

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ АЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ КИМБЕРЛИТОВЫХ РУД

**В. А. Чантурия¹, Г. П. Двойченкова^{1,4}, В. В. Морозов¹,
О. Е. Ковальчук², Ю. А. Подкаменный^{1,2}, В. Н. Яковлев³**

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

²Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК "АЛРОСА" (ПАО),
Чернышевское шоссе, 16, 678174, г. Мирный, Россия

³Институт "Якутнiproалмаз" АК "АЛРОСА",
ул. Ленина, 6, 678174, г. Мирный, Россия

⁴Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова,
г. Мирный, ул. Тихонова, 5/1, 678174, г. Мирный, Россия

Выполнен подбор органических и неорганических люминофоров, близких по параметрам люминесценции к алмазу. Синтезированы индикаторы на основе выбранных люминофоров. Проведены эксперименты и определены спектрально-кинетические характеристики люминофоров для выбора оптимальных композиций, обеспечивающих максимальное извлечение алмазов в схемах рентгенолюминесцентной сепарации кимберлитовых руд за счет дополнительно извлеченных нелюминесцирующих алмазных кристаллов. В качестве композиционных составляющих люминофорсодержащих индикаторов выбраны люминофоры антрацен и К-35, спектрально-кинетические характеристики которых соответствуют параметрам люминесценции алмазов, детектируемым в условиях стандартных параметров настройки рентгенолюминесцентных сепараторов.

Алмазы, индикаторы, органический люминофор, неорганический люминофор, светимость, рентгенолюминесценция, спектрально-кинетические характеристики, сепарация

DOI: 10.15372/FTPRPI20180311

В кимберлитовых рудах различных месторождений присутствуют группы алмазных кристаллов, которые не извлекаются в действующих схемах рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС) при стандартных параметрах настройки аппаратов. Основные потери алмазов связаны с отдельными видами кристаллов, природные характеристики которых обуславливают интенсивность люминесцентного свечения. К таким видам относятся низкоазотные алмазы из-за отсутствия в них центров люминесценции, а также высокоазотные алмазы — из-за явления рекомбинационного "тушения" центров рентгенолюминесценции [1 – 5].

Работа выполнена в рамках программ ПП-48 и НИР ИПКОН РАН (№ 0138-2014-0002).

По данным НИГП АК “АЛРОСА”, алмазы, которые практически полностью извлекаются методом РЛС, представляют собой группу кристаллов со средним содержанием азота от 50 до 800 ppm [4–6]. Однако у алмазов с низким (менее 50 ppm) содержанием азота или высокоазотных (более 800 ppm) длина волны индуцируемого рентгеном люминесцентного излучения не позволяет селективно отделить алмазы от сопутствующих минералов.

Для уверенного детектирования алмазных кристаллов в рентгенолюминесцентных сепараторах фиксируются спектрально-кинетические параметры люминесценции алмаза, представляющие собой комплекс характеристик излучения кристалла. В автоматическом режиме происходит оценка заданных параметров кристаллов, анализ полученных данных и распознавание кристалла в качестве либо алмаза с отсечкой его в сборник концентрата, либо порообразующего минерала с отсечкой его в сборник хвостовых продуктов процесса РЛС [3, 6–8].

В современных рентгенолюминесцентных сепараторах используют несколько критериев для отделения алмазов от порообразующих минералов: выборка по амплитуде рентгеновской люминесценции (РЛ); выборка по отношению компонент сигнала РЛ; выборка по постоянной времени затухания сигнала; выборка по свертке сигнала.

Для эффективной идентификации алмазного кристалла и его извлечения в процессе сепарации наиболее важными критериями регистрации являются свертка сигнала РЛ и отношение компонент быстрой и медленной составляющей сигнала. Соотношение значений этих параметров заложено в основе программы автоматической регистрации алмазного кристалла и обеспечивает окончательное решение программы о его отсечке в сборник концентрата [8].

Свертка сигнала РЛ (S_v) вычисляется по формуле как отношение интеграла от произведения функции сигнала $U(t)$ на ее сдвинутую копию $U(t-t_{S_v})$ к интегралу от квадрата функции сигнала $U(t)$:

$$S_v = \frac{\int_0^T U(t)U(t-t_{S_v})dt}{\int_0^T [U(t)]^2 dt}, \quad (1)$$

где T — период следования импульсов возбуждения; t_{S_v} — сдвиг копии сигнала, значение которого выбирается во временном интервале, где S_v сигналов РЛ алмазов максимально отстоит от S_v сигналов РЛ сопутствующих минералов.

Отношение компонент сигнала люминесценции вычисляется по формуле

$$K = \frac{BK + MK_p - U_b}{MK_3}, \quad (2)$$

где BK — быстрая компонента сигнала люминесценции; MK_p — медленная компонента разгорания люминесценции; MK_3 — медленная компонента затухания люминесценции; U_b — люминесценция воздуха. Взаимосвязь компонент сигналов поясняется на рис. 1, где обозначены основные регистрируемые характеристики. Необходимо отметить, что в рассматриваемых условиях регистрируются только те сигналы рентгенолюминесценции от минералов, значения которых переходят пороговое значение сигнала люминесценции U_n , регистрируемое после окончания импульса рентгеновского облучения и обусловленное чувствительностью рентгеновской системы.

Для идентификации минерального объекта в качестве алмаза методом рентгенолюминесцентной сепарации необходимо присутствие двух компонент: быстрой, возникающей в момент облучения кристалла, и медленной, характеризующей процесс затухания люминесценции алма-

за по окончании импульса рентгеновского облучения или выходу его из зоны облучения. Соотношение значений этих параметров заложено в основе программы автоматической регистрации алмазного кристалла и обеспечивает окончательное решение программы об отсечке его в сборник концентрата [8]:

Параметр регистрации	Допустимый интервал значений
Свертка сигнала люминесценции	0.1 – 1.0
Постоянная времени затухания люминесценции	0.8 – 12.0 мс
Отношение компонент люминесценции	0.5 – 12.0

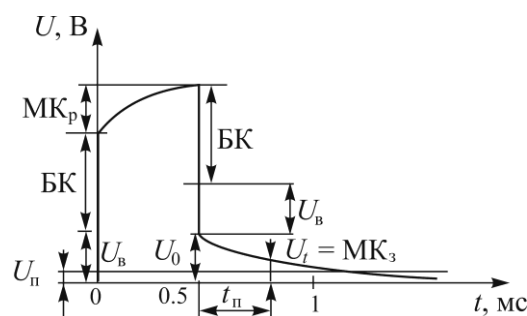


Рис. 1

Как указывалось, часть алмазных кристаллов характеризуется чрезмерно низкими или высокими природными значениями быстрой компоненты, что обуславливает возможность их отсечки в хвостовые продукты РЛС.

Решение задачи снижения потерь алмазов с “нестандартной” спектрально-кинетической характеристикой возможно путем ее корректировки за счет применением люминесцирующих веществ на основе органических соединений, способных закрепляться на поверхности кристаллов и обладающих параметрами люминесценции, близкими к алмазным кристаллам.

В качестве примера для сравнения на рис. 2 приведены статическая спектральная характеристика алмазных кристаллов с различной интенсивностью природной люминесценции (а) [4, 5, 9, 10] и спектр люминесценции органического люминофора антрацена в бензоле (б) при различных концентрациях [11].

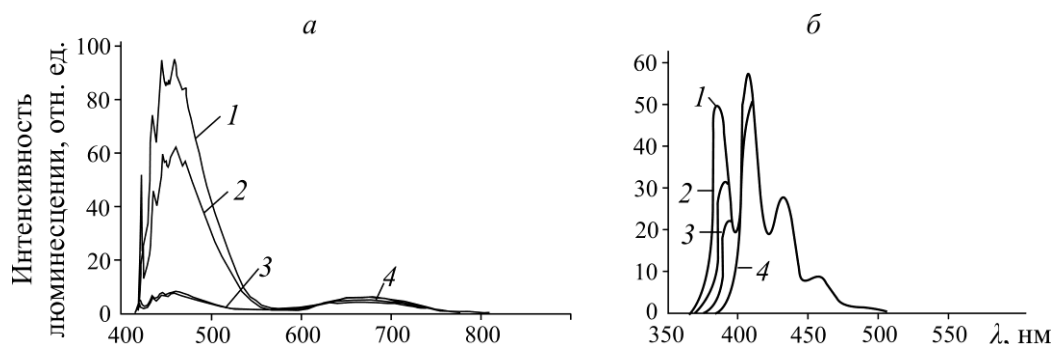


Рис. 2

Сопоставление представленных на рис. 2а спектров люминесценции алмазов с нормальной (1), пониженной (2), низкой (3) или отсутствующей (4) природной люминесценцией и спектров антрацена (рис. 2б), полученных при возрастании его концентраций в растворителе в порядке 1–2–3–4, позволяет предположить возможность искусственного создания сигнала, близкого по характеру к сигналу люминесценции алмаза, на основе использования органических люминофоров типа “Антрацен”.

Коллективом специалистов институтов ИПКОН РАН, МПТИ(ф)СВФУ, “Якутнипроалмаз” и НИГП АК “АЛРОСА” с целью решения проблемы снижения потерь нелюминесцирующих алмазов предложено применить новую технологию избирательного закрепления люминофорсодержащих композиций на основе органических соединений, модифицированных путем присоединения жирного основания в виде углеводородного компонента, на поверхности алмазов для дополнительного извлечения несветящихся кристаллов в действующих схемах рентгенолюминесцентной сепарации.

Выбор данного направления для интенсификации процесса извлечения алмазных кристаллов вызван интенсивным развитием исследований, связанных с созданием новых органических функциональных материалов, красителей и других соединений различного назначения, востребованных внедрением в практику современных высоких технологий [12–14].

Особенностью органических люминофоров является их способность люминесцировать не только в твердом, но и в других агрегатных состояниях, поскольку их свечение обусловлено химической структурой молекул красителя [10, 13]. Кроме того, люминесценция органических веществ усиливается при закреплении молекул в стеклообразной среде или путем адсорбции на поверхности диагностируемого объекта (алмазного кристалла).

Цель экспериментальных исследований заключалась в измерении и анализе спектрально-кинетических характеристик изучаемых люминофоров для выбора оптимальной композиции их состава, наиболее соответствующей параметрам люминесценции, и индикации алмазов в действующих схемах рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащего сырья.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи: изготовлены образцы пластиковых композитных индикаторов с различным количественным содержанием исследуемых люминофоров для проверки их светимости при стандартных параметрах настройки рентгенолюминесцентных сепараторов и определения количества люминофора, достаточного для детектирования; подобраны люминофоры, наиболее точно повторяющие по кинетическим и спектральным параметрам характеристики рентгенолюминесценции алмазов.

Учитывая требования процесса рентгенолюминесцентной сепарации, а также особенности люминесценции, к исследованиям приняты люминофоры, максимум поглощения излучения которых находится в пределах 400–550 нм (рис. 3):

— органические соединения толан и антрацен с излучением в области голубого–зеленого цвета, характеризующиеся хорошей растворимостью в органических смесях — продуктах нефтепереработки средней вязкости, полярных и аполярных, склонных к адгезии с гидрофобной поверхностью алмаза;

— неорганические люминофоры Э-515 и К-35, характеристики которых близки к спектрально-кинетическим характеристикам алмазных кристаллов, извлекаемых в действующих схемах РЛС.

Изучение спектральных и спектрально-кинетических параметров исследуемых люминофоров выполнены в лаборатории института “Якутнипроалмаз” АК “АЛРОСА” с использованием портативного сепаратора ПОЛЮС-М (рис. 4).

Принцип работы сепаратора ПОЛЮС-М (производитель — НПП “Буревестник”) основан на использовании свойств алмазов люминесцировать под воздействием рентгеновского излучения и контрастности этих свойств у алмазных кристаллов и сопутствующих люминесцирующих минералов. Регистрация люминесценции минералов осуществляется при помощи аналого-цифровой системы аппарата. Результаты фиксировались по двум измерениям (импульсам) в автоматическом режиме детектирования кристаллов путем накопления излучения предыдущего замера. Аналого-цифровая система регистрации работает как в амплитудно-временном режиме,

так и в специальном режиме повышенной селективности, использующем кинетические характеристики люминесценции, при котором дополнительный эффект селекции обеспечивается реализацией люминесцентно-абсорбционного режима анализа.

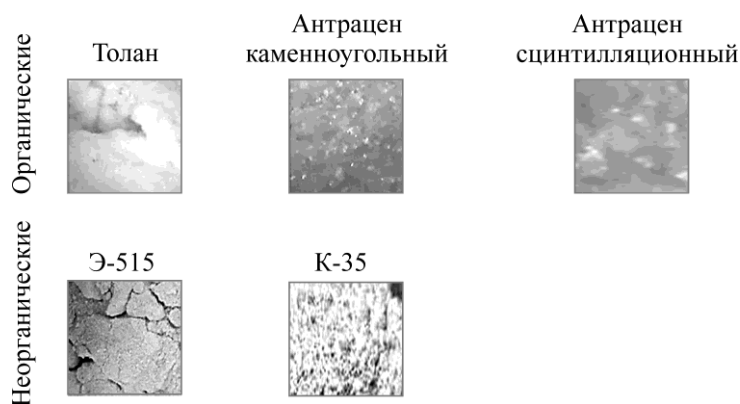


Рис. 3



Рис. 4

Основные этапы экспериментальных исследований:

- изготовление индикаторов на основе эпоксидного клея, содержащих измеренное количество исследуемых люминофоров;
- получение спектрально-кинетических характеристик индикаторов на рентгенолюминесцентном сепараторе ПОЛЮС-М;
- оценка параметров сигнала люминесценции на соответствие требуемым в действующих схемах РЛС;
- выбор люминофоров с целью последующего использования в составе люминофорсодержащей композиции для индикации алмазов;

— изготовление индикаторов, содержащих экспериментально обоснованные составы люминофоров и оценка их спектрально-кинетических характеристик.

В соответствии с методикой выполнения экспериментов были изготовлены полусферические индикаторы, содержащие люминофоры с массой от 0.2 до 2.0 мг. Оболочка индикатора выполнена из пластика. В качестве объемной фазы, в которой содержались пробы индикаторов, применялся эпоксидный клей.

Индикаторы, содержащие разные количества люминофоров, загружались в сепаратор, где происходило измерение сигнала люминесценции в два импульса (два измерения через промежуток времени 2500 мкс) и расчет кинетических критериев люминесценции.

Для исключения ошибки измерения параметров индикаторов, изготовленных на основе исследуемых люминофоров и эпоксидного клея, проведены аналогичные эксперименты с использованием индикатора, изготовленного на основе чистого эпоксидного клея без люминофоров.

Результаты анализа кинетических характеристик исследуемых люминофоров представлены ниже.

Индикаторы на основе органического люминофора “Толан” не распознаются в качестве алмаза вследствие нахождения отдельных детектированных значений контролируемых параметров на крайних границах селективности сепаратора: параметр “свертка” находится в пределах границ селективности 0.02–0.04, “отношение компонент” — за пределами параметров селективности 12.0–13.6.

В процессе испытаний установлена слабая интенсивность светимости быстрой компоненты, что не дает возможности рекомендовать люминофор Толан в качестве индикатора алмазов.

Индикаторы на основе органического люминофора “Антрацен каменноугольный” в рассматриваемых режимах настройки сепаратора не распознаются в качестве алмаза из-за высоких значений светимости быстрой компоненты 4947–5041 мВ и достаточно низких значений медленной компоненты 95–118 мВ, обуславливающих выход за пределы селективности сепаратора показателя “соотношение компонент”, являющегося основным признаком детектирования алмазных кристаллов.

Необходимо отметить, что установленные высокие показатели светимости быстрой компоненты люминофора “Антрацен каменноугольный” дают возможность рекомендовать его для индексации полностью безазотных алмазов, извлечение которых требует больших значений именно быстрой компоненты при определенной перестройке сепараторов.

Индикаторы на основе органического люминофора “Антрацен сцинтилляционный” в режимах настройки сепаратора не распознаются в качестве алмаза вследствие выхода за пределы селективности сепаратора показателя “соотношение компонент”, обусловленного аномально высокими значениями светимости быстрой компоненты 8415–14376 мВ и достаточно низкими значениями медленной компоненты 156–267 мВ.

Однако у рассматриваемого люминофора при практическом отсутствии медленной компоненты очень большая быстрая компонента, имеющая максимальные значения этого параметра из всего ряда люминофоров, изученных на данном этапе экспериментальных исследований.

С увеличением количества люминофора в индикаторе значения параметров быстрой компоненты увеличиваются в прямо пропорциональной зависимости, что позволяет использовать его в качестве регулятора интенсивности светимости люминофорсодержащих смесей.

Люминофор “Антрацен сцинтилляционный” рекомендуется для индексации полностью безазотных алмазов, извлечение которых требует больших значений быстрой компоненты при определенной перестройке сепараторов.

Индикаторы на основе неорганического люминофора Э-515 близки по параметрам люминесценции к алмазному кристаллу: параметр “свертка” находится в пределах границ селективности 0.07–0.10, “отношение компонент” — в пределах параметров селективности 3.8–4.8.

При этом основные детектируемые параметры соответствия люминофора алмазному кристаллу находятся в пределах селективности сепаратора: “медленная компонента” (МК) — 3723–3810 мВ, “быстрая компонента” (БК) — 18696–4884 мВ.

Результатами экспериментов установлено, что исследуемый люминофор обладает свойством фосфоресценции с длительным естественным процессом затухания, скорость которого резко увеличивается под воздействием рентгеновского излучения. В связи с этим он не может быть рекомендован в качестве индикатора алмазов.

Индикаторы на основе эпоксидного клея и неорганического люминофора К-35 распознаются как алмаз в рассматриваемых режимах селективности сепаратора, что доказывает близость параметров люминофора параметрам алмазного кристалла: параметр “свертка” находится в пределах границ селективности 0.49–0.51, “отношение компонент” — в пределах 1.0.

Основные детектируемые параметры соответствия исследуемого люминофора алмазному кристаллу находятся в пределах селективности сепаратора: “медленная компонента” — 3783–4800 мВ, “быстрая компонента” — 4625–18912 мВ.

Однако данный люминофор при наличии большой медленной компоненты характеризуется малыми значениями быстрой компоненты, вследствие чего его суммарные характеристики лежат на границе области распознавания. Полученные результаты позволяют рекомендовать люминофор К-35 для использования в качестве дополнительного компонента в смеси с органическим люминофором, обладающим большой быстрой компонентой типа “Антрацен”.

Индикаторы на основе чистого эпоксидного клея без наполнителя не регистрируются как алмазные кристаллы по контролируемым параметрам и могут быть приняты в качестве эталона, не изменяющего полученные значения детектирования исследуемых объектов.

В таблице приведены значения кинетических критериев исследованных индикаторов, содержащих заданное количество люминофоров, при котором происходила регистрация всех параметров.

Кинетические параметры индикаторов с исследуемыми люминофорами на основе эпоксидного клея

Индикатор	Номер измерения	Свертка	Отношение БК к МК	Постоянная времени, мс	Медленная компонента МК	Быстрая компонента БК
					мВ	
Толан	1	0.02	13.6	5.6	129	2341
	2	0.04	12	1.2	165	2574
Антрацен каменноугольный	3	0	46	1.2	95	4947
	4	0	37.6	1.2	118	5031
Э-515	5	0.07	4.8	0.8	3723	18696
	6	0.1	3.8	0.6	4800	18912
Антрацен сцинтилляционный	7	0	50	1.2	267	14376
	8	0	50	1.4	156	8415
К-35	9	0.49	1	2.2	3783	4884
	10	0.51	1	2.4	3810	4625
Эпоксидный клей без люминофоров	11	0.02	1.8	0.6	119	610
	12	0.01	3.8	3.8	111	997

Полученные результаты не только описывают результаты исследования спектрально-кинетических параметров отдельных люминофоров, но и позволяют дать рекомендации по выбору компонент для композиции комбинированных люминофоров. Так, рекомендуется использовать сочетание органического люминофора “Антрацен сцинтилляционный”, обладающего максимальными значениями быстрой компоненты (рис. 5а), и неорганического люминофора К-35, имеющего максимальные значения медленной компоненты (рис. 5б), для формирования аддитивного сигнала с требуемым соотношением этих компонент.

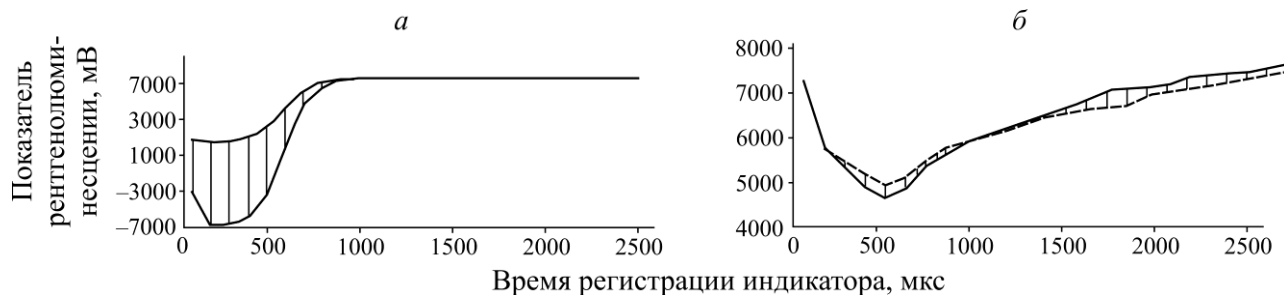


Рис. 5. Индикатор на основе эпоксидного клея и люминофоров “Антрацен сцинтилляционный” (а) и К-35 (б)

Перспективным направлением развития технологии люминесцентного корректирования спектрально-кинетических характеристик слабoluminesцирующих алмазов или алмазов с “нестандартными” характеристиками является применение яркосветящегося органического люминофора “Антрацен сцинтилляционный”. Ожидаемый положительный эффект достигается сверхвысокими значениями быстрой компоненты люминесценции, которую можно использовать в качестве самостоятельного признака алмазов, например с полным отсутствием азотных центров.

ВЫВОДЫ

Установлено, что для индикации алмазных кристаллов наиболее эффективны композиции, содержащие органический люминофор “Антрацен сцинтилляционный”, обладающий максимальными значениями быстрой компоненты, и неорганический люминофор К-35, имеющий максимальные параметры медленной компоненты, обеспечивающие устойчивое извлечение алмазов в процессе рентгенолюминесцентной сепарации.

Выбранные люминофору рекомендуется использовать следующим образом:

— в качестве смеси взаимодополняющих друг друга по параметрам быстрой компоненты и медленной компоненты органического люминофора “Антрацен сцинтилляционный” с неорганическим люминофором К-35 для индикации слабосветящихся алмазов за счет достижения необходимых соотношений значений быстрой и медленной компонент в общем графике индикации кристаллов;

— органический люминофор “Антрацен сцинтилляционный”, обладающий высокими значениями быстрой компоненты люминесценции, в качестве самостоятельного индикатора для алмазов, характеризующихся отсутствием азотных центров, при соответствующей корректировке настроек рентгенолюминесцентных сепараторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Злобин М. Н. Состояние и некоторые пути развития технологии обогащения алмазосодержащих руд на предприятиях АК “АЛРОСА” // Алмазы (науч.-техн. и производственный журнал). — 2002. — С. 59 – 63.

2. **Миронов В. П.** Оптическая спектроскопия алмазов из концентратов и хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // Наука и образование. — 2006. — № 1. — С. 31–36.
3. **Шлюфман Е. М., Миронов В. П., Гурва Л. А., Цхай Н. К.** Состояние и перспективы радиометрической сепарации алмазов // Горн. журн. — 2005. — № 7. — С. 102–105.
4. **Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Бунин И. Ж., Ковальчук О. Е., Миронов В. П.** Экспериментальная оценка эффективности использования продуктов электролиза воды для направленного изменения заряда поверхности природных алмазов // ФТПРПИ. — 2014. — № 6. — С. 151–160.
5. **Мартынович Е. Ф., Морозникова Л. В., Парфианович И. А.** Спектральные и кинетические характеристики центров рентгенолюминесценции в алмазе // ФТТ. — 1973. — Т. 15. — № 4. — С. 927–929.
6. **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.
7. **Макалин И.А.** Исследование закономерностей распределения характеристик рентгеновской люминесценции и алмазосодержащего сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2013. — 21 с.
8. **Авдеев С. Е., Махрачев А. Ф., Казаков Л. В., Левитин А. И., Морозов В. Г.** Рентгенолюминесцентные сепараторы НПП “Буревестник” — аппаратурная основа российской технологии обогащения алмазосодержащего сырья // Горн. журн. — 2005. — № 7. — С. 105–107.
9. **Монастырский В. Ф., Шлюфман Е. М.** Повышение эффективности работы аппаратов РЛС при обогащении алмазосодержащего сырья // IV Конгресс обогатителей стран СНГ. — М., 2003. — Т. III. — С. 9–12.
10. **Смирнова Т. Д.** Методы люминесцентного анализа: метод. указания. — Саратов: СГУ им. Н. Г. Чернышевского. — 2012. — 46 с.
11. **Авербух В. М.** Анализ развития зарубежных люминофоров и его применение для улучшения отечественных люминесцентных материалов: дис. ... д-ра техн. наук. — Ставрополь, 2005. — С. 345.
12. **Menshikova A. Yu., Pankova G. A., Evseeva T. G., Shabsels B. M., and Shevchenko N. N.** Luminophore-containing polymer particles: Synthesis and optical properties of thin films on their basis, Nanotechnologies in Russia, April 2012, Vol. 7, Issue 3–4. — P. 188–195.
13. **Mohapatra S. C. and Loikits D.** Advances in liquid coolant technologies for electronics cooling, Proc. Semicond, Therm. Measur. Manag. Symp., 2005. — P. 354–360.
14. **Pron A., Gawrys P., Zagorska M., Djurado D., and Demadrille R.** Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques, Chem. Soc. Rev, 2010, Vol. 39, No. 7. — P. 2577–2632.

Поступила в редакцию 28/1 2018