РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2022 № 4

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

МОДИФИКАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

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

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

Исследованы технологические свойства люминофорсодержащих композиций на основе халькогенидов цинка и кадмия с целью их использования для модификации спектрально-кинетических характеристик и повышения извлечения слабо- и аномально люминесцирующих алмазов, теряемых в процессе рентгенолюминесцентной сепарации. Показано, что наиболее схожими с природными алмазами по спектрально-кинетическим характеристикам являются сульфиды цинка и кадмия, активированные медью и серебром. Разработан регламент повышения технологических свойств люминофоров на основе сульфидов цинка и кадмия, включающий активацию поверхности катионами меди и последующую обработку в растворе бутилового ксантогената калия. Визиометрическими исследованиями выявлено, что повышение олеофильности люминофоров и применение реагентов-диспергаторов обеспечивает селективное закрепление люминофора на алмазах. Стендовыми испытаниями подтверждена возможность полного извлечения алмазов в концентрат, том числе кристаллов со слабой и аномальной люминесценцией.

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

DOI: 10.15372/FTPRPI20220409

Повышение эффективности обогащения алмазосодержащих кимберлитов требует выбора технологий снижения системных потерь алмазов, связанных с особенностями перерабатываемого сырья. Алмазы, не извлекаемые методом рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС), представлены двумя разновидностями [1, 2]. К первой принадлежат алмазы с насыщенной окраской: серые, темно-зеленые, коричневые, черные образцы. С увеличением насыщенности окраски интенсивность свечения уменьшается и наблюдается сдвиг максимума спектра рентгенолюминесценции в область длин волн 520 – 530 нм. Другая неизвлекаемая разновидность —

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

алмазы с аномальной кинетикой свечения, для которых характерно отсутствие медленной компоненты затухания сигнала рентгенолюминесценции из-за преобладания в кристаллах центров с малым временем возбужденного состояния [2].

Перспективное направление решения проблемы снижения потерь слабо- и аномально люминесцирующих алмазов в процессе рентгенолюминесцентной сепарации — модифицирование их спектральных характеристик специальными композициями люминофоров [3, 4]. Подход предполагает закрепление на поверхности таких алмазов люминофоров или их композиций, повторяющих сигнал рентгенолюминесценции природного алмаза [5]. Закрепление на алмазах люминофорсодержащих композиций обеспечивает увеличение амплитуды медленной и быстрой компонент и необходимое изменение других кинетических характеристик сигнала рентгенолюминесценции алмаза.

Перспективный класс люминофоров, обладающий широкой вариативностью спектрально-кинетических характеристик, — халькогениды цинка и кадмия, активированные ионами меди, серебра, марганца и других металлов. Их люминесценция достигается при использовании рентгеновского и ультрафиолетового излучений, что важно с позиции достижения конечного результата и возможности исследования люминофоров с применением оптических приборов.

Достоинством данной группы люминофоров является широкий спектр свойств, несложность изготовления и наличие в номенклатуре продукции отечественных производителей люминофоров. В настоящей работе проведена оценка перспективности использования люминофоров на основе сульфидов цинка и кадмия в сочетании с выбором наилучших режимов подготовки и применения люминофорсодержащих композиций. Основным условием при разработке регламента подготовки люминофоров являлось достижение максимальной прочности закрепления люминофоров на поверхности алмазов, что определяется высокой устойчивостью агрегатов “люминофор – органическая жидкость – алмаз” [6]. Исследовано одно из перспективных направлений повышения олеофильности люминофоров — их обработка сульфгидрильными и оксигидрильными ионогенными гетерополярными соединениями.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В экспериментах использовались коллекции, состоящие из кристаллов алмаза и зерен минералов кимберлита крупностью 2 – 5 мм. Они отбирались из гравитационного концентрата схемы обогащения, являющегося питанием рентгенолюминесцентной сепарации. Алмазы предварительно извлекались из рудной массы и в заданном количестве добавлялись к усредненной безалмазной кимберлитовой пробе.

Выбор люминофоров для проведения исследований включал спектральный анализ люминесцентного излучения, получаемого с использованием ультрафиолетового хроматографа при облучении образцов жестким ультрафиолетом (253 нм), практически не отличающегося от спектра рентгенолюминесценции [2].

Структура и состав малоизученных люминофоров определялись с использованием сканирующего растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (JEOL). Спектральные характеристики люминофоров получали путем анализа изображений с использованием специализированной компьютерной программы [7].

Последовательность эксперимента включала операции приготовления люминофорсодержащей водоорганической эмульсии, обработки эмульсией смеси минералов, удаления эмульсии и промывку пробы, визиометрический анализ эффективности закрепления люминофоров на алмазах, измерение спектрально-кинетических характеристик минералов при их активации

рентгеновским излучением, рентгенолюминесцентную сепарацию [3, 5]. Сигналы рентгенолюминесценции модифицированных кристаллов сравнивались с усредненным сигналом типового природного алмаза. Для оценки отклонения сигналов рентгенолюминесценции использовалась нормированная функция сигнала рентгенолюминесценции.

При оценке эффективности закрепления люминофоров на поверхности алмазов применялся визиометрический метод, адаптированный к условиям анализа алмазосодержащих продуктов. Данный метод предусматривает получение изображений кристаллов алмаза и зерен минералов кимберлита с закрепившимися люминофорами в УФ-излучении и их визиометрический анализ с регистрацией участков с цветовыми характеристиками люминофоров в формате HSL (цвет, насыщенность, яркость) и определением доли их площади относительно общей площади всех участков изображения [8].

Изменение олеофильности неорганических люминофоров оценивалось методом гетерофазной экстракции по распределению частиц исследуемого люминофора между органической и водной фазой водоорганической эмульсии [9].

Спектрально-кинетические характеристики кристаллов алмаза и зерен кимберлита в лабораторных условиях измерялись на приборе “Полюс-М” (ЗАО “Буревестник”) [10]. Сигнал рентгеновской люминесценции алмазов и минералов диагностировался по следующим параметрам: амплитуде медленной $A_{\text{МК}}$ и быстрой $A_{\text{БК}}$ компонент сигнала, постоянной времени затухания сигнала τ_s, нормированной корреляционной функции (свертке сигнала Sv); отношению компонент амплитуд сигнала K_a. Критерий K_a рассчитывался по формуле

$$K_a = \frac{A_{\text{БК}} + A_{\text{МК}} - A_v}{A_{\text{МК}}},$$

где A_v — амплитуда сигнала рентгенолюминесценции воздуха [11, 12].

Сходство сигналов рентгенолюминесценции люминофоров и природных алмазов определялось по критерию отклонения сигналов D_v, рассчитываемому как отношение интеграла дисперсий нормированных сигналов к интегралу от нормированного сигнала природного алмаза.

При проведении технологических испытаний пробы кимберлита с подсеянными алмазами направлялись в промышленный рентгенолюминесцентный сепаратор. Разделение алмазов и зерен кимберлита выполнялось в селективном режиме, характеризующемся следующими настройками: $A_{\text{МК}} \geq 0.2$ В, $Sv \geq 0.1$, $\tau_s = 1-18$ мс, $K_a = 1-12$, используемыми в промышленном процессе РЛС.

СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА

Люминофоры на основе сульфидов цинка и кадмия являются весьма представительным классом, проявляющим свойства рентгенолюминесценции [13]. Люминофор Э-515-115 — это сульфид цинка с кристаллической решеткой сфалерита и вюртцита, активированный медью. Он имеет формулу $Zn_{(1-x)}S : xCu^{2+}$ и характеризуется максимумом излучения при длине волны $508-540$ нм [13, 14]. Люминофоры группы $ZnS : Cu$ в зависимости от условий приготовления и концентрации меди могут излучать в красной, синей и зеленой области спектра. Люминофоры ФК-1 и ФК-2 имеют общую формулу $ZnS : Ag$ и характеризуются голубым и синим свечением.

Данных по составу люминофоров ФК-110, РС-424 и ЭЛ-570М производитель не приводит, поэтому для определения их качественного состава использовался рентгеноспектральный анализ. На основании исследований (выполнены Е. В. Копорулиной) с использованием растрового электронного микроскопа ЦКП ИПКОН РАН определен состав люминофоров: сульфиды цинка с кристаллической решеткой вюрцита, активированные медью при массовой доле меди 0.3 – 0.9 % (рис. 1).

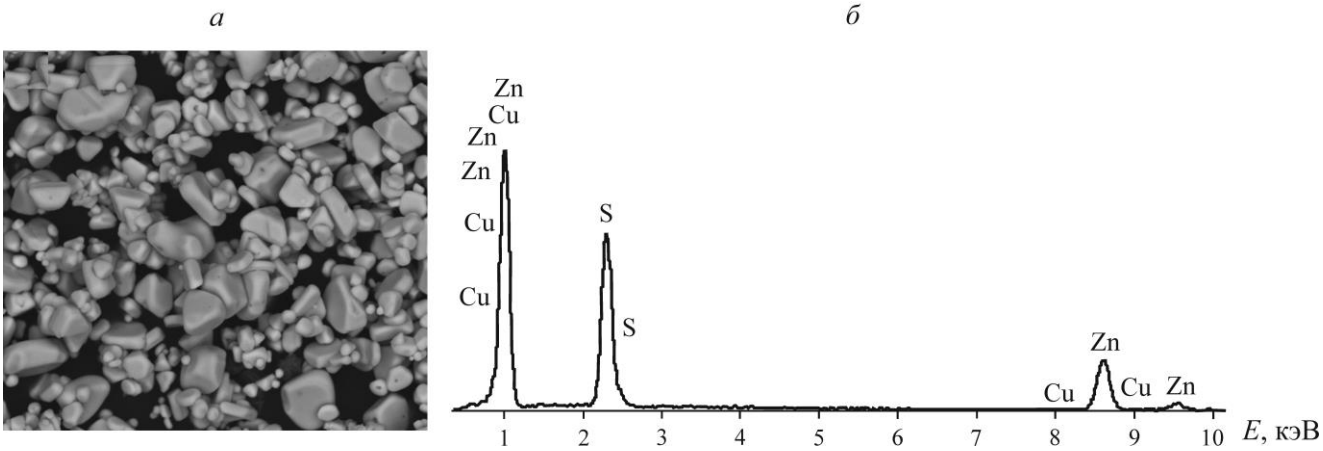

Рис. 1. Изображение поверхности (*а*) и спектр рентгеноспектрального микроанализа (*б*) люминофора ФК-110

Сравнение с другими люминофорами показывает, что выбранные люминофоры группы сульфидов цинка и кадмия характеризуются высокой яркостью люминесценции (табл. 1) и приемлемыми спектральными характеристиками (рис. 2). В качестве базовых параметров цвета в используемой при визиометрическом анализе системе HSL служат тон H, насыщенность S и яркость L, позволяющие определить волновые характеристики излучения (длину волны ν) и яркость излучения ($SL/100$).

ТАБЛИЦА 1. Спектральные и физико-химические характеристики исследованных люминофоров

Номер пробы	Марка	Состав	Характеристики H, град, S, %, L, %	Длина волны ν, нм*	Интенсивность свечения
1	ЭЛ 570М	ZnS, ZnSe : Cu, Ag	97, 73.9, 56.5	555	Сильная
2	ФК-110	ZnS : Cu	149, 72.6, 71.2	465	>>
3	Р-530	ZnS, CdS : Ag	142, 77.4, 54.9	525	>>
4	ФС-4	ZnS : Ag	229, 91.4, 86.3	465	>>
5	РС-424	ZnS : Ag	258, 90, 39.2	443	>>
6	ФК-1	ZnS : Ag	225, 88.0, 45.9	466	>>
7	ФК-2	ZnS : Ag	180, 87.0, 59.8	498	>>
8	Э-455-115(220)	ZnS; Cu	222, 78.0, 72.9	468	>>
9	Э-515-115(220)	ZnS : Cu	163, 91.1, 51.4	510	>>
10	ФЛ-530	$ZnSiO_4$: Mn	149, 37.6, 63.5	520	Средняя

*Рассчитана по уравнению $\nu = -0.7099x + 626.52H$, H — характеристика цветности в формате HSL

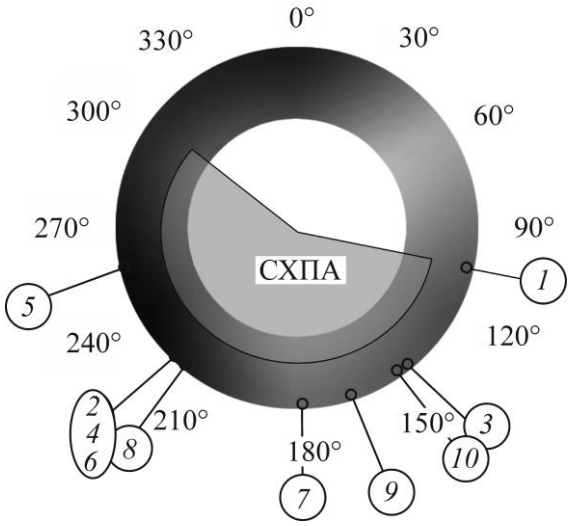

Рис. 2. Цветовые характеристики алмазов и люминофоров в формате цветового круга HSL (*H* – цветность, град): СХПА — область спектральных характеристик природных алмазов; *1* — зеленый; *2, 4, 6* — синий; *3, 10* — салатовый; *5* — фиолетовый; *7* — бирюзовый; *8* — светло-синий; *9* — темно-бирюзовый (нумерация проб дана в табл. 1)

При последующем выборе номенклатуры исследуемых люминофоров учитывалось, что в рентгенолюминесцентных сепараторах используются узкополосные ФЭУ-85 со спектральным диапазоном чувствительности 350 – 600 нм, максимумом чувствительности ~ 440 нм. Дополнительно устанавливаются сине-зеленые светофильтры с диапазоном спектральной чувствительности 400 – 500 нм для эффективного подавления длинноволновой области спектра (> 550 нм), характерной для большинства сопутствующих минералов кимберлита [15]. Воспринимаемая регистратором люминесценции область спектра изображена на рис. 2 и 3 в формате HSL и в виде линейного диапазона длин волн диагностируемого излучения. Выбранные люминофоры находятся в средней области рабочего диапазона детекторов ФЭУ, используемых в сепараторах. Это важное обстоятельство не только подтверждает возможность детектирования сигналов используемым в сепараторах оборудованием, но и обосновывает возможность смещения излучения люминофором длины волны сигнала аномально люминесцирующих алмазов с исходным излучением в желтой и красной области спектра [16] в область положительной диагностики (обнаружения).

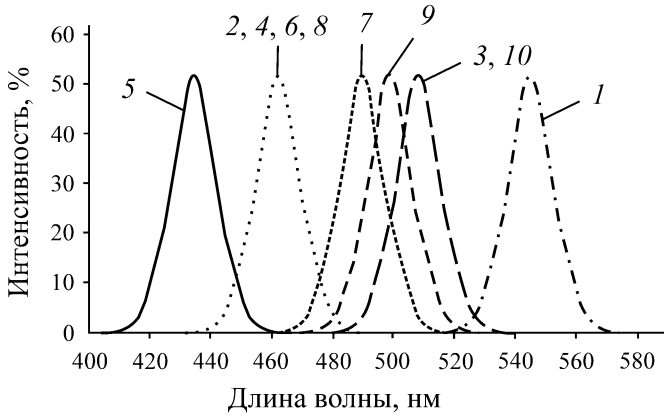

Рис. 3. Визуализированные спектры люминесценции люминофоров. Номера соответствуют используемым в табл. 1

В качестве параметров диагностики алмазов и отделения их от минералов кимберлита используются также динамические (спектрально-кинетические) характеристики процесса разгорания — затухания сигнала рентгенолюминесценции. Они определяются инерционными свойствами свечения люминофоров во времени, проявляющиеся в постепенном нарастании яркости в начале возбуждения и постепенном спаде свечения после прекращения возбуждения. Законы разгорания и затухания люминесценции различны для разных классов люминофоров. Известно, что разгорание люминофоров $ZnS:Cu$ и $ZnS:Ag$ протекает по закону, близкому к экспоненциальному, затухание — по закону близкому к гиперболе второго порядка [13, 14].

Спектрально-кинетические характеристики кристаллов алмаза и зерен кимберлита в лабораторных условиях измерялись на приборе “Полюс-М” (ЗАО “Буревестник”). Анализ результатов исследований показал, что форма сигнала рентгенолюминесценции люминофоров на основе халькогенидов цинка и кадмия содержит характерные участки разгорания и затухания и характеризуется средним и малым отклонением от формы сигнала природного алмаза.

Количественная оценка схожести сигналов рентгенолюминесценции люминофоров группы халькогенидов цинка и кадмия рассчитывалась с использованием критерия отклонения D_v. Наиболее близкими по форме сигнала к природному алмазу $(D_v = 2-3)$ являются люминофоры ФК-110, Р-530, ФК-1, ФК-2, Э-515-115 (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Степень отклонения формы сигнала рентгенолюминесценции имитаторов люминофоров от формы сигнала природного алмаза (14 — максимальная, 0 — минимальная)

Номер пробы	Марка	Степень отклонения сигнала компактного люминофора от алмаза D_v	Степень отклонения сигнала имитатора от алмаза D_v в режимах	
			статическом	динамическом
1	ЭЛ 570М	5	5	5
2	ФК-110	2	3	4
3	Р-530	3	3	4
4	ФС-4	4	4	5
5	РС-424	5	5	5
6	ФК-1	3	3	4
7	ФК-2	3	3	4
8	Э-455-115(220)	4	4	5
9	Э-515-115(220)	2	3	3
10	ФЛ-530*	3	3	4

*Приведен для сравнения

Существенное влияние на характеристики сигнала, воспринимаемого детектором сепаратора, оказывает продолжительность пребывания алмазов и зерен кимберлита в рабочей зоне сепаратора. Опыты поставлены в динамическом режиме с использованием имитаторов алмазов с нанесенными люминофорами. Имитаторы алмазов изготавливались из специально подобранной нелюминесцирующей основы. На поверхность имитатора наносилось фиксированное количество люминофора. Методика нанесения люминофора на имитатор включала раскатывание шарика самотвердеющего пластика по твердой неадгезивной поверхности, на которую был нанесен исследуемый люминофор (рис. 4). Размер имитатора составлял 5 мм, количество люминофора на поверхности — 0.25 мг.

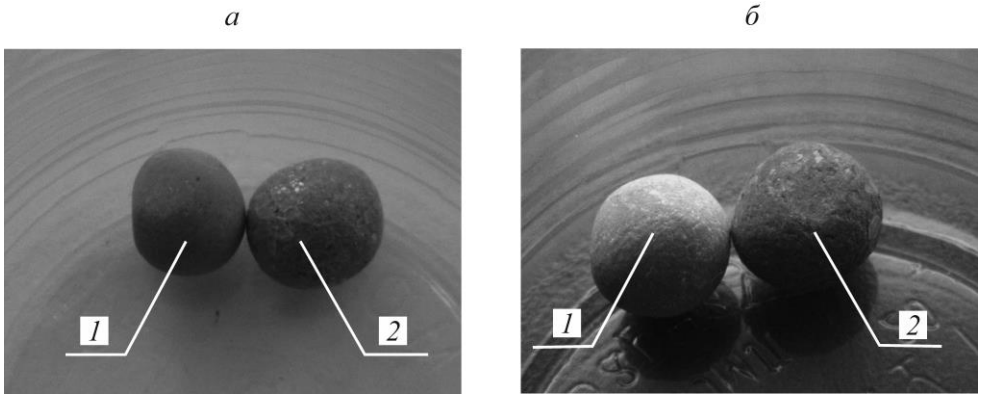

Рис. 4. Имитаторы с нанесенными люминофорами при обычном (*а*) и УФ-освещении (*б*): *1* — Э-515-115 (зеленый); *2* — ФК-110 (фиолетовый)

После застывания основы нанесенные люминофоры характеризовались прочной связью с имитаторами и не осыпались во время транспортирования через зону измерений сепаратора. Используемый пластик не обладал заметной рентгенолюминесценцией в области диагностики природных алмазов.

Результаты исследований на имитаторах показали, что интенсивность сигнала рентгенолюминесценции от люминофоров в динамическом режиме при одинаковом облучении на 25 – 33 % меньше, чем для тех же образцов в статическом режиме. Форма сигналов и спектрально-кинетические характеристики люминофоров на имитаторах, полученные в статическом и динамическом режимах практически идентичны. Схожесть спектрально-кинетических характеристик имитаторов с нанесенными люминофорами относительно спектрально-кинетических характеристик природных алмазов имеет место как в статическом, так и в динамическом режимах измерений. Такой результат позволяет предположить, что выбранные люминофоры проявят требуемые характеристики в промышленном процессе рентгенолюминесцентной сепарации.

С целью выбора наиболее подходящих для применяемого режима рентгенолюминесцентной сепарации люминофоров измерены спектрально-кинетические характеристики всех веществ с использованием имитаторов в селективном динамическом режиме (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Спектрально-кинетические характеристики неорганических люминофоров и результаты идентификации в динамическом режиме

Номер пробы	Наименование	Sv	τ_s, мс	$A_{МК}$, мВ	$A_{БК}$, мВ	$K_а$	Результат идентификации (режим)	
							коллективный	селективный
1	ЭЛ-570	0.16	**18.9**	625	2022	2.3	Обнаружен	Не обнаружен
2	ФК-110	0.16	6.2	10709	14576	2.4		Обнаружен
3	Р-530	0.16	3.2	9632	13931	2.4		Обнаружен
4	ФС-4	**0.08**	3.0	17540	25310	1.4		Не обнаружен
5	РС-424	**0.04**	0.6	208	16897	**58.0**		Не обнаружен
6	ФК-1	0.16	5.2	3029	4021	2.4		Обнаружен
7	ФК-2	0.16	6.0	4567	6759	3.2		Обнаружен
8	Э-455-115	0.31	**20.0**	1432	3709	3.2		Не обнаружен
9	Э-515-115	0.33	2.6	3090	11685	4.6		Обнаружен
10	ФЛ-530	0.16	3.4	9278	7855	2.3		Обнаружен

Анализ полученных результатов показал, что часть исследованных люминофоров (ЭЛ-570, ФС-4, РС-424, Э-455-115) не обладает требуемыми характеристиками по свертке Sv, постоянной времени затухания τ_s и соотношению компонент K_a (отмечены в табл. 3 жирным шрифтом). Такой результат не позволяет рекомендовать перечисленные люминофоры для применения в качестве модификаторов сигнала люминесценции алмаза применительно к процессу рентгенолюминесцентной сепарации при стандартных настройках детекторов. Вторая группа люминофоров (ФК-110, Р-530, ФК-1, ФК-2, Э-515-115) обладает значениями спектрально-кинетических характеристик, лежащими в области положительной диагностики (обнаружения) при используемых настройках сепаратора в селективном режиме. Такие люминофоры должны быть эффективны при извлечении как слабо-, так и аномально люминесцирующих алмазов.

ВЫБОР РЕЖИМОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ

Применение реагентов гидрофобизаторов для повышения олеофильности неорганических люминофоров предложено и апробировано для ортосиликата цинка, активированного ионами марганца (ФЛ-530) [4]. Основное требование при выборе реагентов-гидрофобизаторов люминофоров и определения их рабочих концентраций — создание условий для протекания реакций необратимой хемосорбции гетерополярного иона непосредственно на поверхности люминофоров без протекания реакции в его объеме. Этим обеспечивается необходимое увеличение олеофильности поверхности люминофора при сохранении его высокой спектральной активности.

В качестве гидрофобизатора поверхности для сульфидных минералов известно использование ксантогенатов калия. Взаимодействие сульфида цинка с бутиловым ксантогенатом при концентрациях до 10^{-4} моль/л ограничивается реакцией хемосорбции. При концентрациях более 10^{-4} моль/л возможно образование фазы ксантогената цинка по реакции [17, 18]:

$$\mathrm{ZnS} + 2\mathrm{But}X^- + 0.5mX^- = \mathrm{Zn(But}X)_2 + \mathrm{S}_n\mathrm{O}_m^{2-}.$$

Для облегчения взаимодействия с ксантогенатными ионами поверхность сульфида цинка активируют ионами меди [19]:

$$\mathrm{ZnS} + \mathrm{Cu}^{2+} = \mathrm{CuS} + \mathrm{Zn}^{2\pm}.$$

После активации закрепление ионов ксантогената протекает на поверхности минерала существенно интенсивнее. Необходимая для гидрофобизации сульфида цинка концентрация ионов ксантогената снижается в несколько десятков раз [20].

Эффект гидрофобизации поверхности неактивированного сульфида цинка проявляется при концентрации бутилового ксантогената $> 10^{-3}$ моль/л, а для сульфида цинка активированного ионами меди — при концентрации бутилового ксантогената $> 10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л [21, 22]. Этот интервал концентраций выбран для дальнейших исследований гидрофобизации люминофора Э-515-115.

Изменение олеофильности неорганических люминофоров оценивалось методом жидкостной экстракции, позволяющим определять распределение частиц неорганического люминофора между органической и водной фазой водоорганической эмульсии [8]. Методика гидрофобизации люминофора включала предварительную активацию люминофоров ионами меди (в виде раствора медного купороса с концентрацией $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л) при температуре $20 - 45$ °C в течение 3 мин, декантацию остаточного раствора, промывку обработанного люминофора технической водой при pH $6.8 - 8.5$ и последующую обработку в растворе бутилового ксантогената калия с концентрацией $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л в течение $5 - 20$ мин при температуре $20 - 45$ °C.

После обработки в растворе гидрофобизатора люминофор промывался и высушивался. Навеска люминофора (100 мг) в сухом виде переносилась в органический коллектор (дизельное топливо, 3 мл) и размешивалась в интенсивном режиме 1 мин. В емкость добавлялся водный раствор реагентов-диспергаторов и приготавливалась эмульсия. Эмульсия отстаивалась в делительной воронке 10 мин, затем из нее удалялась водная фаза с перешедшим в нее люминофором.

Результаты исследований (табл. 4) показали, что максимальная олеофильность достигается гидрофобизацией люминофора Э-515-125 бутиловым ксантогенатом при концентрации более 10^{-4} моль/л, когда доля выхода люминофора в водную фазу уменьшается в 25 раз. Аналогичные результаты получены и для других исследованных люминофоров на основе сульфидов цинка и кадмия. Оптимальными условиями, согласно анализу экспериментальных данных, являются интервал температур 20 – 24 °С, продолжительность обработки медным купоросом до 3 мин и бутиловым ксантогенатом калия до 5 мин.

ТАБЛИЦА 4. Результаты экспериментов по экстракции люминофора Э-515-115 в органическую фазу при использовании предварительной гидрофобизации бутиловым ксантогенатом калия

Номер пробы	Последовательность обработки	[But*X*], г/л	[But*X*], моль/л	[Cu^{2+}], г/л	[Cu^{2+}], моль/л	Экстракция в органическую/водную фазу, %
1	Без обработки	—	—	—	—	94.5 / 5.5
	KBut*X*	0.019	10^{-4}	—	—	97.1 / 2.9
		0.097	$5\cdot10^{-4}$	—	—	98.4 / 1.6
		0.188	10^{-3}	—	—	99.0 / 1.0
		0.970	$5\cdot10^{-3}$	—	—	97.3 / 2.7
2	$CuSO_4$ / KBut*X*	0.002	10^{-5}	0.00630	10^{-5}	99.0 / 1.0
		0.010	$5\cdot10^{-4}$	0.00063	10^{-5}	99.0 / 1.0
		0.019	10^{-4}	0.00063	10^{-5}	99.0 / 1.0
3		0.097	$5\cdot10^{-4}$	0.00630	10^{-4}	99.5 / 0.5
4		0.188	10^{-3}	0.06300	10^{-3}	99.8 / 0.2

При разработке технологии модифицирования спектральных характеристик алмазов люминофорами необходимо обеспечение высокой селективности процесса. Люминофорсодержащая органическая фаза эмульсии может закрепиться на некоторых гидрофобных минералах (флогопит, тальк) или гидрофобных участках полиминеральных образований кимберлита, что приводит к увеличению выхода этих минералов в алмазный концентрат. Для достижения требуемой селективности закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах использованы режимы, предполагающие предотвращение адгезии люминофорсодержащей композиции на зернах кимберлита. В качестве регулятора адгезии органической жидкости — коллектора люминофоров — на поверхности минералов выбраны соли фосфорной кислоты. Они обладают способностью подавлять закрепление аполярных реагентов на минералах кимберлита — тринатрийфосфат и гексаметафосфат натрия при концентрации в водной фазе эмульсии 1.5 г/л [5].

Результаты визиометрического анализа в УФ-излучении подтвердили селективное закрепление люминофорсодержащих композиций на алмазах за счет отсутствия адгезии капель органического коллектора — основы композиции к минералам кимберлита. Массовое закрепление люминофора происходит на кристаллах алмаза (рис. 5*а*, кристаллы со свечением, создаваемым люминофором Э-515-115). Закрепления люминофоров на минералах кимберлита практически не наблюдается (рис. 5*б*).

а *б*

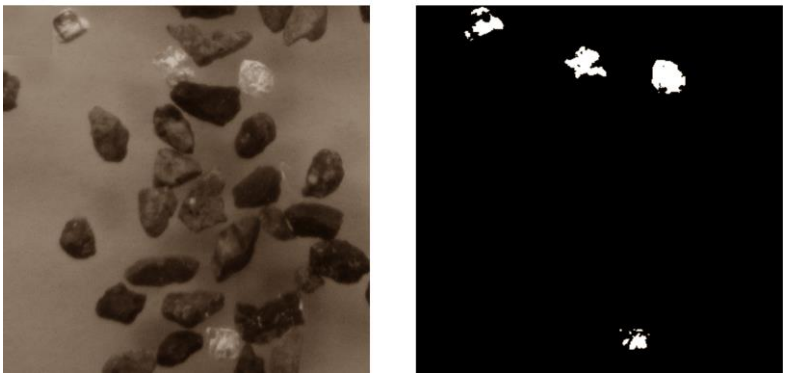

Рис. 5. Изображение кристаллов алмазов и зерен кимберлита после обработки люминофорсодержащей композицией на основе Э-515-115: *а* — в ультрафиолетовом освещении; *б* — при визиометрическом анализе ($\nu = 510$ нм)

ВЫБОР И АПРОБАЦИЯ РЕЖИМОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ В ПРОЦЕССАХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Выбранные режимы апробированы для подготовки неизвлекаемых алмазов к процессу рентгенолюминесцентной сепарации. При проведении испытаний использовался описанный регламент гидрофобизации люминофоров, включающий их активацию ионами меди и последующую обработку активированного люминофора в растворе бутилового ксантогената. В водную фазу эмульсии добавлялось 1.5 г/л тринатрийфосфата.

Спектрально-кинетические характеристики кристаллов алмаза и зерен кимберлита в лабораторных условиях измерялись на приборе “Полюс-М” (ЗАО “Буревестник”). Сигнал рентгеновской люминесценции алмазов и минералов диагностировался по следующим параметрам: амплитуде медленной $A_{МК}$ и быстрой $A_{МК}$ компонент сигнала, постоянной времени затухания сигнала τ_s, нормированной корреляционной функции — свертке сигнала Sv, отношению компонент амплитуд сигнала K_a.

Дальнейшие исследования проводились на слаболюминесцирующих алмазах со сниженными малой быстрой и медленной компонентами сигнала рентгенолюминесценции. В процессе РЛС использовались технические алмазы крупностью 2 мм. Методика эксперимента включала диагностирование пробы из 10 алмазов в динамическом режиме. В исследованиях применялась композиция на основе Э-515-115 (сульфид цинка, активированный ионами меди). Выбор данного люминофора обусловлен наибольшим сходством формы кинетического сигнала рентгенолюминесценции к природному алмазу при проведении экспериментов в динамическом режиме (табл. 2).

Анализ результатов исследований показал, что после обработки у алмазов наблюдается значительный рост амплитуд быстрой и медленной компонент (на 30 – 40%) без ухудшения других спектрально-кинетических характеристик (табл. 5). Обработка алмазов люминофорсодержащей композицией обеспечивает повышение их извлечения с 40 до 75 %. При использовании композиции на основе люминофора Э-515-115, прошедшего обработку в реагенте-гидрофобизаторе, удается повысить извлечение слаболюминесцирующих алмазов в концентрат до 85 % (опыт 3).

ТАБЛИЦА 5. Влияние режимов гидрофобизации люминофора Э-515 на спектрально-кинетические характеристики слабо- и аномально люминесцирующих алмазов и эффективность сепарации

Опыт	Режим применения люминофора	Минерал	Sv	τ_s, мс	$A_{МК}$, мВ	$A_{БК} - A_v$, мВ	K_a	Извлечение, %
Слаболюминесцирующие алмазы								
1	Без использования люминофоров	Алмаз Кимберлит	0.15 Н. и.	4.3 Н. и.	120 Н. и.	564 Н. и.	5.7 Н. и.	40 0.5
2	Э-515-115 в дизельном топливе	Алмаз Кимберлит	0.25 Н. и.	2.4 Н. и.	231 Н. и.	1345 156	7.7 Н. и.	75 0.6
3	Гидрофобизированный Э-515-115 в дизельном топливе	Алмаз Кимберлит	0.25 Н. и.	2.6 Н. и.	277 Н. и.	1599 147	7.3 Н. и.	85 0.7
Аномально люминесцирующие алмазы								
1-1	Без использования люминофоров	Алмаз Кимберлит	Н. и. Н. и.	0.1 Н. и.	< 50 < 50	1022 < 50	≥50 Н. и.	20 0.5
2-1	Э-515-115 в дизельном топливе	Алмаз Кимберлит	0.11 Н. и.	0.4 Н. и.	159 < 50	1332 < 50	9.3 Н. и.	60 0.6
3-1	Э-515-115 в дизельном топливе	Алмаз Кимберлит	0.17 Н. и.	0.6 Н. и.	167 < 50	1499 < 50	10.0 Н. и.	80 0.6

Примечание. Н. и. — не измеряется (за пределами чувствительности детектора)

Результаты исследований аномально люминесцирующих алмазов с использованием люминофорсодержащей композиции на основе Э-515-115 доказали, что применение композиции позволяет увеличить извлечение алмазов с 20 до 60 %, (табл. 5, режим 2-1). Гидрофобизация люминофора бутиловым ксантогенатом калия существенно повышает прирост $A_{МК}$ и $A_{БК}$ (табл. 5, режим 3-1), что позволяет увеличить извлечение аномально люминесцирующих алмазов в процессе рентгенолюминесцентной сепарации до 80 %. Обработка люминофорсодержащей композицией на основе представителя класса сульфидов цинка — люминофора Э-515-115 придает слабо- и аномально люминесцирующим алмазам необходимые спектральные характеристики для извлечения их в концентрат в процессе рентгенолюминесцентной сепарации при высокой селективности процесса.

ВЫВОДЫ

Показано, что из группы халькогенидных люминофоров для корректировки характеристик слабо- и аномально люминесцирующих алмазов, теряемых в процессе рентгенолюминесцентной сепарации, применимы люминофоры на основе сульфида цинка, активированные ионами меди и серебра. Экспериментально установлено, что эффективность состава композиции люминофоров на основе сульфида цинка может быть повышена активацией поверхности сульфида цинка ионами меди и последующей его гидрофобизацией бутиловым ксантогенатом калия. Выявлено, что выбранные составы люминофорсодержащей эмульсии обеспечивают модифицирование спектрально-кинетических характеристик слабо- и аномально люминесцирующих алмазов и повышение их извлечения в концентрат рентгенолюминесцентной сепарации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Мартынович Е. Ф., Морожникова Л. В., Клюев Ю. А., Плотникова С. П.** Рентгенолюминесценция природных алмазов разных типов: в кн. Вопросы теории и практики алмазной обработки. — М.: НИИМАШ, 1977. — С. 28 – 38.
2. **Миронов В. П.** Оптическая спектроскопия алмазов из концентратов и хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // Наука и образование. — 2006. — № 1 (41). — С. 31 – 36.
3. **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.
4. **Morozov V. V., Chanturia V. A., Dvoichenkova G. P., and Chanturia E. L.** Stimulating modification of spectral and kinetic characteristics of diamonds by hydrophobization of luminophores, J. Min. Sci., 2021, Vol. 57, No. 5. — P. 821 – 833.
5. **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.
6. **Морозов В. В., Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Чантурия Е. Л.** Анализ гидрофобных взаимодействий в системе “алмаз – органическая жидкость – неорганический люминофор” при модифицировании спектрально-кинетических характеристик алмазов // ФТПРПИ. — 2022. — № 2. — С. 94 – 104.
7. **Гонсалес Р., Вудс Р., Эддинс С.** Цифровая обработка изображений в среде Mathlab. — М.: Техносфера, 2006. — 616 с.
8. **Sazzad T. S. and Sabrin Islam.** Use of gamma encoder on HSL color model improves human visualization in the field of image processing, Int. J. Computer Sci. Eng., 2013. — P. 177 – 182.
9. **Yoon R. H., Flinn D. H., and Rabinovich Y. I.** Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces. Materials science, J. Colloid Interface Sci., 1997, Vol. 185, No. 2. — P. 363 – 370.
10. **Сепаратор “Полюс-М”.** Паспорт и инструкция по эксплуатации. — СПб.: АО “Буревестник”, 2015. — 134 с.
11. **Пат. 2271254 РФ.** Способ разделения минералов по их люминесцентным свойствам и способ определения порога разделения / Е. Н. Владимиров, Л. В. Казаков, М. О. Пахомов, В Ш. Райзман, Е. М. Шлюфман // Опубл. в БИ. — 2006. — № 7.
12. **Монастырский В. Ф., Макалин И. А.** Повышение эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащего сырья // Наука и образование. — 2017. — № 3. — С. 86 – 90.
13. **Demchenko A. P.** Introduction to fluorescence sensing. Vol. 1: Materials and devices, New York, Springer, 2020. — 673 p.
14. **Warkentin M., Bridges F., Carter S. A., and Anderson M.** Electroluminescence materials ZnS: Cu, Cl and ZnS: Cu, Mn, Cl studied by EXAFS spectroscopy, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2007, Vol. 75. — 75301.
15. **Рассулов В. А., Никитин М. В., Горячев Б. Е., Коленченко В. В., Пацианский Ф. А.** Исследование спектрально-кинетических характеристик алмазов и сопутствующих минералов трубки Архангельская // Горн. журн. — 2009. — № 6. — С. 84 – 86.
16. **Богуш И. Н., Миронов В. П., Митюхин С. И.** Оптическая спектроскопия алмазов из концентратов и хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // Наука и образование. — 2006. — № 1. — С. 31 – 36.

17. **Захваткин В. В.** Флотационные свойства ксантогенатов тяжелых металлов // Обогащение руд. — 2012. — № 1. — С. 29 – 31.
18. **Кондратьев С. А.** Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Обогащение руд. — 2010. — № 4. — С. 24 – 30.
19. **Абрамов А. А., Хоберг Х.** Механизм и закономерности влияния генетических особенностей минералов на их адсорбционные и флотационные свойства // Цв. металлы. — 2008. — № 2. — С. 26 – 33.
20. **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, No. 4, 205.
21. **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.
22. **Goryachev B., Ya K., and Nikolaev A.** The effect of copper, zinc and iron sulphates on sphalerite flotation by sulphydryl collectors, Tsvetnye Metally, 2017, Issue 3. — P. 7 – 12.

Поступила в редакцию 01/VI 2022
После доработки 15/VI 2022
Принята к публикации 30/VI 2022