис. 4. Визиометрический анализ закрепления люминофоров на поверхности кристаллов алмазов (*а*) и на зернах кимберлита (*б*)

Результаты анализа измерений, представленные в табл. 5, показали, что гидрофобизация сернистым натрием повышает эффективность закрепления люминофоров на алмазах на 25–30 %.

ТАБЛИЦА 5. Влияние гидрофобизации на эффективность закрепления люминофора ФЛ-530 на алмазах и минералах кимберлита

Номер опыта	Режим обработки	[S ²⁻], моль/л	[X], моль/л	Доля люминофора на поверхности алмазов, %	Доля люминофора на поверхности минералов кимберлита, %
1	Без обработки	—	—	10.5	0.8
2	Na ₂ S	4·10 ⁻⁴	—	13.3	1.1
3		2·10 ⁻³	—	15.2	1.8
4		4·10 ⁻³	—	15.3	1.9
5		2.1·10 ⁻²	—	13.2	1.1
6		—	10 ⁻⁴	22.5	0.8
7	KButX	—	5·10 ⁻⁴	28.8	1.2
8		—	10 ⁻³	29.0	1.5
9		—	5·10 ⁻³	31.1	1.5
10		—	10 ⁻²	24.2	1.2
11	Na ₂ S / KButX	4·10 ⁻⁴	10 ⁻³	15.2	3.3
12		2·10 ⁻³	5·10 ⁻³	26.5	2.6
13		4·10 ⁻³	10 ⁻²	29.3	1.4
14		4·10 ⁻³	10 ⁻²	38.0	2.9

Однако наибольший эффект получен при использовании бутилового ксантогената калия отдельно или после предварительной обработки люминофора сернистым натрием. При максимальной концентрации ксантогената в растворе наблюдается снижение интенсивности свечения люминофора (табл. 5, опыт 10). Это соответствует результатам термодинамических расчетов и спектральных исследований, показавших, что при повышенных концентрациях ионов бутилового ксантогената (более 5·10⁻³ моль/л) происходит превращение ортосиликата цинка в ксантогенат цинка, не обладающий способностью люминесцировать.

При повышенных концентрациях олеиновой кислоты и олеата натрия интенсивность люминесценции существенно увеличивается, но при этом возрастает интенсивность люминесценции люминофора на поверхности зерен кимберлита (табл. 6, опыты 4, 5, 8, 9). При использовании в качестве гидрофобизатора олеата натрия максимальная контрастность в способности люминофора закрепиться на алмазах и кимберлите достигается с использованием малых концентраций реагента — 1–2·10⁻⁴ моль/л (табл. 6, опыты 2, 3, 6, 7). Это объяснимо с позиции установленного эффекта образования агрегатов капель олеата натрия и люминофора, закрепляющихся на минералах кимберлита.

ТАБЛИЦА 6. Влияние гидрофобизации на эффективность закрепления люминофора ФЛ-530 на алмазах и минералах кимберлита

Номер опыта	Обработка	[OI], моль/л	Доля люминофора на поверхности алмазов, %	Доля люминофора на поверхности минералов кимберлита, %
1	Без обработки	—	10.5	0.8
2	HOI	1·10 ⁻⁴	15.3	1.3
3		2·10 ⁻⁴	18.8	2.3
4		10 ⁻³	20.6	5.7
5		2·10 ⁻³	23.0	16.5
6		—	1·10 ⁻⁴	16.0
7	NaOI	—	2·10 ⁻⁴	20.8
8		—	10 ⁻³	32.5
9		—	2·10 ⁻³	34.0

Результаты исследований подтвердили ранее сделанный вывод о возможности использования для гидрофобизации люминофора олеата натрия при низких концентрациях, не превышающих ККМ.

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Результаты спектрального и визиометрического анализов позволили определить режимы предварительной гидрофобизации люминофора ФЛ-530 перед использованием его в качестве составляющего компонента люминофорсодержащей эмульсии. Для подтверждения выводов и установления возможных особенностей влияния реагентов-гидрофобизаторов на спектрально-кинетические характеристики алмазных кристаллов и минералов кимберлита поставлены эксперименты с использованием сепаратора “Полнос-М”. Измерения проводили в статическом режиме. Исследовались следующие характеристики сигнала рентгенолюминесценции: свертка Sv , амплитуда медленной компоненты $A_{МК}$, амплитуда быстрой компоненты $A_{БК}$, отношение амплитуд компонент K_A , постоянная времени затухания τ_3 .

Критерий разделения (селективности) — отношение амплитуд компонент сигнала рентгенолюминесценции (K_A) рассчитывали по формуле [28]:

$$K_A = \frac{A_{БК} + A_{МК} - A_B}{A_{МК}}, \quad (8)$$

где A_B — амплитуда сигнала рентгенолюминесценции воздуха.

Гидрофобизация люминофора ФЛ-530 бутиловым ксантогенатом калия повышает $A_{МК}$ алмазов на 136 мВ, $A_{БК}$ на 137 мВ (табл. 7, опыт 2). Увеличение $A_{МК}$ и $A_{БК}$ придает слабо люминесцирующим алмазам спектральные характеристики, достаточные для их извлечения в концентрат в процессе рентгенолюминесцентной сепарации. Изменение сигнала на зернах кимберлита по $A_{МК}$ и $A_{БК}$ существенно меньше и не приводит к их извлечению в алмазный концентрат. Режим обработки с использованием сернистого натрия и бутилового ксантогената калия также позволил извлечь слабосветящиеся алмазы (табл. 7, опыт 3).

ТАБЛИЦА 7. Результаты проверки режимов гидрофобизации люминофора ФЛ-530 на слабо люминесцирующих алмазах А и минералах кимберлита К с применением бутилового ксантогената калия KButX, сернистого натрия Na_2S и олеата натрия NaOl

Номер опыта	Режим обработки ФЛ-530	Минерал	Свертка	τ_3 , мс	$A_{МК}$, мВ	$A_{БК}$, мВ	A_B , мВ	K_A	Результат сепарации
1	Негидрофобизированный	А	0.11	0.4	109	1032	911	2.88	Не извлекается
		К	—	—	Менее порога обнаружения				Не извлекается
2	KButX (10^{-3} моль/л)	А	0.17	0.6	245	1169		1.60	Извлекается
		К	—	—	Менее порога обнаружения				Не извлекается
3	Na_2S (10^{-3} моль/л) KButX (10^{-3} моль/л)	А	0.32	1.0	237	1190		2.24	Извлекается
		К	—	—	Менее порога обнаружения				Не извлекается
4	NaOl (10^{-4} моль/л)	А			237	1210		2.70	Извлекается
		К			56	1356		1.10	Не извлекается
5	NaOl (10^{-3} моль/л)	А			367	1306		2.47	Извлекается
		К	0.18	0.24	212	1195		2.22	Извлекается

Использование в качестве реагента-гидрофобизатора олеата натрия при концентрации 10^{-4} моль/л приводит к росту $A_{МК}$ и $A_{БК}$ алмазов соответственно на 128 и 158 мВ, что позволяет извлечь их в процессе РЛС (табл. 7, опыт 4). При этом увеличивается амплитуда сигналов и на минералах кимберлита, что в условиях эксперимента не привело к извлечению минерала в концентрат. Дальнейшее повышение концентрации олеата натрия до 10^{-3} моль/л позволяет в еще большей мере увеличить $A_{МК}$ и $A_{БК}$ алмазов, однако при этом заметен рост соответствующих значений амплитуд сигнала для минералов кимберлита, что приводит к их извлечению и разубоживанию алмазного концентрата (табл. 7, опыт 5). Таким образом, результаты экспериментов с использованием раствора олеата натрия подтвердили результаты спектральных исследований и показали возможность применения олеата натрия в малых концентрациях (до 10^{-4} моль/л) как гидрофобизатора для люминофора ФЛ-530.

Наращивание сигнала на минералах кимберлита, наблюдаемое даже при малых концентрациях олеата натрия, является негативным фактором, который приведет к увеличению выхода в концентрат разновидностей минералов кимберлита, обладающих природной малоинтенсивной рентгенолюминесценцией. Для повышения олеофильности люминофора ФЛ-530 рекомендован более селективный режим гидрофобизации, предусматривающий обработку люминофора ФЛ-530 в растворе бутилового ксантогената калия при концентрации $1-5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 10 мин при температуре 40°C , что обеспечивает максимальную устойчивость и селективное закрепление люминофорсодержащей композиции на поверхности алмазов и их извлечение в процессе РЛС.

ВЫВОДЫ

На основе комплекса термодинамических расчетов, спектральных и визиометрических исследований определены необходимые концентрации сульфидных, ксантогенатных и олеатных ионов, обеспечивающие гидрофобизацию поверхности люминофора ФЛ-530 без разрушения его силикатной матрицы и изменения интенсивности исходной люминесценции.

Увеличение олеофильности люминофора ФЛ-530 после обработки реагентами гидрофобизаторами в оптимальных режимах приводит к росту удерживающей способности органической фазы эмульсии по отношению к люминофору и эффективности его закрепления на поверхности алмазов.

Разработан режим повышения олеофильности люминофора ФЛ-530 за счет его обработки в растворе бутилового ксантогената калия при концентрации $1-5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 10 мин при температуре 40°C , обеспечивающий максимальную устойчивость люминофорсодержащей композиции и эффективность ее закрепления на алмазах вследствие практически полного закрепления люминофора в органической фазе эмульсии.

Обработка алмазов эмульсией, содержащей в органической фазе гидрофобизированный люминофор ФЛ-530, позволяет модифицировать спектрально-кинетические характеристики слабо и аномально люминесцирующих кристаллов до значений, обеспечивающих их селективное извлечение в концентрат РЛС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Морозов В. В., Яковлев В. Н., Ковальчук О. Е., Подкаменный Ю. А. Экспериментальное обоснование состава люминофорсодержащих композиций для извлечения не люминесцирующих алмазов // ФТПРПИ. — 2019. — № 1. — С. 128–136.

2. 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.
3. Ковальчук О. Е., Двойченкова Г. П., Яковлев В. Н. Повышение извлечения аномально люминесцирующих алмазов методом модифицирования свойств их поверхности // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в XXI веке (Плаксинские чтения — 2019). — М., 2019. — С. 253–255.
4. Дерябин В. А. Фарафонтowa Е. П. Физическая химия дисперсных систем / под науч. ред. Е. А. Кулешова. — М.: Юрайт, 2018. — 86 с.
5. Shchukin E. and Zelenev A. Physical-chemical mechanics of disperse systems and materials, CRC Press, 2016. — 400 p.
6. Сорокин М. М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. — М.: ИД МИСиС, 2011. — 411 с.
7. Абрамов А. А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов. — М.: МГГУ, 2010. — 607 с.
8. Фиштик И. Ф. Термодинамика сложных химических равновесий. — Кишинев: Штиинца, 1989. — 313 с.
9. Бондарева Л. П., Кунахова Е. Н., Никулина А. В. Ионнообменное концентрирование неорганических анионов из водных растворов // Вестн. ВГУИТ. — 2016. — № 4. — С. 222–227.
10. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика. — М.: Мир, 2007. — 494 с.
11. Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 2018. — 2560 p.
12. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ. — М.: Дрофа, 2008. — 685 с.
13. База данных “Термические константы веществ”. ИТЭС ОИВТ РАН и Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcme.html>.
14. Чантурия В. А., Кондратьев С. А. Закономерности флотации несulьфидных минералов oleиновой кислотой // ФТПРПИ. — 2014. — № 1. — С. 162–170.
15. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 328 с.
16. Тарасевич Б. Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии. — М.: Изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. — 22 с.
17. Гонсалес Р., Вудс Р., Эдлинс С. Цифровая обработка изображений в среде Matlab. — М.: Техносфера, 2006. — 616 с.
18. 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.
19. Abraham M. H. and Acree W. E. Equations for the transfer of neutral molecules and ionic species from water to organic phases, J. Org. Chem. 2010, Vol. 75. — P. 1006–1015.
20. Сепаратор “Полюс-М”. Паспорт и инструкция по эксплуатации. — СПб.: АО “Буревестник”, 2015. — 134 с.
21. Park J., Park K., Lee S., Kim J., Kim G., and Yoo J. A simple synthesis method for Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor films and their optical and luminescence properties, J. Lumin., 2013, Vol. 134. — P. 71–74.
22. Demchenko A. P. Introduction to fluorescence sensing, Vol. 1: Materials and Devices, New York: Springer, 2020. — 673 p.
23. Годэн А. М. Флотация. — М.: Госгортexиздат, 1959. — 656 с.

24. **Сидоров В. И., Малявский Н. И., Покидько Б. В.** Получение низкоосновных силикатов некоторых переходных металлов методом осаждения // Вестн. МГСУ. — 2007. — № 1. — С. 163—166.
25. **Яковлева А. А., Чыонг С. Н., Придатченко Ю. В., Шуваева Е. М.** К вопросу о критической концентрации мицеллообразования олеата натрия // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2013. — № 1. — С. 105–111.
26. **Ahmed A. Seifelnasr, Ghorashi Z. Zain, and Abdel-Zaher M. Abouzeid** Flotation of an oxidized copper sulfide ore, J. Min. World Express (MWE), Vol. 6, 2017. — P. 1–9.
27. **Морозов В. В., Пестряк И. В., Эрдэнэзуул Ж.** Влияние концентрации неионогенного собирателя — аллилового эфира амилксантогеновой кислоты на флотацию медно-молибденовых руд // Цв. металлы. — 2018. — № 11. — С. 14–20.
28. **Макалин И. А.** Исследование закономерностей распределения характеристик рентгеновской люминесценции алмазосодержащего сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2013. — 140 с.

Поступила в редакцию 23/VIII 2021

После доработки 30/VIII 2021

Принята к публикации 10/IX 2021