

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АНОМАЛЬНО СВЕЯЩИХСЯ АЛМАЗОВ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ

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

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

Установлен механизм взаимодействия алмазо-минеральной смеси с реагентом-модификатором, включающий стадию адгезионного закрепления люминофоров на зернах алмазов и кимберлита. Выбраны рациональные составы реагентов-модификаторов и параметры процесса, обеспечивающие эффективное закрепление люминофорсодержащих композиций на алмазах. Предложен критерий селективности воздействия реагентов-модификаторов на спектральные характеристики алмазов, применение которого обеспечивает выбор режимов извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов из кимберлитов рентгенолюминесцентной сепарацией. Определены рациональные параметры варьирования состава органического коллектора, водной фазы реагента-модификатора и процесса обработки реагентом алмазо-кимберлитовых продуктов перед операцией рентгенолюминесцентной сепарации. Проверка выбранных составов реагента-модификатора и режимов обработки алмазосодержащих продуктов показала возможность практически полного извлечения в концентрат слабо и аномально люминесцирующих алмазов при минимальном выходе кимберлита.

Слабо и аномально светящиеся алмазы, кимберлит, модифицирование люминесцентных свойств, люминофоры, реагенты-модификаторы, механизм взаимодействия, критерий селективности

DOI: 10.15372/FTPRPI20230311

Повышение извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов остается важной задачей, решение которой обеспечит существенный рост производительности алмазоизвлекающих предприятий [1]. Перспективным направлением решения этой задачи является использование современных технологий модифицирования спектральных характеристик алмазов, в том числе с помощью люминофорсодержащих композиций [2]. Важное условие эффективного применения разрабатываемой технологии — поддержание условий максимально селективного воздействия реагентов-модификаторов на кристаллы алмазов. Решение задачи селективного

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 21-17-00020). <https://rscf.ru/project/21-17-00020/>

закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах во многом аналогично решению задачи селективного закрепления собирателя при флотации алмазов в процессах пенной сепарации алмазосодержащего материала. В обоих случаях эффективность процесса определяется прочностью закрепления органической жидкости — коллектора или собирателя — на гидрофобной поверхности алмазов при минимальном закреплении на поверхности кимберлита [3].

По механизму процессов рассматриваемая система близка как к процессу кондиционирования исходного питания пенной сепарации в плотных средах, так и к закреплению тонкодиспергированных капель собирателя на поверхности алмазов в объеме флотационной пульпы [4, 5]. Главное отличие от процесса пенной сепарации — необходимость удержания каплями коллектора зерен люминофора, что создает ограничения на применение реагентов-регуляторов закрепления коллектора на поверхности минералов кимберлита. Устойчивость таких агрегатов, обеспечиваемая интенсивным адгезионным взаимодействием алмазов и люминофоров с органической жидкостью (коллектором), достигается при максимальных значениях трехфазного краевого угла смачивания в системе “минерал — капля коллектора – водная среда” [6].

Другое отличие заключается в отсутствии или минимизации при обработке смеси алмазов и кимберлита люминофорсодержащими композициями роли воздушной фазы, которая, кроме транспортирования алмазов в пенный слой, решает задачу перераспределения собирателя между флотирующимися и не флотирующимися минералами. Отличием данной системы от процессов флотации и пенной сепарации также является достаточно большая крупность обрабатываемого материала (2–5 мм против 0.5–2 мм в пенной сепарации).

Задача выбора органического коллектора решается с использованием энергетического подхода, обуславливающего применение органических жидкостей с поверхностной энергией, близкой к энергии раздела “алмаз – водная фаза”. В качестве таких коллекторов целесообразно использовать нефтепродукты с энергией поверхности в интервале 28–45 мДж/м², например дизельное топливо, минеральные нефтяные масла, гексадекан и др., а также их смеси [7].

Цель настоящей работы — определение механизма и условий селективного закрепления люминофорсодержащей композиции на поверхности слабо и аномально люминесцирующих алмазов в водной среде в присутствии минералов кимберлита, установление влияния ионно-молекулярного состава водной фазы (рН, Eh, минерализация) на устойчивость и селективность закрепления, выбор оптимального состава водной фазы люминофорсодержащих эмульсий.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Механизм взаимодействия алмазов, люминофоров и органической жидкости в водной среде изучался методами люминесцентной и комбинированной (ультрафиолет — видимый свет) микроскопии, обеспечивающими наблюдение и регистрацию изображений макро- и микрообъектов с применением эффекта фотолюминесценции [8]. В настоящих исследованиях использовался люминесцентный микроскоп “Микромед 3 ЛЮМ”.

Влияние реагентов на гидрофобность поверхности исследуемых объектов оценивалось методом измерения краевых углов смачивания [9]. Поверхность минералов обрабатывалась исследуемой водной системой, наносилась капля органического вещества и измерялся краевой угол смачивания. Измерения проводились на установке OCA 15EC Package 1 с модулем прямого дозирования SD-DM и обработкой результатов измерений при помощи пакета SCA 20.

Для исследований олеофильности алмазов, минералов кимберлита и люминофоров использовалась установка [6], обеспечивающая подачу диспергированной органической жидкости в рабочую зону, в которой происходило закрепление исследуемых компонентов (алмазов, люминофоров), всплывание органической жидкости с закрепившимися компонентами и последующая разгрузка сфлотированных фракций в приемник.

Эффективность закрепления люминофоров на поверхности алмазов и минералов кимберлита оценивалась по изображениям люминесценции изучаемых объектов в ультрафиолетовом излучении. Изображения алмазов и минералов кимберлита после обработки люминофорсодержащими средами выполнялись на люминоскопе “Луч-1Ф”, оснащенный источниками УФ-излучения с длиной волны 273 и 365 нм. Полученные изображения диагностировались визиометрическим анализом, позволяющим оценить концентрацию люминофора и его распределение на поверхности анализируемых образцов [6, 7].

Для определения результатов модифицирования поверхности алмазов люминофорсодержащими композициями и возможности извлечения алмазов применялся портативный сепаратор “Полус-М”, воспроизводящий настройки промышленных рентгенолюминесцентных сепараторов [10]. Аналого-цифровая система регистрации сепаратора обеспечивала возможность работы как в амплитудно-временном режиме, так и в специальном режиме повышенной селективности, использующем кинетические характеристики сигнала рентгенолюминесценции: свертку S_v , постоянную времени затухания τ_z , амплитуду медленной компоненты A_{mk} , амплитуду быстрой компоненты A_{bk} , отношение амплитуд компонент K_A [11].

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ С АЛМАЗАМИ И МИНЕРАЛАМИ КИМБЕРЛИТА

Реагент-модификатор спектрально-кинетических характеристик алмазов представляет собой композицию неорганических и органических люминофоров в органическом коллекторе, смешиваемую с водной фазой, содержащей реагенты-диспергаторы. Степень дисперсности люминофорсодержащей композиции в водной фазе характеризуется преобладанием капель коллектора размером 100–500 мкм, что обеспечивает устойчивость первичных агрегатов коллектора с зёрнами неорганического люминофора крупностью 10–40 мкм и реализацию адгезивно-гистерезисного механизма закрепления композиции на поверхности алмазов.

При обработке алмазов эмульсией люминофорсодержащей композиции в водной фазе из-за проявлений гидрофобных взаимодействий образуются групповые агрегаты алмазов, в которых отдельные кристаллы связаны между собой люминофорсодержащей жидкостью [6, 7]. При обработке кимберлит-алмазных продуктов образующиеся органически-минеральные агрегаты содержат как кристаллы алмазов, так и зёрна минералов кимберлита (рис. 1б). При удалении избытка коллектора в турбулентном гидродинамическом режиме органически-минеральные агрегаты распадаются с обособлением отдельных зёрен алмазов и кимберлита, на которых удерживаются капли люминофорсодержащей композиции (рис. 1в).

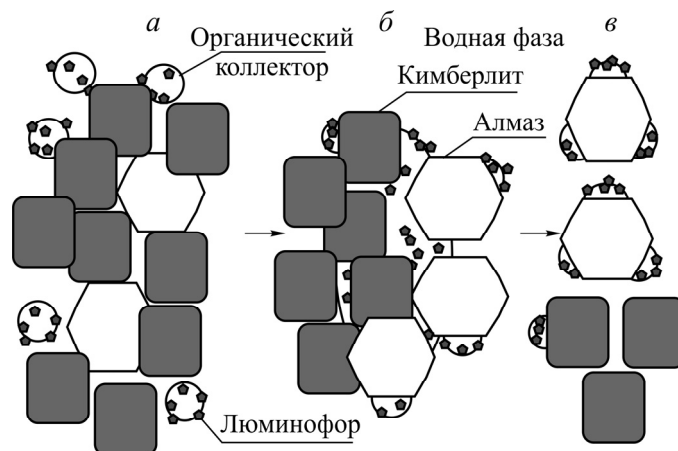


Рис. 1. Процесс взаимодействия люминофорсодержащей композиции с кристаллами алмаза и зёрнами кимберлита: а — добавление эмульсионной композиции; б — образование агрегатов (алмаз – коллектор – кимберлит – люминофор); в — удаление избытка композиции

Энергия взаимодействия органического коллектора люминофорсодержащей композиции с алмазами значительно выше, чем с кимберлитом, что приводит к преимущественному закреплению люминофоров на алмазах и в меньшей мере — на зернах кимберлита (рис. 2а). После удаления избытка люминофорсодержащей композиции промывкой концентрация люминофоров на поверхности кристаллов алмазов (степень покрытия 15–40 %) существенно превышает аналогичное значение для зерен кимберлита (1–5 %, рис. 2б).

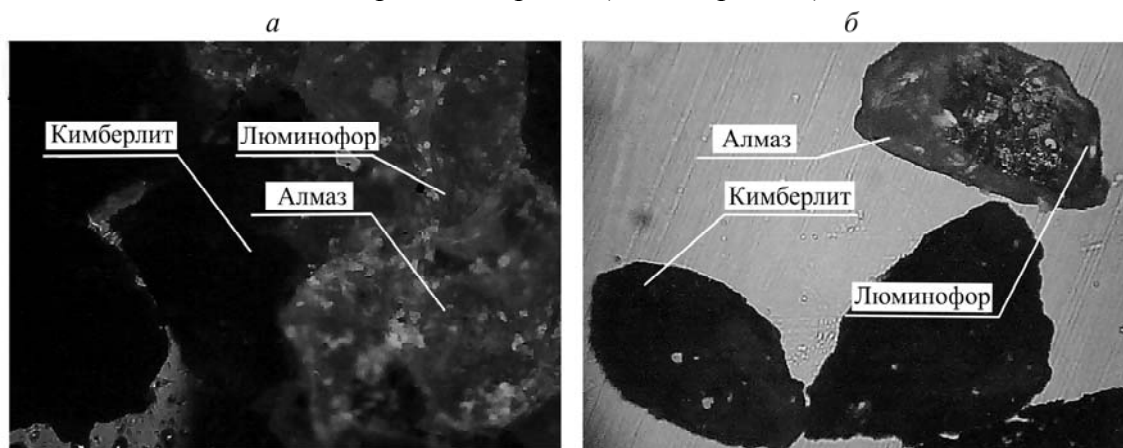


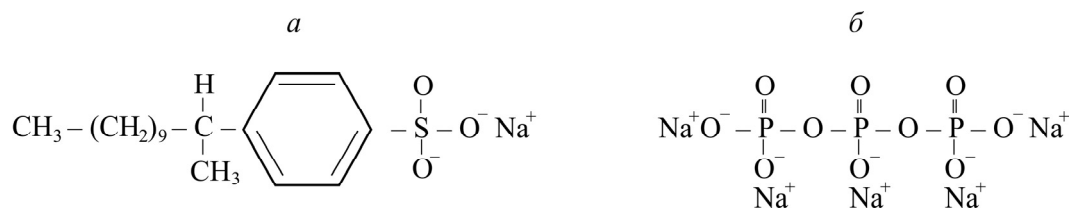
Рис. 2. Агрегат люминофорсодержащей композиции с кристаллами алмаза и зернами кимберлита (а) и обособленные кристалл алмаза и минералы кимберлита после удаления избытка композиции (б)

Механизм закрепления люминофоров на зернах алмазов и кимберлита можно представить двумя основными субпроцессами. Основное взаимодействие включает адгезию органического коллектора на минералах, обладающих природной гидрофобностью. К таким минералам следует отнести флогопит, тальк, не окисленные сульфидные минералы [12]. На зернах таких минералов происходит закрепление люминофорсодержащей композиции. Механизм второго типа включает затягивание органической жидкости в трещины поликристаллических образцов кимберлита, не заполненные водной фазой.

Жидкость с полярностью, близкой к полярности твердого тела, обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данной поверхности. С учетом такой закономерности главным условием селективного закрепления коллектора с люминофорами на алмазах будет близость поверхностной энергии границы раздела фаз “алмаз–вода” к энергии поверхности границы раздела фаз “коллектор–вода”. Напротив, предотвращение закрепления коллектора на поверхности минералов кимберлита достигается увеличением разности энергий границ раздела фаз: “минералы кимберлита–вода” и “коллектор–вода”. Вполне очевидно, что требуемый сдвиг энергий должен сопровождаться уменьшением поверхностной энергии алмазов и повышением поверхностной энергии минералов кимберлита.

Для достижения требуемого результата необходимо повышение гидрофильности всех минеральных компонентов кимберлита за счет адсорбции на них ионогенных поверхностно активных веществ или адгезии органических соединений со значительной концентрацией полярных групп в углеводородных радикалах.

Ранее проведенные исследования показали, что требуемая устойчивость композиций люминофоров и органических коллекторов, а также высокая прочность закрепления люминофоров на алмазах достигается использованием органических (алкилсульфаты и алкилсульфонаты) и неорганических (полифосфаты) реагентов-диспергаторов [6, 7]. Принципиальным отличием реагентов, определяющим особенности их поведения в водно-дисперсных системах, является наличие длинного углеводородного радикала у алкилсульфатов (рис. 3).

Рис. 3. Структурные формулы алкилсульфата (*a*) и полифосфата (*б*) натрия

При закреплении алкилсульфатов и алкилсульфонатов на гидрофобных минералах молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) располагаются на межфазной поверхности в соответствии с правилом уравнивания полярностей: полярная группа молекулы находится в полярной воде, неполярная группа направлена в сторону гидрофобного твердого тела. В результате адсорбции молекул ПАВ происходит уменьшение межфазных поверхностных натяжений “твердое – жидкое” $\sigma_{\text{т-ж}}$ и “вода – коллектор” $\sigma_{\text{ж-к}}$. В соответствии с уравнением Юнга

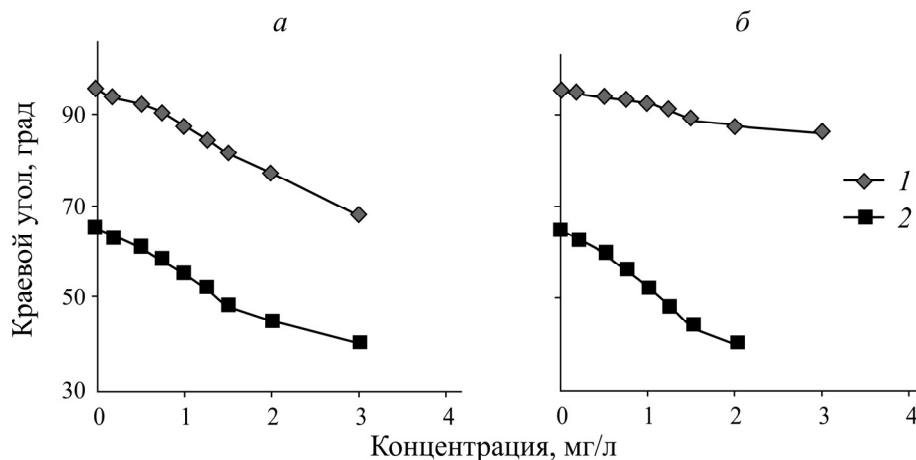
$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т-к}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-к}}} \quad (1)$$

краевой угол уменьшается, т. е. поверхность твердого тела смачивается раствором ПАВ лучше по сравнению с чистой водой и становится в меньшей степени гидрофобной и менее олеофильной.

На поверхности гидрофильных минералов, хорошо смачиваемых водой, адсорбция ПАВ класса алкилсульфатов не происходит. В этом случае смачиваемость поверхности возрастает в меньшей степени и только за счет уменьшения поверхностного натяжения на границе “жидкость – коллектор” $\sigma_{\text{ж-к}}$.

Таким образом, гетерогенные молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности фаз “алмаз – вода” и “коллектор – вода” с уменьшением поверхностного натяжения границы “алмаз – вода” $\sigma_{\text{а-в}}$, в результате чего уменьшается краевой угол θ .

Такой результат подтвержден экспериментально при измерениях краевого угла смачивания в системе “минерал – органический коллектор – водная фаза”, в которой проводилось предварительное кондиционирование минеральной поверхности раствором ПАВ. Результаты экспериментов показали, что практически любые добавки алкилсульфатов приводят к снижению гидрофобности поверхности природно гидрофобных минералов (рис. 4*a*) и желаемого результата — селективного действия — не наблюдается.

Рис. 4. Влияние концентрации алкилсульфата (*a*) и гексаметафосфата (*б*) на краевой угол смачивания алмаза (1) и флюороапатита (2)

Действие полифосфатов на дисперсную систему “минерал — водная фаза — коллектор” протекает иначе. Основой действия полифосфатов является их закрепление на поверхности природно гидрофильных минералов по механизму катионного обмена, когда образуется прочная химическая связь с двухзарядными катионами минерала (кальций, железо, магний) [12, 13]. Эффективное действие триполифосфата или гексаметафосфата натрия также объясняется интенсивной адсорбцией полифосфатных ионов на границе слоев кремнекислородных тетраэдров (например, природно-гидрофобных слоистых алюмосиликатов), что обусловлено сходством строения и размеров анионов триполифосфата и кремнекислородных тетраэдров глинистых минералов [14]. Полифосфаты позволяют также гидрофилизировать поверхность фосфатных минералов [12].

Результаты исследований показали принципиально иное влияние гексаметафосфата на поверхностные свойства минералов в сравнении с алкилсульфатами. Уменьшение краевого угла смачивания на алмазе выражено в существенно меньшей степени и, напротив, наблюдается весьма интенсивная гидрофизация поверхности флогопита (рис. 4б). Изменения гидрофобности и олеофильности природно гидрофильных минералов не происходит (краевой угол смачивания не фиксируется, капля органической жидкости отрывается от минерала).

Полученные результаты позволили сделать вывод о необходимости выбора реагентов-регуляторов дисперсной системы “минерал – водная фаза – коллектор”, не содержащих в своей структуре значительного аполярного радикала и склонных в большей мере к образованию химических связей с катионами минералов кимберлита.

На эффективность закрепления коллектора на поверхности минералов существенно влияют и другие факторы, связанные с составом коллектора, водной фазой и температурой среды. К таким факторам следует отнести фракционный состав, которым регулируется скорость адгезии и прочность закрепления коллектора на алмазах. Установлено, что наилучший результат достигается при использовании светлых средневязких нефтепродуктов, представляющих собой смесь средне- и высокомолекулярных фракций, содержащих линейные и циклические углеводороды [6, 7].

Важное условие устойчивого удержания люминофоров в закрепившемся на поверхности алмазов органическом коллекторе — высокая олеофильность их поверхности, достигаемая предварительной обработкой реагентами-гидрофобизаторами класса ксантогенатов и непредельных жирных кислот [7]. Перечисленные факторы обеспечивают регулирование процессов взаимодействия люминофорсодержащей композиции с алмазами. Однако во многих случаях улучшение закрепления органического коллектора с люминофорами на поверхности алмазов сопровождается аналогичным эффектом в отношении гидрофобных минералов кимберлита или полиминеральных зерен кимберлита, содержащих гидрофобные минералы.

Основными факторами регулирования процессов взаимодействия в водно-дисперсных системах являются добавки химических реагентов, препятствующих закреплению органических неионогенных веществ на минеральной поверхности. С учетом опыта решения подобной задачи в процессах флотации проведен выбор реагентов из класса полифосфатов, силикатов, природных органических полимеров (крахмалов, карбоксиметилцеллюлозы, полисахаридов), лигносульфонатов и др. для подавления эффекта закрепления люминофорсодержащей композиции на гидрофобных минералах кимберлита [12, 15–17]. Важным условием служило обоснование и практический выбор параметров состава водной фазы эмульсии (рН, минерализации, Eh, температуры), обеспечивающих селективное закрепление люминофорсодержащих композиций на алмазах.

ВЫБОР КРИТЕРИЕВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩЕЙ ЭМУЛЬСИИ НА АЛМАЗАХ И МИНЕРАЛАХ КИМБЕРЛИТА

Исследуемая система характеризуется совокупностью факторов, определяющих конечный результат — селективность закрепления люминофоров. Сложность системы заключается в том, что кроме общепринятых критериев разности закрепления люминофоров на поверхности алмазов и кимберлита необходимо учитывать важный фактор устойчивости люминофорсодержащей композиции. Такая взаимосвязь иллюстрируется данными на рис. 5, показывающими влияние исследованного параметра — концентрации полифосфата натрия на олеофильность алмазов, кимберлита и люминофора, оцениваемую по критерию экстракции и масляной флотации указанных компонентов органической жидкостью, составляющей основу люминофорсодержащей композиции, с применением экстракционно-флотационной установки [6].

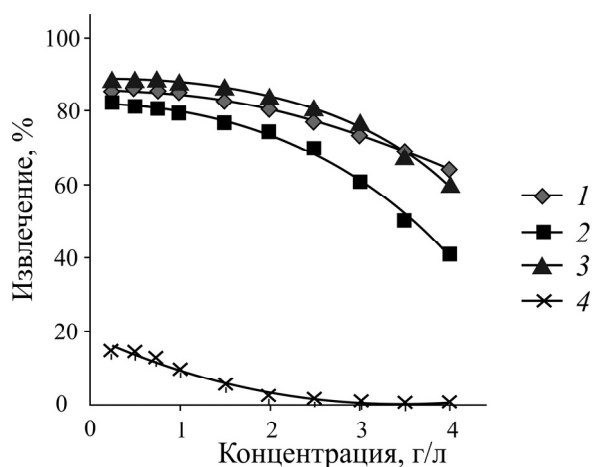


Рис. 5. Влияние концентрации полифосфата натрия на экстракцию алмазов (1), люминофора ФЛ-530 (2), люминофора Э-515-115 (3), кимберлита (4) композицией тяжелого газойль каталитического крекинга (ТГКК) (75 %) и дизельной технической фракции (ДТФ) (15 %)

Повышение концентрации полифосфата натрия более 0.5 г/л ведет к снижению экстракции органическим коллектором зерен кимберлита; при концентрациях более 1 г/л снижается экстракция люминофоров органическим коллектором и флотация алмазов. Конечный результат указанных процессов — уменьшение закрепления люминофорсодержащей композиции как на поверхности алмазов, так и зерен кимберлита.

Выбор критерия оценки селективности процесса проводился с использованием зависимости извлечения в концентрат рентгенолюминесцентной сепарации кристаллов алмаза и зерен кимберлита от концентрации на их поверхности люминофорсодержащей композиции. Для оценки селективности процесса применялось сочетание методов визиометрического анализа покрытия поверхности минералов люминофорами и анализа извлекаемости алмазов и кимберлита в лабораторном рентгенолюминесцентном сепараторе “Полус-М”.

Результаты визиометрического анализа показали, что с увеличением концентрации в водной фазе люминофорсодержащей эмульсии полифосфата натрия количество закрепившегося люминофора на зернах алмаза и кимберлита снижается (табл. 1).

Полифосфат натрия, с одной стороны, является дополнительным стабилизатором дисперсной системы “люминофорсодержащая композиция–вода”, с другой — препятствует адгезии на ней органического коллектора с люминофорами, закрепляясь на поверхности минералов кимберлита. Результаты сопоставления данных визиометрического анализа с данными рентгенолю-

минесцентной сепарации алмазов и зерен кимберлита показали, что при возрастании концентраций полифосфата в диапазоне 0–1.5 мг/л обеспечивается достаточно высокий уровень покрытия поверхности алмазов люминофорами и поддерживается практически полное извлечение алмазов. В этом же диапазоне концентраций отмечается заметное снижение покрытия поверхности зерен кимберлита люминофорами и наблюдается уменьшение выхода кимберлита в алмазный концентрат до технологически приемлемого уровня (менее 1.5 %, табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Результаты визиометрического анализа покрытия алмазов и кимберлита люминофорами и их извлечения в сепараторе “Полус-М”, %

Концентрация гексаметафосфата натрия, г/л	Покрытие алмазов люминофорами	Извлечение алмазов в процессе РЛС	Покрытие кимберлита люминофорами	Извлечение кимберлита в процессе РЛС
0	36.3	100	18.1	6.3
0.5	32.3	100	5.3	2.5
1.0	26.5	100	3.4	1.5
1.5	14.9	99	3.1	1.2
2.0	11.4	95	2.8	1.0
3.0	10.3	90	2.1	0.5

Дальнейшее увеличение концентрации полифосфата (более 1.5 г/л) ведет к снижению закрепления люминофора как на поверхности алмазов, так и на поверхности кимберлита вследствие снижения устойчивости закрепления органического коллектора, что приводит к уменьшению извлечения алмазов и выхода кимберлита в концентрат рентгено-люминесцентной секции (РЛС). Анализ полученных результатов показал, что потери алмазов в процессе РЛС наблюдаются при снижении поверхностной концентрации люминофоров на алмазах менее 15 %. Для кимберлита в качестве граничного значения критерия выбрана поверхностная концентрация люминофора 3 %, превышение которой вызывает рост выхода кимберлита в концентрат более 1.2 % и ухудшение качества алмазного концентрата. Столь большое различие в граничных концентрациях люминофоров на поверхности минералов также обусловлено колебаниями свойств алмазов и минералов кимберлита, в частности присутствием гидрофилизированных алмазов и мономинеральных зерен природно-гидрофобных минералов кимберлита.

На основании полученных данных установлено, что селективность процесса рентгенолюминесцентной сепарации будет достигаться при поверхностной концентрации люминофора на алмазах не менее 15 % и поверхностной концентрации люминофоров на минералах кимберлита не более 3 %.

Таким образом, за критерий селективности разделения алмазов и минералов кимберлита в процессе РЛС может быть принято определенное значение поверхностной концентрации люминофоров, закрепленных на алмазах и кимберлите. В данном случае критерий селективности представлен двумя параметрами: концентрацией люминофоров на алмазах (более 15 %) и концентрацией люминофоров на кимберлите (менее 3 %). При соблюдении этих условий в процессе РЛС слабо и аномально люминесцирующие алмазы и кимберлит будут эффективно разделяться с высоким извлечением алмазов в качественный концентрат.

ВЫБОР ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ И КИМБЕРЛИТА

Применение полифосфатов апробировано в исследованиях при разработке и выборе оптимальных составов реагентов-модификаторов [3, 6]. Кроме полифосфатов (тринатрийфосфата, гексаметафосфата) для регулирования поверхностных свойств минералов могут быть использованы реагенты класса органических полимеров (карбоксиметилцеллюлоза КМЦ), полисахара-

риды (крахмал), водорастворимые силикаты (жидкое стекло), алкилсульфаты и алкилсульфонаты (оксиэтилендифосфоновая кислота ОЭДФ, сульфонол). Данные реагенты применяются в различных отраслях промышленности для стабилизации дисперсных систем и подавления флотуемости порообразующих минералов [12, 16, 17]. Важным фактором состояния водно-дисперсных систем является ионная сила раствора (солесодержание) и pH среды [18].

Выбор реагентов-диспергаторов проводился по их способности препятствовать закреплению люминофоров на поверхности минералов кимберлита с учетом возможного аналогичного влияния на алмазы. Для оценки эффективности закрепления люминофоров на минералах использовался визиометрический анализ в ультрафиолетовом освещении, позволяющий определить степень покрытия поверхности минералов люминофором.

Люминофорсодержащая композиция содержала органический коллектор с люминофором (0.5 – 1.0 %), воду (99.0 – 99.5 %). Концентрация люминофора в коллекторе составляла 100 мг/мл. В качестве водной фазы эмульсии служила водопроводная вода с солесодержанием 0.5 г/л и та же вода после добавки смеси хлорида натрия (5 г/л) и хлорида кальция (5 г/л). Добавляемые компоненты приближали питьевую воду по составу и свойствам к минерализованной воде алмазоизвлекающих фабрик АК «АЛРОСА». Во всех экспериментах в водную фазу добавляли 0.5 г/л синтетического моющего средства «Прогресс» (смесь вторичных алкилсульфонатов), чем обеспечивалось получение устойчивой эмульсии органического коллектора с люминофорами в водной фазе.

Результаты исследований показали, что наибольшей склонностью к предотвращению закрепления люминофоров на поверхности зерен кимберлита в слабоминерализованных водных системах обладает гексаметафосфат натрия, сульфонол, карбоксиметилцеллюлоза и жидкое стекло (табл. 2). Применение этих реагентов обеспечивает снижение покрытия поверхности зерен кимберлита люминофорами с 18 до 0.5 % в водопроводной воде.

ТАБЛИЦА 2. Результаты визиометрического анализа действия реагентов в слабоминерализованной водопроводной воде на закрепление люминофоров на поверхности кимберлита

Реагент	Концентрация реагентов, г/л						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	Среднее в интервале 0.5 – 3.0
	Покрытие поверхности минералов кимберлита люминофорами, %						
Триполифосфат	18.1	5.3	2.4	2.1	1.8	1.1	2.5
Гексаметафосфат	16.8	4.2	1.7	1.4	1.0	0.8	1.8
ОЭДФ	16.8	4.7	2.4	1.5	0.9	0.8	2.0
Кукурузный крахмал	16.5	4.8	2.2	1.6	1.4	1.0	2.1
КМЦ	17.2	3.8	1.9	1.4	1.0	0.5	1.8
Сульфонол	18.4	2.9	2.0	1.2	1.0	1.0	1.6
Метасиликат натрия	18.0	3.9	1.9	0.9	0.8	0.6	1.3
Лигносульфонат	17.6	5.4	3.3	2.6	2.0	1.4	

Допустимый уровень поверхностной концентрации люминофора на кимберлите (3%) достигается при концентрации реагентов более 1 г/л.

При использовании сильно минерализованной воды результат применения реагентов-диспергаторов заметно изменяется (табл. 3). С одной стороны, минерализованная вода сама является фактором, снижающим закрепление люминофоров на поверхности кимберлита с 18 до 7%, с другой — эффективность действия диспергаторов, особенно взаимодействующих с ионами кальция, снижается и требуемый уровень покрытия кимберлита люминофорами достигается при концентрации реагентов 1.0 – 1.5 г/л.

ТАБЛИЦА 3. Результаты визиометрического анализа влияния реагентов в сильно минерализованной воде на закрепление люминофоров на поверхности кимберлита

Реагент	Концентрация реагентов, г/л						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	Среднее в интервале 0.5 – 3.0
	Покрытие поверхности кимберлита люминофорами, %						
Триполифосфат	7.5	3.5	2.1	1.5	1.4	1.2	1.94
Гексаметафосфат	7.0	3.9	2.6	1.6	1.0	0.9	2.00
ОЭДФ	7.1	3.6	3.0	1.9	1.4	1.2	2.22
Кукурузный крахмал	6.5	3.5	3.1	2.2	1.4	1.0	2.24
КМЦ	6.4	3.1	2.5	1.8	1.1	0.7	1.84
Сульфенол	7.1	4.1	3.2	1.8	1.4	0.9	2.28
Метасиликат натрия	7.9	4.8	3.4	2.1	1.3	1.2	2.56
Лигносульфонат	7.6	4.8	3.5	2.2	1.5	1.2	2.64

Большей диспергирующей способностью обладают триполифосфат, гексаметафосфат, КМЦ. Сравнивая эффективность уменьшения закрепления люминофоров на поверхности кимберлита, следует отдать предпочтение режимам, предусматривающим применение слабоминерализованной воды. В качестве наиболее перспективных выбраны реагенты, обеспечивающие снижение поверхностной концентрации люминофоров на кимберлитах до уровня 3 % и менее, что позволяет извлекать зерна кимберлита в концентрат на уровне 1 %, соответствующем промышленным показателям процесса РЛС. Такими реагентами-диспергаторами являются гексаметафосфат, метасиликат натрия и КМЦ. Выбранный состав реагентов в меньшей мере снижает интенсивность закрепления люминофоров на поверхности алмазов, что подтверждается сохранением концентрации люминофоров на уровне 16.5 – 33.0 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ И ВЫБОР ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА АЛМАЗАХ И КИМБЕРЛИТЕ

Важным фактором, обеспечивающим эффективность и селективность закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах и кимберлите, является температура среды. Она влияет на энергию границы раздела фаз в дисперсных системах [19], тогда как вязкость органических жидкостей определяет возможность и степень их распространения по минеральной поверхности, а также способность удерживаться на ней в турбулентной водной среде [20, 21].

По аналогии с процессом пенной сепарации целесообразно выбирать фракционный состав и температуру среды взаимосвязано. При меньших температурах среды, вероятно, будут эффективны менее вязкие органические жидкости, а при большей температуре среды — менее вязкие жидкости. Для проверки данной гипотезы проводились исследования по обработке алмазосодержащих кимберлитовых продуктов люминофорсодержащими композициями, в которых применялись коллекторы различного фракционного состава. Исследования осуществлялись в интервале температур 14–45 °С, характерных для водных систем в технологических процессах алмазоизвлекающих фабрик [4, 22].

Эффективность закрепления люминофоров оценивалась визиометрическим способом, а критерием селективности служил уровень закрепления люминофоров на поверхности кимберлита (3%). При проведении исследований использовался состав эмульсии, описанный выше (перед табл. 2). В качестве диспергатора применялся гексаметафосфат натрия при расходе 1 г/л. Результаты исследований показали, что повышение температуры с 15 до 35 °С увеличивает закрепление люминофоров на алмазах для всех составов органического коллектора

(табл. 4). В меньшей степени возрастает эффективность закрепления люминофоров на кимберлите. Повышение температуры среды с 30 до 40 °С снижает концентрацию люминофоров на поверхности алмаза незначительно и более существенно — для кимберлита. Концентрация люминофоров на поверхности кимберлита снижается до 1.5–2.3 %, что создает условия для повышения селективности их закрепления на алмазах при повышенных температурах. Таким образом, повышение температуры среды до 30–40 °С способствует более селективному закреплению люминофоров на алмазах.

ТАБЛИЦА 4. Результаты визиометрического анализа действия температурного режима на эффективность закрепления люминофоров на поверхности кимберлита

Состав органического коллектора	Температура, °С					
	15	20	25	30	35	40
Покрытие поверхности алмаза люминофорами, %						
ТГКК	27.0	29.2	31.5	32.0	31.5	29.7
ДТФ	22.0	24.2	27.5	28.0	26.9	25.7
ТГКК (85%), ДТФ (15 %)	27.4	31.4	33.0	32.1	31.2	28.7
Покрытие поверхности кимберлита люминофорами, %						
ТГКК	3.0	3.8	4.3	4.0	2.1	1.5
ДТФ	4.6	5.3	5.0	4.6	2.8	2.3
ТГКК (85%), ДТФ (15 %)	3.1	3.5	3.3	2.8	2.0	1.5

Примечание: ТГКК — тяжелый газойль каталитического крекинга; ДТФ — дизельная техническая фракция

Практика использования компаундных органических собирателей при флотации включает применение реагентов-регуляторов, действие которых приводит к повышению эффективности закрепления органических собирателей на поверхности алмаза [23]. В качестве таких компонентов рассматривались бутиловый дитиофосфат натрия (БДТФ) и диэтилкетон (ДЭК).

Добавки указанных реагентов в применяемый коллектор — тяжелый газойль каталитического крекинга — показали положительный результат, заключающийся в повышении степени покрытия люминофорами поверхности алмазов на 5.0–6.7 % при незначительном росте соответствующего показателя относительно зерен кимберлита (на 0.5–0.6 %).

ВЫБОР РЕЖИМОВ СЕЛЕКТИВНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ ДЛЯ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Для выбора направлений оптимизации режима обработки алмазосодержащего материала люминофорсодержащими реагентами проводились эксперименты в широком диапазоне варьирования параметров процесса. Методом математической статистики по критерию “покрытие поверхности минералов люминофорами”, измеренному визиометрическим способом, выбирались параметры состава реагента диспергатора: pH среды, температура, концентрация гексаметафосфата (ГМФ), массовая доля люминофора в коллекторе, массовая доля коллектора в эмульсии.

В процессе исследований для повышения эффективности закрепления люминофоров (композиция на основе Э-515-115) на алмазах апробировалось применение добавок бутилового аэрофлота и диэтилкетона. Варьированием значимых параметров выбраны режимы, обеспечивающие эффективное технологически допустимое закрепление люминофоров (не менее 15 %) на поверхности алмазов в процессе РЛС и не более 3.0 % на поверхности кимберлита.

Результатами статистической обработки определены шесть наиболее значимых факторов и шесть локальных минимумов поверхностной концентрации люминофоров на кимберлите $C_{\text{лф}}^{\text{min}}$, каждый из которых достигается при определенном составе реагента и режиме технологического процесса (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5. Параметры обработки алмазосодержащего материала в выбранных режимах

Режим обработки	ГМФ, г/л	ТГКК, %	ДТФ, %	ДЭК, %	Кислота, мл	БДФ, мг/л	T, °C	$C_{\text{лф}}^{\text{min}}$
Контрольный	1.5	0	100	0	0	0	24	5.0
С коллектором на основе ТГКК	1.5	85	15	0	0	0	24	3.0
С подкислением среды (pH 4.45)	1.5	85	15	0	2	0	24	3.0
С добавками аэрофлота	1.5	85	15	0	0	20	24	6.0
С подогревом среды (35 °C)	2.0	85	10	0	0	20	40	3.5
С добавками диэтилкетона	1.5	80	10	10	0	0	24	3.0
Комбинированный	2.0	80	10	10	2	20	40	3.5

Анализ результатов визиометрического анализа алмазов и проб кимберлита показал, что выбранные режимы обеспечивают требуемую высокую концентрацию люминофоров (33–45 %) на поверхности алмазов (рис. 6а) и допустимую концентрацию люминофоров на поверхности зерен кимберлита (0.5–3.0 %).

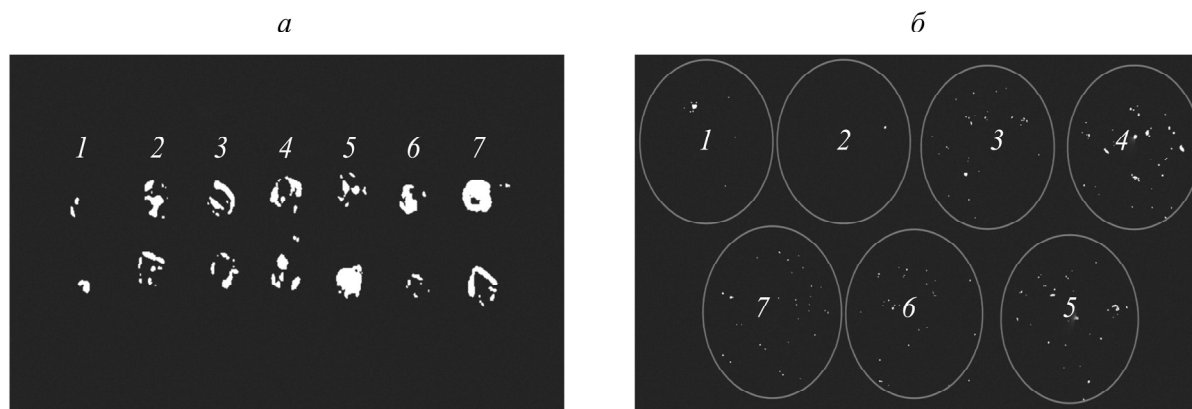


Рис. 6. Изображения и результаты визиометрического анализа алмазов (а) и проб кимберлита (б) для семи финальных опытов с использованием оптимальных режимов

Выбранные составы реагента и режимы обработки апробированы для процесса подготовки алмазосодержащего материала к его сепарации (разделению) на рентгенолюминесцентных сепараторах (табл. 6). При проведении испытаний подготовлена выборка слабо и аномально светящихся алмазов, не обнаруживаемых блоками диагностики сепаратора “Полюс-М”.

Апробация выбранных режимов с проверкой извлекаемости алмазов и кимберлита на сепараторе “Полюс-М1” подтвердила их эффективность — полное извлечение слабо и аномально люминесцирующих алмазов при извлечении кимберлита не более 1.5 %. Наилучшие результаты по селективности получены в режимах с подкислением и подогревом рабочей среды, добавками реагентов диспергаторов органического коллектора и в комбинированном режиме. Достигнутые результаты позволили определить рациональные параметры варьирования состава органического коллектора и водной фазы реагента-модификатора и параметров процесса обработки алмазо-кимберлитовых продуктов перед операцией рентгенолюминесцентной сепарации.

ТАБЛИЦА 6. Результаты апробации выбранных составов реагента и режимов обработки для процесса подготовки алмазосодержащего материала к его сепарации на рентгенолюминесцентных сепараторах с проверкой извлекаемости алмазов и кимберлита на сепараторе “Полюс-М1”, %

Режим обработки	Покрытие поверхности		Извлечение	
	алмазов	кимберлита	алмазов	кимберлита
Без обработки	—	—	10	0
Контрольный	22.0	5.0	50	1.0
С коллектором на основе ТТКК	33.0	3.0	90	0.5
С подкислением среды (pH 4.45)	35.0	3.0	100	1.0
С добавками аэрофлота	42.0	6.0	100	2.5
С подогревом среды (35 °C)	40.0	3.5	100	1.5
С добавками диэтилкетона	35.0	3.0	100	1.0
Комбинированный	45.0	3.5	100	1.5

ВЫВОДЫ

Экспериментально подтверждено, что механизм взаимодействия алмазоминеральной суспензии с реагентом-модификатором (люминофорсодержащей композицией) заключается в образовании смешанных органически-минеральных комплексов, содержащих кристаллы алмазов и зерна минералов кимберлита, последующем разрушении образовавшихся комплексов при удалении избытка коллектора в турбулентном гидродинамическом режиме и обособлении зерен алмазов и кимберлита с закрепившимися на их поверхности каплями реагента-модификатора.

Установлено, что механизм закрепления люминофоров на зернах алмазов и кимберлита заключается:

- в адгезии органического коллектора, являющего основой люминофорсодержащей композиции, на минералах, обладающих природной гидрофобностью;
- в проникновении органической жидкости с растворенным в ней люминофором в трещины поликристаллических образцов, не заполненные водной фазой.

Показана возможность модифицирования спектральных характеристик слабо и аномально светящихся алмазов люминофорсодержащими композициями и регулирование селективности процесса закрепления люминофоров добавками реагентов-регуляторов устойчивости водно-минеральных дисперсных систем.

Предложен и экспериментально обоснован двухпараметрический критерий селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах и минералах кимберлита, выражаемый в значениях граничной поверхностной концентрации люминофоров, закрепившихся на алмазах (не менее 15 %) и кимберлите (не более 3 %).

Выбраны рациональные составы реагентов-модификаторов, содержащие коллекторы на основе тяжелого газойля каталитического крекинга с добавками низко- и высокомолекулярных органических жидкостей, а также реагенты, препятствующие закреплению люминофоров на поверхности зерен кимберлита (гексаметафосфат, метасиликат натрия и КМЦ). Определены параметры процесса (температура, pH среды), обеспечивающие селективное закрепление люминофорсодержащих композиций на алмазах.

Определены рациональные параметры варьирования состава органического коллектора и водной фазы реагента-модификатора, а также параметров процесса обработки алмазо-кимберлитовых продуктов перед операцией рентгенолюминесцентной сепарации. Апробация выбранных составов реагента-модификатора и режимов обработки подтвердила их эффективность: достигнуто полное извлечение слабо и аномально люминесцирующих алмазов при извлечении кимберлита не более 1.5 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Миронов В. П.** Оптическая спектроскопия алмазов из концентратов и хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // Наука и образование. — 2006. — № 1 (41). — С. 31–36.
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. — С. 27–33.
3. **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. — № 4. — С. 104–113.
4. **Злобин М. Н.** Технология крупнозернистой флотации при обогащении алмазосодержащих руд // Горн. журн. — 2011. — № 1. — С. 87–89.
5. **Мелик-Гайказян В. И., Емельянова Н. П., Козлов П. С., Юшина Т. И., Липная Е. Н.** К исследованию процесса пенной флотации и подбору реагентов на основе механизма их действия. Сообщение 1. Обоснование выбранных методов исследования процесса // Обогащение руд цветных металлов. — 2009. — № 2. — С. 7–18.
6. **Морозов В. В., Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Чантурия Е. Л., Подкаменный Ю. А.** Выбор органических коллекторов в составе люминофорсодержащих реагентов-модификаторов спектрально-кинетических характеристик алмазов // ФТПРПИ. — 2023. — № 2. — С. 123–133.
7. **Morozov V. V., Chanturia V. A., Dvoichenkova G. P., and Chanturia E. L.** Hydrophobic interactions in the diamond–organic liquid–inorganic luminophore system in modification of spectral and kinetic characteristics of diamonds, *J. Min. Sci.*, 2022, Vol. 58, No. 2. — P. 257–266.
8. **Виноградова Г. Н., Захаров В. В.** Основы микроскопии. Ч. 2. — СПб: Университет ИТМО, 2020. — 248 с.
9. **Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П.** Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях // Наука и техника. — 2006. — № 1. — С. 38–41.
10. **Мартынович Е. Ф., Миронов В. П.** Рентгенолюминесценция алмазов и ее использование в алмазодобывающей промышленности // Изв. вузов. Физика. — 2009. — Т. 52. — № 12/3. — С. 202–210.
11. **Mironov V. P., Emelyanov A. S., Shabalin S. A., Bubyer E. V., Kazakov L. V., and Martynovich E. F.** X-Ray luminescence in diamonds and its application in industry, *AIP Conf. Proc.*, 2392, Vol. 1. — 020010.
12. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — М.: Горн. кн., 2008. — 710 с.
13. **Сенявин М. М.** Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. — М.: Химия, 1980. — 256 с.
14. **Cao J., Kang X., and Bate B.** Microscopic and physicochemical studies of polymer-modified kaolinite suspensions [Electronic resource], *Colloids and surfaces A*, 2018. — Access mod: http://web.mst.edu/~bateba/Bate_Js/bate2018CSA.pdf.
15. **Liu Q., Zhang Y., and Laskowski J. S.** The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, *Int. J. Miner. Process*, 2000, Vol. 60. — P. 229–245.
16. **Liu R., Sun W., Hu Y., and Wang D.** Effect of organic depressant lignosulfonate calcium on separation of chalcopyrite from pyrite, *J. Central South University of Technol.*, 2009, Vol. 16. — P. 753–757.
17. **Брагина В. И., Брагин В. И.** Технология обогащения полезных ископаемых. — Красноярск: ИПК СФУ, 2009. — 289 с.
18. **Верхотурова В. А., Елшин И. В., Немаров А. А.** Научное обоснование и выбор оптимального варианта по восстановлению гидрофобных свойств поверхности алмазов из руды трубки “Интернациональная” // Вестн. ИрГТУ. — 2014. — № 8. — С. 51–56.

19. **Hankyul Lee, Hyung-Kyu Lim, and Hyungjun Kim.** Hydration thermodynamics of non-polar aromatic hydrocarbons: Comparison of implicit and explicit solvation models, *Molecules*, 2018, Vol. 23, 2927.
20. **Lijun Liu., Gan Cheng., Wei Yu., and Chao Yang.** Flotation collector preparation and evaluation of oil shale, *Oil Shale*, 2018, Vol. 35, No. 3. — P. 242–251.
21. **Murtada Mohammed Abdulredha, Siti Aslina Hussain, and Luqman Chuah Abdullah.** Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques, *Arabian J. Chemistry*, 2019, Vol. 13, No. 1.
22. **Верхотуров М. В., Амелин С. А., Коннова Н. И.** Обогащение алмазов // *Международ. журн. эксперимент. образования*. — 2012. — № 2. — С. 61–61.
23. **Морозов В. В., Коваленко Е. Г., Двойченкова Г. П., Чуть-Ды В. А.** Выбор температурных режимов кондиционирования и флотации алмазосодержащих кимберлитов компаундными собирателями // *Горн. науки и технологии*. — 2022. — Т. 7. — № 4. — С. 287–297.

Поступила в редакцию 03/IV 2023

После доработки 12/V 2023

Принята к публикации 18/V 2023