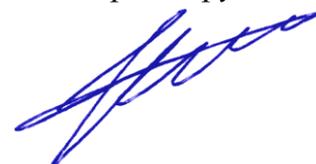


**ФГБУН ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР ИМ.
АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
АК «АЛРОСА»**

На правах рукописи



Ковальчук Олег Евгеньевич

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ
АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ
ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доцент, доктор технических наук
Двойченкова Галина Петровна

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

РАЗДЕЛ	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ	9
1.1. Технология и схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов с применением рентгенолюминесцентной сепарации	9
1.2. Влияние примесного состава и строения кристаллов алмазов и минералов кимберлита на их способность к рентгенолюминесценции	13
1.3. Методы повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов	18
1.4. Свойства и применение люминофоров для индикации и разделения веществ в технологических процессах	24
1.5 Анализ объекта исследований и выбор направления решения поставленной задачи	30
Выводы к главе 1	33
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ, ЛЮМИНОФОРОВ, ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ И ОБОГАТИМОСТИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ	35
2.1. Методы измерения примесного состава и спектрально-кинетических характеристик алмазов, минералов кимберлита и люминофорсодержащих композиций	35
2.2. Методы исследования физико-химических свойств люминофорсодержащих композиций и водоорганических эмульсий	40
2.3. Методы технологических исследований обогатимости алмазосодержащих кимберлитов с использованием процесса РЛС	42
2.4. Методика полупромышленных испытаний технологии модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов в процессе РЛС	47
Выводы к главе 2	49
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ПРИЧИН ПОТЕРЬ АЛМАЗОВ И ВЫБОР МЕТОДА ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ	51
3.1. Исследование селективности разделения алмазов и минералов кимберлита на основе анализа их спектрально-кинетических характеристик	51

3.2. Анализ связей спектрально-кинетических характеристик алмазов с результатами их обнаружения методом РЛС и выбор параметров, подлежащих модифицированию	69
3.3. Выбор направления модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов	78
Выводы к главе 3	81
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЛАБО И АНОМАЛЬНО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АЛМАЗОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ	83
4.1. Исследование и выбор люминофоров для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов	83
4.2. Исследование и разработка способа селективного закрепления люминофорсодержащих композиций на алмазах	95
4.3. Исследование и разработка состава люминофорсодержащей эмульсии, обеспечивающей модифицирование спектрально-кинетических характеристик алмазов	98
4.3.1. Выбор и обоснование состава люминофорсодержащей композиции	
4.3.2. Выбор и обоснование состава водной фазы люминофорсодержащих эмульсий	109
4.4. Экспериментальное обоснование режима приготовления люминофорсодержащей эмульсии для модифицирования спектральных характеристик алмазов	117
Выводы к главе 4	126
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ К РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ	129
5.1. Разработка и опытно-лабораторные испытания технологии подготовки алмазосодержащих продуктов к рентгенолюминесцентной сепарации	129
5.2. Опытно-промышленные испытания технологии подготовки алмазосодержащих продуктов к рентгенолюминесцентной сепарации	139
Выводы к главе 5	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	147
Список литературы	149
ПРИЛОЖЕНИЯ	161

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Добыча и обогащение алмазосодержащих руд является одним из приоритетных направлений развития экономики Якутии и Российской Федерации в целом. Данное направление обеспечивает развитие как районов Крайнего Севера, так и одновременно алмазодобывающей и обрабатывающей отраслей всей страны.

Развитие основных процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитовых руд направлено на достижение максимально полного извлечения алмазов. Наибольший эффект может быть достигнут за счет повышения эффективности извлечения алмазов крупностью от 2 до 5 мм, что обусловлено высокой стоимостью товарной продукции и существенными потерями, которые в стоимостном выражении превышают 21 млн. долларов США. При этом важно использование ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий, не наносящих ущерба окружающей среде.

Для извлечения алмазов указанной крупности в технологии обогащения и доводки алмазосодержащих кимберлитов одним из основных методов в настоящее время является рентгенолюминесцентная сепарация (РЛС), использующая природную светимость алмазов в рентгеновских лучах. Основной причиной снижения технологических показателей рентгенолюминесцентной сепарации являются потери алмазов со слабой или аномальной светимостью, обусловленной соответственно пониженной концентрацией дефектов в природных кристаллах или повышенной концентрацией примесей, поглощающих вторичное излучение. Содержание таких алмазов в кимберлитовых трубках месторождений Западной Якутии достигает 4-5%, однако эффективной технологии их извлечения в настоящее время не существует. Поэтому извлечение алмазов со слабой или аномальной светимостью методом РЛС в технологических схемах обогатительных фабрик является весьма актуальной задачей.

Для снижения потерь алмазов в операции РЛС целесообразно применение направленного модифицирования их спектральных характеристик с использованием специальных реагентов – люминофоров, что обусловлено широкой номенклатурой этих веществ и возможностью достижения практически любых параметров люминесценции, в том числе соответствующих спектрально-кинетическим характеристикам природных алмазов.

Методической основой решения поставленной задачи являются новейшие разработки научной школы ИПКОН РАН под руководством академика В.А. Чантурия,

использующие для регулирования свойств алмазов различные типы физических и физико-химических воздействий, обеспечивающих направленное модифицирование свойств алмазных кристаллов и повышение их извлечения из кимберлитовых руд.

Применение современных научно-технических разработок, использующих свойства люминофоров, наряду с глубокими знаниями научных основ алмазоизвлекающих процессов обеспечивает возможность повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов на за счет модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорсодержащими композициями.

Целью работы является повышение эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов на основе модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов.

Идея работы: придание слабо или аномально светящимся алмазам необходимых для их извлечения параметров рентгенолюминесценции за счет закрепления на поверхности кристаллов люминофорсодержащих композиций.

Задачи исследований:

- изучение причин потерь алмазов в операции РЛС алмазосодержащих кимберлитов;
- обоснование выбранного подхода к решению задачи повышения эффективности РЛС;
- обоснование механизма модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорами, установление закономерностей процесса и обоснование состава люминофорсодержащих композиций;
- выбор параметров процесса обработки люминофорсодержащими эмульсиями алмазосодержащего материала перед процессом РЛС, обеспечивающих селективность процесса модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов и полноценное извлечение слабо или аномально люминесцирующих кристаллов;
- разработка режима подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу рентгенолюминесцентной сепарации с применением способа модифицирования параметров рентгенолюминесценции алмазов люминофорсодержащими эмульсиями.

Методы исследований: рентгенолюминесцентная и ультрафиолетовая спектрофотометрия алмазов, люминофоров и люминофорсодержащих композиций в видимом диапазоне; электронно-микроскопические исследования кристаллов алмазов; УФ-микроскопия; анализ устойчивости дисперсных систем; измерение спектрально-

кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита; лабораторные, опытно-лабораторные и опытно-промышленные технологические испытания процессов подготовки алмазосодержащего сырья к рентгенолюминесцентной сепарации; математическое планирование и обработка результатов экспериментов.

Объектами исследований в настоящей работе являются процессы:

- приготовления люминофорсодержащих эмульсий;
- закрепления люминофорсодержащих композиций на поверхности алмазов;
- направленного модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорами;
- селективного извлечения алмазов с модифицированными спектрально-кинетическими характеристиками методом рентгенолюминесцентной сепарации.

Предметами исследований в настоящей работе приняты:

- алмазы и минералы гравитационного концентрата схемы переработки алмазосодержащих кимберлитов;
- люминофоры, люминофорсодержащие композиции и водоорганические эмульсии;
- спектрально-кинетические характеристики алмазов и минералов кимберлита.

Положения, выносимые на защиту:

1. Причины потерь алмазов с аномальной или слабой рентгенолюминесценцией заключаются в схожести используемых в качестве разделительных признаков спектрально-кинетических характеристик (амплитуда медленной компоненты, время запаздывания и свертка сигнала рентгенолюминесценции, соотношение быстрой и медленной компонент) с соответствующими характеристиками минералов кимберлита.

2. Композиции для направленного модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов, состоящие из неорганического люминофора с большой медленной компонентой, органического люминофора с большой быстрой компонентой и гидрофобной органической фазы, обеспечивают закрепление люминофоров и придание слабо и аномально люминесцирующим алмазам необходимых для их извлечения спектральных характеристик.

3. Механизм закрепления люминофорсодержащих водоорганических эмульсий на алмазах включает стадии: - диспергирования люминофорсодержащей композиции в воде; - образования конгломератов капель органического компонента и

частиц люминофоров; - селективного закрепления капель органического компонента и частиц люминофоров на поверхности алмазных кристаллов.

4. Способ повышения извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов, включающий приготовление водоорганической эмульсии, содержащей растворенные и диспергированные в органической фазе люминофоры (антрацен и гидрофобизированный марганецсодержащий силикат цинка), обработку алмазосодержащих продуктов с последующей отмывкой, регенерацию и возврат эмульсии в процесс, обеспечивает направленное модифицирование спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов до значений, требуемых для их идентификации в процессе рентгенолюминесцентной сепарации.

Научная новизна работы:

1. Разработан новый научный подход к решению задачи повышения извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов, заключающийся в нанесении на их поверхность смеси люминофоров, обеспечивающей соответствие получаемых спектрально-кинетических характеристик алмазов характеристикам природных кристаллов и последующее их извлечение при стандартных настройках применяемых сепараторов.

2. Разработан механизм и определены закономерности закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах в условиях варьирования компонентного состава органической и водной фазы люминофорсодержащей эмульсии, обеспечивающего избирательное модифицирование спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов и последующее их селективное извлечение из алмазосодержащих продуктов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются удовлетворительной сходимостью результатов измерений, воспроизводимостью зависимостей выходных параметров при варьировании условий экспериментов, достижением максимальной эффективности процесса рентгенолюминесцентной сепарации в экспериментально обоснованных интервалах варьирования компонентного состава люминофорсодержащей эмульсии, а также положительными результатами технологических испытаний.

Научное значение заключается в разработке способа направленного модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазных кристаллов за счет закрепления на их поверхности

люминофорсодержащих композиций, обеспечивающего максимально полное извлечение алмазов в процессах рентгенолюминесцентной сепарации.

Практическое значение работы заключается в разработке технологического режима подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу рентгенолюминесцентной сепарации с применением обработки люминофорсодержащими эмульсиями, обеспечивающего повышение извлечения алмазов в концентраты.

Реализация результатов работы: разработанный технологический режим подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу рентгенолюминесцентной сепарации с применением обработки люминофорсодержащими эмульсиями прошел полупромышленные испытания и рекомендован к промышленному освоению на обогатительной фабрике №14 Айхальского ГОКа АК «АЛРОСА».

Личный вклад автора состоит в обобщении и анализе научных информационных источников по теме диссертации; проведении лабораторных исследований свойств и влияния люминофоров на рентгенолюминесценцию алмазов и разработке режима применения люминофорсодержащей эмульсии для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов; разработке методик; выполнении экспериментальных исследований и апробации технологических режимов подготовки алмазосодержащего материала к рентгенолюминесцентной сепарации; обработке и анализе результатов исследований; формулировании выводов и заключения работы.

Апробация работы: основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных совещаниях «Плаксинские чтения» (2014 - 2020); научных симпозиумах «Неделя горняка» (2017 - 2018); Международной конференции «Наука и инновационные разработки – Северу» (2019); 29 Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых (2018); 22 международной конференции «Защита окружающей среды и обогащение полезных ископаемых», Острава, Чехия (2018); научных семинарах ИПКОН РАН (2017 - 2020).

Публикации: основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, из них 5 статей – в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ, 3 – в изданиях наукометрических баз WoS и Scopus.

Объем работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы из 130 наименований, содержит 49 рисунков и 42 таблицы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ

Основным обогатительным процессом на предприятиях компании «АЛРОСА» является процесс рентгенолюминесцентной сепарации. В используемой технологии в основе методики автоматической регистрации алмазов лежит определение сигнала рентгенолюминесценции и анализ их спектрально-кинетических характеристик [54,62,102,109]. Заметная часть кристаллов алмаза характеризуется аномально низкими или высокими природными значениями амплитуд быстрой и медленной компонент сигнала люминесценции, что приводит к выходу их соотношений за пределы технологически оптимального интервала и, как следствие, обуславливает попадание алмазных кристаллов в хвостовые продукты РЛС [36,59,67]. Для решения проблемы повышения извлечения алмазов с аномальными параметрами сигнала люминесценции перспективно применение метода направленного модифицирования их спектрально-кинетических характеристик, основанного на применении люминесцирующих веществ (люминофоров), способных избирательно закрепляться на поверхности алмазных кристаллов и корректировать параметры их светимости [94,111].

1.1. Технология и схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов с применением рентгенолюминесцентной сепарации

Технология переработки кимберлитов на обогатительных фабриках включает операции рудоподготовки и цикл обогатительных операций, обеспечивающих последовательное извлечение алмазов с использованием процессов люминесцентной (ЛС) и рентгенолюминесцентной (РЛС) сепарации, гравитационного обогащения, пенной сепарации, а также доводку полученных концентратов методами РЛС, ЛС, липкостной сепарации, пленочной флотации электрической, магнитной сепарации и «ручной разборки» [12,21,30].

Предварительное обогащение алмазосодержащего сырья обычно проводят методом тяжелосреднего обогащения [12,92]. Мелкие и средние классы руды крупностью -5+2 мм обогащают в тяжелосредних гидроциклонах. Сепарацию ведут в

ферросилициевой суспензии с плотностью 2,7-2,8 г/см³ [2,22]. Плотность разделения достигает 3,2 г/см³, что позволяет отделить алмазы от других тяжелых минералов [18]. Для обогащения класса -5+2 мм также применяется обогащение на отсадочных машинах [12,128]. Недостатком отсадки является невысокая селективность процесса из-за большого количества зёрен промежуточной плотности. Для обогащения класса -2+0,5 мм применяют винтовые сепараторы [2,12]. При наличии в исходном питании шламов эффективность обогащения резко снижается, что приводит к потерям алмазов. Класс крупностью -2+0,5 мм также обогащается методом флотации или пенной сепарации с применением аполярных или малополярных собирателей [31,56,57,58].

В доводочных операциях для извлечения алмазов крупностью от 0,5 до 5 мм применяют липкостную сепарацию [12,68]. Извлечение на стадии липкостной сепарации составляет 70-80%. В целом алмазы извлекаются за цикл на 90-95% [12].

При доводке черновых концентратов кроме липкостной сепарации и РЛС применяют магнитные и электрические методы сепарации. Конечное извлечение средних и крупных классов алмазов составляет 97 - 99% [12,96].

Перечисленные способы обогащения реализуются в схемах на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА», пример которых приведен ниже.

Руда месторождений трубок «Мир» и «Интернациональная» (из карьера) проходит дробление на двух технологических линиях, в состав каждой из которых входит первичная щековая дробилка. Затем руда подается непосредственно в три мельницы самоизмельчения. Измельченный продукт класса -50 мм проходит грохочение с разделением на классы -50+5 мм, -5+2 мм и -2 мм. Фракция -50+5 мм подвергается дополнительному грохочению с разделением на классы -50+16 мм, -16+5 мм и -5 мм. Фракции -50+16 мм и -16+5 мм проходят обработку в рентгенолюминесцентных сепараторах, концентраты с которых передаются в цех окончательной доводки, а фракция -5 мм возвращается на первичное грохочение. Хвосты классификаторов подвергаются повторному дроблению в валковых дробилках высокого давления и возвращаются в контур измельчения [75]. Фракция -5+2 мм поступает на тяжелосреднюю сепарацию.

Концентраты рентгенолюминесцентных сепараторов крупностью +5 мм отсеиваются по классам: +32 мм, -32+16 мм, -16+5 мм и -5 мм (рисунок 1.1).

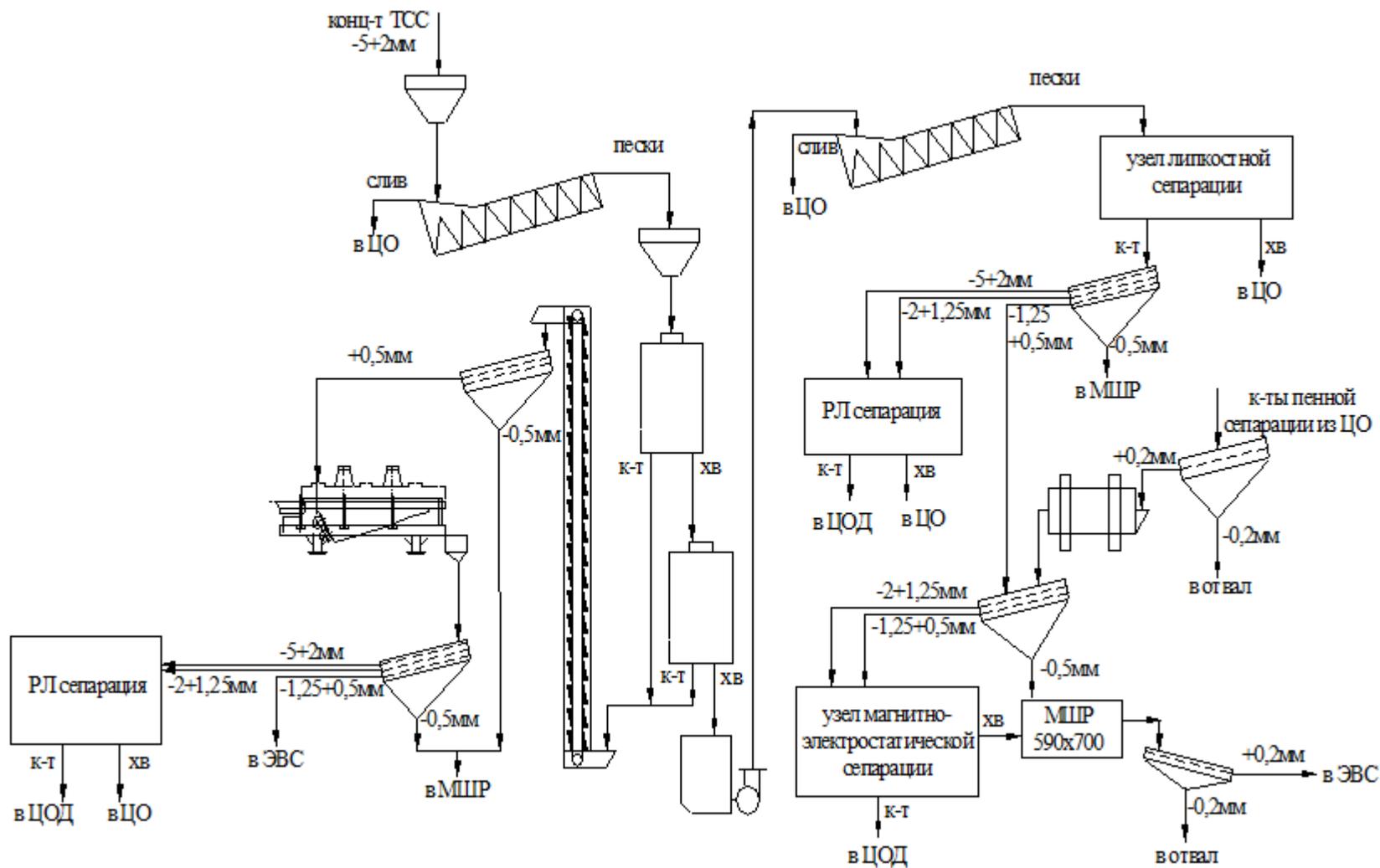


Рисунок 1.1 – Схема цепи аппаратов отделения доводки гравитационного концентрата ОФ №3 Мирнинского ГОКа [75]

Класс крупности +32 мм возвращается на доизмельчение. Классы крупности -32+16 и -16+5мм обогащаются на рентгенолюминесцентных сепараторах ЛС-ОД-50-03 в две стадии. Концентраты направляются в цех окончательной доводки, а хвосты - на доизмельчение.

Гравитационный концентрат крупностью -5+2 мм после обезвоживания поступает на основную и контрольную операции рентгенолюминесцентной сепарации. Концентраты основной и контрольной операций после выделения класса крупности -0,5 мм перечищаются. Концентраты основной операции после перечистки передаются в цех окончательной доводки (ЦОД). Хвосты РЛС крупностью -5+2 мм направляются на липкостную сепарацию. Высушенный концентрат липкостной сепарации рассеивается на классы крупности -5+1,25 мм, -1,25+0,5 мм и -0,5 мм. Продукт крупностью -5+1,25 мм обогащается на основных и контрольных сепараторах, концентраты которых направляются в цех окончательной доводки (ЦОД). Хвосты возвращаются на доизмельчение.

Продукт классификации или грохочения крупностью -1,25+0,5 мм направляется на операцию доводки мелких классов. Подрешетный продукт крупностью -0,5 мм направляется в отдельную шаровую мельницу, после чего поступает на операцию доводки вместе с концентратом пленочной флотации. Класс крупностью -0,2 мм выводится в отвал.

Концентраты флотации (пенной сепарации) и липкостной сепарации обесшламливаются по крупности 0,5 мм и сушатся в барабанных электропечах. Доводка полученных концентратов крупностью более 0,5 мм осуществляется по комбинированной схеме: РЛС - магнитная сепарация - электростатическая сепарация. Конечным продуктом обогатительной фабрики являются черновые алмазные концентраты, полученные в цехе доводки. Дальнейшая обработка осуществляется в цехе окончательной доводки и включает в себя методы сортировки, солевого разложения и химической обработки.

1.2. Влияние примесного состава и строения кристаллов алмазов и минералов кимберлита на их способность к рентгенолюминесценции

Основным разделительным признаком при обогащении алмазосодержащих кимберлитов методом РЛС является интенсивность и спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции алмазов [6,20,55,87,91]. Рентгеновская люминесценция представляет собой неравновесное излучение света в видимой области спектра и её природу объясняют на основании электронной теории твердого тела и квантовой теории излучения [62,70,116]. Люминесценция алмазов обуславливается центрами свечения, образованными примесями азота, алюминия или бора, а также дефектами кристаллической решётки кристаллов алмаза, которые преобразуют поглощенную энергию рентгеновского излучения в световую [7,110,125]. Каждой спектральной линии, системе линий или сплошной полосе в спектре излучения и поглощения соответствуют определённые примеси или дефекты в кристалле алмаза [16,53].

Для рентгено- и фотолюминесценции алмазов характерен широкий набор дефектов по всему измеряемому диапазону длин волн. Цвет люминесценции определяется концентрацией и интенсивностью свечения всех дефектов [72]. Наиболее часто (до 98 % случаев) причиной люминесценции является примесь N3, которая вызывает ярко синее свечение кристаллов [41]. С увеличением содержания азота яркость свечения системы N3 падает, увеличивается полуширина бесфоновых полос, возможно, вследствие увеличения содержания азота в виде A-центра. Полуширина линии 415,6 нм определяется содержанием дефектов B2 и B1 и практически не зависит от концентрации дефектов A [41,95].

Высокая проникающая способность ионизирующего излучения вызывает возбуждение центров свечения не только на поверхности, но и в объёме кристалла. Выход свечения на поверхность кристалла зависит от оптической прозрачности алмазов [4,52,127].

Экспериментальные измерения показали, что интенсивность рентгенолюминесценции, как правило, меньше у оптически окрашенных алмазов [16,55,63,65]. Слабой люминесценцией обладают алмазы типа «борт» и «карбонадо», жёлтые и серые кубы, тёмные графитизированные кристаллы, агрегаты и обломки всех

указанных групп [16]. В работе [53] по данным морфологического изучения 181,8 каратов слабо люминесцирующих кристаллов трубки «Мир» было показано, что основная масса слабо люминесцирующих алмазов (77,4 %) представлена низкосортными кристаллами типа «борт».

Максимум спектра свечения слабо люминесцирующих алмазов находится в видимой области спектра (410–550 нм, рисунок 1.2).

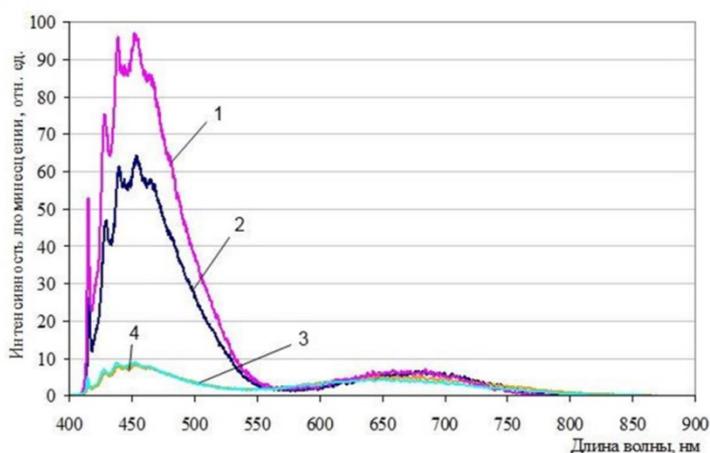


Рисунок 1.2 – Спектры люминесценции природных алмазов, где 1 – алмазы с нормальной люминесценцией; 2 – алмазы с пониженной люминесценцией, 3, 4 – алмазы с низкой или отсутствующей природной люминесценцией [53]

Спектры люминесценции сопутствующих минералов имеют сложную структуру и расположены в оптическом диапазоне длин волн 280-760 нм [15,16,60]. Длина волны люминесценции сопутствующих алмазу минералов соответствует преимущественно синей или красной области спектра. Минимум энергии рентгенолюминесценции отделяемых минералов кимберлита находится в зеленой области спектра [15]. Для повышения эффективности извлечения рентгенолюминесцентной сепарацией алмазов используется спектральная фильтрация области минимума люминесценции отделяемых минералов. Это позволяет сократить выход люминесцирующих минералов в концентрат при том же извлечении алмазов или увеличить извлечение алмазов (сократить методические потери сепарации) при том же выходе концентрата [11,61]. Применение спектральной фильтрации области минимума люминесценции отделяемых минералов не требует принципиальных переделок сепараторов и

существенных финансовых затрат, поэтому является высокоэффективным техническим решением [66].

Карбонатные породы (известняки, кальцит) имеют спектр излучения, сдвинутый в длинноволновую область, с одним или несколькими пиками. У кальцита максимум спектра излучения в области 530-560 нм [15]. Полевые шпаты имеют характерные двугорбые спектры с максимумами в ультрафиолетовой и синей областях при 350–360 нм и 420–430 нм. Карбонаты, как правило, содержат примеси марганца, которые, согласно литературным данным, дают красную флуоресценцию с максимумом при 620–630 нм [53]. Доломит имеет характерный спектр рентгенолюминесценции с двумя максимумами при 450 нм и 580 нм. Плаггиоклазовые породы имеют спектральную плотность в области 280-760 нм [61]. Максимум их спектра излучения в области 280-300 нм обусловлен ионами Pb^{2+} или Tl^{+} , в области 570 нм - ионами Mn^{2+} , в области 700-750 нм - ионами Fe^{3+} . Широкие полосы в области 400-470 нм связаны с разновидностями кислородосодержащих образований [63]. Цирконы представлены двумя разновидностями: кристаллами с двугорбым спектром и доминированием сине-фиолетового компонента с максимумом при 380 нм, и кристаллами с доминированием желто-зеленого спектрального компонента с максимумом при 570–580 нм [86]. Образцы первой разновидности, как правило, более светлые. Во всех цирконах обнаруживаются две серии узких пиков редкоземельных элементов в областях 480 нм и 580 нм. Относительная интенсивность рентгенолюминесценции минералов кимберлита и пород в среднем гораздо ниже, чем у алмазов соответствующей крупности [15,60].

Существенные различия установлены в кинетике затухания сигнала люминесценции минералов кимберлита [54]. Выявлено, что постоянная затухания кальцитов и известняков имеет величину порядка 45-55 мс, а плаггиоклазовых пород - менее 0,1 мс [55].

На примере кимберлитов трубки «Мир» установлено, что наиболее интенсивная рентгенолюминесценция характерна для кристаллов алмаза [29,53]. Основная масса минералов кимберлита не люминесцирует. Люминесцирующими минералами кимберлита являются циркон, оливин, дистен, кварц, плаггиоклаз, кальцит, сфалерит, гипс, известняки, ксенолиты с плаггиоклазом или амфиболом. Различия рентгенолюминесцентных свойств алмазов и перечисленных сопутствующих

минералов трубки «Мир» обуславливают обогащение классов $-20+8$ мм и $-8+4$ мм методом рентгенолюминесцентной сепарации [69].

В питании сепараторов люминесцирующие минералы представлены в основном полевыми шпатами (плагиоклазом), карбонатами кальция и магния, кварцами, цирконами и кальцитами. Концентрат РЛС также содержит карбонаты, плагиоклаз, кварц и циркон, но если в питании сепараторов доломит, кварц и циркон присутствуют на уровне отдельных зерен, то в концентрате они составляют заметную часть [61].

В настоящее время в схемах РЛС на обогатительных фабриках и драгах компании «АЛРОСА» применяются сепараторы производства НПП «Буревестник» [1,93,117]. Сепаратор состоит из машины сортировочной 1 и стойки автоматического управления 2, оснащённой промышленными компьютерами (рисунок 1.3).

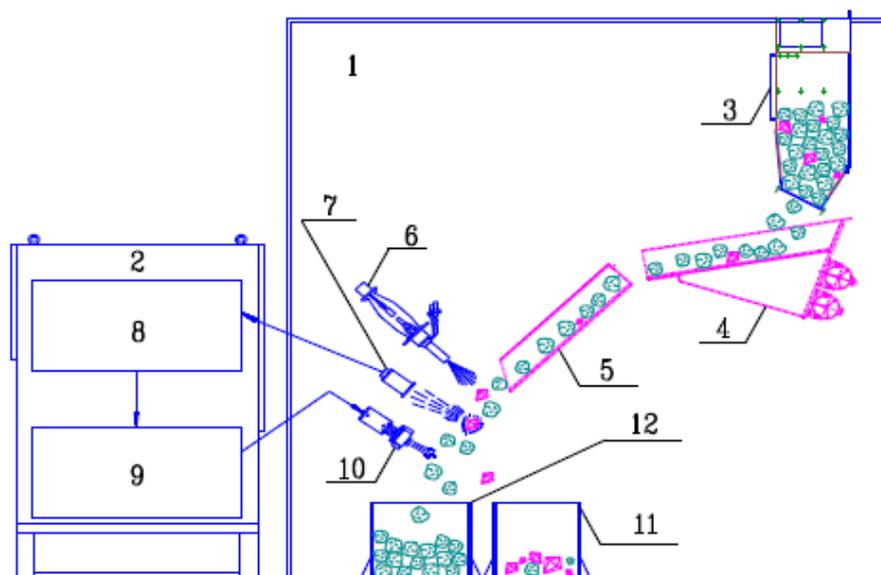


Рисунок 1.3 - Функциональная схема основных блоков и узлов рентгенолюминесцентного сепаратора, где: 1 – машина сортировочная, 2 – стойка автоматического управления, 3 – бункер, 4 – вибропитатель, 5 – формирующий наклонный лоток, 6 – рентгеновская трубка, 7 – фотоприёмное устройство, 8 – блок регистрации, 9 – блок управления, 10 – пневмоклапан, 11 – концентратная копилка, 12 – хвостовой приёмник

В процессе сепарации алмазосодержащий материал поступает в бункер 3, откуда с помощью вибропитателя 4 и формирующего наклонного лотка 5 подаётся в зону возбуждения и регистрации. Современные сепараторы имеют систему импульсного возбуждения люминесценции. Источником рентгеновского излучения является

рентгеновская трубка 6, которая облучает поток материала импульсами длительностью 0,5 мс с периодом 4 мс. Мощность источника в импульсе в зависимости от типа РЛС составляет 8-12 кВт [117].

Регистрацию люминесценции и её преобразование в электрический сигнал осуществляют фотоприёмные устройства (ФПУ) 7 на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Сигналы с фотоприёмных устройств поступают в блок регистрации 8, который выделяет полезный сигнал по заданным критериям разделения, передаёт его в блок управления 9, в котором вырабатывается сигнал на пневмоклапан 10, отклоняющий полезный продукт в концентратную копилку 11 из общего потока обрабатываемой руды, поступающей в хвостовой приёмник 12.

Рентгенолюминесцентные сепараторы обеспечивают высокую эффективность обогащения алмазосодержащих продуктов крупностью +3 мм [12,52,92,102].

В рентгенолюминесцентных сепараторах используются узкополосные ФЭУ-85, имеющие спектральный диапазон чувствительности 350-600 нм с максимумом чувствительности около 440 нм, кроме этого дополнительно устанавливаются синезелёные светофильтры, максимум спектральной чувствительности которых расположен в диапазоне 400-500 нм и которые эффективно подавляют длинноволновую (более 550 нм) область спектра, характерную для большинства сопутствующих минералов [61].

Контроль интенсивности рентгеновской люминесценции обеспечивается за счёт контроля чувствительности рентген-оптической системы по методу эталонного источника с помощью рабочего эталона из органического стекла, покрытого люминофором ФЛ-530 (К-35) [53].

В последние годы был выполнен комплекс экспериментальных работ по выбору факторов, определяющих эффективность процессов рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих руд и песков [54,60,71,77]. Основными параметрами разработанного режима стали интенсивность люминесценции, спектральный диапазон свечения и средняя продолжительность возбужденного состояния минерала. Алгоритм поиска признака разделения минералов включает измерение параметров сигналов рентгенолюминесценции алмазов и сопутствующих минералов и их разделение. Согласно разработанной в институте «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» методике производится измерение средней продолжительности возбуждённого состояния

каждого минерала, и измеряются зависимости изменения интенсивности люминесценции от времени облучения и выбирается селективное окно, в котором соблюдается условие отличия алмазов от минералов кимберлита, а также производится и используется для селективного выделения алмаза из рудной массы измерение свёртки сигнала люминесценции [14,54,102,62].

Методами оптической спектроскопии в работах [27,63,79] были исследованы представительные выборки алмазных кристаллов из концентратов и хвостов РЛС и определены причины потерь алмазов. Показано, что наряду с низкокачественными слабо люминесцирующими алмазами технического назначения амплитудно-кинетический метод не позволяет извлекать и часть высококачественных беспримесных алмазов. Частая причина их потерь - отсутствие необходимой интенсивности медленной компоненты затухания люминесценции [53,63].

Извлечение алмазов со слабой люминесценцией требует снижения порога разделения между алмазами и отделяемыми минералами, но это ведет к неоправданно большому повышению извлечения минералов кимберлита и, как следствие, к снижению селективности сепарации. Дополнительное извлечение 1 % слабо люминесцирующих алмазов обуславливает увеличение выхода люминесцирующей фракции примерно в два раза [63].

1.3. Методы повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов

В последние годы в качестве основного направления исследований определена разработка технологий и сепараторов, обеспечивающих увеличение извлечения алмазов за счет обнаружения неизвлекаемых кристаллов в потоке алмазосодержащего сырья [16,24,28,52,66].

Сепараторы нового поколения применяют режимы работы, при которых дополнительно к амплитудно-временному признаку разделения параллельно используются три критерия разделения: - отношение быстрой и медленной компонент за вычетом люминесценции воздуха к медленной компоненте, - постоянная времени затухания, - свёртка сигнала рентгенолюминесценции [53,55,62,109].

Для повышения селективности рентгенолюминесцентной сепарации используют дополнительные различия в физических характеристиках алмазов и отделяемых минералов, например, особенности в кинетике затухания рентгенолюминесценции [53,59] или степень ослабления рентгеновского излучения минералами кимберлита и воздухом [61,103,104]. Используется также фильтрация спектра рентгенолюминесценции [102].

Исследованию и обоснованию спектрально-кинетических характеристик рентгенолюминесценции алмазов посвящено значительное количество работ [53,55,62,66,67,102,109]. Критерий разделения (селективности) «Отношение амплитуд компонент сигнала рентгенолюминесценции» (K_A) рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{BK + MK_P - U_B}{MK_3}, \quad (1.1)$$

где BK – быстрая компонента сигнала рентгенолюминесценции; MK_P – медленная компонента разгорания рентгенолюминесценции; MK_3 – медленная компонента затухания рентгенолюминесценции; U_B - амплитуда рентгенолюминесценции воздуха (рисунок 1.4).

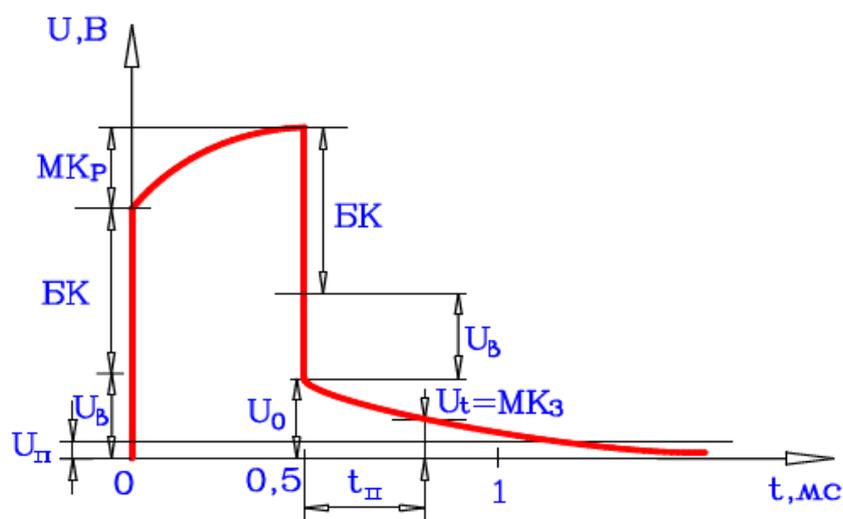


Рисунок 1.4 - График сигнала рентгенолюминесценции алмаза

Условие обнаружения (диагностирования) алмазов имеет следующий вид: $K_{\min} < K_A < K_{\max}$;

Расчет критерия «Постоянная времени затухания сигнала рентгенолюминесценции» (τ_3) проводится по следующей формуле:

$$\tau_3 = \frac{t}{\ln \left[\frac{U_0}{U(t)} \right]}, \quad (1.2)$$

где: U_0 – сигнал рентгенолюминесценции от минерала после окончания импульса рентгеновского облучения, $U(t)$ – сигнал рентгенолюминесценции минерала через заданное время порога t после окончания импульса рентгеновского облучения.

Условие обнаружения алмазов имеет вид: $\tau_{3 \text{ MIN}} < \tau_3 < \tau_{3 \text{ MAX}}$;

Значение критерия «Свёртка сигнала рентгенолюминесценции» S_V вычисляется по формуле (1.3) как отношение интеграла от произведения функции сигнала рентгенолюминесценции $U(t)$ на её сдвинутую копию $U(t - t_{SV})$ к интегралу от квадрата функции сигнала рентгенолюминесценции $U(t)$:

$$S_V = \frac{\int_0^T U(t) \cdot U(t - t_{SV}) dt}{\int_0^T [U(t)]^2 dt}, \quad (1.3)$$

где T – период следования импульсов возбуждения; t_{SV} – сдвиг копии сигнала, значение которого выбирается во временном интервале, где S_V сигналов рентгенолюминесценции алмазов максимально отстоит от S_V сигналов рентгенолюминесценции сопутствующих минералов [14]. Условие обнаружения: значение свёртки S_V больше заданного параметра $S_{V \text{ MIN}}$ в момент времени t .

Для выбора оптимальных критериев разделения в работе [53] были исследованы спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции компонентов алмазосодержащего сырья для заданных условий по условиям максимальной селективности разделительных характеристик (рисунок 1.5) и определены технологически целесообразные граничные значения критериев.

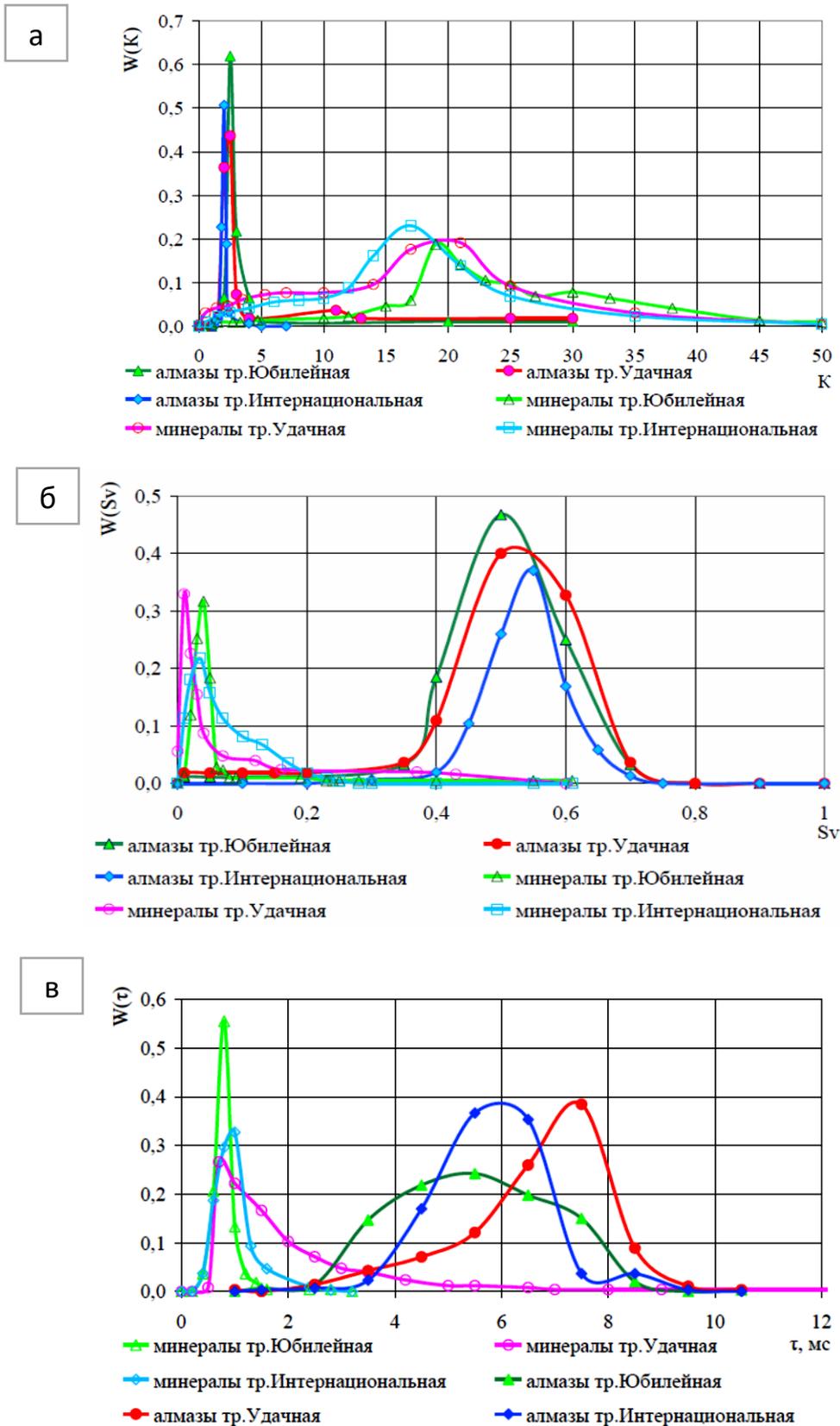


Рисунок 1.5 - Распределения отношений компонент люминесценции (а), свёртки люминесценции (б) и постоянной времени затухания (в) люминесценции алмазов и сопутствующих минералов

Результаты обработки выборок характеристик рентгенолюминесценции алмазов и сопутствующих минералов трубок «Интернациональная», «Удачная», «Юбилейная» по свёртке $W(Sv)$, отношению компонент $W(K_A)$, времени затухания $W(\tau_3)$ позволили определить значения критериев разделения алмазосодержащего сырья, при которых достигаются максимальные показатели извлечения алмазов и селективности процесса, т.е. минимальный выход сопутствующих минералов в концентрат [53].

Наиболее существенной причиной потерь алмазов в процессах, использующих физические и физико-химические характеристики алмазов, является снижение контрастности свойств алмазов и сопутствующих минералов [12,18,63]. Такие разделительные признаки, как смачиваемость или люминесцирующая способность, существенно зависят от состояния поверхности алмазов. Например, в операциях липкостной и пенной сепарации существенным фактором является природная или техногенная гидрофильность алмазов [25,97,112], где техногенная гидрофильность обусловлена зарастанием поверхности гидроксид карбонатными пленками [28,98].

Снижение показателей процессов доводки черновых концентратов также обусловлено шламами, блокирующими поверхность алмазов [112]. Для снижения зарастания поверхности алмазов и сохранения их природных характеристик достаточно эффективно применяется электрохимическое кондиционирование оборотной воды, которая в режимах электролиза, электрокоагуляции и электрофлотации, позволяет регулировать физико-химические свойства поверхности минералов без применения реагентов [26,97,114].

Повышение эффективности РЛС при действии электрохимически модифицированных водных систем достигается применением анолита и католита, снижающих налипание на алмаз тонкодисперсных глинистых шламов [28,97].

Существенный задел в данном направлении был сделан в работах советских и российских ученых: И.Н. Плаксина, П.А. Ребиндера, А.Н. Фрумкина, В.А. Чантурия, Г.Н. Назаровой, Э.А. Трофимовой, Г.П. Двойченковой и других [80,89,98,112,114].

Новым направлением повышения эффективности процесса РЛС является применение отмывки концентратов специальными эмульсиями, удаляющими с поверхности алмазов остатки жировой мази [73,74].

Перспективным направлением совершенствования техники и технологии обогащения алмазосодержащих кимберлитов является применение

рентгеноструктурных методов [8,51,130]. Рентгеноабсорбционная сепарация в настоящее время проходит промышленную апробацию на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА».

Данный метод основан на различии способности веществ поглощать рентгеновское излучение. Чем выше атомный номер химических элементов, входящих в состав минералов и пород, тем больше эффект поглощения рентгеновского излучения. На базе данного метода основаны сепараторы РГС (рентгенографический сепаратор) производства НПП «Буревестник» [117] и зарубежные аналоги фирм «ТОМРА» [78,79]. Главное преимущество данного метода состоит в возможности идентифицировать практически все алмазы вне зависимости от их способности к люминесценции, а также алмазы, находящиеся в скрытом виде внутри кусков кимберлита [38].

Применение рентгенографических сепараторов позволяет извлечь достаточно крупные не люминесцирующие алмазы. Основные недостатки метода – аппаратная сложность конструкции, несовершенство датчиков рентгеновского излучения и зависимость от гранулометрического состава алмазосодержащего сырья [101].

Также весьма перспективен метод сепарации с использованием эффекта комбинационного рассеяния, использующий характерные особенности спектров комбинационного рассеяния алмазов и породных минералов. У бездефектного алмаза присутствует узкий пик с частотным сдвигом в 1332 см^{-1} , который весьма чувствителен к различным отклонениям в кристаллической решетке [78-79]. Данный метод находится на стадии разработки на уровне лабораторных макетов. Недостаток метода – сложность в аппаратном исполнении облучающей и оптической системы сепараторов, сортирующих руду в потоке.

Для решения задачи извлечения не люминесцирующих алмазов предложена технология доводки алмазосодержащих концентратов методом трибоэлектрической сепарации [45]. Однако, данный метод требует высушивания обогащаемых продуктов и не позволяет достичь высокой степени концентрации.

1.4. Свойства и применение люминофоров для индикации и разделения веществ в технологических процессах

Особенностью люминофоров является существенно различающаяся у отдельных веществ длительность процесса свечения, определяемая средним промежутком времени между актом возбуждения и актом испускания кванта люминесценции. По длительности свечения все виды люминесценции делят на флуоресценцию и фосфоресценцию. К флуоресценции стали относить свечения, в течение до 10^{-8} с затухающие после прекращения их возбуждения, а к фосфоресценции - свечения, продолжающиеся заметный промежуток времени (от 10^{-6} с и более) после прекращения возбуждения [34,44,48,124]. Флуоресценция и фосфоресценция обычно применяется для того, чтобы отличить люминесценцию, возникающую при переходах между электронными уровнями одной мультиплетности (например, синглет-синглетный переход) от переходов между электронными уровнями разной мультиплетности (например, триплет-синглетный переход) [3,115,121].

По типу возбуждения выделяют фотолюминесценцию, радиолюминесценцию (радиоактивное излучение), рентгенолюминесценцию, электролюминесценцию, триболлюминесценцию, хемилюминесценцию и другие (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Виды люминесценции в зависимости от способа возбуждения

Способ возбуждения	Вид люминесценции
Электромагнитное излучение УФ- и видимого спектрального диапазона	Фотолюминесценция
Поток электронов (катодные лучи)	Катодоллюминесценция
Поток ионов щелочных металлов в вакууме	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция или кандоллюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболлюминесценция
Энергия химических реакций	Хемилюминесценция

Различают молекулярную люминесценцию, при которой молекулы или атомы испускают фотоны при переходе из возбужденного состояния в основное квантовое

состояние, и рекомбинационную люминесценцию, когда под действием энергии возбуждения образуются носители заряда (электроны и дырки в кристаллофосфорах) или ионы и радикалы (в газах, жидкостях, стеклах), последняя рекомбинация которых сопровождается испусканием фотонов [23,47]. Переход из возбужденного состояния в основное происходит самопроизвольно (спонтанная люминесценция) или под действием внешнего электромагнитного излучения (вынужденная люминесценция) [48,81].

Люминесценцию характеризуют спектром испускания и спектром возбуждения, квантовым выходом, поляризацией, кинетикой затухания [81,120].

Спектры люминесценции представляют в виде зависимости интенсивности люминесценции (I) от частоты или длины волны излучения [81]. Величина поглощения может быть выражена процентом пропускания (T , %), оптической плотностью (A) или коэффициентом молярного поглощения (ϵ).

Энергетический выход люминесценции определяется отношением излучаемой частицами вещества энергии E_e к поглощенной ими энергии возбуждения E_a :

$$\Phi_E = \frac{E_e}{E_a} \quad (1.4)$$

Для фотолюминесценции вводится также понятие *квантового выхода*, представляющего собой отношение числа квантов люминесценции N_e к числу поглощенных квантов возбуждающего света N_a :

$$\Phi_K = \frac{N_e}{N_a} \quad (1.5)$$

Выход люминесценции является характеристическим параметром вещества при фиксированных условиях и значениях внешних параметров. Уменьшение выхода люминесценции называют тушением люминесценции. Тушение может происходить в результате повышения температуры и концентрации или при добавлении различных посторонних веществ [81].

Люминофоры, возбуждаемые гамма- и рентгеновскими лучами, называются рентгенолюминофорами. Рентгенолюминофоры применяют для изготовления экранов в медицинской диагностике и в промышленной дефектоскопии [34]. Рентгеновский контроль качества различных технических материалов основан на измерении поглощения рентгеновских лучей, которое зависит от плотности химического состава материалов.

Для рентгеновских экранов визуального наблюдения применяются неорганические люминофоры на основе ZnS , CdS , $ZnSiO_4$, $CaWO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$ [34, 53, 100]. Эти люминофоры сенсibiliзируются ионами Cu^+ , Mn^{2+} , Tl^+ , и другими ионами [3,123]. Неорганические люминофоры имеют характерную сложную кинетическую характеристику светового потока, включающую медленную и быструю компоненты (рисунок 1.6) [34].

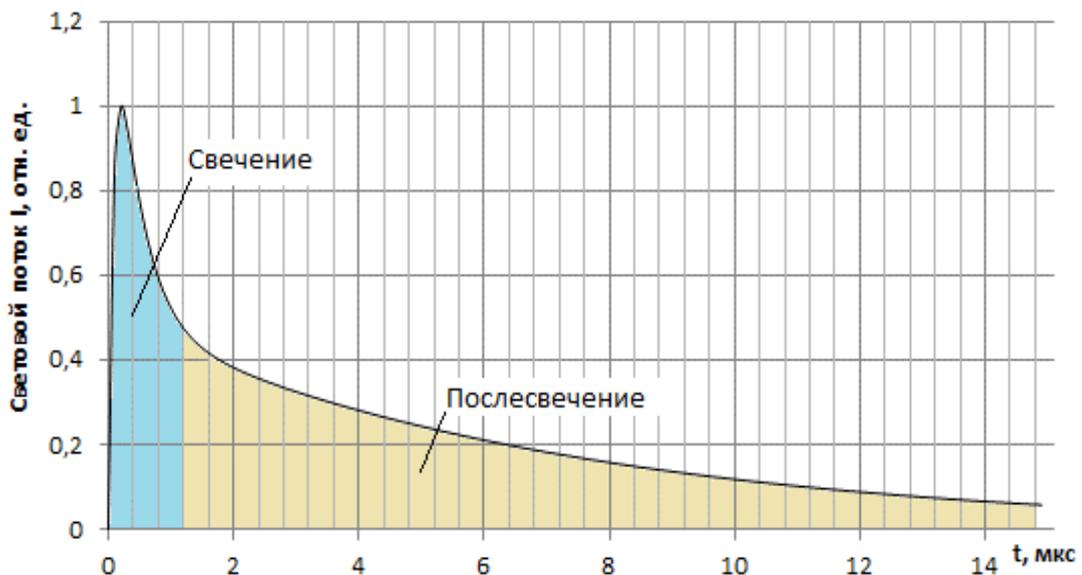


Рисунок 1.6 - Спектр люминесценции рентгенолюминофоров

В таблице 1.2 представлены люминофоры, которые по своим спектрально-кинетическим характеристикам близки к природным алмазам и могут быть использованы в качестве модификаторов их спектрально-кинетических характеристик.

Таблица 1.2 – Характеристики неорганических и органических сцинтилляторов
[34,35,48,100,105,129]

Сцинтиллятор	Конверсионная эффективность, %	Длина волны, максимальной интенсивности, λ_{\max} , нм	Время высвечивания, с
ZnS:Ag	20,0	450	10^{-5}
ZnS CdS:Ag	4,6	530	
BaSO ₄ :Pb		355	
NaI(Tl)	8,0	410	$2,3 \cdot 10^{-7}$
CsI(Tl)	3,6	565	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Э-515-115(220)		515	
ФК – 110		420	
ZnSiO ₄ :Mn (К-35)		525	
Транс-стильбен, крист., C ₁₄ H ₁₂	2,0	410	$6,0 \cdot 10^{-9}$
Толан (дифенилацетилен), C ₁₄ H ₁₀	1,5	390	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Нафталин, C ₁₀ H ₈	0,4	345	$(7-8) \cdot 10^{-8}$
Антрацен, C ₁₄ H ₁₀	4,0	445	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Р-терфенил, C ₁₈ H ₁₄ , (р-р в ксилоле, 5г/л)	1,5	380	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Р-терфенил, C ₁₈ H ₁₄ , (тв. р-р в полистироле)	1,0	380	$2,0 \cdot 10^{-9}$

В качестве сцинтилляторов также применяют органические люминофоры, способные испускать свет под действием радиоактивных излучений [47,48]. Существуют монокристаллические (антрацен, тетрацен, пирен, карбазол, арилзамещенные этилена и оксазола), жидкие (полифенильные углеводороды, 2,5-диарилзамещенные оксазола) и пластмассовые органические сцинтилляторы. Последние представляют собой твердые растворы жидких сцинтилляторов в полимерных основах (полистироле, поливинилсилоле) [48].

Органические люминофоры могут люминесцировать в растворах (флуоресцеин, родамин) и твёрдом состоянии (пластические массы и антрацен, стильбен и другие органические кристаллы). Органические люминофоры могут обладать ярким свечением и очень высоким быстродействием. Цвет люминесценции органических люминофоров может быть подобран для любой части видимой области. Они применяются для люминесцентного анализа, изготовления люминесцирующих красок,

указателей, оптического отбеливания тканей и т.д. [3,113]. Многие органические люминофоры (красители цианинового, полиметинового рядов и другие) используют в качестве активных элементов жидкостных лазеров. Кристаллические органические люминофоры применяют в качестве сцинтилляторов для регистрации γ -лучей и быстрых частиц [122].

Органические фотолуминофоры применяют в качестве флуоресцентных красок, свечение которых вызывается УФ и коротковолновым видимым излучением. Пигменты красок представляют собой твердые растворы органических люминофоров или их смесей с красителями в различных смолах (чаще всего в составе карбамид- и меламиноформальдегидных смол, модифицированных одно- и многоатомными спиртами или арилсульфидами) [48]. Некоторые органические люминофоры применяют для окрашивания пластмасс и синтетических волокон, оптического отбеливания тканей, бумаги, натуральных и искусственных волокон и различных покрытий. Так, для окрашивания сополимеров винилхлорида применяют 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазин (желтый), смесь 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазина с фталоцианиноммеди (зеленый). При оптическом отбеливании люминофоры, поглощая свет в ближней УФ-области, флуоресцируют в фиолетовой ($\lambda_{\text{макс}} 415\text{-}429$ нм), синей (430-440 нм) или зелено-синей (441-466 нм) частях видимой области спектра. При оптическом отбеливании используют производные стильбена, кумарина, пиразолина, нафталимида, бензоксазола и др. [48]

Органические люминофоры, которые по своим спектрально-кинетическим характеристикам близки к природным алмазам, представлены выше в таблице 1.2.

Наиболее близкой к исследуемым процессам модифицирования рентгеноспектральных характеристик алмазов областью применения люминофоров являются технологии люминесцентной дефектоскопии. Метод люминесцентной капиллярной дефектоскопии основан на проникновении в поверхностные макродефекты специальных индикаторных веществ (пенетрантов), обладающих собственной люминесценцией, или приобретающих необходимые свойства за счет включения в состав люминофоров [10,35].

В качестве пенетрантов используются некоторые фракции нефти или продукты их переработки, а также растворы люминофоров в органических растворителях — бензоле, ксилоле, скипидаре, керосине, бензине, четыреххлористом углероде,

трихлорэтилене, дитоллилметане, спирте и в их смесях. Иногда применяют водные или щелочные растворы люминофоров [35].

Люминофоры, используемые в пенетрантах, хорошо растворяются в органических растворителях, а образующиеся растворы обладают интенсивной люминесценцией в тонких слоях, хорошей смачивающей способностью и склонностью к адсорбции. Наиболее важным фактором является поверхностное натяжение, определяющее возможность проникновения жидкости в дефекты [3,17]. Пенетранты имеют критическую толщину слоя от 10 до 100 мкм. Достижимая с их помощью чувствительность дефектоскопического контроля обратно пропорциональна толщине критического слоя жидкости [34,48].

Капиллярно-люминесцентная дефектоскопия применяется в контроле изделий из различных металлов и их сплавов, стекла, строительных материалов, керамики, пластмасс, алмазов [34,85].

Особенностью метода дефектоскопии является применение в качестве растворителей высокоадгезионных жидкостей – масел, или веществ, хорошо растворимых в маслах (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Жирорастворимые люминофоры, применяемые при контроле герметичности изделий [84]

Люминофор	Цвет при люминесценции	Максимум полосы люминесценции, нм
Керосин	Голубой	240-400
Минеральное масло		
Трансформаторное масло	Светло-голубой	500
Дефектоль в бензине или бензоле	Желто-зеленый	450-570
Канифоль	Светло-синий	
Парафин	Светло-голубой	450-570
Нориол	Желто-зеленый	
Шубекол	Светло-желтый	

Комбинирование масел с другими люминофорами позволяет обеспечить адгезию меток на поверхности алмазов и усилить их люминесценцию. В качестве масел целесообразно использовать оптически прозрачные фракции перегонки нефти, успешно закрепляющиеся на поверхности природно-гидрофобных минералов, в том числе на алмазах в процессах флотации и пенной сепарации алмазосодержащего сырья [19,106,107].

1.5. Анализ объекта исследований и выбор направления решения поставленной задачи

Основными признаками разделения алмазосодержащего материала методом РЛС являются интенсивность и спектрально-кинетические характеристики рентгенолюминесценции алмазов и минералов кимберлита. Метод РЛС является главным процессом, позволяющим как получить алмазные концентраты в основных операциях обогащения, так и извлечь алмазы из концентратов в доводочных операциях. Согласно результатам настоящего обзора, потери алмазов с хвостами РЛС разделяются на три группы:

- механические потери из-за неточной настройки и несовершенства конструкции сепараторов (15 % от всех потерь).
- методические потери низкосортных разновидностей алмазов II-VI типов по Орлову (70 % от всех потерь);
- методические потери безазотных алмазов типа Па ювелирного качества не обладающих длительной компонентой свечения (15 % потерь).

С целью повышения селективности РЛС в современных сепараторах используют дополнительные различия в физических характеристиках разделяемых алмазов и минералов кимберлита (амплитудно-кинетический метод или метод рентгенолюминесцентной абсорбции). Однако задача полноценного извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов не решена и повышение эффективности выделения этих кристаллов из минералов кимберлита остается актуальной задачей.

Недостатки рентгенолюминесцентного метода и существующей комбинированной схемы доводки алмазосодержащих продуктов обуславливают необходимость проведения работ по созданию и испытанию аппаратов, принцип

действия которых отличен от РЛС и позволяет извлекать теряемые в стандартных режимах алмазы, составляющие методические потери РЛС. Однако, такие технологии требуют существенного изменения технологических схем обогащения и весьма затратные.

Увеличение извлечения алмазов на горно-обогатительных предприятиях может быть решено путем повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов на основе модифицирования люминофорсодержащими композициями спектрально-кинетических характеристик алмазов, не извлекаемых в действующих схемах РЛС.

Для решения задачи повышения извлечения алмазов с аномальными параметрами сигнала люминесценции предложен метод, основанный на применении люминесцирующих веществ, способных избирательно закрепляться на поверхности алмазов и корректировать параметры их светимости. Применение люминофоров для корректировки параметров сигнала люминесценции обладает большим потенциалом вследствие широкого выбора химических соединений, обладающих свойствами рентгено- или фотолюминесценции [39-43,97-99,111].

Объектами исследований в настоящей работе являются процессы:

- приготовления люминофорсодержащих эмульсий;
- закрепления люминофорсодержащих композиций на поверхности алмазов;
- направленного модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорами;
- селективного извлечения алмазов с модифицированными спектрально-кинетическими характеристиками методом рентгенолюминесцентной сепарации.

Предметами исследований в настоящей работе приняты:

- алмазы и минералы гравитационного концентрата схемы переработки алмазосодержащих кимберлитов;
- люминофоры, люминофорсодержащие композиции и водоорганические эмульсии;
- спектрально-кинетические характеристики алмазов и минералов кимберлита.

Для решения поставленной задачи использованы следующие методы исследований: рентгенолюминесцентная и ультрафиолетовая спектрофотометрия алмазов, люминофоров и люминофорсодержащих композиций в видимом диапазоне; электронно-микроскопические исследования кристаллов алмазов; УФ-микроскопия; анализ устойчивости дисперсных систем; измерение спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита; лабораторные, опытно-лабораторные и опытно - промышленные технологические испытания процессов подготовки алмазосодержащего сырья к рентгенолюминесцентной сепарации; математическое планирование и обработка результатов экспериментов

Задачи исследований:

- изучение причин потерь алмазов в операции РЛС алмазосодержащих кимберлитов;
- обоснование выбранного подхода к решению задачи повышения эффективности РЛС;
- обоснование механизма модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорами, установление закономерностей процесса и обоснование состава люминофорсодержащих композиций;
- выбор параметров процесса обработки люминофорсодержащими эмульсиями алмазосодержащего материала перед процессом РЛС, обеспечивающих селективность процесса модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов и полноценное извлечение слабо или аномально люминесцирующих кристаллов;
- разработка режима подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу рентгенолюминесцентной сепарации с применением способа модифицирования параметров рентгенолюминесценции алмазов люминофорсодержащими эмульсиями.

Запланированные для решения поставленных задач исследования включают следующие основные этапы:

- выбор люминофоров, наиболее точно повторяющих спектрально-кинетические параметры рентгенолюминесценции природных алмазов
- изготовление образцов пластиковых композитных индикаторов с различным количественным содержанием исследуемых люминофоров, проверка светимости люминофоров при стандартных параметрах настройки РЛ сепараторов и определение количества, достаточного для детектирования;

- определение спектрально-кинетических характеристик минералов кимберлита в условиях воздействия на их поверхность применяемых люминофорсодержащих композиций;
- изучение влияния органической фазы на молекулы люминофоров и выбор состава люминофорсодержащей композиции, обеспечивающего возможность ее селективного закрепления на поверхности алмаза для модифицирования компонент сигнала люминесценции до требуемых значений.

Выводы к главе 1.

1. Технология обогащения алмазосодержащих кимберлитов на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» включает операции рудоподготовки и цикл обогатительных операций, обеспечивающих последовательное извлечение алмазов с использованием процессов люминесцентной и рентгенолюминесцентной сепарации, гравитационного обогащения, пенной сепарации, а также доводку полученных концентратов методами рентгенолюминесцентной и липкостной сепарации, пленочной флотации электрической, магнитной сепарации и «ручной разборки».

2. Основным обогатительным процессом на алмазоизвлекающих фабриках и драгах компании «АЛРОСА» является процесс рентгенолюминесцентной сепарации, в котором применяются сепараторы производства НПП «Буревестник», использующие рентгеновские излучатели и узкополосные фотоэнгергоумножители со спектральным диапазоном чувствительности 350-600 нм, оснащенные светофильтрами с максимумом в диапазоне 400-550 нм, которые эффективно подавляют область спектра, характерную для большинства сопутствующих минералов.

3. Рентгенолюминесцентные сепараторы нового поколения эксплуатируются в селективном режиме работы, использующем параллельно в дополнение к амплитудно-временному признаку дополнительные спектрально-кинетические критерии разделения: отношение быстрой и медленной компонент, постоянная времени затухания, свёртка сигнала рентгенолюминесценции.

4. Потери алмазов с хвостами РЛС обусловлены: - потерями из-за неточной настройки и несовершенства конструкции (15 % от всех потерь); - методическими потерями низкосортных разновидностей алмазов II-VI типов по Орлову (70 % от всех

потерь) и потерями беспримесных алмазов типа Па ювелирного качества, не обладающих длительной компонентой сигнала рентгенолюминесценции (15 % потерь).

5. Для модифицирования спектральных характеристик алмазов могут быть применены люминофоры, возбуждаемые гамма и рентгеновскими лучами, называемые рентгенолюминофорами. Условием применения люминофоров для направленного модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов является схожесть их характеристик с характеристиками природных алмазов. Наиболее близкой областью техники к решению поставленной задачи модифицирования рентгеноспектральных характеристик алмазов является метод капиллярной люминесцентной дефектоскопии, основанный на проникновении в поверхностные макродефекты объектов специальных индикаторных веществ (пенетрантов), в состав которых входят высокоадгезионные жидкости и люминофоры.

6. Для решения задачи повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов необходимо: - изучение причин потерь алмазов в операции РЛС в схеме обогащения алмазосодержащих кимберлитов; - исследование механизма модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов люминофорами, установление закономерностей процесса и обоснование состава люминофорсодержащих композиций; - выбор параметров процесса обработки алмазосодержащих продуктов люминофорсодержащими эмульсиями, обеспечивающего селективное изменение спектрально-кинетических характеристик и извлечение слабо или аномально люминесцирующих алмазов; - разработка технологического режима подготовки алмазосодержащего сырья к процессу рентгенолюминесцентной сепарации с использованием способа модифицирования параметров рентгенолюминесценции алмазов на основе применения люминофорсодержащих эмульсий.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ, ЛЮМИНОФОРОВ, ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ И ОБОГАТИМОСТИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ

В данном разделе представлены основные методы и методики изучения люминесценции алмазов, минералов кимберлитовых руд и люминофоров; изучения коллоидно-дисперсного состояния водоорганических эмульсий, используемых для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов. Представлены методики и описание установок для изучения спектрально-кинетических характеристик и рентгенолюминесцентной сепарации алмазов в лабораторных и промышленных условиях. Представлены методики анализа результатов выполняемых измерений, оценки адекватности лабораторных и промышленных технологических исследований и испытаний.

2.1. Методы измерения примесного состава и спектрально-кинетических характеристик алмазов, минералов кимберлита и люминофорсодержащих композиций

Люминесцентный анализ представляет собой совокупность методов, основанных на явлении люминесценции - свечении вещества, возникающем в результате электронного перехода при возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное. В качестве аппаратуры используют фотоэлектрофлюориметры, в которых исследуемый объект облучают различными источниками излучения. В качестве источников возбуждения могут служить лампы накаливания, электрическая искра, газоразрядные лампы, лазерное излучение, рентген и поток электронов [4,59,108].

В качестве фотоэлектрических приемников света используют фотоэлектронные умножители, работа которых основана на использовании явления вторичной электронной эмиссии – испускания электронов поверхностями металлов, полупроводников или диэлектриков при их облучении пучком первичных электронов [16,55,61].

Выбор условий подготовки алмазов к процессам ЛС и РЛС требует измерения характеристик люминесценции алмазов и минералов кимберлита [11,43,62].

Наиболее часто эксперименты выполняют с применением люминесцентной спектроскопии, использующей голубое свечение алмазных кристаллов при их облучении [60,102]. В данной работе в качестве предмета исследований использованы синтетические и природные кристаллы алмазов, которые помещались в камеру для определения интенсивности их люминесценции. Спектры люминесценции кристаллов алмазов получали в установке, состоящей из УФ лазера и анализатора вторичного излучения, внешний вид которой представлены на рисунке 2.1.

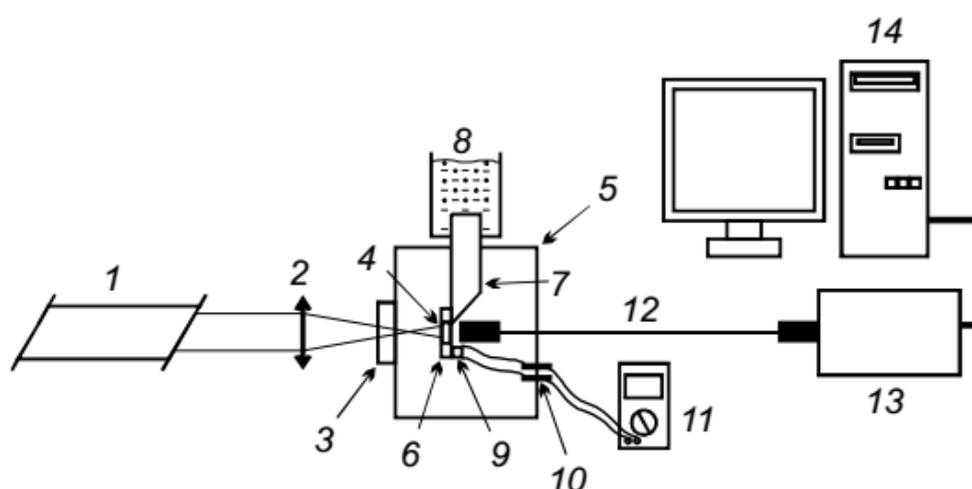


Рисунок 2.1 - Внешний вид установки для изучения параметров люминесценции алмазных кристаллов: 1 – лазер; 2 – цилиндрическая кварцевая линза; 3 – кварцевое окно; 4 – алмазный образец; 5 – вакуумная камера; 6 – медный держатель образца; 7 – полый медный теплоотвод; 8 – стакан с жидким азотом; 9 – терморезистор; 10 – герметичные электрические вводы; 11 – мультиметр; 12 – световод; 13 – спектрометр; 14 – компьютер

Люминесценция алмаза в данной установке возникает под воздействием ультрафиолетового излучения лазера ЛГИ-521 с длиной волны излучения 337 нм, активирующего все центры люминесценции кристалла. При выборе источника возбуждения учитывалось, что время затухания у дефектов в алмазе находится в пределах от 2 нс до 20 мкс. Полуширина импульса используемого лазера ЛГИ-521 составляла 10 нс, интервал между импульсами от 10 до 200 мс, что позволяет

исследовать кинетику затухания свечения дефектов алмаза, определять время жизни возбужденного состояния дефектов [95,130].

Спектры люминесценции получали и анализировали с помощью спектрально-вычислительного комплекса на основе двойного призмного монохроматора ДМР 4 с использованием специального программного обеспечения. Измерения проводят при комнатной температуре в диапазоне длин волн 380–800 нм. Монохроматор оборудован шаговым двигателем, который через интерфейс управляется компьютером [95]. Измеренные спектры проходят стандартную процедуру Фурье-фильтрации с целью удаления высокочастотных помех и шумов. Полученные спектры (рисунок 2.2) анализировали с использованием встроенной программы.

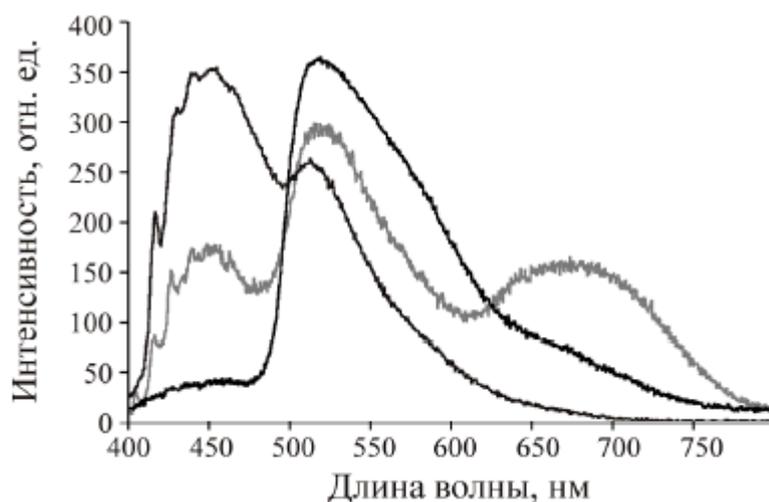


Рисунок 2.2 - Спектры сине-зеленой люминесценции алмаза [95]

Метод ультрафиолетовой спектрофотометрии также позволяет оценить изменение интенсивности свечения алмазов после их обработки люминофорсодержащими композициями.

Оценка эффективности обработки синтетических алмазов в эмульсиях люминофоров различной концентрации проводилась визиометрическим способом. При проведении исследований 2 - 200 мг растертого люминофора смешивали с 4-5 мл дизельного топлива. Люминофоры диспергировали путем встряхивания смеси в течение 2 мин, которая затем переносили в колбу и смешивали с 40-50 мл водопроводной воды, содержащей добавки ПАВ и диспергаторов. Полученную смесь

дополнительно активировали путем встряхивания 2 мин, после чего в полученную эмульсию добавляли 50-60 мг синтетических или природных алмазов (рисунок 2.3а, б).

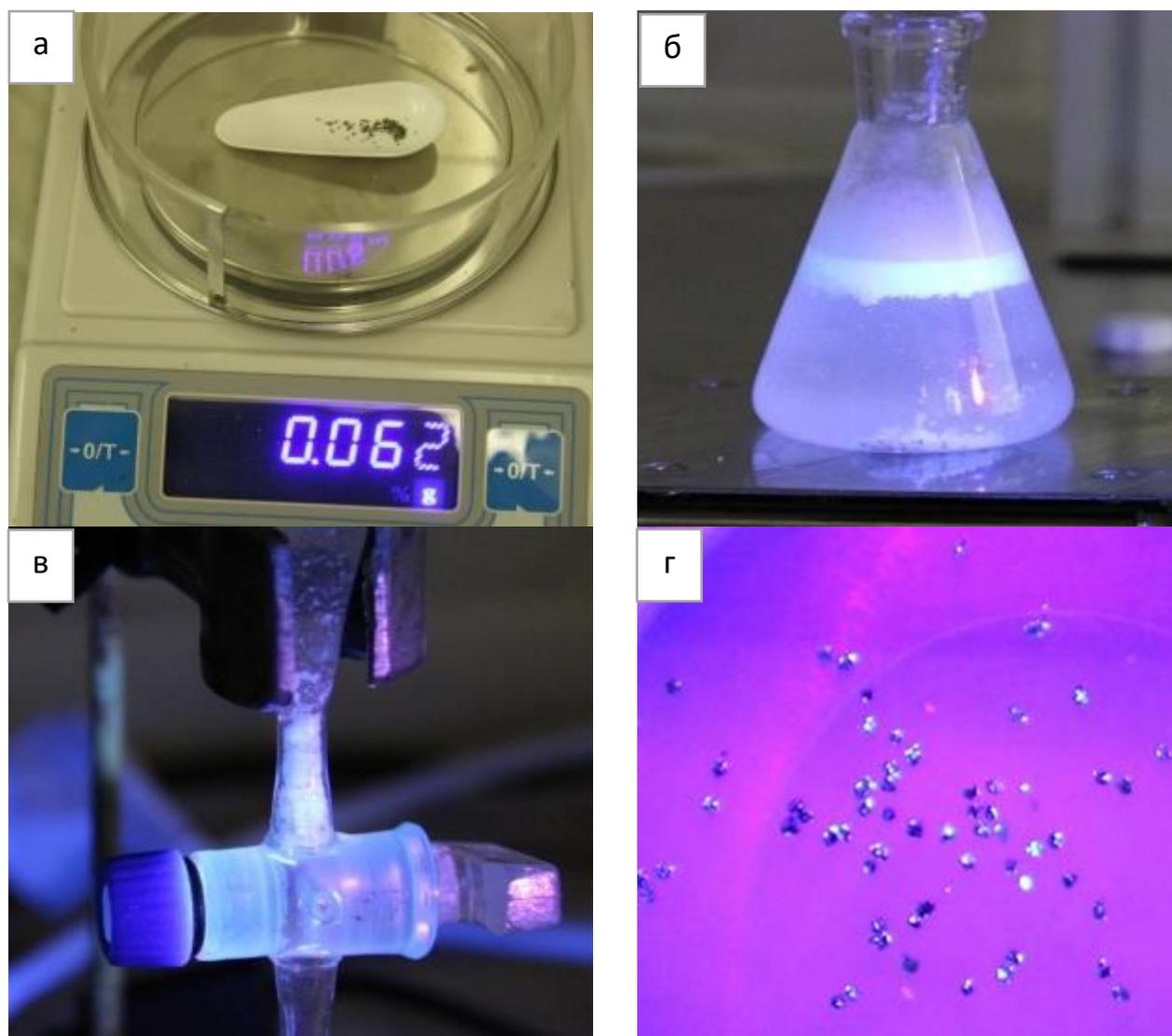


Рисунок 2.3 - Навеска алмазов на весах (а), в емкости для обработки алмазов (б), в делительной воронке при УФ освещении (в), на предметном столе в анализаторе (г)

Смесь эмульсии с алмазами встряхивали 1 мин и переносили в делительную воронку, где отделяли водную фазу с утонувшими алмазами (рисунок 2.3в). Водную фазу отстаивали, сливали, алмазы переносили на сито, промывали, подсушивали и анализировали в УФ свете (рисунок 2.3г).

Для визуального наблюдения эффекта фотолюминесценции алмазов и люминофоров использовали устройство Люминоскоп «Луч-1Ф» (рисунок 2.4а) [117].

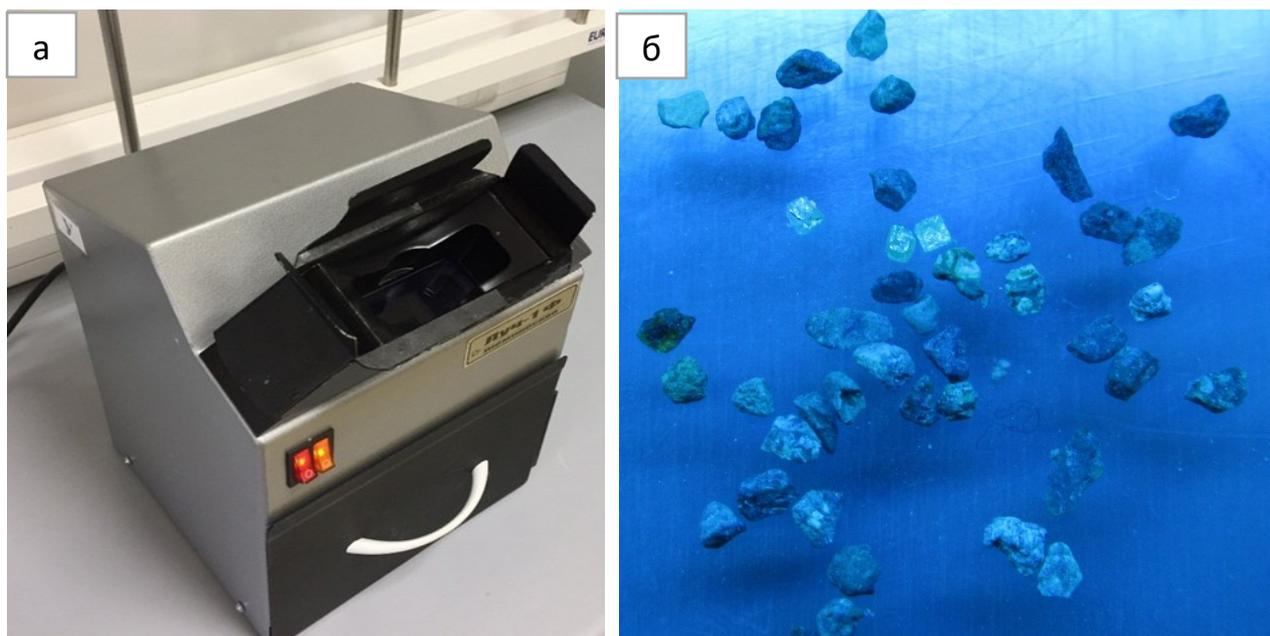


Рисунок 2.4 - Внешний вид люминоскопа «Луч-1Ф» (а) и вид изображения алмазов (светлые) и зерен кимберлита (темные) в ультрафиолете (б)

Закрепившиеся на поверхности алмазов или зерен минералов кимберлита люминофоры имеют при освещении ультрафиолетом длиной волны 275 нм и 365 нм характерное голубое и зеленое свечение и визуально без затруднений обнаруживаются на несветящихся или слабосветящихся образцах (рисунок 2.4б). В режиме визиометрического анализа можно определить долю занятой поверхности люминофорами и долю минералов с заданным (более 5%) уровнем покрытия поверхности люминофорами [99,111]. При визиометрическом анализе можно использовать как влажные, так и сухие образцы. Визиометрический анализ позволяет оценить устойчивость закрепления люминофоров на поверхности образцов путем сравнения доли минералов с заданным уровнем покрытия поверхности люминофорами [42].

Для исследования механизма закрепления компонентов люминофорсодержащей эмульсии на поверхности минералов был использован микроскоп люминесцентный типа «Микромед 3 ЛЮМ» (рисунок 2.5а), предназначенный для анализа твердых и дисперсных проб в УФ области [119]. Устройство микроскопа позволяет использовать источники излучения от 260 нм до 600 нм, что обеспечивает анализ широкого круга люминофоров, в том числе рентгенолюминофоров.

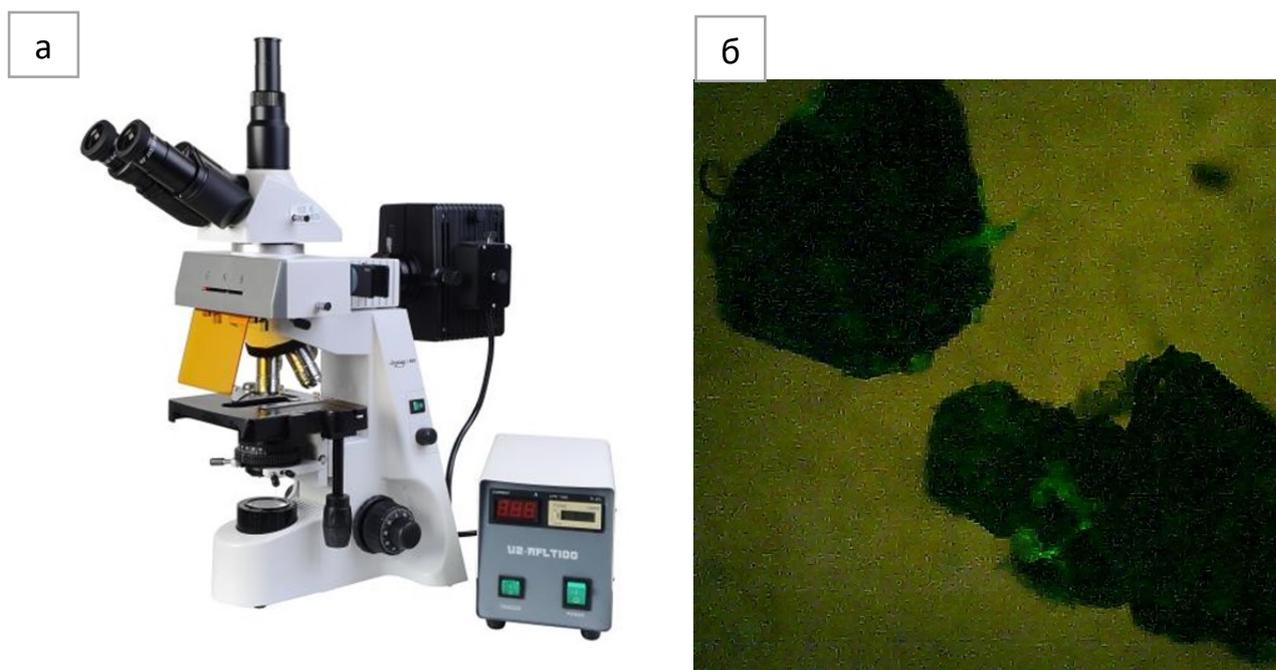


Рисунок 2.5 - Общий вид ультрафиолетового микроскопа «Микромед 3 ЛЮМ» (а) и вид алмазов с закрепившимися люминофорами в ультрафиолете (б)

На используемом микроскопе фотографировали изображения объектов с помощью комплекта визуализации на базе видеоокуляра и выводили изображение в режиме реального времени на экран компьютера [119]. При проведении исследований образцы алмазов и минералов кимберлита обрабатывали люминофорсодержащей эмульсией в рабочем режиме, отделяли от эмульсии на сите и переносили во влажном или сухом состоянии на рабочий столик микроскопа. Захват изображения проводили в комбинированном режиме, позволяющем определять положение люминесцирующего объекта (капли) и нелюминесцирующего объекта (алмаза). Выбранные режимы увеличения и съемки позволяли диагностировать люминофор (ФЛ-530) на поверхности алмаза (рисунок 2.5б).

2.2. Методы исследования физико-химических свойств люминофорсодержащих композиций и водоорганических эмульсий

Исследование растворимости люминофоров в органической фазе эмульсии проводили путем измерения доли нерастворившегося реагента [88,90]. При проведении исследований 5 - 200 мг растертого люминофора в течение 6 часов при перемешивании с 20-50 мл композиции растворителя выбранного состава. Температура при

растворении составляла 18-19°C. Нерастворенный остаток высушивали и взвешивали. Разность масс исходного и нерастворившегося люминофора принимали за количество растворившегося вещества.

Для измерений вязкости и температуры среды использовали вибрационный вискозиметр SV-10 (компания AND), который обеспечивает широкий диапазон, высокую точность и оперативность измерений (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6. – Вибрационный вискозиметр SV-10

Область применения прибора - измерение динамической вязкости различных жидких сред в реальном масштабе времени. Прибор используется в экспериментальных научных исследованиях, а также для технологического контроля на предприятиях химической, нефтеперерабатывающей, пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности [49,76].

Измерения вязкости проводили с помощью метода камертонной вибрации. За основу измерений бралась величина электрического тока, необходимая для того, чтобы поддерживать постоянную амплитуду вибрации сенсорных пластин вискозиметра в жидкой среде. Метод позволяет проводить измерения в режиме реального времени с отслеживанием изменений вязкости и температуры образца.

На дисплее отражается значение, равное произведению динамической вязкости и плотности образца. Размерность (единица измерения) отражаемого на дисплее значения - $\text{мПа}\cdot\text{с}\cdot\text{г}/\text{см}^3$. Расчетным путем определяется произведение динамической вязкости образца [13,49].

При проведении исследований исходные растворители (или их смесь) охлаждали в специальной кювете в морозильной камере холодильника до температуры -10°C . В процессе охлаждения периодически измеряли вязкость образца и проводился его визуальный анализ. Затем проводили обратный нагрев смеси и все параметры измеряли в обратном порядке. В дальнейших исследованиях использовались средние значения. Усредненные значения параметров считались истинными ???.

Важным параметром устойчивости люминофорсодержащей эмульсии является удерживающая способность органической фазы по отношению к нерастворимому люминофору. Оценка распределения исходного люминофора ФЛ-530 по фазам водоорганической эмульсии проводилась весовым методом [32,64]. В процессе эксперимента 200 мг люминофора ФЛ-530 смешивали с 5 мл органической фазы (дизельным топливом). Смесь встряхивали 2 мин. Далее органоминеральную смесь переносили в колбу и смешивали с 50 мл водопроводной воды. Полученную смесь вновь встряхивали 2 мин. После отстаивания проводили визуальный и УФ-анализ распределения люминофора. Затем (через 5 мин) полученную люминофорсодержащую эмульсию переносили в делительную воронку и отделяли водную фазу. Визуально определяли структуру масляного слоя, присутствие в нем люминофора и наличие осадка люминофора в водной фазе. Дополнительно результаты визуального анализа контролировались по излучению люминофора в УФ-лучах. Водную фазу отстаивали, сливали 75% воды, высушивали, твердый остаток взвешивали. По весу осадка рассчитывали переход люминофора в водную фазу (мг и %).

2.3. Методы технологических исследований обогатимости алмазосодержащих кимберлитов с использования процесса рентгенолюминесцентной сепарации

Усредненный вещественный состав исследуемых алмазосодержащих концентратов крупностью $-5+0,5$ мм, поступающих в цех доводки обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа, представлен в таблице 2.1. Из данных видно, что

сырье отличается высокой концентрацией «тяжелой» фракции (пирит, магнетит, гранат) с гидрофобными свойствами, что характерно для гравитационных концентратов [53, 69].

Таблица 2.1 - Усредненный вещественный состав алмазосодержащего материала, поступающего в цех доводки ОФ №3 МГОКа

№ п.п	Наименование минералов	Содержание в классе крупности, %	
		-2+0,5 мм	-5+2 мм
1	Ильменит, магнетит	36,0	3,5
2	Пирит	20,5	8,3
3	Гранаты	7,3	2,0
4	Серпентин	2,2	-
5	Карбонатные породы	9,0	55,5
6	Серпентин	24,0	-
7	Хлорит	ед. зерна	-
8	Кварц	0,5	ед. зерна
9	Обломки кимберлита	-	30,5
10	Гидроокислы железа	-	0,2

Технологические исследования выполняли на коллекции природных алмазов и кимберлите классов крупности: -6+3 мм, -3+1,25мм и -1,25+0,5 мм, выделенных из текущего сырья.

Измерение спектрально-кинетических характеристик кристаллов алмаза и зерен минералов кимберлита проводили на портативном сепараторе «Полюс-М». Одновременно при помощи этого сепаратора определяли поведение образцов в выбранном режиме сепарации (извлечено в концентрат – не извлечено), что позволяло оценить результаты сепарации исходного алмазосодержащего продукта в режимах, близких к промышленным.

Портативный сепаратор «Полюс-М» (рисунок 2.7) состоит из сортировочной машины, блока управления и регистрации [118]. Сепаратор предназначен для доводки сухого алмазосодержащего концентрата крупностью от 0,5 мм до 8 мм.

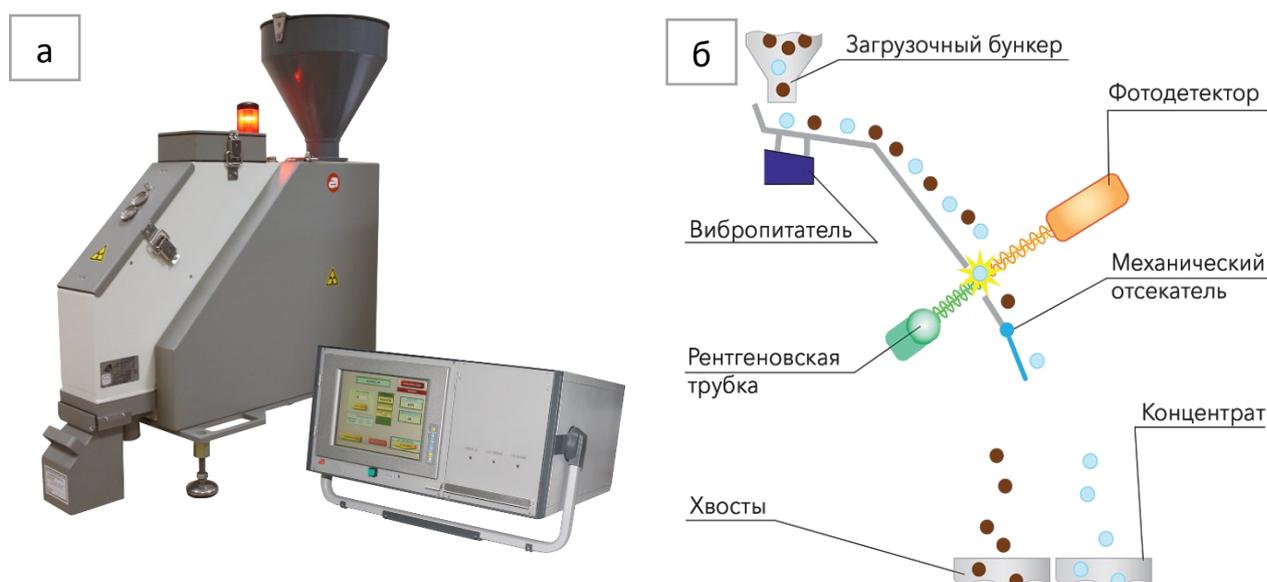


Рисунок 2.7 – Изображение (а) и принципиальная схема (б) портативного сепаратора «Полюс-М» [118]

Принцип работы сепаратора основан на использовании свойства алмазов люминесцировать под воздействием рентгеновского излучения и контрастности этих свойств у алмазов и сопутствующих люминесцирующих минералов [54,62,114]. В сепараторе реализован «люминесцентно-абсорбционный» режим анализа, с расположением рентгеновской трубки и приемника люминесценции по разные стороны потока материала. При этом использован эффект различия в поглощении рентгеновского излучения алмазами и сопутствующими люминесцирующими минералами.

Односторонняя регистрация люминесценции материала и аналого-цифровая система регистрации обеспечивают возможность работы как в амплитудно-временном режиме, так и в специальном режиме повышенной селективности, использующем кинетические характеристики люминесценции [52,55,103].

Возможность неодинаковой ориентации кристаллов алмаза и зерен кимберлита в рабочей зоне в момент измерений делает необходимым использование методик повышения надежности оценки результатов. Для получения достоверных результатов каждый опыт проводился три раза. Оценка адекватности разработанной методики производилась путем качественного анализа и сравнения результатов нескольких

параллельных экспериментов. Математическая обработка параллельных опытов позволила определить доверительный интервал и среднеквадратичное отклонение.

Оценка сходимости результатов экспериментов проводилась на основании обработки результатов трех параллельных опытов. Серия считалась адекватной если отклонения частных опытов от среднего укладывались в доверительный интервал. В этом случае эксперимент считался завершенным. В случае, если одно, или два значения лежали вне пределов доверительного интервала, проводили четвертый опыт и значения наиболее удаленного извлечения от среднего из частного опыта отбрасывались.

Окончательную достоверность снимаемой зависимости оценивали по коэффициенту детерминированности, рассчитываемому по уравнению [33],

$$R^2 \equiv 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}, \quad (2.1)$$

где y_i — наблюдаемое значение зависимой переменной; f_i — значение зависимой переменной, предсказанное по уравнению регрессии; \bar{y} — среднее арифметическое зависимой переменной.

В зависимости от уровня коэффициента детерминации, принято разделять модели на три группы: 0,8 – 1 — модель хорошего качества; 0,5 – 0,8 — модель приемлемого качества; 0 – 0,5 — модель плохого качества [33].

При построении корреляционных моделей использовался стандартный алгоритм расчета коэффициентов парной корреляции и коэффициентов регрессионных моделей [33].

При проведении промышленных испытаний полностью соблюдался фабричный режим сепарации. Переход с одного реагентного режима на другой заключался в чередовании состава люминофорсодержащей композиции и корректировке расходов реагентов.

Для исследования воздействия ультразвуковых колебаний на люминофорсодержащую эмульсию была применена ультразвуковая установка ИЛ100-6/1, которая состоит из ультразвукового генератора, магнитострикционного ультразвукового преобразователя и штатива (рисунок 2.8).

Мощность установки составляла от 630 Вт на рабочей частоте $22 \pm 10\%$ кГц. Ультразвуковая установка оснащена уникальным магнитострикционным преобразователем. Амплитуда колебаний на частоте 22 кГц составляет от 20 до 76 мкм.



Рисунок 2.8 - Лабораторная ультразвуковая установка ИЛ100-6/1

Магнитострикционный преобразователь закреплен на стойке с возможностью перемещения вдоль нее и с возможностью изменения угла ввода ультразвуковых колебаний в емкость с жидкостью. С целью регулирования удельной мощности ультразвука, ультразвуковой генератор, входящий в комплект ультразвуковой установки, оснащен ступенчатой регулировкой выходной мощности. Набор из трех волноводов-излучателей, входящих в комплект ультразвуковой установки, позволяет получить различную амплитуду ультразвуковых колебаний в исследуемой жидкости.

При проведении исследований емкость с приготовленной эмульсией размещалась на столике штатива. Ввод ультразвуковых колебаний в обрабатываемую эмульсию осуществлялся сверху. После обработки эмульсия отстаивалась заданное время, после чего из нее выделяли и взвешивали осадок минерального люминофора. Затем приготовленную фазу смешивали с водой, в которую подавали 6 мл тринатрийфосфата и 4 мл раствора олеата натрия. Затем гомогенизировали смесь механическим и ультразвуковым методами при различной продолжительности.

2.4. Методика полупромышленных испытаний технологии модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов в процессе РЛС

Полупромышленные испытания проводились в цехе доводки обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа на промышленных сепараторах ЛС-Д-4-03Н (рисунок 2.9) и ЛС-Д-4-04Н.

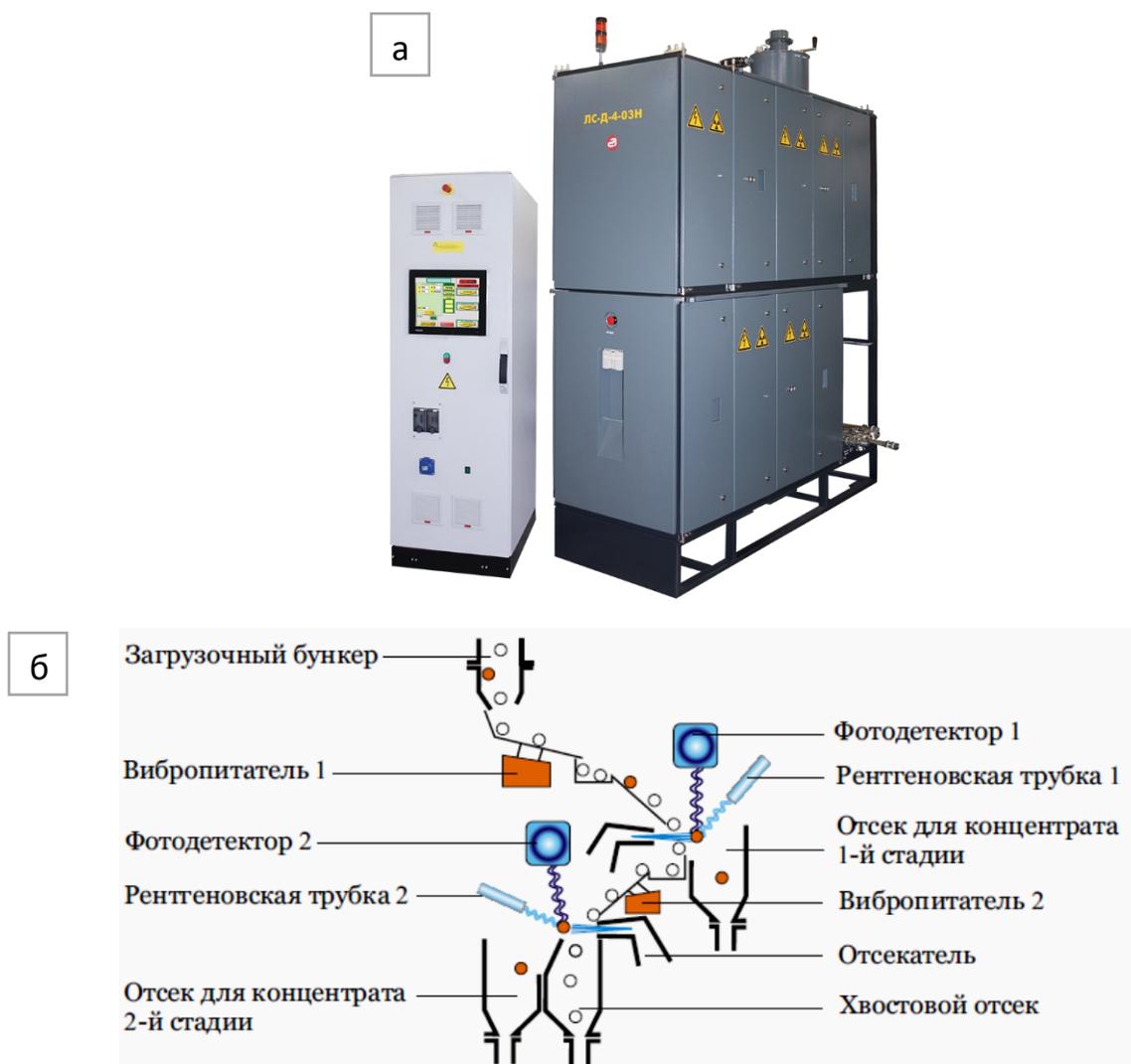


Рисунок 2.9 - Общий вид (а) и схема (б) промышленного рентгенолюминесцентного сепаратора ЛС-Д-4-03Н [53]

Рентгенолюминесцентный сепаратор ЛС-Д-4-03Н предназначен для доводки обводнённых концентратов крупностью: $-6+3$ мм, $-3+1$ мм. Сепаратор устанавливается в цехах обогатительных фабрик в схемах извлечения алмазов методом РЛС.

Принцип работы сепаратора основан на использовании свойства алмазов люминесцировать под воздействием рентгеновского излучения и различия этих свойств у алмазов и сопутствующих люминесцирующих минералов. В сепараторе реализован режим анализа под условным термином «люминесцентно-абсорбционный», с расположением рентгеновской трубки и приемников люминесценции по разные стороны потока материала [60]. При этом использован эффект различия в поглощении рентгеновского излучения алмазами и сопутствующими люминесцирующими минералами. Рентгенолюминесцентный сепаратор ЛС-Д-4-04Н аналогичен по конструкции и предназначен для доводки сухих концентратов крупностью -5+2 мм и -2+1 мм.

Методика испытаний включает следующие этапы:

- 1 - подготовка алмазов и безалмазного материала класса крупности -6+3 мм;
- 2 - проверка настройки сепараторов ЛС-Д-4-03Н и ЛС-Д-4-04Н;
- 3 - обработка алмазов и безалмазного материала на сепараторах ЛС-Д-4-03Н и ЛС-Д-4-04Н в исследуемых условиях.

Согласно положениям утвержденной методики в промышленных испытаниях использованы алмазы в количестве 40 шт. (по 20 шт. из концентрата РЛС и концентрата липкостной сепарации – 20 шт.), отобранные в цехе окончательной доводки Мирнинского ГОКа по всему диапазону крупности от 3 мм до 6 мм и визуально разные по цветовым характеристикам. Проба кимберлита класса крупности -6+3 мм массой 20 кг была отобрана из хвостовых продуктов участка доводки и просмотрена на участке доводки вручную и на аппарате «Фотон» в отделе технического контроля.

При проведении испытаний на первом этапе алмазы и минералы кимберлита подавались через устройство ввода имитаторов в поштучном режиме на сепаратор ЛС-Д-4-03Н, где фиксируется количество обнаружений. Алмазы выбираются из продуктов разделения и подсчитываются.

На второй стадии испытаний все алмазы и безалмазный материал, извлечённые в концентрат сепаратора ЛС-Д-4-03Н, высушивают на подовой печи и подаются на сепаратор ЛС-Д-4-04Н. Фиксировалось количество обнаружений. Хвосты сепаратора взвешивались и направлялись в технологический процесс участка доводки.

Во время проведения экспериментов фиксировали характеристики люминесценции алмазов и безалмазного материала, производилась их фотосъёмка после выгрузки из приемников сепаратора.

По результатам выполненных испытаний проводили оценку селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах и кимберлитовой породе, определяли выход материала в концентрат и вероятность «заражения» сепаратора люминофорами.

Выводы к главе 2.

1. В качестве предметов исследований были использованы синтетические и природные кристаллы алмазов крупностью от 0,5 мм до 6 мм. Спектры люминесценции исходных кристаллов алмазов получали с использованием УФ лазера с длиной волны 337 нм, регистрировали в диапазоне 380–850 нм и анализировали с помощью спектрально-вычислительного комплекса на основе двойного призмного монохроматора ДМР 4 с использованием оригинального программного обеспечения.

2. Оценку эффективности обработки синтетических алмазов в эмульсиях люминофоров различного состава проводили визиометрическим способом. Для визуального наблюдения параметров фотолюминесценции алмазов и люминофоров использовали люминоскоп «Луч-1Ф». В режиме визиометрического анализа определяли долю поверхности, занятой люминофорами, и долю минералов с заданным уровнем покрытия поверхности люминофорами (более 5%). При визиометрическом анализе использовали как влажные, так и сухие образцы.

3. Для исследования механизма закрепления компонентов люминофорсодержащей эмульсии на поверхности минералов использовали метод люминесцентного анализа на микроскопе «Микромед-3ЛЮМ», предназначенном для анализа твердых и дисперсных проб в УФ области. Устройство микроскопа позволяет использовать источники излучения от 260 нм до 600 нм, что обеспечивает возможность анализа широкого спектра рентгенолюминофоров. Выбранные режимы увеличения и съемки позволили диагностировать люминофоры на поверхности синтетического нелюминесцирующих алмазов.

4. Оценку растворимости и распределения люминофоров по фазам водоорганической эмульсии проводили весовым методом с дополнительным визуальным анализом распределения по излучению люминофора в УФ-лучах. Водную фазу эмульсии отстаивали, сливали 75% воды и органической фазы, твердый остаток высушивали и взвешивали. По весу осадка рассчитывали растворимость органического люминофора и удерживающую способность органической фазы по отношению к неорганическому люминофору.

5. Измерение спектрально-кинетических характеристик кристаллов алмаза и зерен минералов кимберлита проводили на сепараторе «Полюс-М», который позволяет определять исследуемые характеристики в статическом и динамическом режимах. В динамическом режиме поведение образцов определялось в режиме сепарации (извлечено в концентрат – не извлечено), выбранном с учетом характеристик исходного сырья, что позволило оценить результаты сепарации исходного алмазосодержащего продукта в режимах, близких к промышленным.

6. Методика полупромышленных испытаний, проводимых в цехе доводки обогатительной фабрики №3 Мирнинского ГОКа на промышленных сепараторах ЛС-Д-4-03Н и ЛС-Д-4-04Н, предполагала пропускание через сепаратор представительных проб алмазов и минералов кимберлита в рабочих режимах сепарации. По результатам испытаний выполнялась оценка селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах, определялся выход кимберлитового материала в концентрат и оценивалась вероятность «заражения» сепаратора люминофорами.

7. Расчет показателей и оценку сходимости результатов экспериментов рентгенолюминесцентной сепарации проводили путем усреднения трех параллельных опытов при условии, что отклонения частных опытов от среднего укладываются в доверительный интервал. Если измеренные значения лежали вне доверительного интервала, проводили четвертый опыт и значения наиболее удаленного извлечения от среднего из частного опыта отбрасывали. Окончательную достоверность получаемых зависимостей оценивали по коэффициенту детерминированности. При построении корреляционных моделей использовали алгоритм расчета коэффициентов парной корреляции и коэффициентов стандартизированных регрессионных моделей.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ПРИЧИН ПОТЕРЬ АЛМАЗОВ И ВЫБОР МЕТОДА ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Применение комплекса спектрально-кинетических характеристик в качестве разделительного признака сепарации ведет к потере слабо или аномально люминесцирующих алмазов, прежде всего безазотных и малоазотных кристаллов, которые слабо люминесцируют или не обладают медленной компонентой сигнала.

Повышение извлечения слабо люминесцирующих алмазов путем снижения порога разделения по интенсивности люминесценции приводит к тому, что в концентрат попадают минералы кимберлита, сходные по данной характеристике с алмазами. Рентгеновская люминесценция таких минералов, как и в случае алмаза, связана, прежде всего, с наличием структурных дефектов, производных от основных азотных центров. Окрашенные и высоко обогащенные примесью азота, а также окрашенные алмазы также плохо извлекаются РЛС, так как с ростом концентрации дефектов сигнал рентгенолюминесценции затухает [6, 95].

3.1. Исследование селективности разделения алмазов и минералов кимберлита на основе анализа их спектрально-кинетических характеристик

Для определения возможности повышения извлечения алмазов и селективности процесса РЛС были исследованы свойства как алмазов, так и сопутствующих минералов с построением графиков распределения их выхода по интервалам варьирования параметров, используемых в качестве разделительного признака характеристик люминесценции. Для решения поставленной задачи – определения ожидаемых показателей процесса РЛС - изучены основные параметры распределения спектрально-кинетических характеристик, являющихся основными признаками селективности процесса рентгенолюминесценции алмазосодержащего сырья.

Измерение характеристик рентгенолюминесценции минералов проводилось по следующим параметрам:

– интенсивность (амплитуда) медленной компоненты сигнала рентгенолюминесценции ($A_{МК}$);

- постоянная времени затухания сигнала рентгенолюминесценции (τ_3);
- нормированная корреляционная функция - свертка сигнала рентгенолюминесценции (S_v);
- отношение компонент амплитуд сигнала рентгенолюминесценции (K_A).

В исследованиях использована усредненная проба минералов из кимберлитов трубок «Мир» и «Интернациональная» крупностью -5+2 мм (вес исходной пробы – 2,27 кг). Минералы, отобранные из хвостовых продуктов ЦОД фабрики №3 классов крупности -5+2 мм и -2+0,5 мм, были исследованы на установках микроскопического, фото и рентгенолюминесцентного анализа в институте «Якутнипроалмаз». Согласно данным минералогической оценки основными группами минералов в исследованной пробе являлись: стекловидный кварц, цирконы, оливины, флогопит, полевые шпаты, хромит, доломит.

Перед началом измерений полученные пробы были обработаны на лабораторно-промышленном сепараторе «Полюс-М» для разделения минералов в пороговом режиме (уровень разделения соответствовал 0,001 мкА или 100 мВ). При этом отсекалось около 90% всей рудной массы и оставались минералы с природной рентгенолюминесценцией. Полученный концентрат, т.е. минералы с интенсивностью $A_{МК}$ более 0,001 мкА (100 мВ), был исследован на сепараторе «Полюс-М» в селективном режиме, характеризующимся параметрами рентгеновской трубки: УРТ – 28 кВ, ИРТ – 10 мА, длительность импульса возбуждения - 400 мкс, период следования импульсов возбуждения – 2,5 мс. Чувствительность рентгенооптической системы (уровень разделения) сепаратора соответствовала выделению сигналов рентгенолюминесценции с удельной эффективной силой излучения равной $1,5 \cdot 10^{-12}$ Вт/ср*(Р/с)⁻¹, что соответствовало току 0,003 мкА или потенциалу 300 мВ. Параметры селективного режима: $T_{пор}=320$ мкс, порог $A_{МК}=0,2$ В, $S_v = 0,1$, $\tau_{св}=800$ мкс, $\tau_3=1,0-18$ мс, $K_A=1-12$.

В таблицах 3.1 и 3.2 представлены результаты измерения величины амплитуды медленной компоненты и распределения по интервалам значений кристаллов алмазов (100 образцов) и минералов кимберлита (по 100 образцов каждого) в питании основной операции РЛС (таблица 3.1) и в питании контрольной операции РЛС, представленного хвостовым продуктом основной операции РЛС (таблица 3.2).

Таблица 3.1 - Распределение минералов, отобранных из питания основной операции РЛС, по амплитуде медленной компоненте сигнала рентгенолюминесценции $A_{МК}$ (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	Диапазон интенсивности $A_{МК}$, мкА							
	Менее 0,001	0,001- 0,002	0,002 – 0,003	0,003 - 0,01	0,01 – 0,03	0,03 – 0,05	0,05- 0,1	Более 0,1
Оливин	11	46	30	6	5	2	0	0
Доломит	7	35	37	9	8	4	0	0
Циркон	3	15	21	21	37	3	1	0
Кварц	1	9	70	19	1	0	0	0
Полевые шпаты	15	44	41	5	0	0	0	0
Хромит	10	44	40	4	2	0	0	0
Флогопит	2	10	27	27	31	3	0	0
Алмазы	1	3	7	16	24	11	21	17
Общая проба	10,2	44,3	33,1	7,8	2,3	2,2	0,1	0

Таблица 3.2 - Распределение минералов, отобранных из питания контрольной операции РЛС, по амплитуде медленной компоненте сигнала рентгенолюминесценции $A_{МК}$ (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	Диапазон интенсивности $A_{МК}$, мкА							
	Менее 0,001	0,001- 0,002	0,002 – 0,003	0,003 - 0,01	0,01 – 0,03	0,03 – 0,05	0,05- 0,1	Более 0,1
Оливин	11	46	28	10	3	2	0	0
Доломит	7	35	39	12	5	2	0	0
Циркон	15	45	31	6	2	1	0	0
Кварц	4	30	42	18	5	1	0	0
Полевые шпаты	15	40	33	9	2	1	0	0
Хромит	10	44	38	6	2	0	0	0
Флогопит	2	10	40	25	18	5	0	0
Алмазы	7	40	38	10	5	0	0	0
Общая проба	11,7	46,3	32	7,1	1,4	1,4	0,1	0

Графики результатов измерений представлены на рисунках 3.1 и 3.2 в виде частных (а) и интегральных (б) зависимостей выхода минералов в хвосты сепарации при изменении выбранного разделительного признака - амплитуды медленной компоненте ($A_{МК}$) сигнала рентгенолюминесценции.

Анализ частных кривых распределения показывает, что для большинства минералов кимберлита в исходном питании 1-ой и 2-ой стадий РЛС они подчиняются логнормальному закону распределения (рисунок 3.1а 3.2а).

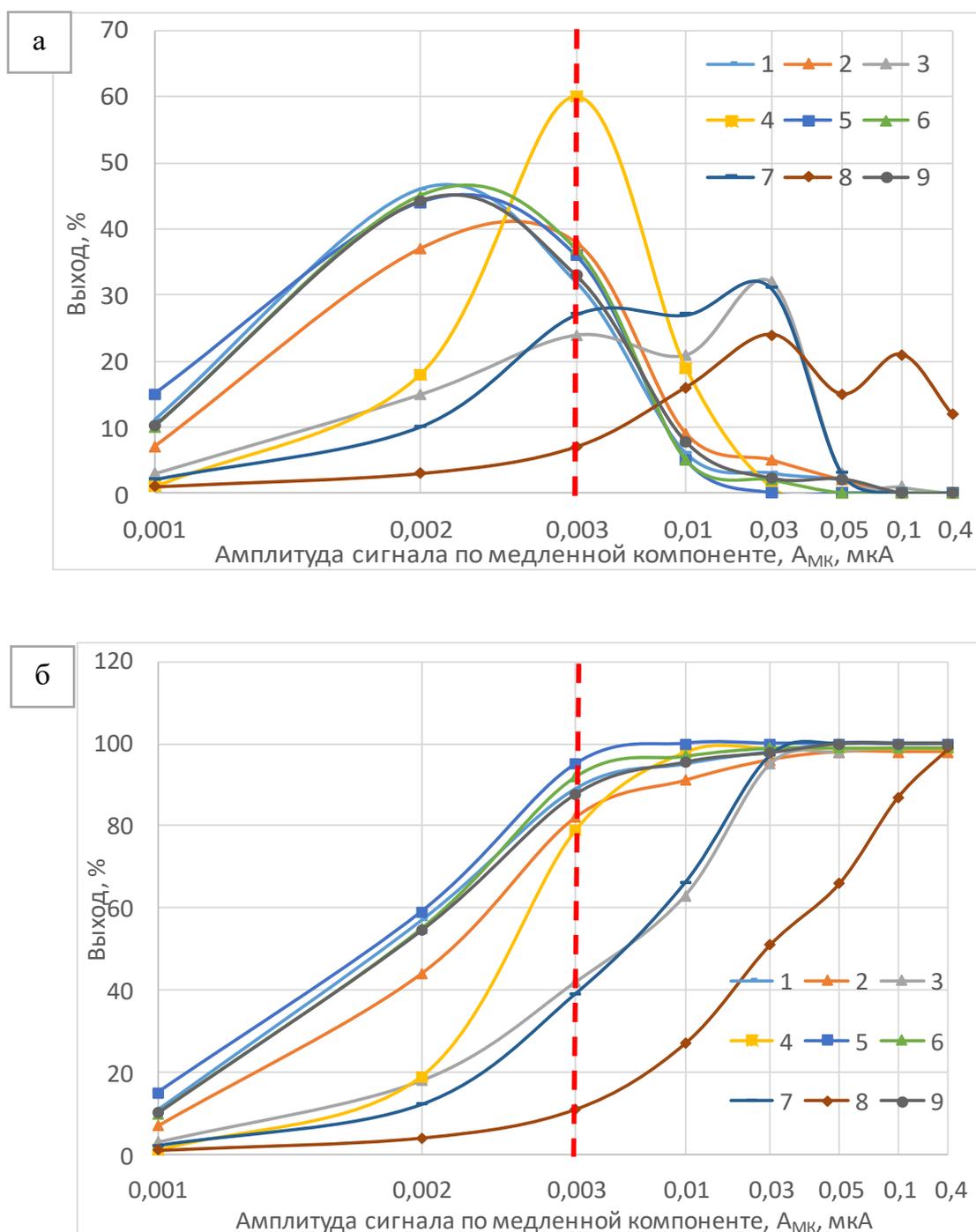


Рисунок 3.1 – Частные (а) и интегральные (б) зависимости выхода минералов в хвосты 1-ой стадии РЛС от величины разделительного признака A_{MK} , где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; - - - - граница области обнаружения

Для алмазов распределение носит более сложный характер и характеризуется наличием двух максимумов, что может говорить о двух модификациях: со слабой (максимум амплитуды 0,03) и сильной рентгенолюминесценцией (максимум амплитуды 0,1).

Анализ данных на рисунке 3.1б показывает, что по выбранному разделительному признаку – соотношению компонент рентгенолюминесценции $A_{МК}$ – исследованное сырье характеризуется значительной контрастностью свойств алмазов относительно минералов кимберлита. Так разность выходов алмазов и минералов кимберлита в хвосты в области амплитуды медленной компоненты от 0,002 до 0,003 мкА составляет от 10 до 43%.

Полученные результаты подтверждают эффективность и возможность использования данного признака (параметра) в процессе сепарации, однако небольшая разность в выходах говорит о невозможности селективного ведения процесса сепарации с использованием данного параметра. Наиболее близкими к алмазу по данному параметру являются циркон и флогопит, что обуславливает их повышенное извлечение в концентрат РЛС. При 95% извлечения алмазов извлечение циркона и флогопита составило 70% – 80%.

В операции контрольной РЛС спектральные характеристики минералов заметно сближаются. Распределение алмазов по величине параметра K_A (рисунок 3.2а) и, соответственно, по продуктам сепарации (выход) (рисунок 3.2б) практически не отличается от соответствующих распределений для части минералов кимберлита (доломита и кварца). Более того, флогопит по параметру $A_{МК}$ в большей мере соответствует характеристикам алмаза.

Необходимо отметить, что максимум зависимости частного выхода алмазов в хвостах 1-ой стадии РЛС лежит в области $A_{МК}$ 0,003 мкА, что говорит о том, что основные разновидности алмаза хорошо извлекаются в процессе РЛС, а не извлеченные алмазы характеризуются весьма малым значением $A_{МК}$. Анализ интегральных зависимостей (рисунок 3.2б) показывает, что по параметру $A_{МК}$ селективное извлечение алмазов из смеси минералов кимберлита в операции контрольной РЛС (2 стадии ЛС) малоэффективно именно вследствие сближения спектральных характеристик алмазов и части минералов кимберлита.

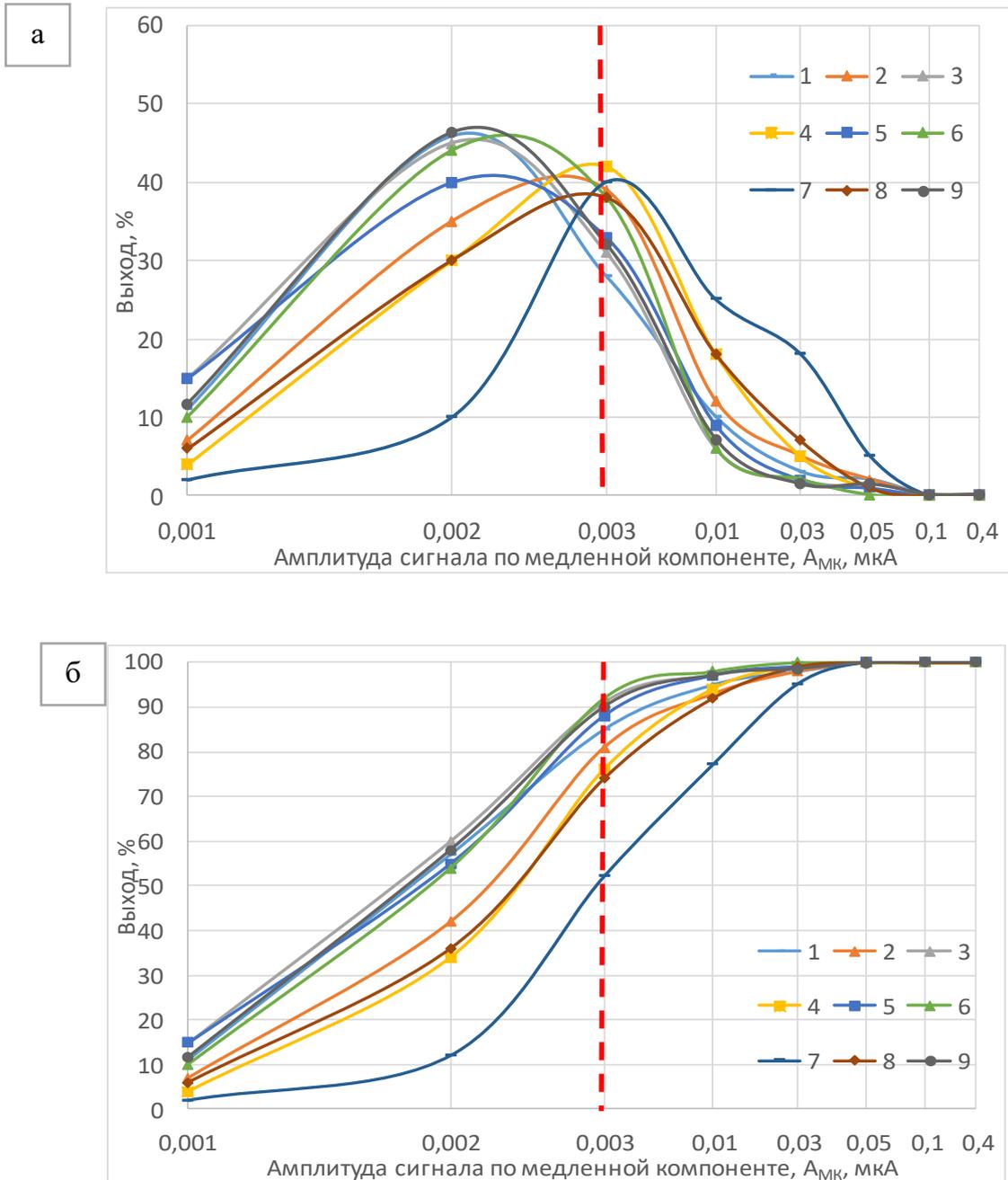


Рисунок 3.2 – Частные (а) и интегральные (б) зависимости выхода минералов хвостов 1-ой стадии РЛС в хвосты 2-ой стадии РЛС от величины разделительного признака $A_{МК}$, где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; --- граница области обнаружения

В таблицах 3.3 и 3.4 представлены результаты измерений свертки сигнала рентгенолюминесценции (S_v) и распределения по интервалам значений кристаллов алмазов (100 образцов) и минералов кимберлита (по 100 образцов каждого) в питании основной операции РЛС (таблица 3.3) и в питании контрольной операции РЛС представленного хвостовым продуктом основной операции РЛС (таблица 3.4).

Таблица 3.3 - Распределение минералов питания основной операции РЛС по свертке сигнала рентгенолюминесценции Sv (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	Диапазон свертки сигнала рентгенолюминесценции						
	Менее 0,03	0,03-0,05	0,05 – 0,1	0,1 - 0,2	0,2 – 0,3	0,3 – 0,5	Более 0,5
Оливин	14	42	18	13	8	5	0
Доломит	3	35	37	13	8	4	0
Циркон	8	27	18	23	18	5	1
Кварц	0	17	42	27	9	4	1
Полевые шпаты	3	6	16	27	30	15	3
Хромит	2	5	8	22	33	26	4
Флогопит	2	6	42	40	9	1	0
Алмазы	1	3	6	10	24	26	30
Общая проба	6	28	27	20	12	6	1

Таблица 3.4 - Распределение минералов питания контрольной операции РЛС по свертке сигнала рентгенолюминесценции Sv (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	Диапазон интенсивности свертки сигнала рентгенолюминесценции						
	Менее 0,03	0,03-0,05	0,05 – 0,1	0,1 - 0,2	0,2 – 0,3	0,3 – 0,5	Более 0,5
Оливин	15	46	15	14	6	4	0
Доломит	3	31	24	17	12	10	2
Циркон	12	36	19	17	12	3	1
Кварц	0	18	42	30	8	2	1
Полевые шпаты	4	9	21	24	28	12	2
Хромит	1	2	9	29	28	27	3
Флогопит	2	5	41	50	2	0	0
Алмазы	4	15	25	18	14	16	8
Общая проба	7	36	20	15	12	4	1

Графики результатов измерений представлены на рисунках 3.3 и 3.4 в виде частных (а) и интегральных (б) зависимостей выхода минералов в хвосты сепарации при изменении выбранного разделительного признака - свертке сигнала рентгенолюминесценции Sv.

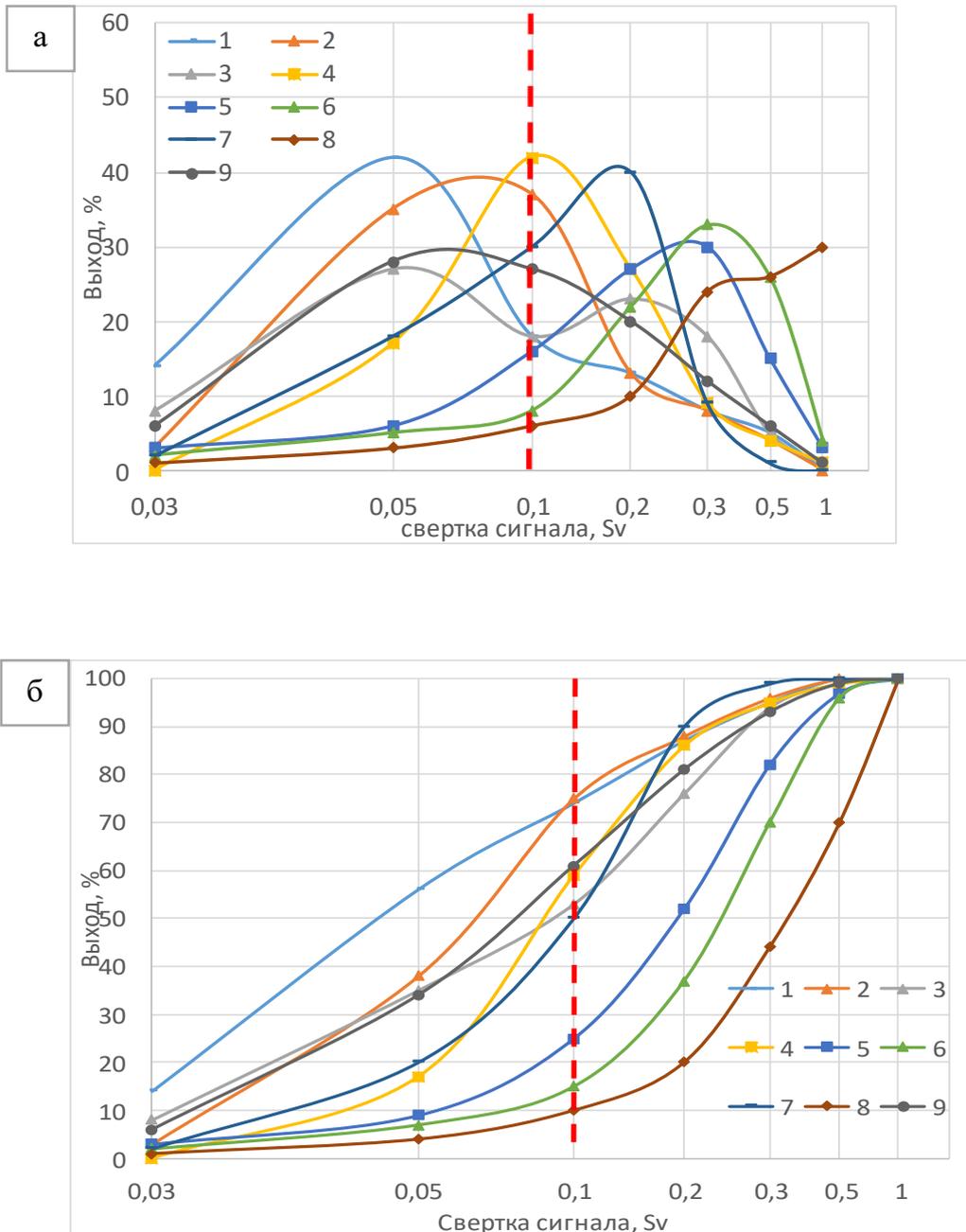


Рисунок 3.3 – Частные (а) и интегральные (б) зависимости выхода минералов в хвосты 1-ой стадии РЛС от величины разделительного признака - свертки сигнала рентгенолюминесценции Sv, где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба;
 - - - - граница области обнаружения

Анализ частных кривых распределения показывает, что для большинства минералов кимберлита в исходном питании 1-ой и 2-ой стадий РЛС они подчиняются логнормальному закону распределения (рисунок 3.3а, 3.4а). Как и для амплитуды медленной компоненты, частотное распределение алмаза носит более сложный

характер и также характеризуется наличием двух максимумов, что подтверждает вероятность присутствия двух модификаций кристаллов алмаза: со слабой (максимум $S_v = 0,3$) и сильной сверткой сигнала рентгенолюминесценции (максимум $S_v = 1,0$, рисунок 3.3а).

Анализ данных на рисунке 3.3б показывает, что по выбранному разделительному признаку – S_v исходное сырье характеризуется заметной контрастностью свойств алмазов от минералов кимберлита. Так разность выходов алмаза и минералов кимберлита в хвосты в области свертки от 0,05 до 0,2 составляет от 20 до 43%.

Полученные результаты подтверждают эффективность данного признака (характеристика сигнала), однако, как и в ранее полученных экспериментах, небольшая разность в выходах алмазов и минералов кимберлита также говорит о невозможности ведения процесса сепарации с использованием лишь значений S_v и обосновывает выбранный алгоритм регулирования, предусматривающий использование совокупности спектрально-кинетических характеристик.

Наиболее близкими к алмазу по данному параметру являются полевые шпаты и хромит. При 95% извлечения алмазов извлечение циркона и флогопита составило 65% – 80%. Однако, в силу существенного отличия данных минералов от алмазов по характеристике A_{MK} , повышенного извлечения этих минералов в концентрат РЛС не происходит.

В операции контрольной РЛС спектральные характеристики минералов кимберлита и алмазов сближаются. Распределение алмаза по продуктам сепарации (частный выход) мало отличается от соответствующих распределений для минералов кимберлита (рисунок 3.4).

Анализ интегральных зависимостей (рисунок 3.4б) показывает, что по исследованному критерию - свертке сигнала рентгенолюминесценции S_v , селективное извлечение алмазов из смеси минералов кимберлита в операции контрольной РЛС малоэффективно. При использовании совокупности критериев данная спектрально-кинетическая характеристика существенно исчерпала свой ресурс и не позволяет достичь требуемой селективности процесса.

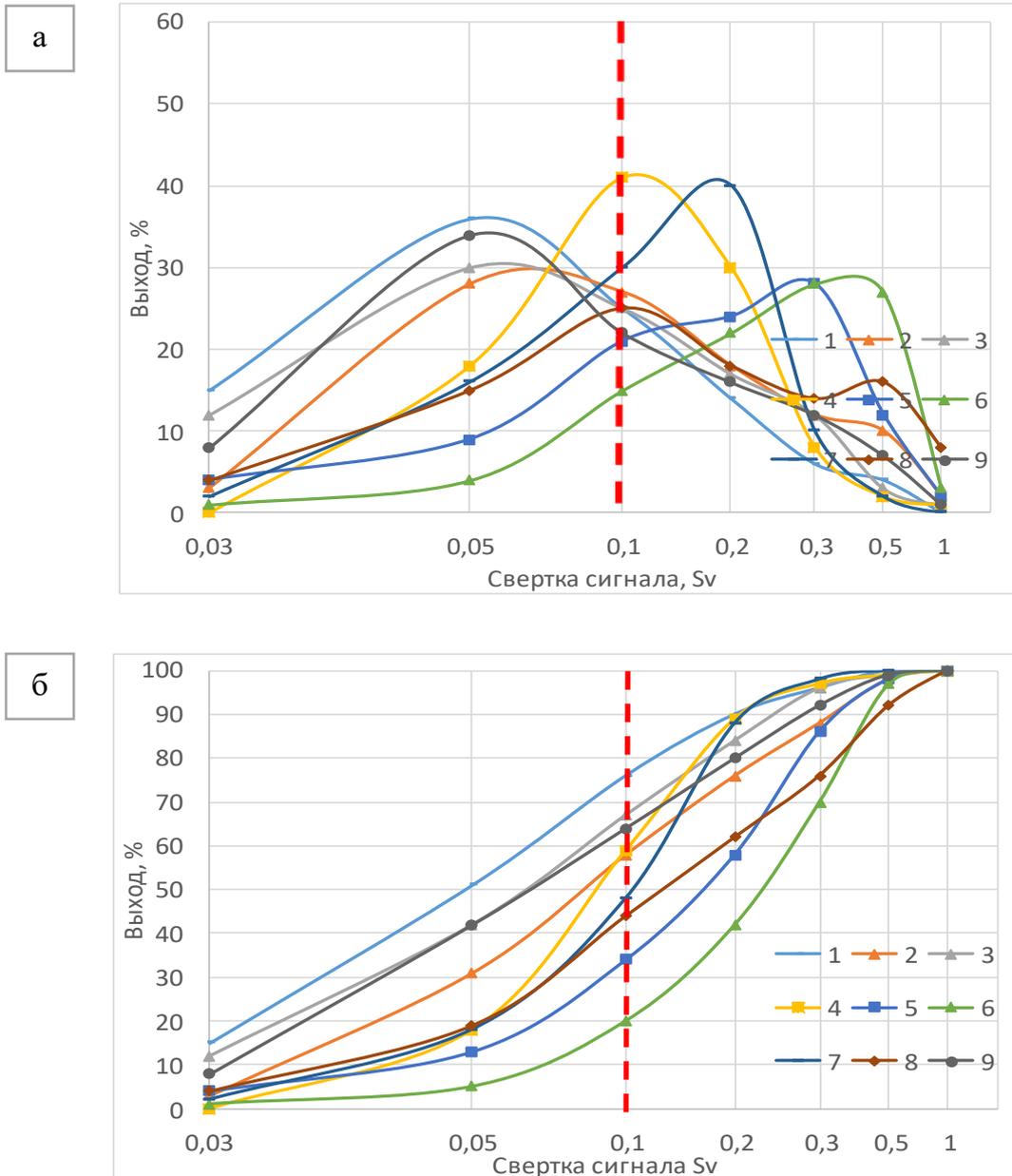


Рисунок 3.4 – Частные (а) и интегральные (б) зависимости выхода минералов хвостов 1-ой стадии РЛС в хвосты 2-ой стадии РЛС от величины разделительного признака - свертки сигнала рентгенолюминесценции S_v , где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; - - - - граница области обнаружения

В таблицах 3.5.и 3.6 представлены результаты измерения постоянной времени затухания сигнала рентгенолюминесценции τ_3 и распределение по интервалам значений кристаллов алмазов (100 образцов) и минералов кимберлита (по 100 образцов каждого) в питании основной операции РЛС (таблица 3.5) и в питании контрольной операции РЛС, являющегося хвостовым продуктом основной операции РЛС, (таблица 3.6).

Таблица 3.5 - Распределение минералов, отобранных из питания основной операции РЛС, по постоянной времени затухания τ_3 сигнала рентгенолюминесценции (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	Диапазон постоянной времени затухания сигнала рентгенолюминесценции, мс						
	Менее 0,2	0,2-0,5	0,5 – 1	1 - 3	3 – 5	5 – 18	Более 18
Оливин	3	9	35	38	12	3	0
Доломит	4	18	38	27	9	4	0
Циркон	12	22	24	17	12	8	5
Кварц	1	17	28	42	10	2	0
Полевые шпаты	0	2	16	35	27	12	8
Хромит	0	2	9	32	26	21	10
Флогопит	2	16	52	18	8	4	0
Алмазы	0	2	3	7	18	60	10
Общая проба	1	5	19	37	22	11	5

Таблица 3.6 - Распределение минералов, отобранных из питания контрольной операции РЛС, по постоянной времени затухания τ_3 сигнала рентгенолюминесценции (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	Диапазон постоянной времени затухания сигнала рентгенолюминесценции, мс						
	Менее 0,2	0,2-0,5	0,5 – 1	1 - 3	3 – 5	5 – 18	Более 18
Оливин	3	10	36	38	10	3	0
Доломит	5	21	40	24	7	3	0
Циркон	16	28	27	14	9	5	1
Кварц	2	18	30	40	8	2	0
Полевые шпаты	1	3	19	37	24	10	6
Хромит	1	4	14	37	20	17	7
Флогопит	4	22	51	15	5	3	0
Алмазы	1	6	13	19	23	34	4
Общая проба	2	11	24	34	20	7	2

Графики результатов измерений представлены на рисунках 3.5 и 3.6 в виде частных (а) и интегральных (б) зависимостей выхода минералов в хвосты сепарации при изменении выбранного разделительного признака – постоянной времени затухания (τ_3) сигнала рентгенолюминесценции.

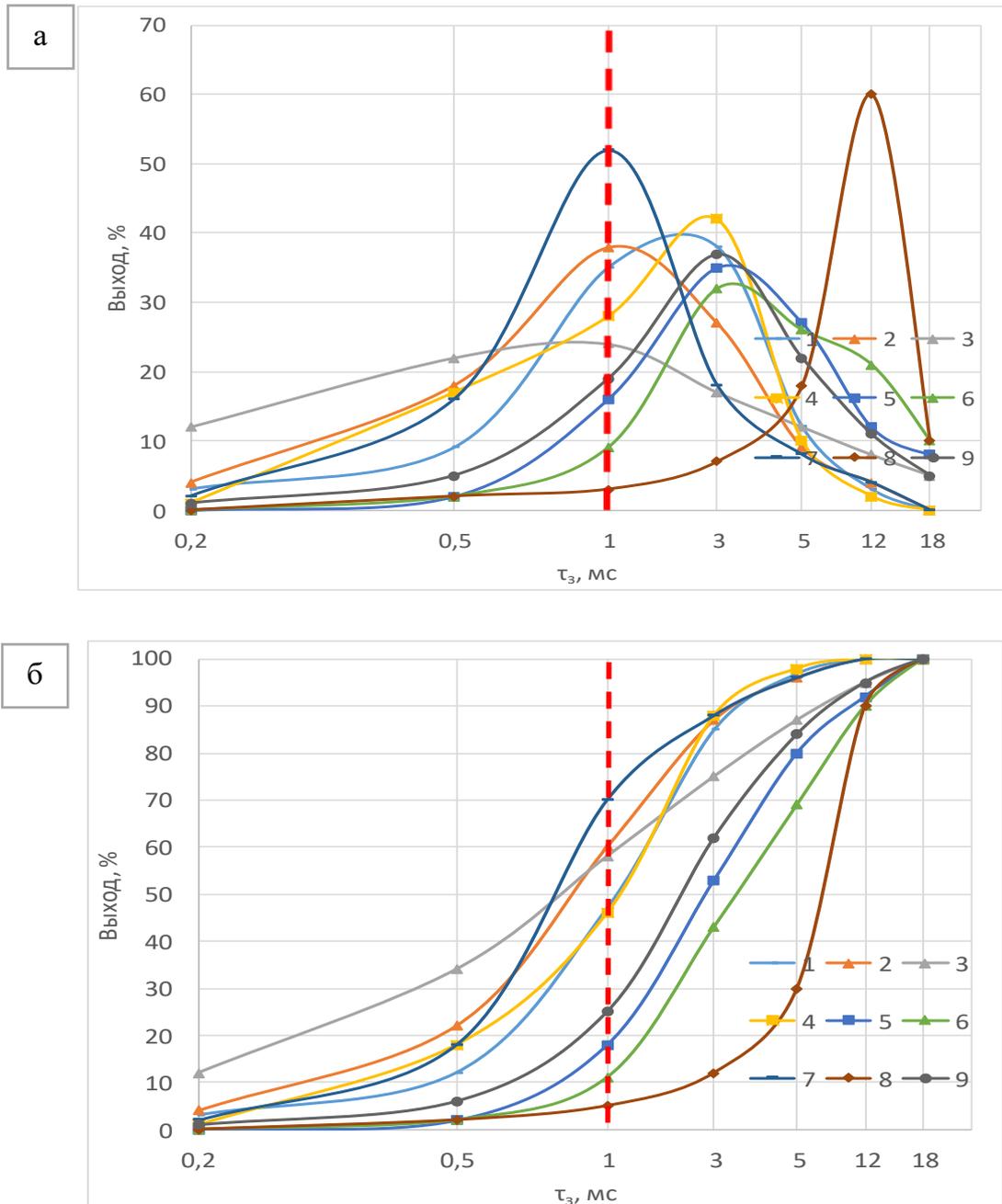


Рисунок 3.5 – Частные (а) и интегральные (б) зависимости выхода минералов в хвосты 1-ой стадии РЛС от величины разделительного признака - постоянной затухания τ_3 сигнала рентгенолюминесценции τ_3 , где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; - - - - граница области обнаружения

Анализ частных кривых распределения показывает, что для большинства минералов кимберлита в исходном питании 1-ой и 2-ой стадий РЛС они подчиняются логнормальному закону распределения (рисунок 3.5а и 3.6а). Кривая распределения

алмаза по величине постоянной затухания сигнала рентгенолюминесценции носит простой характер и характеризуется наличием одного максимума при $\tau_3 = 12$.

Анализ данных на рисунке 3.5б показывает, что по выбранному разделительному признаку – постоянной затухания сигнала рентгенолюминесценции τ_3 – исследованное сырье характеризуется заметной контрастностью кристаллов алмазов от минералов кимберлита. Так, разность выходов алмаза и минералов кимберлита в хвосты в области значений постоянной затухания от 1 до 5 составляет от 8 до 65%.

Полученные результаты подтверждают эффективность данного признака (параметра), однако небольшая в ряде случаев разность в выходах говорит о нецелесообразности ведения процесса сепарации с использованием одного данного параметра и обосновывает принятый алгоритм разделения по совокупности спектрально-кинетических характеристик.

Наиболее близкими к алмазу по данному параметру являются минералы группы полевых шпатов и хромит. Однако, в силу существенного отличия данных минералов от алмазов по величине амплитуды медленной компоненты, повышенного извлечения этих минералов в концентрат РЛС не происходит. Следует отметить наблюдаемое максимальное отличие значение данного параметра для алмаза и флогопита, что позволяет существенно снизить выход флогопита в концентрат (до 30%).

Анализ полученных результатов исследований подтверждает вывод, что в операции контрольной РЛС спектрально-кинетические характеристики алмазов и минералов существенно сближаются. Однако, распределение алмаза по продуктам сепарации (выход) в выбранном интервале значений разделительного признака (0,5 – 3,0) отличается от соответствующих распределений для минералов кимберлита (рисунок 3.6б), что говорит о неполном использовании данного разделительного признака в основной (1-ой) операции РЛС и возможности его реализации в контрольной (2-ой стадии) РЛС.

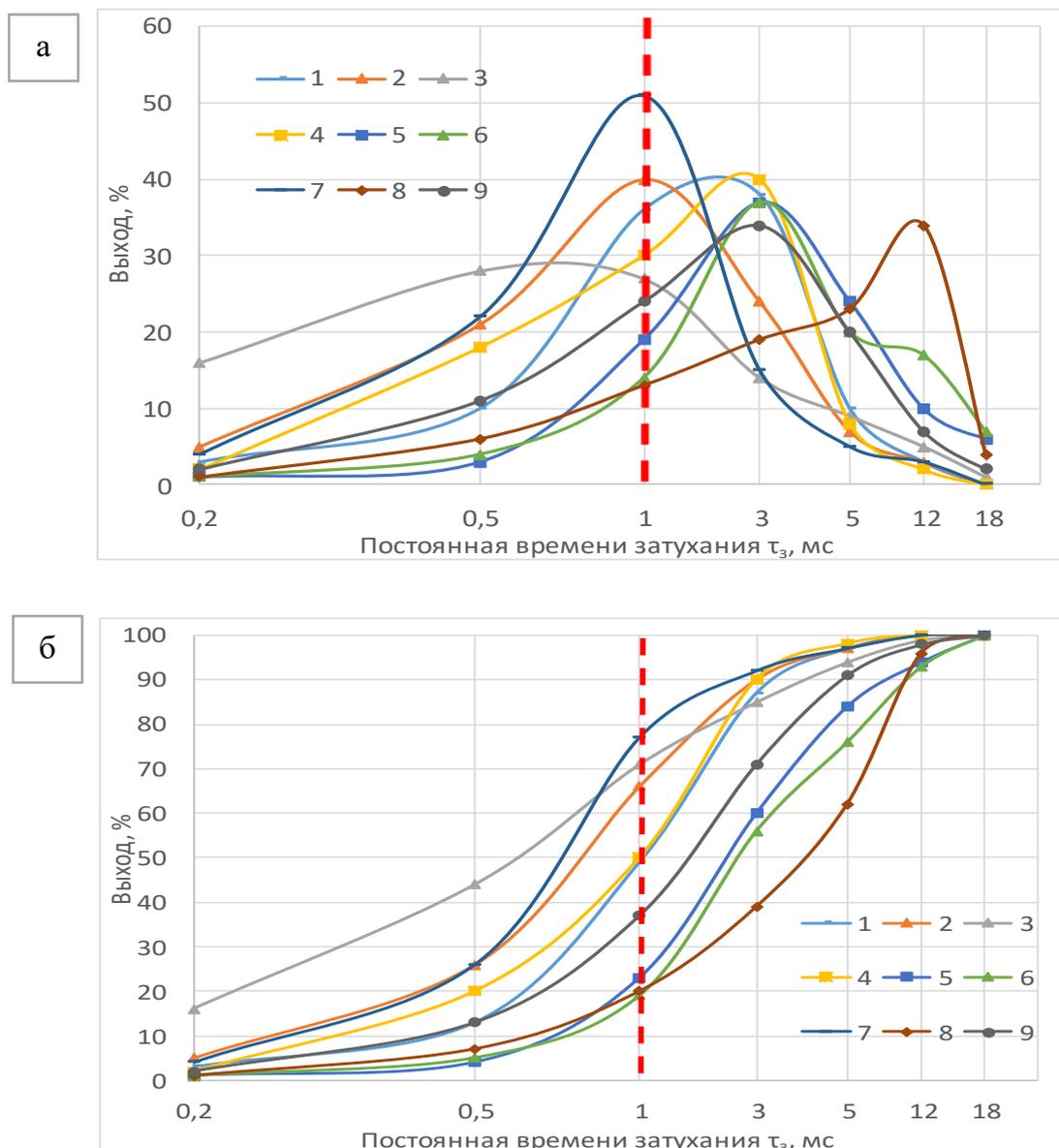


Рисунок 3.6 – Интегральные зависимости выхода минералов хвостов 1-ой стадии РЛС в хвосты 2-ой стадии РЛС от величины разделительного признака - постоянной времени затухания сигнала рентгенолюминесценции τ_3 , где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; - - - - граница области обнаружения

В таблицах 3.7 и 3.8 представлены результаты измерения соотношения амплитуд быстрой и медленной компонент сигнала рентгенолюминесценции (K_A) и распределения по интервалам значений кристаллов алмазов (100 образцов) и минералов кимберлита (по 100 образцов каждого) в питании основной операции РЛС (таблица 3.7) и в питании контрольной операции РЛС, являющегося хвостовым продуктом основной операции РЛС, (таблица 3.8).

Таблица 3.7 - Распределение минералов, отобранных из питания основной операции РЛС, по отношению амплитуд компонент сигнала рентгенолюминесценции K_A (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	K_A , д.е.						
	Менее 0,5	0,5-1	1 – 1,5	1,5 - 3	3 – 12	12 – 20	Более 20
Оливин	2	12	39	30	10	4	3
Доломит	1	7	22	25	18	15	12
Циркон	1	5	18	26	31	12	7
Кварц	0	3	20	36	20	13	8
Полевые шпаты	0	4	36	40	18	2	0
Хромит	0	3	44	41	10	2	0
Флогопит	0	1	4	16	67	9	3
Алмазы	0	2	22	30	33	10	3
Общая проба	1	7	26	34	18	9	5

Таблица 3.8 - Распределение минералов, отобранных из питания контрольной операции РЛС, по отношению амплитуд компонент сигнала рентгенолюминесценции K_A (класс крупности -5+2 мм)

Минерал	K_A , д.е.						
	Менее 0,5	0,5-1	1 – 1,5	1,5 - 3	3 – 12	12 – 20	Более 20
Оливин	2	11	37	29	12	6	3
Доломит	2	11	23	19	18	15	12
Циркон	4	10	11	12	13	25	24
Кварц	1	4	30	24	18	14	9
Полевые шпаты	1	7	38	30	17	6	1
Хромит	1	4	37	35	17	5	1
Флогопит	0	1	11	18	25	30	14
Алмазы	2	9	19	35	19	11	7
Общая проба	2	8	25	31	18	10	6

Графики результатов измерений представлены на рисунках 3.7 и 3.8 в виде частных (а) и интегральных (б) зависимостей выхода минералов в хвосты сепарации (потери) при изменении выбранного разделительного признака – соотношения быстрой и медленной компонент сигнала рентгенолюминесценции K_A .

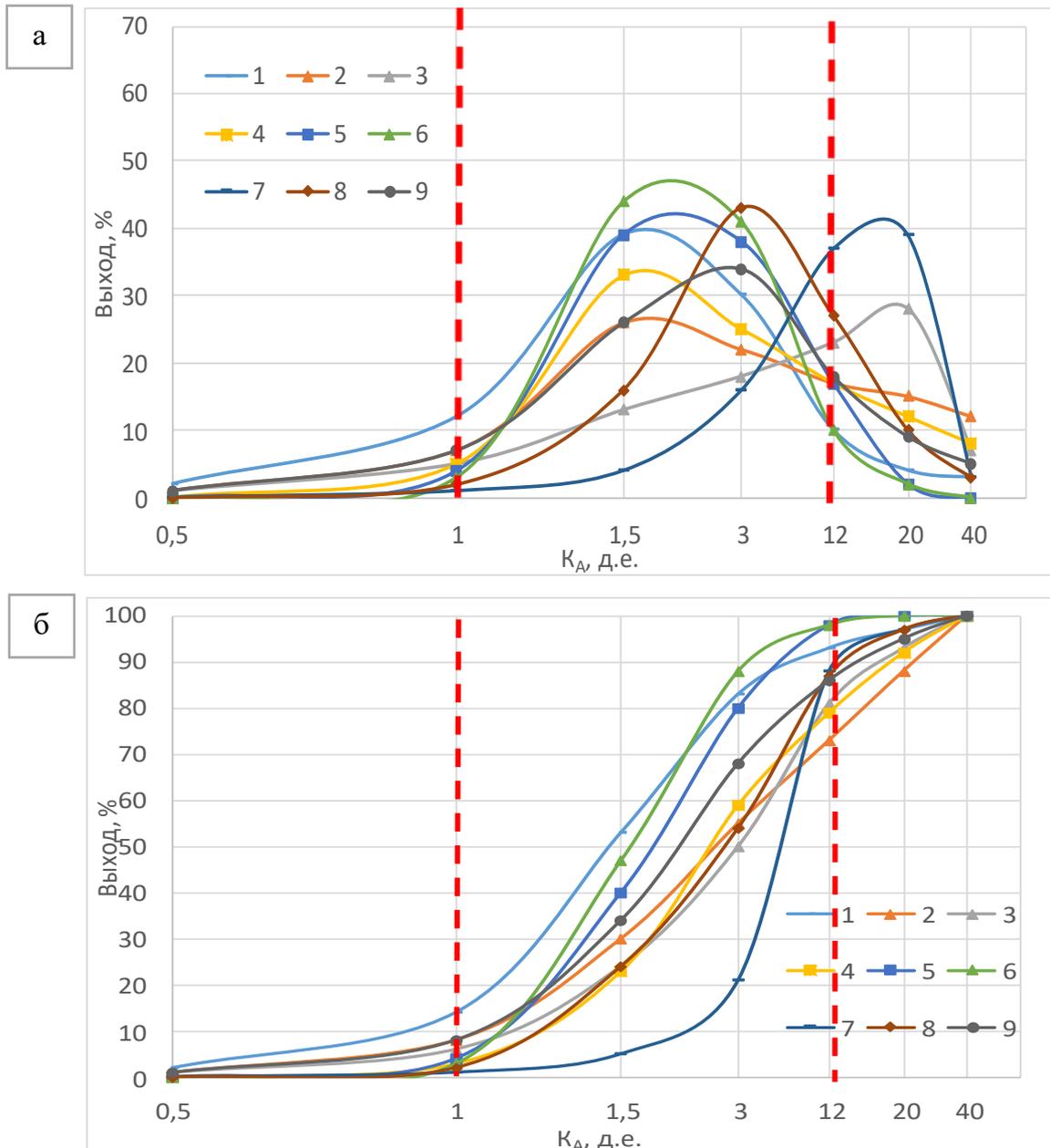


Рисунок 3.7 – Интегральные зависимости выхода минералов в хвосты 1-ой стадии РЛС от величины разделительного признака - соотношения амплитуд компонент K_A : 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; - - - граница области обнаружения

Анализ частных кривых распределения показывает, что для большинства минералов кимберлита в исходном питании 1-ой и 2-ой стадии РЛС они подчиняются логнормальному закону распределения (рисунок 3.7а, 3.8а). Кривая распределения алмазов по величине K_A носит простой характер и характеризуется наличием одного максимума при отношении компонент $K_A = 12$. Необходимо отметить, что ордината максимума кривой распределения алмазов не совпадает с соответствующими

значениями для минералов кимберлита. Максимумы частных кривых распределения части большинства минералов кимберлита лежат при меньших значениях K_A . Для циркона и флогопита максимум достигается при $K_A = 22$ (рисунок 3.7а).

Принятый режим «селективного» разделения, предполагающий использование критерия соотношения компонент K_A в определенном диапазоне значений, позволяет отделить алмазы от этих минералов по верхней границе диапазона.

Анализ данных на рисунке 3.7б показывает, что по выбранному разделительному признаку K_A исходное сырье характеризуется заметной контрастностью характеристик алмазов и минералов кимберлита. Так разность выходов алмаза и минералов кимберлита в хвосты области соотношения быстрой и медленной компонент от 1 до 12 составляет от 10 до 35%. Полученные результаты подтверждают эффективность данного признака (параметра) в качестве дополнительного при проведении процесса РЛС с применением совокупности спектрально-кинетических характеристик.

В операции контрольной РЛС спектральные характеристики алмазов и минералов становятся близкими. Распределение алмаза по продуктам сепарации (выход) в выбранном интервале значений разделительного признака (0,5 – 3,0) мало отличается от соответствующих распределений для многих минералов кимберлита (рисунок 3.8а). Сравнение выходов минералов по продуктам разделения на граничных значениях диапазона соотношений сигналов K_A (1-12) показывает, что возможность использования данного критерия в контрольной операции РЛС исчерпана, поскольку его значения для алмазов мало отличаются от соответствующих значений для минералов кимберлита (рисунок 3.8б).

Обобщение полученных результатов показало, что для стекловидного кварца характерны небольшие значения $A_{МК}$, поэтому значения S_v и K_A выходят за рамки рекомендуемых селективных параметров для сепараторов ЛС-Д-4-03Н и ЛСД-4-04Н. Значения $A_{МК}$ части стекловидных минералов соответствуют селективным параметрам, характерным алмазам, а для цирконов характеризуются высоким отношением амплитуд компонент K_A , небольшой свёрткой S_v и небольшим временем запаздывания τ_3 . В основной массе они извлекаются в концентрат (70%).

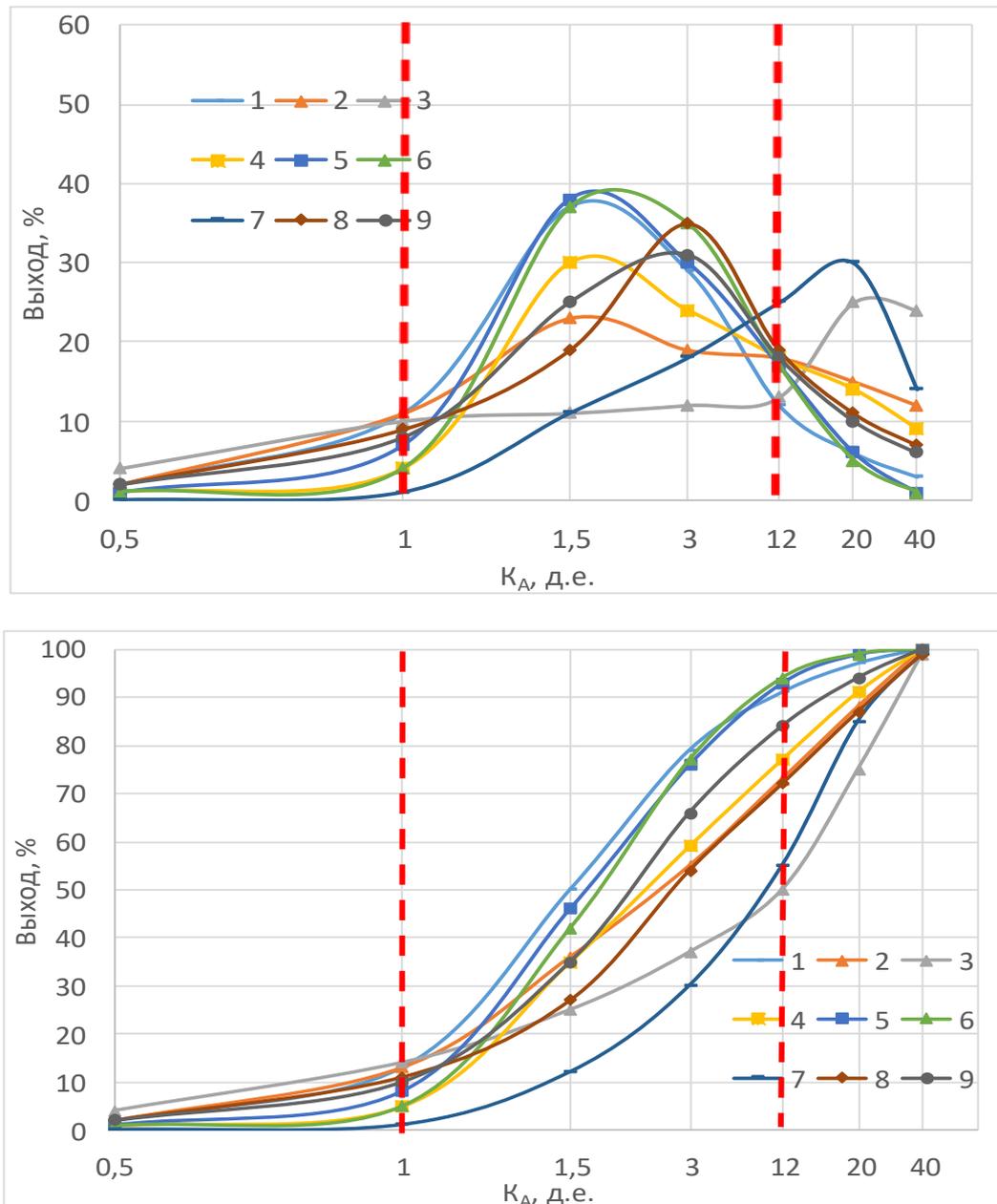


Рисунок 3.8 – Интегральные зависимости выхода минералов хвостов 1 -ой стадии РЛС в хвосты 2-ой стадии РЛС от величины разделительного признака - соотношения амплитуд компонент K_A , где: 1 - оливин; 2 – доломит; 3 – циркон; 4 – кварц; 5 - полевые шпаты; 6 – хромит; 7 – флогопит; 8 – алмазы; 9 - общая проба; - - - - граница области обнаружения

Селективный режим работы сепараторов по критерию соотношения компонент минералов кимберлита позволяет значительно сократить их количество в концентрате (на 40%). Оливины характерны небольшим временем послесвечения, широким разбросом значений по свертке, небольшими значениями медленной компоненты. Некоторое количество их (около 15%) попадает в концентрат. Флогопит характерен

небольшим значениям свертки, послесвечения, медленной компоненты. Заметная часть флогопита может извлекаться в концентрат. Повышению селективности способствует использование критерия соотношения компонент K_A .

Сопоставление характеристик распределения алмазов и минералов кимберлита в интервалах значений используемых разделительных признаков и построенных на их основе кривых разделения показывает, что в контрольной операции РЛС невозможно достичь их эффективного разделения, поскольку рассмотренные спектрально-кинетические характеристики алмазов и минералов кимберлита существенно близкие. Это обусловлено практически полным извлечением из руды алмазов с «правильными» спектрально-кинетическими характеристиками и сохранением алмазов с аномальными свойствами.

Таким образом, обобщение полученных результатов объясняет невысокую эффективность операции контрольной сепарации и ставит задачу модифицирования спектрально-кинетических характеристик аномально и слабо люминесцирующих алмазов (A_{MK} , S_V , $\tau_3 K_A$) с целью приближения их свойств к природным алмазам и увеличения отклонения от значений, характерных минералам кимберлита.

3.2. Анализ связей спектрально-кинетических характеристик алмазов с результатом их обнаружения методом РЛС и выбор параметров, подлежащих модифицированию

Задачей настоящего раздела было определение спектрально-кинетических параметров алмазов, подлежащих модифицированию с целью повышения эффективности их обнаружения алмазных кристаллов и селективности процесса разделения алмазов и минералов кимберлита.

Первым критерием оценки являлась теснота корреляционных связей спектрально-кинетических критериев по отношению к результирующей функции (обнаружения алмаза или идентификации минералов кимберлита как алмаза).

Для корректного решения поставленной задачи проводился регрессионный анализ и получали линейную многопараметрическую функцию результирующей функции от выбранных критериев. Связь результирующей функции с параметрами спектрально-кинетических характеристик определяли по нормированной функции.

Статистический анализ проводился для пробы минералов кимберлита, прошедшей в хвосты при сепарации исходной пробы в операции основной РЛС.

Исходные данные, представленные в таблице 3.9, получены для процесса РЛС, реализованного с использованием сепаратора «Полнос-М» в покусковом режиме подачи исходного питания. Графа «Решение» имеет уровни 0 (не извлечено) и 2 (извлечено).

Таблица 3.9 – Результаты измерений спектрально-кинетических характеристик минералов из хвостов первой стадии РЛС класса крупности -5+2 мм

№	Sv	τ, мс	МК, мВ	БК, мВ	K _A	Решение	№	Sv	τ, мс	МК, мВ	БК, мВ	K _A	Решение
1	0,22	49,8	121	877	1,4	0	96	0,09	0,6	110	919	2	0
2	0,21	49,8	123	949	1,8	0	97	0,08	1	106	1187	4,6	0
3	0,02	0,8	107	2036	12,4	0	98	0,07	0,6	297	2845	7,2	0
4	0,06	1,2	115	1662	8,2	0	99	0,07	1,6	179	1854	6,4	0
5	0,07	2	225	3492	12,2	0	100	0,23	0,6	160	916	1,2	0
6	0,08	1,8	848	8422	9	0	101	0,27	1,6	114	782	0,6	0
7	0,19	5,8	482	2636	4	2	102	0,26	3	116	826	1	2
8	0,36	10,2	250	1042	1,2	0	103	0,02	0,8	126	3846	24,8	0
9	0,26	49,8	154	931	1,4	0	104	0,3	1,6	557	2154	2,6	2
10	0,23	49,8	107	866	1,4	0	105	0,36	2,8	739	2321	2	0
11	0,18	2,8	186	1245	2,8	2	106	0,41	3	373	1120	1	0
12	0,24	49,8	159	909	1,2	0	107	0,37	49,8	232	1002	1,2	0
13	0,19	4,8	103	867	1,4	2	108	0,31	3,6	194	932	1	0
14	0	0,8	125	5602	38,8	0	109	0,31	1	222	939	1	2
15	0,14	49,8	100	1017	3	0	110	0,3	1,4	214	989	1,2	0
16	0,18	49,8	100	818	1	0	111	0,18	4	113	858	1,2	2
17	0,18	49,8	109	862	1,2	0	112	0,23	1,2	244	1198	2	0
18	0,23	1,8	125	873	1,2	2	113	0,03	1	119	2028	11	0
19	0,21	1,4	141	900	1,2	2	114	0,05	0,8	135	1943	9	0
20	0,26	1,4	212	987	1,2	0	115	0,27	3,4	161	970	1,6	2
21	0,16	0,8	142	1083	2,6	2	116	0,25	4,4	149	971	1,6	0
22	0,08	0,8	102	1239	5,2	0	117	0,1	2,2	101	1046	3,4	2
23	0,15	19,2	102	966	2,4	0	118	0,26	0,6	229	995	1,2	0
24	0,03	0,8	142	2350	11,4	0	119	0,36	0,8	734	1734	1,2	2
25	0,28	2	153	872	1	2	120	0,29	0,6	298	1195	1,6	0
26	0,18	6,4	136	864	1	0	121	0,12	2,2	114	1404	6	2
27	0,16	5	103	1002	2,6	2	122	0,27	2,8	130	829	0,8	0
28	0,21	1,2	179	1150	2,4	2	123	0,16	49,8	100	852	1,2	0
29	0,2	1,2	177	1138	2,2	0	124	0,03	0,4	183	2331	8,8	0
30	0,16	4,2	100	793	0,8	2	125	0,22	1,8	115	933	1,8	2
31	0,02	0,6	165	3623	17,4	0	126	0,34	7,4	205	1053	1,6	0

№	Sv	τ, мс	МК, мВ	БК, мВ	K _A	Решение	№	Sv	τ, мс	МК, мВ	БК, мВ	K _A	Решение
32	0,02	1,6	135	2996	16,8	0	127	0,3	5,4	191	954	1,2	0
33	0,29	1,8	925	3062	2,4	2	128	0,21	49,8	126	898	1,4	0
34	0,38	2,8	975	2709	2	0	129	0,21	49,8	135	898	1,2	0
35	0,42	2,8	375	1161	1	0	130	0,2	46,6	127	857	1	0
36	0,36	3,2	205	969	1,2	0	131	0,23	2,4	143	929	1,4	2
37	0,28	2,4	157	848	0,8	0	132	0,18	2,4	115	890	1,4	0
38	0,18	1,6	123	817	0,6	0	133	0,11	2,2	169	1530	4,8	0
39	0,05	1	124	2006	10,2	0	134	0,15	2,2	141	1241	3,6	0
40	0,15	2,2	111	1061	3	2	135	0,18	2,8	130	1062	2,6	2
41	0,15	1,6	123	1218	3,8	2	136	0,35	7,8	148	905	1,2	2
42	0,25	49,8	113	883	1,4	0	137	0,23	1,8	136	911	1,4	0
43	0,08	12,6	124	1501	6,2	0	138	0,09	1,8	137	1493	5,6	0
44	0,13	4,4	152	1419	4,4	2	139	0,14	4,6	126	1214	3,8	2
45	0,23	49,8	100	872	1,4	0	140	0,09	0,4	287	2087	4,6	0
46	0,26	5,2	136	875	1	2	141	0,08	0,6	156	1494	4,8	0
47	0,08	0,8	101	1443	7	0	142	0,15	2	131	1107	3	2
48	0,07	1,2	103	1274	5,2	0	143	0,3	1,6	248	1159	1,8	2
49	0,1	49,8	104	1124	3,6	0	144	0,27	1,8	252	1244	2	0
50	0,21	49,8	126	1147	3,2	0	145	0,13	0,4	350	1663	2,6	0
51	0,29	3,6	155	1045	2	2	146	0,11	0,6	160	1303	3,6	0
52	0,01	2	128	3886	24,4	0	147	0,08	1,2	123	1394	5,4	0
53	0,18	0,6	128	984	2,2	0	148	0,1	2,2	102	1186	4,4	2
54	0,17	0,6	117	857	1,4	0	149	0,01	1,6	105	3402	25,4	0
55	0,07	0,6	228	2131	6,2	0	150	0,02	2,2	126	3400	21,2	0
56	0,08	0,8	686	5152	6,4	0	151	0,31	1,8	198	1095	1,8	2
57	0,09	1,2	277	2296	5,6	0	152	0,4	1,2	506	1502	1,4	0
58	0,15	4,6	101	985	2,8	2	153	0,37	1,2	333	1219	1,4	0
59	0,13	2,8	138	1204	3,8	2	154	0,33	2,4	154	972	1,6	0
60	0,17	2	156	1334	4,2	0	155	0,18	2	122	861	1	0
61	0,24	2,8	260	1477	3	2	156	0,03	1,6	137	2515	12,8	0
62	0,27	3,4	275	1343	2,2	0	157	0,05	5,6	155	2624	12,2	0
63	0,25	1,8	138	898	1,4	0	158	0,21	1,4	111	902	1,4	2
64	0,19	49,8	111	851	1,4	0	159	0,02	0,4	106	1893	10,8	0
65	0,2	49,8	112	796	0,8	0	160	0,16	4	151	1165	2,8	2
66	0,23	2,8	122	845	1,2	2	161	0,23	30	118	904	1,4	0
67	0,16	1,8	100	793	1	2	162	0,27	4,4	124	875	1,2	0
68	0,2	3	110	819	1	0	163	0,28	20,2	153	872	0,8	0
69	0,22	16	111	834	1,2	0	164	0,26	3	114	855	1	0
70	0,21	5	113	789	0,8	0	165	0,24	4,2	110	886	1,4	2
71	0,17	16,6	101	772	0,8	0	166	0,18	5,6	101	934	2	0
72	0,23	5	192	1275	3	2	167	0,22	1,4	105	734	0,2	0
73	0,25	9,4	169	1076	2,2	0	168	0,34	4	152	820	0,6	0
74	0,04	2,4	166	3070	14,2	0	169	0,16	1,4	100	942	2,2	2

№	Sv	τ , мс	МК, мВ	БК, мВ	K _A	Решение	№	Sv	τ , мс	МК, мВ	БК, мВ	K _A	Решение
75	0,13	2	295	2737	6,8	2	170	0,46	1	1013	1968	1,2	2
76	0,28	49,8	184	928	1,2	0	171	0,37	1	416	1246	1,2	0
77	0,26	5,8	133	889	1,4	0	172	0,18	2,2	114	1056	2,8	2
78	0,5	1,2	582	1203	0,8	2	173	0,21	1,2	157	1073	2	0
79	0,44	1,2	563	1364	1	0	174	0,13	18,2	103	1123	3,8	0
80	0,21	7,6	100	867	1,6	0	175	0,22	3,8	150	1200	3	2
81	0,17	0,6	156	917	1,4	0	176	0,27	49,8	139	846	0,8	0
82	0,43	1	713	1587	1,2	2	177	0,23	5,4	127	874	1	0
83	0,35	1	322	1155	1,4	0	178	0,04	1,4	126	2090	11,2	0
84	0,25	4,2	288	1477	2,6	2	179	0,36	3	392	1585	2,2	2
85	0,32	4,2	369	1620	2,4	0	180	0,39	3,6	526	1687	1,8	0
86	0,34	7,4	210	968	1,2	0	181	0,39	2	265	1040	1,4	0
87	0,3	3	152	894	1,2	0	182	0,28	6	126	845	1,4	0
88	0,16	2,4	116	994	2,4	2	183	0,39	0,8	448	1229	1,2	2
89	0,35	0,8	338	1029	0,8	2	184	0,4	0,6	1572	2649	1,2	0
90	0,39	0,8	1109	2141	1,2	0	185	0,33	0,8	553	1527	1,4	0
91	0,34	0,8	417	1346	1,4	0	186	0,06	0,8	117	1532	7,2	0
92	0,12	1	119	1246	4,6	2	187	0,09	1,2	146	1619	6,4	0
93	0,1	1,6	103	1114	4	0	188	0,24	3,8	106	825	1,4	2
94	0,14	30,8	104	1080	3,6	0	189	0,1	2,2	128	1342	5	2
95	0,04	0,8	108	1649	8,8	0	190	0,11	1,8	126	1268	4,6	0
							191	0,13	3,2	109	1084	3,6	2

На рисунке 3.9 представлены графические изображения соотношений между отдельными спектрально-кинетическими характеристиками для образцов кимберлита.

Общий анализ зависимостей, приведенных на рисунке 3.9, показывает, что между отдельными спектрально-кинетическими характеристиками алмазов существует определенная взаимосвязь. Так при увеличении свертки Sv значения постоянной времени τ_3 для минералов кимберлита асимптотически стремятся к нулю (рисунок 3.9а). В области значений Sv от 0,1 до 0,3 наблюдается максимальные значения соотношения амплитуд сигналов по быстрой и медленной компоненте K_A (рисунок 3.9б).

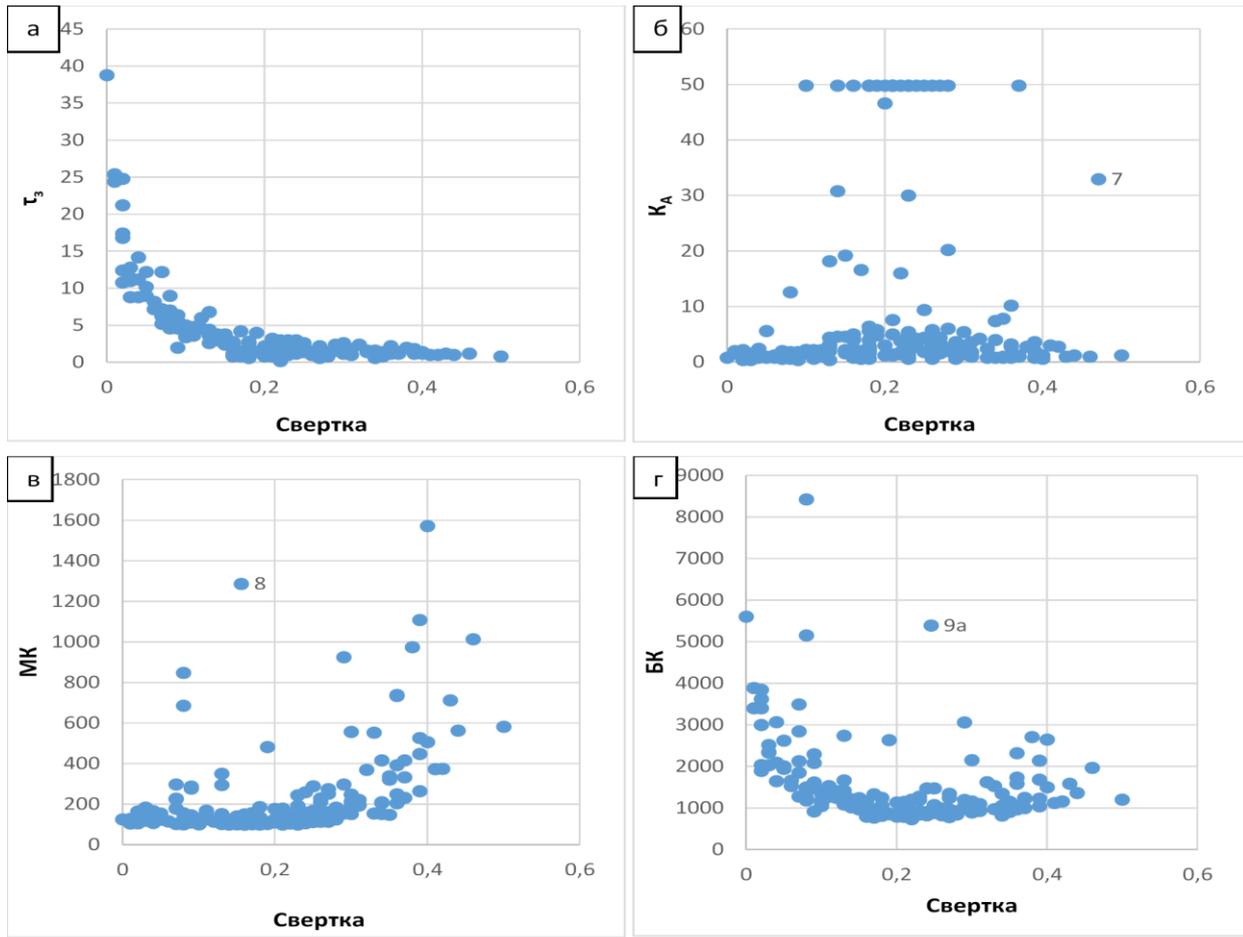


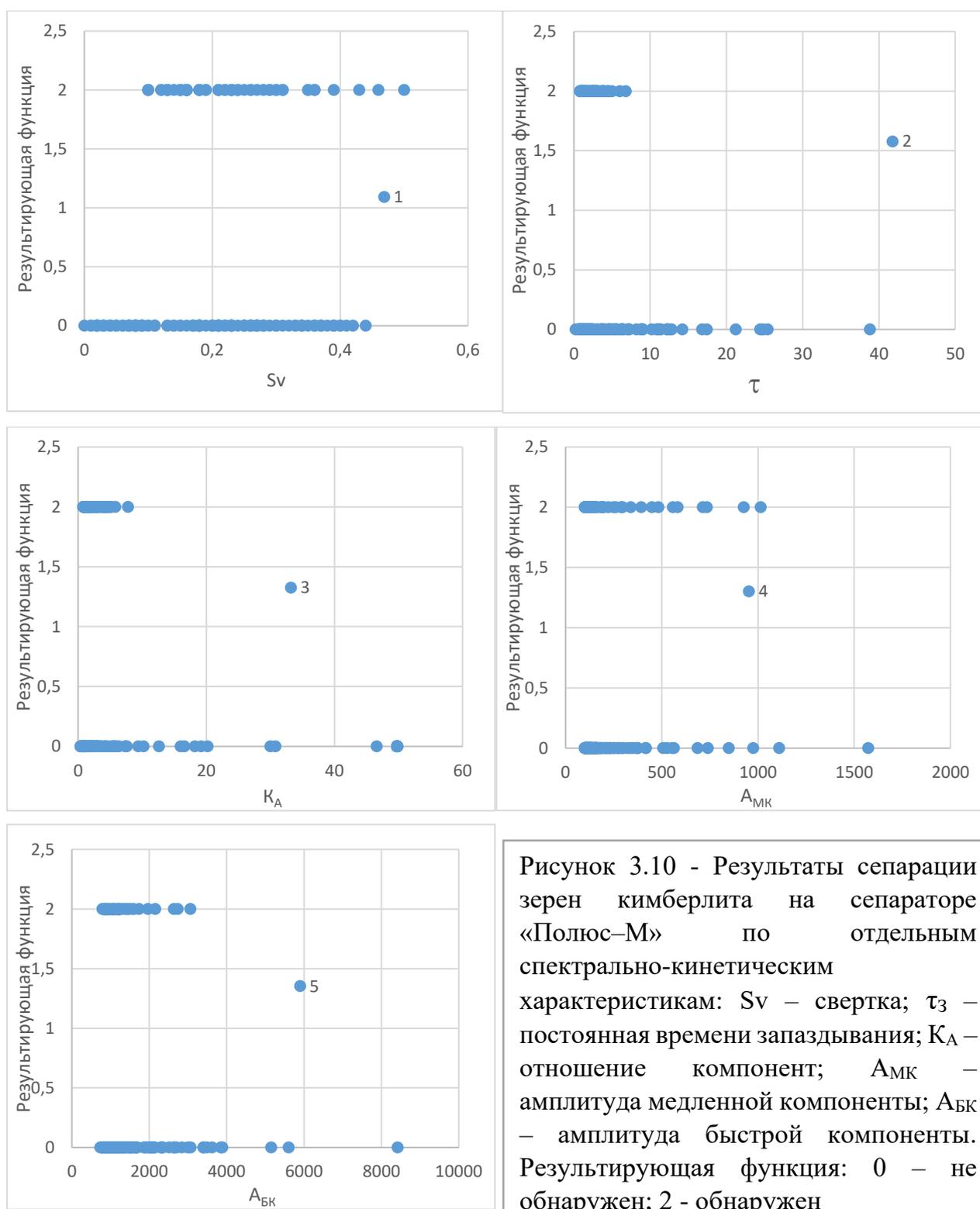
Рисунок 3.9 - Графические изображения соотношений отдельных спектрально-кинетических характеристик для образцов кимберлита.

Зависимости амплитуд медленной и быстрой компонент от S_v также носят выраженный характер, в частности они характеризуются проявляющимся минимумом зависимости амплитуды медленной компоненты (рисунок 3.9в), обеспечивающим ранее описанный максимум на зависимости отношения K_A от S_v .

Конечная идентификация (распознавание) включает анализ всех характеристик и исключение образца из выборки обнаруженных алмазов при несоответствии одного или более спектрально-кинетических характеристик требуемым значениям. Частым вариантом является идентификация образца в качестве минерала кимберлита одновременно по двум или трем характеристикам.

Для выбора подлежащих оптимизации спектрально-кинетических характеристик были проведены статистические исследования. Предварительный анализ включал оценку значимости каждой характеристики по частоте ее «срабатывания» при исключении образца из общего массива идентификации как «не

извлеченных». На рисунке 3.10 представлены результаты измерения значений отдельных спектрально-кинетических характеристик минералов кимберлита при срабатывании сепаратора в режимах «обнаружено» - «не обнаружено», позволяющие определить частоту использования параметра в качестве «решающего» при диагностике образца.



Результаты частотного анализа значений отдельных спектрально-кинетических характеристик минералов кимберлита при срабатывании сепаратора в режимах выходной функции «обнаружено» (γ^+) - «не обнаружено» (γ^-), представленные в таблице 3.10, показали, что наиболее часто в качестве эффективных параметром при отсеивании минералов кимберлита в хвосты являются амплитуда медленной компоненты, свертка и отношение компонент. Наименьшая эффективность характерна для амплитуды быстрой компоненты.

Таблица 3.10 - Анализ спектрально-кинетических характеристик минералов кимберлита как критериев их отсеивания в процессе РЛС

Характеристика (параметр)	Интервал варьирования	Условия обнаружения	Относит. частота срабатывания, %
Свертка Sv	0-0,6	>0,1	67,5
Пост. времени затухания τ_3 , мс	0-50	>1	85,6
Амплитуда медл. компоненты $A_{МК}$, мВ	0-1600	>300	76,7
Амплитуда быстр. компоненты $A_{БК}$, мВ	0-90000	<9000	65,3
Отношение компонент K_A	0-50	1-12	80,5

Дальнейший выбор наиболее значимых параметров проводился с использованием стандартной программы статистического анализа math.semestr. При проведении регрессионного анализа исходным данным были присвоены обозначения: X_1 – свертка; X_2 – постоянная времени затухания, мс; X_3 – амплитуда медленной компоненты, мВ; X_4 - амплитуда быстрой компоненты, мВ; X_5 – отношение компонент. Результирующая функция (решение) – результат оценки свойств анализируемой пробы (0 и 2).

Матрица парных коэффициентов корреляции R, представленная в таблице 3.11, показывает, что наибольшая связь результирующей функции наблюдается с параметрами X_2 (τ_3) и X_5 (K_A).

Таблица 3.11 - Матрица парных коэффициентов корреляции R

-	γ^+	Sv	τ_3	$A_{МК}$	$A_{БК}$	K_A
γ^+	1	0.131	-0.247	0.132	-0.111	-0.181
Sv	0.131	1	0.057	0.493	-0.375	-0.646
τ_3	-0.246	0.0576	1	-0.190	-0.236	-0.192
$A_{МК}$	0.132	0.493	-0.190	1	0.404	-0.118
$A_{БК}$	-0.111	-0.375	-0.236	0.404	1	0.718
K_A	-0.181	-0.646	-0.192	-0.118	0.718	1

Из всех параметров к статистически значимому относительно переменной Y относится только параметр X_2 (τ_3).

Анализ коллинеарности показал, что факторы X_3 , X_4 , X_5 являются коллинеарными и из них целесообразно исключить один фактор.

С учетом минимальной корреляции выходного параметра и фактора X_3 можно сделать вывод, что при построении регрессионного уравнения по значениям коэффициентов парной корреляции следует отобрать факторы X_3 (A_{MK}) и X_5 (K_A).

Уравнение регрессии выходного параметра имеет следующий вид:

$$\gamma^+ = 0.956 + 0.2398X_1 - 0.01857X_2 - 0.000191X_3 - 4.9E-5X_4 - 0.03498X_5. \quad (3.1)$$

Модель регрессии в стандартном масштабе предполагает, что все значения исследуемых признаков переводятся в стандарты (стандартизованные значения). Стандартизованная форма уравнения регрессии имеет вид:

$$Y = 0.285X_1 - 0.305X_2 - 0.1424X_3 - 0.0491X_4 - 0.191X_5, \quad (3.2)$$

где Y ; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и X_5 - стандартизованные значения результирующей функции и факторов.

По величинам коэффициентов при факторах X_1 - X_5 в уравнении 2, наиболее значимыми являются факторы X_1 (Sv), X_2 (τ_3), X_3 (A_{MK}), X_5 (K_A). Полученные результаты соответствуют результатам парного регрессионного анализа.

Множественный коэффициент корреляции (индекс множественной корреляции) составил:

$$R = \sqrt{1 - \frac{s_e^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}} = \sqrt{1 - \frac{142.283}{161.55}} = 0,543. \quad (3.3)$$

Коэффициент детерминации зависимости $R^2 = 0.54^2 = 0.30$.

Проверка уравнения осуществлялась с помощью F-статистики распределения Фишера (правосторонняя проверка).

Условие значимости состоит в условии $F < F_{кр} = F_{\alpha; n-m-1}$.

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \cdot \frac{(n - m - 1)}{m} = \frac{0.1193}{1 - 0.1193} \cdot \frac{191 - 5 - 1}{5} = 5.01. \quad (3.4)$$

Табличное значение при степенях свободы $k_1 = 5$ и $k_2 = n - m - 1 = 191 - 5 - 1 = 185$, $F_{кр}(5;185) = 0,1$.

Поскольку фактическое значение $F > F_{кр}$, то коэффициент детерминации статистически значим и уравнение регрессии статистически надежно (т.е. коэффициенты b_i совместно значимы).

Найденные из данной системы β -коэффициенты позволяют определить значимость коэффициентов в регрессии в естественном масштабе. Исходя из коэффициентов у факторов X_1 - X_5 в уравнении 2 наиболее значимыми (с учетом коллинеарности факторов X_3 , X_4 , X_5 являются факторы X_1 , X_2 , X_3 , X_5).

С учетом полученных результатов из совокупности факторов были исключен параметр X_4 (амплитуда быстрой компоненты).

Полученные результаты соответствуют данным регрессионного анализа, показавшими наименьшую связь параметра амплитуда быстрой компоненты с выходной функцией – обнаружением минерала в качестве алмаза (т.е. соответствующим настройкам сепаратора в режиме обнаружения).

Таким образом, в качестве параметров спектрально-кинетических характеристик минеральных зерен, подлежащих модифицированию с целью повышения эффективности обнаружения алмазов и селективности разделения алмазных кристаллов и минералов кимберлита в процессе контрольной сепарации, были выбраны:

- свертка сигнала люминесценции S_v ;
- постоянная времени затухания τ_3 , мс;
- амплитуда медленной компоненты $A_{МК}$, мВ;
- отношение компонент K_A .

3.3. Выбор направления модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов

Для модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов предлагается использовать нанесение на их поверхность люминофоров с заданными свойствами. Обзор люминофоров, приведенный в разделе 1.4, показал, что из неорганических и органических люминофоров можно выбрать вещества, имеющие спектральные характеристики, близкие к природным алмазам.

Выбор направления изменения спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита после обработки люминофорсодержащими компонентами с учетом абсолютных изменений параметров светимости по быстрой ($A_{БК}$) и медленной ($A_{МК}$) компоненте основан на определении смещения областей характерных значений и соотношения амплитуд сигналов (рисунок 3.11).

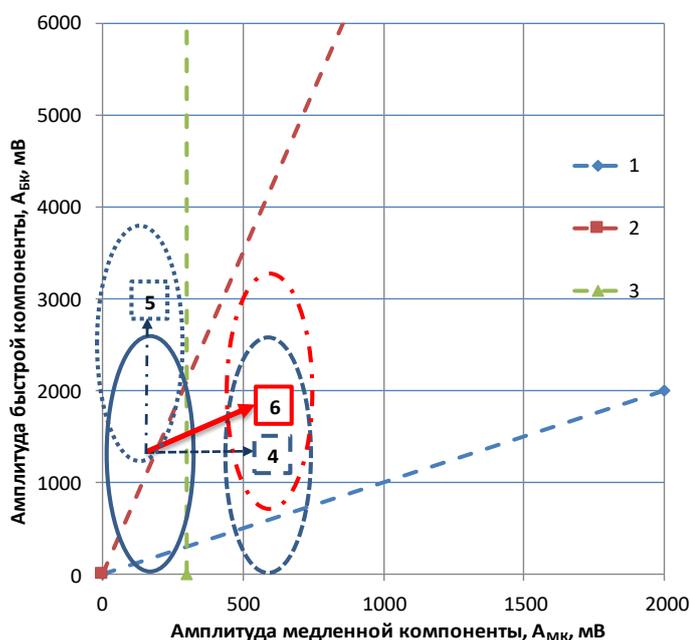


Рисунок 3.11 - Диаграмма изменения спектрально-кинетических характеристик алмаза, где: 1 – нижняя граница области идентификации по соотношению компонент; 2 – верхняя граница области идентификации по соотношению компонент; 3 - граница области идентификации по величине медленной компоненты; 4, 5, 6 – варианты направленного модифицирования спектральных характеристик алмазов: 4 – при увеличении медленной компоненты; 5 - при увеличении быстрой компоненты; 6 - при одновременном увеличении медленной и быстрой компоненты

При увеличении медленной компоненты область характерных значений смещается вправо вдоль оси абсцисс (рисунок 3.11, вектор 4), при этом часть алмазов с низкой амплитудой медленной компоненты покидают область их обнаружения. При увеличении быстрой компоненты область характерных значений смещается вверх вдоль оси ординат (рисунок 3.11, вектор 5), при этом часть алмазов с высокой амплитудой быстрой компоненты также покидает область их обнаружения.

Наилучшие результаты достигаются при одновременном увеличении медленной и быстрой компонент.

При увеличении медленной и быстрой компоненты в определенном соотношении область характерных значений спектрально-кинетических характеристик смещается под углом относительно оси абсцисс (рисунок 3.11, вектор 6), при этом часть аномально люминесцирующие алмазы с высокой амплитудой быстрой компоненты или с низкой амплитудой медленной компоненты находятся в области их обнаружения (идентификации в качестве алмазов по двум параметрам: амплитуде медленной компоненты и соотношению компонент).

Выбор направления изменения спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита в процессе обработки люминофорсодержащими компонентами с учетом абсолютных изменений параметров S_v и τ_3 поясняется на рисунке 3.12.

При увеличении S_v область характерных значений смещается вправо вдоль оси абсцисс (рисунок 3.12, вектор 3), при этом часть алмазов с низкой S_v переходит в область их обнаружения. При увеличении τ_3 область характерных значений смещается вверх вдоль оси ординат (рисунок 3.12, вектор 4), при этом часть алмазов с низкой τ_3 также переходит в область их обнаружения. Наилучшие результаты достигаются при одновременном увеличении обеих характеристик. При увеличении S_v и τ_3 в определенном соотношении область характерных значений спектрально-кинетических характеристик смещается под углом относительно оси абсцисс (рисунок 3.12, вектор 5), при этом аномально люминесцирующие алмазы с малыми значениями S_v и τ_3 переходят в область их обнаружения (идентификации в качестве алмазов по этим параметрам).

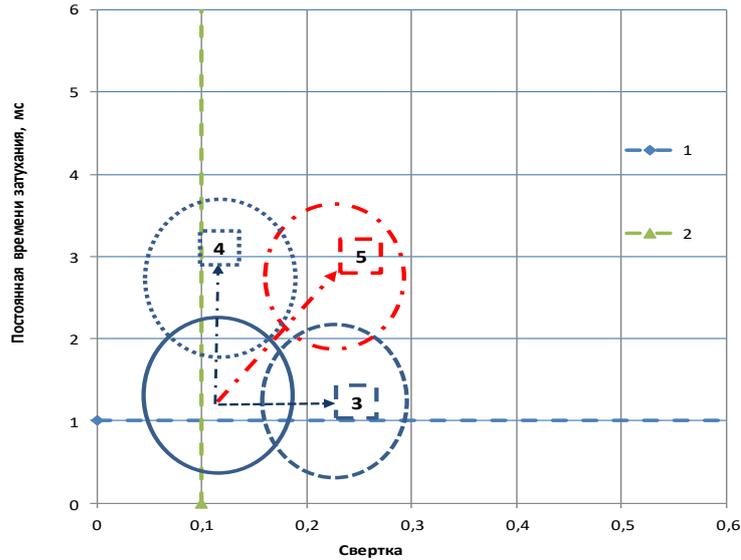


Рисунок 3.12 - Диаграмма изменения спектрально-кинетических характеристик алмаза, где: 1 – нижняя граница области идентификации алмазов по величине Sv ; 2 – нижняя граница области идентификации алмазов по τ_3 ; 3, 4, 5 – варианты направленного модифицирования спектральных характеристик алмазов, где 3 – при увеличении свертки; 4 - при увеличении τ_3 ; 5 - при одновременном увеличении рентгенолюминесцентных характеристик Sv и τ_3

Таким образом, для модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов с помощью люминофоров предлагается достигать одновременное увеличение значений медленной и быстрой компонент в определенном соотношении, когда часть аномально люминесцирующих алмазов с высокой амплитудой быстрой компоненты или с низкой амплитудой медленной компоненты располагаются в области их обнаружения (идентификации в качестве алмазов) по амплитуде медленной компоненты и соотношению компонент.

Аналогичным образом требуемый результат – смещение характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов в зону обнаружения (диагностики как природных алмазов) - достигается направленным изменением свертки и постоянной времени затухания, когда алмазы с малыми значениями свертки и постоянной времени затухания наращивают значения данных характеристик и диагностируются как природные алмазы с нормальными характеристиками (смещаются в область их обнаружения в процессе РЛС).

Выводы к главе 3.

1. В операции основной РЛС по разделительному признаку - амплитуде медленной компоненты – процесс разделения алмазов и минералов кимберлита протекает достаточно эффективно. Наиболее близкие к алмазу по данному параметру циркон и флогопит будут иметь повышенное извлечение в концентрат РЛС. В операции контрольной РЛС спектральные характеристики не извлеченных в основной РЛС алмазов и минералов кимберлита сближаются, а распределение алмазов по продуктам сепарации (выход) практически не отличается от соответствующих распределений для доломита и кварца. Селективное разделение алмазов и минералов кимберлита в операции контрольной РЛС затруднительно.

2. По разделительному признаку – свертке сигнала рентгенолюминесценции S_v – процесс разделения в исходном сырье алмазов и минералов характеризуется заметной селективностью. Наиболее близкими к алмазу по данному параметру являются полевые шпаты и хромит. В операции контрольной РЛС спектральные характеристики минералов сближаются. Распределение алмаза по продуктам сепарации (частный выход) мало отличается от соответствующих распределений для минералов кимберлита. Селективное разделение не извлеченных в основной РЛС алмазов и минералов кимберлита в операции контрольной РЛС по данному разделительному признаку также затруднительно.

3. По разделительному признаку – постоянной затухания сигнала рентгенолюминесценции τ_3 – процесс разделения в исходном сырье алмазов и минералов кимберлита является достаточно селективным. Наиболее близкими к алмазу по данному параметру являются полевые шпаты и хромит. В операции контрольной РЛС спектральные характеристики минералов сближаются. Однако, распределение алмаза по продуктам сепарации отличается от соответствующих распределений для минералов кимберлита, что говорит о неполном использовании данного разделительного признака в основной операции РЛС и возможности его реализации в контрольной РЛС.

4. По разделительному признаку – соотношению быстрой и медленной компонент сигнала рентгенолюминесценции K_A – процесс разделения в исходном сырье алмазов и минералов кимберлита является достаточно эффективным и

селективным. В операции контрольной РЛС соотношение быстрой и медленной компонент минералов становятся близкими. Распределение алмаза по продуктам сепарации в выбранном интервале значений разделительного признака (0,5 – 3,0) мало отличается от соответствующих распределений для части сопутствующих минералов кимберлита и селективное извлечение алмазов из смеси минералов кимберлита в операции контрольной РЛС затруднительно.

5. Извлечение природных алмазов с нормальными спектральными характеристиками в операции основной РЛС и сближение характеристик, не извлеченных аномально и слабо люминесцирующих алмазов с характеристиками минералов кимберлита объясняют невысокую эффективность операции контрольной сепарации и ставят задачу модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов с целью увеличения их отклонений от соответствующих значений, характерных минералам кимберлита.

6. Результаты анализа значений отдельных спектрально-кинетических характеристик минералов кимберлита при срабатывании сепаратора в селективных режимах («обнаружено» - «не обнаружено»), показали, что наиболее часто в качестве эффективных параметров при отделении минералов кимберлита в хвосты работают амплитуда медленной компоненты, свертка, время запаздывания и отношение компонент сигнала рентгенолюминесценции. По результатам статистического анализа в качестве параметров спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита, подлежащих модифицированию, были выбраны: постоянная времени затухания, свертка, амплитуда медленной компоненты, отношение амплитуд быстрой и медленной компонент.

7. Для модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов предложено использовать нанесение на их поверхность люминофоров с заданными свойствами. Наилучшие результаты будут достигаться при одновременном смещении спектрально-кинетических характеристик в заданном соотношении, когда область их характерных значений смещается таким образом, чтобы часть слабо и аномально люминесцирующих алмазов, характеризующихся высокой амплитудой быстрой компоненты, с низкой амплитудой медленной компоненты, свертки и постоянной времени затухания расположились в области их обнаружения (идентификации в качестве природных алмазов).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЛАБО И АНОМАЛЬНО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АЛМАЗОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ

Для модифицирования спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов предлагается использовать нанесение на их поверхность люминофоров с заданными свойствами. Основным требованием к люминофорам, или к их композициям, является максимально полное соответствие спектрально-кинетических характеристик соответствующим характеристикам природных алмазов. Таким образом, следующей не менее важной задачей является разработка режима обработки алмазов, при котором люминофорсодержащая композиция в максимальной степени закреплялась бы на поверхности алмазных кристаллов и не закреплялась на поверхности зерен минералов кимберлита. Решение этой задачи позволит достичь необходимых параметров модифицированных спектрально-кинетических характеристик слабо или аномально люминесцирующих алмазов, обеспечивающих их извлечение в процессах РЛС.

4.1. Исследование и выбор люминофоров для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов

На начальном этапе исследований решалась задача изучения исследования свойств и выбора люминофоров для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов. Целью исследований был выбор композиции из смеси изученных люминофоров, наиболее точно повторяющей по кинетическим и спектральным параметрам характеристики рентгенолюминесценции природных алмазов.

Для решения поставленной задачи были изготовлены образцы пластиковых композитных индикаторов с различным количественным содержанием исследуемых люминофоров с целью проверки их светимости и чувствительности в условиях действующих рентгенолюминесцентных сепараторов и определения количества люминофоров, достаточных для их уверенного детектирования в заданных условиях.

Измерения проводились на установке с лазером ЛГИ и рентгенолюминесцентном сепараторе «Полюс-М» при параметрах регистрации (таблица 4.1), полностью соответствующих параметрам настройки рентгенолюминесцентных сепараторов, используемых для извлечения алмазных кристаллов в схемах обогатительных фабрик АК «АЛРОСА». Измерения проводились по двум импульсам в автоматическом режиме детектирования кристаллов [53,59]. При измерениях индикатор регистрировался путем накопления излучения предыдущего замера [78].

Таблица 4.1 – Контрольные параметры регистрации алмазов

Параметр регистрации (селективности):	Значение (селективности)
Свертка Sv	от 0,1 до 1,0
Время запаздывания τ_3 , мс	от 0,1 до 15,0
Отношение компонент K_A	от 0,1 до 12,0
T (время) порога -	от 100 до 280 мкс
Порог МК (медленной компоненты)	от 0,01 до 0,08В.

Первоначальный выбор люминофоров проводился на установке лазерной спектроскопии, исходя из возможности получения сигнала рентгенолюминесценции, сходного с сигналом природного алмаза по длине волны (380-680 нм). По длине волны люминесценции были выбраны органические люминофоры: толан (дифенилацетилен, $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$) и антрацен каменноугольный и сцинтилляционный ($C_{14}H_{10}$); неорганические люминофоры: ФЛ-530 ($ZnSiO_4:Mn$), Э-515 ($ZnS:Cu:Al$) [3,23,34,100]. Образцы композитных индикаторов на основе эпоксидного клея с одинаковым количеством исследуемых люминофоров (0,5мг) были исследованы с целью измерения их светимости в условиях действующих рентгенолюминесцентных сепараторов. На сепараторе «Полюс М» также был проведен подбор композиций люминофоров, наиболее точно повторяющих по спектрально-кинетическим параметрам характеристики рентгенолюминесценции природных алмазов.

В соответствии с методикой выполнения экспериментов люминофоры размещивались в эпоксидном клее массой 1 мг. Масса люминофоров замерялась на

специальных аналитических весах, имеющих класс точности 0,001. Изготовленные образцы анализировались в статическом состоянии с использованием двухимпульсного алгоритма диагностирования [24,53]. Необходимые характеристики рассчитывались в автоматическом режиме по графику регистрации сигнала рентгенолюминесценции, получаемому на сепараторе «Полюс-М» (рисунок 4.1).

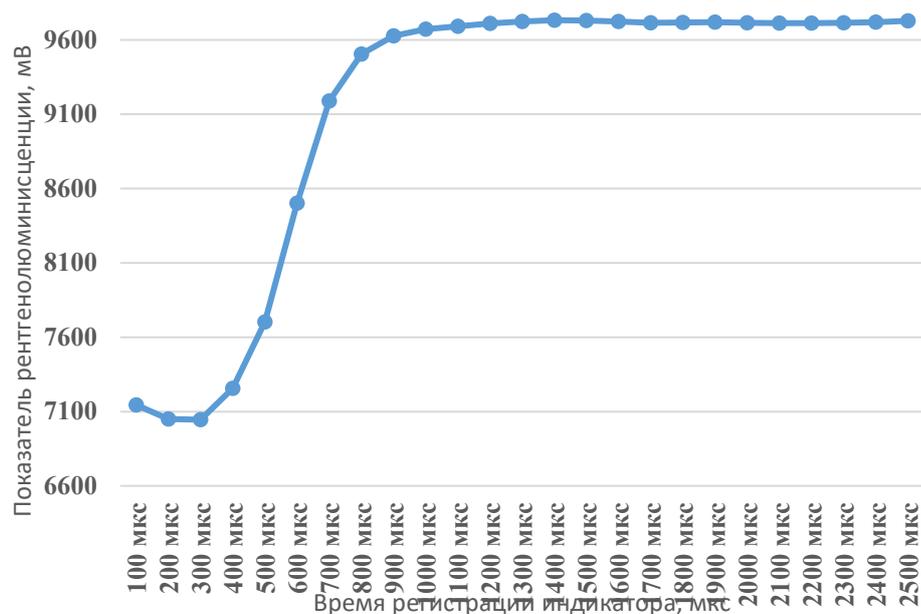


Рисунок 4.1 – График регистрации индикатора на основе эпоксидного клея и люминофора толан

Результатами исследований люминофора толан было установлено:

- параметр свертка (S_v) находится вне пределов границ селективности (0,02),
- отношение компонент (K_A) – вне пределов селективности (13,6),
- постоянная времени затухания (τ_3) – вне пределов селективности (5,6 мс),
- амплитуда медленной компоненты ($A_{МК}$) – вне пределов селективности (126 мВ),
- амплитуда быстрой компоненты ($A_{БК}$) – в пределах селективности (2341 мВ).

При индикации пробы в селективном режиме (по совокупности спектрально-кинетических характеристик) индикатор на основе эпоксидного клея и органического люминофора толан не регистрируется как алмаз. В процессе исследований было выявлено, что люминофор имеет чрезмерную светимость по быстрой компоненте, что также не дает возможности рекомендовать его к дальнейшим испытаниям.

Из анализа результатов исследований образца на основе эпоксидного клея и люминофора Э-515 установлено:

- параметр свертка (S_v) находится вне пределов границ селективности (0,07),
- отношение компонент (K_A) – в пределах селективности (4,8),
- постоянная времени затухания (τ_3) – в пределах селективности (0,8 мс),
- амплитуда медленной компоненты ($A_{МК}$)– в пределах селективности (3723 мВ),
- амплитуда быстрой компоненты» ($A_{БК}$) – вне пределов селективности (18696 мВ).

Образец на основе эпоксидного клея и люминофора Э-515 не соответствует режимам селективности сепаратора.

Рассматриваемый люминофор не извлекается в режиме наложения импульсов рентгеновского излучения и находится на границах параметров селективности сепаратора. Также необходимо отметить, что исследуемый люминофор имеет интенсивную фосфоресценцию (светится в естественном свете) с долгим затуханием, что затрудняет работу сепаратора. В связи с этим рассматриваемый люминофор не рекомендован для дальнейших испытаний.

Из анализа результатов исследований образца на основе эпоксидного клея и органического люминофора «Антрацен каменноугольный» было установлено:

- параметр свертка (S_v) находится вне пределов границ селективности (0),
- постоянная времени затухания (τ_3) – в пределах селективности (1,2 мс),
- амплитуда медленной компоненты ($A_{МК}$)– вне пределов селективности (95 мВ),
- «амплитуда быстрой компоненты» ($A_{БК}$) – в пределах селективности (4947 мВ)».
- «отношение компонент» – вне пределов селективности (46),

Образец с люминофором «Антрацен каменноугольный» не регистрируется в условиях эксперимента, хотя некоторые параметры находятся на крайних границах параметров селективности сепаратора. Однако, у этого люминофора наблюдается интенсивная быстрая компонента, поэтому его можно рассмотреть в качестве варианта использования как компонента люминофорсодержащей композиции.

График регистрации индикатора на основе эпоксидного клея и неорганического люминофора Антрацен сцинтилляционный с количеством люминофора 0.5 мг представлен на рисунке 4.2.

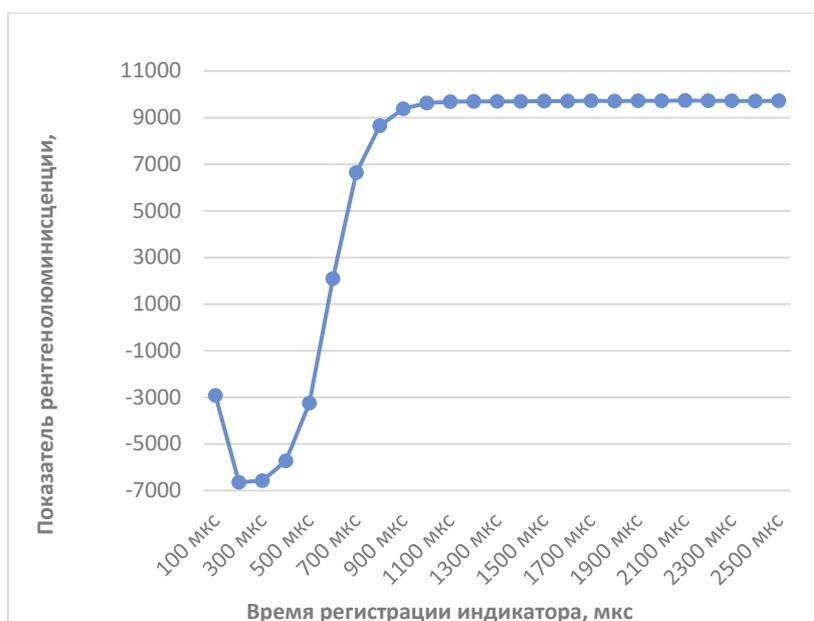


Рисунок 4.2 – График регистрации индикатора на основе эпоксидного клея и люминофора «Антрацен сцинтилляционный»

Образец на основе эпоксидного клея и органического люминофора «Антрацен сцинтилляционный» характеризуется следующими параметрами:

- параметр свертка (S_v) - вне пределов границ селективности (0),
- отношение компонент (K_A) – за пределами селективности (29),
- постоянная времени затухания (τ_3) – в пределах селективности (0,8 мс),
- амплитуда медленной компоненты ($A_{МК}$) – вне пределов селективности (276 мВ),
- амплитуда быстрой компоненты ($A_{БК}$) – в пределах селективности (8622 мВ).

Образцы с люминофором «Антрацен сцинтилляционный» не извлекаются в стандартных режимах работы сепаратора. Однако, следует отметить, что у данного люминофора наибольшая быстрая компонента, что позволяет рекомендовать его для последующих испытаний в смеси с неорганическим люминофором ФЛ-530, график регистрации которого на основе эпоксидного клея и ФЛ-530 в количестве 0,5 мг представлен ниже на рисунке 4.3.

Индикатор на основе эпоксидного клея и люминофора ФЛ-530, охарактеризовался следующими параметрами:

- параметр свертка (S_v) в пределах границ селективности (0,49),
- отношение компонент (K_A) – в пределах селективности (1),
- постоянная времени затухания (τ_3) – в пределах селективности (2,2 мс),

- амплитуда медленной компоненты ($A_{МК}$) – в пределах селективности (3783 мВ),
- амплитуда быстрой компоненты» ($A_{БК}$) – в пределах селективности (4884 мВ)».

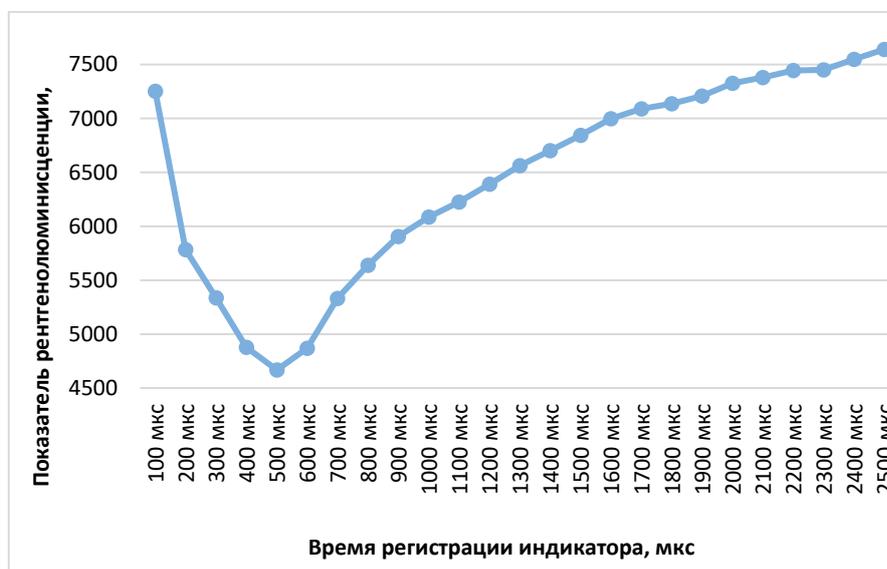


Рисунок 4.3 – График регистрации индикатора на основе эпоксидного клея и неорганического люминофора ФЛ-530

Таким образом, индикаторы с люминофором ФЛ-530 извлекаются в рассматриваемых режимах сепаратора. Данный люминофор имеет большую медленную компоненту при малой быстрой компоненте. Однако, часть параметров находится на границе диапазона селективного режима, в частности, параметр отношения компонент. Полученные данные с учетом вышеприведенных результатов позволили рекомендовать его для испытаний в смеси с органическим люминофором с большой быстрой компонентой, таким, как «Антрацен сцинтилляционный», (таблица 4.2).

Анализ результатов выполненных экспериментов показал, что исследованные индивидуально люминофоры имеют параметры люминесценции, близкие к отдельным характеристикам природных алмазов, тогда как смесь люминофора «Антрацен сцинтилляционный» и люминофора ФЛ-530 имеет спектрально-кинетические характеристики, наиболее близкие общим спектрально-кинетическим параметрам природных алмазов (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Параметры алмазов и композитных люминофорсодержащих индикаторов на основе эпоксидного клея

Природные алмазы, индикаторы	Sv	τ_3 , мс	A _{МК} , мВ	A _{БК} , мВ	K _A	Результат диагностики
Алмазы, извлеченные из концентрата РЛС	0,1-1,0	0,1-15	600-12000	2500-18000	0,5-12	обнаружен
Алмазы, извлеченные из хвостов РЛС	0-0,4	0-1,0	0-1400	2500-24000	4-50	не обнаружен
Толан	0,02-0,04	1,2-5,6	129-165	2341-2574	12-13,6	не обнаружен
Антрацен каменноугольный.	0	1,2	95-118	4947-5031	37,6-46	не обнаружен
Антрацен сцинтилляционный	0	1,2-1,4	156-267	8415-14376	50	не обнаружен
Э-515	0,07-0,1	0,6-0,8	3723-4800	18696-18912	3,8-4,8	не обнаружен
ФЛ-530	0,49-0,51	2,2-2,4	3783-3810	1600-1884	0,3-0,35	не обнаружен
Антрацен сцинтилляционный. + ФЛ-530	0,44-0,50	1,5-1,7	2450-2648	6380-6921	3,5-4,5	обнаружен
Наполнитель - смола	0,01-0,02	0,6-3,8	119	610-997	1,8-3,8	не обнаружен

Для дальнейшего использования в экспериментах по закреплению люминофоров на поверхности алмазов и минералов с учетом зарегистрированных в рассматриваемых условиях параметров селективности сепаратора и параметров люминесценции люминофоров рекомендуется использовать смесь органического люминофора «Антрацен сцинтилляционный» (далее просто антрацен) и неорганического люминофора ФЛ-530. Люминофоры эффективны в композиции в качестве смеси взаимодополняющих друг друга по параметрам быстрой компоненты (Антрацен сцинтилляционный) и медленной компоненты (ФЛ-530).

Для определения поведения люминофоров в среде органического растворителя была изучена композиция, состоящая из выбранных люминофоров и гексадекана.

В качестве предметов исследований служили специальные индикаторы на основе пластиковой трубки диаметром 7 мм, заполненной органической основой (гексадекан), содержащей различные композиции исследуемых люминофоров.

Гексадекан, принятый в качестве органической основы на первой стадии исследований, является насыщенным углеводородом состава $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, который представляет собой бесцветную жидкость с $t_{\text{кип}} - 286,8^\circ\text{C}$, плотностью - 0,770

г/см³ (25°С) нерастворимую в воде и спирте, растворимую в органических растворителях [49].

В первом цикле опытных работ были выполнены контрольные замеры непосредственно самой трубки, как оболочки индикатора, и трубки, наполненной растворителем - гексадеканом. Замеры, проведенные в люминесцентном сепараторе «Полус-М», не зафиксировали наличия свечения у исследуемых контрольных образцов.

Следующим шагом было изготовление образцов люминофоров на основе гексадекана. Исходный образец представлял собой смесь люминофора и гексадекана, запаянную в пластиковую трубку.

Образцы на основе гексадекана и люминофоров (ФЛ-530 + антрацен) имеют следующие характеристики:

- параметр свертка Sv - в пределах границ селективности (0,3),
- отношение компонент K_A – в параметрах селективности (2,2),
- постоянная времени затухания (τ_3) – в пределах селективности (2 мс),

Результаты измерений показали, что композиция антрацена с ФЛ-530 в гексадекане сохраняет необходимые спектрально-кинетические характеристики не только в образце, но и на поверхности алмаза (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Спектрально-кинетические характеристики композиций люминофоров и алмаза до и после обработки его в исследуемой композиции с результатами диагностики на сепараторе «Полус-М»

Состав образца:	Sv	τ_3 , мс	Амк, мВ	Абк, мВ	K_A	Результат диагностики
Люминофоры (антрацен + ФЛ-530) в гексадекане	0,3-0,7	2-2,8	5954-7657	14300-16980	2,0 – 2,2	обнаружен
Алмаз синтетический, без обработки	0	0,2	140-345	7000-8000	более 50	не обнаружен
Алмаз синтетический после обработки композицией люминофоров в гексадекане	0,3-0,5	1,8	1125-1405	17241-17391	7,5-12	обнаружен
Граничные значения настроек сепаратора	>0,1	>1,0	>300	-	1-12	

При закреплении люминофорсодержащей композиции на синтетическом алмазе (с аномальными спектрально-кинетическими характеристиками) последний приобретает спектральные характеристики природного алмаза (таблица 4.3) и диагностируется в параметрах селективности сепаратора «Полюс-М», настроенного на извлечение природных кристаллов.

Таким образом, результатами выполненного цикла испытаний установлено:

- выбранное органическое основание – гексадекан не люминесцирует самостоятельно в рентгеновских лучах, что дает возможность использования его в качестве органической основы для композиций люминофоров;

- при закреплении смеси, состоящей из композиции органического люминофора «Антрацена сцинтилляционного» и неорганического люминофора ФЛ-530, кристалл синтетического аномально люминесцирующего алмаза диагностируется в параметрах селективности рентгеновского сепаратора «Полюс-М» как природный кристалл.

Для придания слабо и аномально люминесцирующим алмазам необходимых для их полного извлечения спектрально-кинетических характеристик важен правильный выбор соотношения между быстрой и медленной компонентами сигнала рентгенолюминесценции, которое регулируется путем изменения соотношения концентраций используемых люминофоров.

Основная задача очередного этапа исследований состояла в предварительном выборе соотношений люминофорсодержащих композиций, обеспечивающих необходимое модифицирование спектрально кинетических характеристик и возможность дополнительного извлечения слабо и аномально светящихся кристаллов в действующих схемах рентгенолюминесцентной сепарации.

На данном этапе исследований изучено поведение алмазов и минералов кимберлита в условиях контакта с композицией, содержащей исследуемые люминофоры заданного состава.

Исследуемые минералы погружали в приготовленную люминофорсодержащую композицию на 1 минуту. Затем минералы извлекались, сушились на воздухе и проводились измерения параметров их люминесценции. При проведении исследований варьировали концентрацию люминофоров: ФЛ-530 в интервале 0-5 г/л, антрацена – 0-1 г/л. Соотношение концентраций люминофоров колебалось от 0 до 50.

Анализ полученных результатов выполнен с использованием математической обработки, которая проводилась стандартным методом регрессионного анализа с применением двухпараметрических линейных и однопараметрических полиномиальных моделей [33]. Результаты расчета параметров уравнений регрессии в виде двухпараметрических линейных моделей для синтетических алмазов и минералов кимберлита крупностью 3 мм приведены в таблице 4.4. (Анализ выполнен по величине критерия Фишера).

Таблица 4.4 – Статистические параметры связей между амплитудами сигналов по быстрой (Y_1) и медленной (Y_2) компонентам и концентрациями люминофоров (X_1 – антрацен сцинтилляционный, X_2 - ФЛ-530) в гексадекане

Минерал	Компонента	Уравнение	Коэффициенты частной корреляции	Коэффициент детерминации R^2	Статистическая значимость по Фишеру, F/Fт
Алмаз	быстрая	$Y_1 = 12943.9 + 2735.4X_1 + 2244.4X_2$	0,355/0,643	0,69	+(12,5/4,26)
	медленная	$Y_2 = 176.90 + 50.46X_1 + 432.1X_2$	-0,172/0,931	0,87	++ (36,8/4,26)
Оливин	быстрая	$Y_1 = 37.65 + 226.2X_1 + 710.7X_2$	-0,128/0,88	0,81	++ (18,7/4,2)
	медленная	$Y_2 = -74.60 + 200.9X_1 + 324.3X_2$	0,052/0,839	0,83	++ (22,1/4,2)
Пироп	быстрая	$Y_1 = 35.49 + 279.9X_1 + 642.2X_2$	0,054/0,84	0,70	+ (10,4/4,2)
	медленная	$Y_2 = -41.90 + 112.4X_1 + 174.5X_2$	0,059/0,73	0,78	+ (7,8/4,2)
Эпидот	быстрая	$Y_1 = 17.30 + 194.7X_1 + 625.54X_2$	-0,136/0,906	0,85	++ (25,9/4,2)
	медленная	$Y_2 = -6.07 - 14.96X_1 + 172.47X_2$	0,36/0,95	0,90	++ (41,4/4,2)

Результаты анализа зависимостей соответствуют общим представлениям о влиянии расходов люминофоров на медленную компоненту спектральной характеристики, в частности, на значимую связь амплитуды медленной компоненты с концентрацией люминофора ФЛ-530, и, аналогичным образом, амплитуды быстрой компоненты с концентрацией антрацена. Высокие значения коэффициента детерминированности R^2 и сильная (+, ++) статистическая значимость регрессионных уравнений по критерию Фишера (таблица 4.4) свидетельствует о надежности

выбранного формата регрессионного анализа, представительности выборки и надежности регрессионных уравнений.

С учетом поставленной задачи проанализирована зависимость соотношения амплитуд быстрой компоненты и медленной компоненты от соотношений расходов люминофоров. Заданные значения соотношения компонент (менее 12) достигаются при соотношениях расходов люминофоров ФЛ-530 и антрацена более 30-40 (рисунок 4.4).

Для алмазов со смещенной исходной спектральной характеристикой ($K_A = A_{БК}/A_{МК}$ исх. алмаза больше 12) требуется большее соотношение концентраций ФЛ-530 и антрацена (рисунок 4.4). Для алмазов с более низким спектральным отношением требуется меньшее соотношение люминофоров в органической фазе.

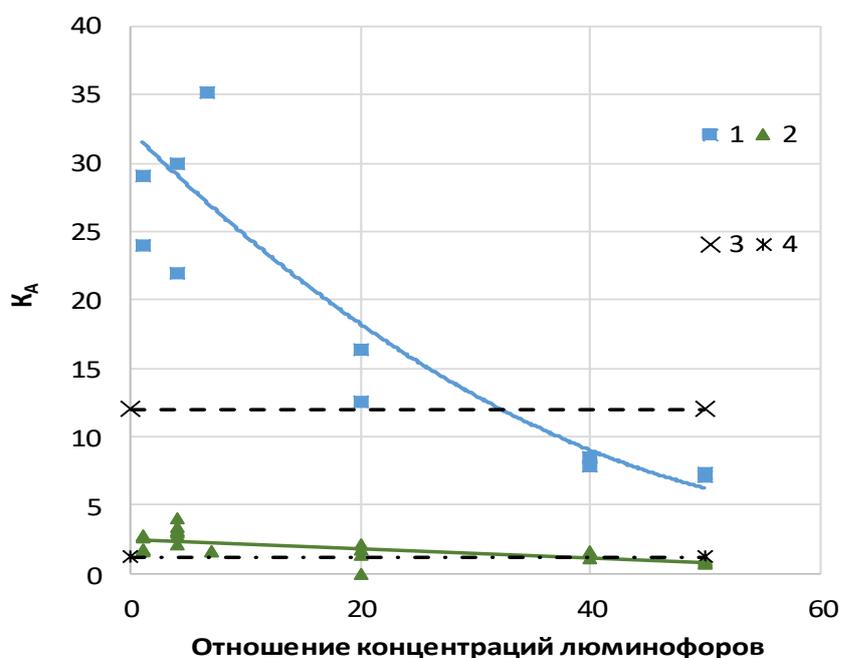


Рисунок 4.4 - Зависимости отношения быстрой и медленной компонент (K_A) от соотношения концентраций люминофоров антрацена и ФЛ-530 в гексадекане, где: 1 – для алмаза; 2 – для сопутствующих минералов; 3,4 – граничное соотношение для условия извлечения по K_A

Анализ двухпараметрической зависимости отношения компонент от расхода ФЛ-530 показал, что для достижения требуемого соотношения амплитуд компонент и для не извлечения сопутствующих минералов (менее 0,5-1) целесообразно поддерживать концентрацию люминофора ФЛ-530 в органической фазе эмульсии

более 20-30 г/л. При соотношении расходов указанных люминофоров 40 и более оптимальная концентрация антрацена в органической фазе составит 0,5 – 0,75 г/л.

4.2. Исследования и разработка способа селективного закрепления люминофорсодержащих композиций на алмазах

Поступающие в процесс РЛС алмазосодержащие продукты представляют собой классы крупности -5+2 мм и -2+1,5 мм, отделенные от более тонких классов на ситах или гидравлических классификаторах [75,66]. Проведение последующих процессов РЛС в мокром режиме предусматривает с использованием обработки алмазосодержащего материала жидкой люминофорсодержащей композицией в контакте с водной фазой, что предполагает необходимость регулируемого закрепления люминофоров на поверхности минералов. Для реализации условия селективного закрепления люминофоров на поверхности алмаза в водной среде предложено использовать для концентрации люминофоров органическую фазу, характеризующуюся склонностью к закреплению на кристаллах алмаза в рассматриваемых условиях. Присутствие воды в исходном алмазосодержащем продукте и необходимость минимизации закрепления люминофоров на минералах кимберлита обосновывают целесообразность использования в составе эмульсии водоорганической дисперсной системы, в которой органическая фаза несет функции концентратора люминофоров и закрепления их на поверхности алмазных кристаллов.

Схема (механизм) процесса, представленный на рисунке 4.5, включает основные стадии:

- диспергирование люминофорсодержащей органической фазы в воде (1);
- образование конгломератов капель органической фазы эмульсии и частиц люминофоров (2);
- закрепление капель органической фазы эмульсии с люминофорами на алмазе (3).

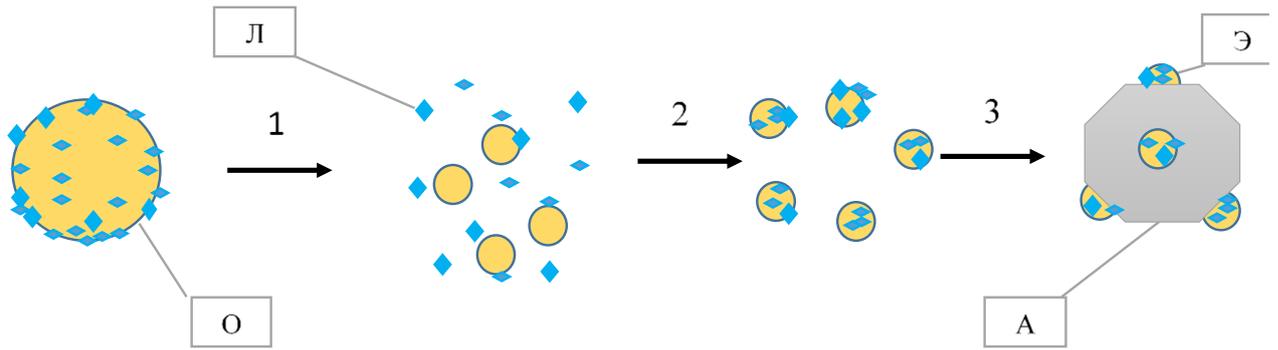


Рисунок 4.5 - Схема закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах, где: 1 – диспергирование органической фазы (О) и люминофоров (Л) в воде; 2 – образование конгломератов капель органической фазы эмульсии и частиц люминофоров; 3 – закрепление капель органической фазы эмульсии (Э) с люминофорами на алмазе (А)

Механизм закрепления люминофоров на минералах кимберлита аналогичен и отличается количеством закрепившейся органической фазы.

Механизм закрепления люминофоров на поверхности алмазных кристаллов и зерен минералов кимберлита, находящихся на просеивающей поверхности, используемой (предположительно) для отделения избытка люминофорсодержащей эмульсии, смоделированный с учетом результатов анализа изображений кристаллов алмаза в исследуемых условиях, поясняется на рисунке 4.6, где показано распределение фаз люминофорсодержащей эмульсии в процессе обработки (а), после удаления избытка эмульсии на сите (б, в) и высушивания (г), где:

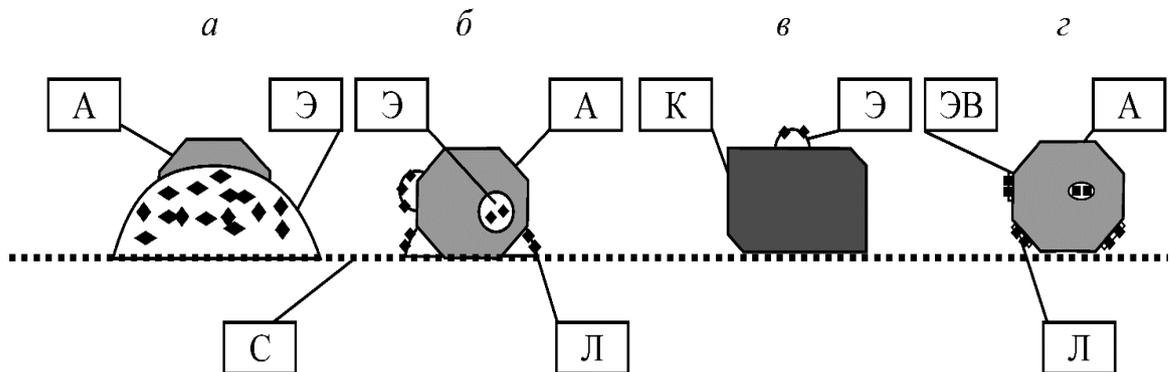


Рисунок 4.6 - Схема взаимодействия алмаза и минералов кимберлита с органической фазой люминофорсодержащей эмульсии после последовательных процессов обработки (а), удаления избытка эмульсии (б, в) и высушивания (г), где: А — алмаз; К — минерал кимберлита; Л — люминофор; Э — органическая фаза эмульсии; ЭВ — высокомолекулярная фракция эмульсии; С — сито

Также на рисунке 4.6 показан кристалл алмаза после операции промывки (б, в) и последующего подсушивания (г). При подсушивании происходит испарение из капель легкокипящих нефтепродуктов, а люминофоры удерживаются на алмазе за счет нефтяных фракций с относительно высокой температурой кипения.

При обработке кристаллов алмазов и минералов кимберлита эмульсией капли органической фазы с растворившимся и не растворившимся люминофорами закрепляются на поверхности алмазных кристаллов и, в меньшей мере, на поверхности зерен минералов кимберлита, привнося на алмазы люминофоры, способствующие требуемой коррекции его спектрально-кинетических характеристик.

Образование и закрепление конгломератов капель органической фазы и частиц люминофоров на поверхности алмазов было установлено методом рентгенолюминесцентной микроскопии. С целью установления механизма закрепления люминофоров на поверхности алмазов были изучены изображения обработанных люминофорсодержащей эмульсией кристаллов алмаза с использованием микроскопа «Микромед-3 ЛЮМ» (рисунок 4.7). Анализ полученных данных показал, что органическая фаза эмульсии закрепляется на поверхности кристаллов алмаза, погруженных в люминофорсодержащую эмульсию, в виде капель (рисунок 4.7а). При этом неорганический люминофор концентрируется на границе раздела органической и водной фаз эмульсии.

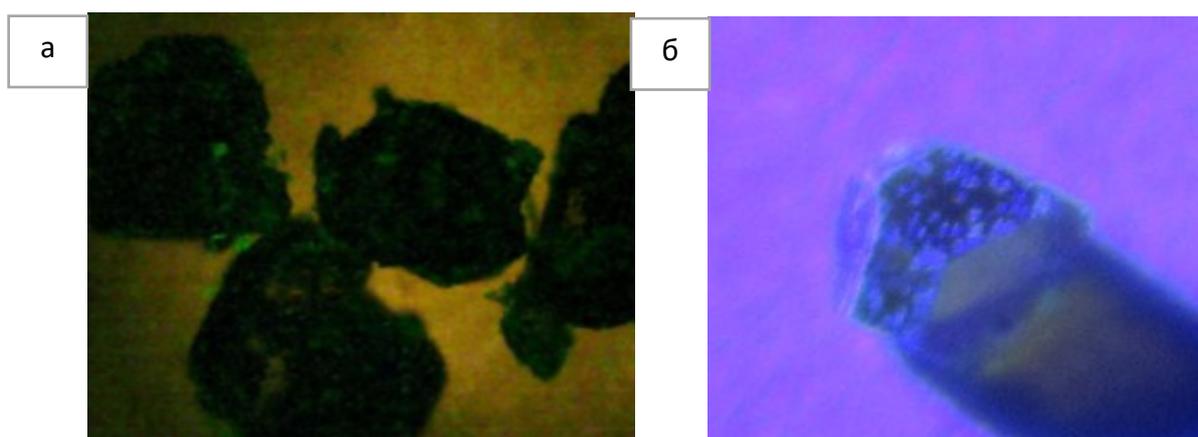


Рисунок 4.7 - Изображения под микроскопом (в УФ-свете) синтетических алмазов, обработанных люминофорсодержащей эмульсией до (а) и после (б) высушивания

После высушивания обработанных кристаллов органический и неорганический люминофоры устойчиво удерживаются на отдельных участках поверхности алмаза

(рисунок 4.7б) за счет неиспарившихся фракций дизельного топлива, используемых в качестве органической фазы эмульсии.

В соответствии с описываемым механизмом взаимодействия алмаза и минералов кимберлита с органической фазой люминофорсодержащей эмульсии условиями эффективного закрепления люминофоров (органических и неорганических) на поверхности алмаза являются как концентрирование и удерживание их внутри органической фазы или на границе раздела органической и водной фаз (в режиме масляной флотации), так и сохранение люминофоров на кристаллах алмаза при промывке и сушке пробы.

Для обеспечения этих условий необходим правильный выбор люминофоров и применение физико-химических методов повышения их смачиваемости органическим компонентом эмульсии. Также необходим правильный выбор органической фазы, которая, с одной стороны, должна селективно закрепляться на поверхности алмаза, а с другой - обеспечивать сохранение частичек люминофоров на алмазах после удаления эмульсии. Необходимо отметить, что важным условием закрепления люминофорсодержащей органической фазы на поверхности кристаллов алмаза является поддержание или восстановление гидрофобности его поверхности [9,43,98].

Таким образом, выбранный подход к модифицированию спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов с помощью люминофоров реализуется при помощи описанного выше способа, включающего приготовление люминофорсодержащей композиции, состоящей из смеси люминофоров и органического растворителя, приготовление люминофорсодержащей водоорганической эмульсии, обработку алмазов в водоорганической эмульсии, обеспечивающей закрепление люминофорсодержащей композиции на поверхности алмазов и модифицирование их спектрально-кинетических характеристик. Выбор направления изменения спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита с использованием процесса обработки люминофорсодержащими композициями был пояснен на примере выбора изменений параметров рентгенолюминесценции в разделе 3.4 настоящей работы.

4.3. Исследование и разработка состава люминофорсодержащей эмульсии, обеспечивающей модифицирование спектрально-кинетических характеристик алмазов

Люминофорсодержащая эмульсия состоит из органической фазы с растворенными или диспергированными в ней люминофорами (люминофорсодержащей композиции) и водной фазы, содержащей растворенные вещества, обеспечивающие закрепление люминофоров на поверхности алмазов.

4.3.1. Выбор и обоснование состава люминофорсодержащей композиции

В качестве основных технологических свойств разрабатываемых люминофорсодержащих эмульсий принята способность к растворению и закреплению люминофоров в органической фазе композиции, а также их способность максимальному закреплению на алмазах, существенно превышающему уровень закреплению на зернах породообразующих минералов. Для закреплению люминофора на алмазах необходимо обеспечить адгезию органической фазы с люминофорами на их поверхности.

В качестве предметов исследований приняты люминофоры ФЛ-530 и «Антрацен сцинтилляционный». Люминофоры предварительно растирались в ступке для уменьшения их крупности.

В качестве исследуемых органических растворителей были выбраны гексадекан, дизельное топливо (ДТ) и ацетон. Выбор ацетона обусловлен его частым применением в композиционных собирателях для растворения неионогенных реагентов. Применяемый при ранее выполненных лабораторных исследованиях органический растворитель – гексадекан целесообразно сделать составной частью композиции или заменить на доступные продукты, в том числе обладающие более сильными адгезионными (собирательными) свойствами по отношению к алмазам.

Согласно проведенному обзору в качестве такого реагента целесообразно использовать дизельное топливо и смеси на его основе. Дизельное топливо характеризуется относительно низкой температурой загустевания (-10°C) и состоит из набора определенных химических элементов [49]: - парафиновых углеводородов (10-

40% состава); - нафтеновых углеводородов (20-60% состава); - ароматических углеводородов (8-15% состава). Содержащиеся в дизельном топливе нафтеновые и ароматические компоненты обеспечивают его эффективное закрепление на алмазах [37,44,83].

Для определения технологических физико-технических свойств смесей гексадекана и дизельного топлива были проведены измерения их вязкости и температуры загустевания. Для измерений вязкости и температуры среды использовался вибрационный вискозиметр SV-10, который обеспечивает широкий диапазон, высокую точность и оперативность измерений динамической вязкости различных жидких сред в реальном масштабе времени (раздел 2.2).

Результаты исследований показали, что чистый гексадекан переходит в пастообразное состояние при 18,5°C (таблица 4.5, опыт 1). Смешивание гексадекана с дизельным топливом уменьшает температуру застывания. Характерно, что кристаллы гексадекана начинают выпадать при более высоких температурах среды, относительно температуры загустевания смеси, что обусловлено уменьшением взаимной растворимости при снижении температуры [64,73].

Таблица 4.5 – Вязкость и температура застывания смесей гексадекана и дизельного топлива (ДТ).

№	Состав смеси (% ДТ)	Вязкость при 25 °С, мПа·с	Вязкость при 14 °С, мПа·с	Вязкость при 9 °С, мПа·с	Температура выпадения кристаллов, °С	Температура загустевания, °С
1	0	1,85	-	-	18,5	18,0
2	10	1,78	-	-	18,0	17,5
3	20	1,75	4,58	-	14,5	14,0
4	33	1,73	4,52	-	14,5	13,0
5	50	1,71	3,93	-	13,0	11,4
6	66	1,68	1,96	4,44	-5,6	6,4
7	100	1,65	1,78	2,96	5,0	-5,0

С учетом приведенных данных и необходимости создания стабильных технологических свойств эмульсий (сохранение жидкофазного состояния органической фазы люминофорсодержащей эмульсии без выделения кристаллов в эксплуатационных условиях при температуре среды 10-14°C) наиболее целесообразно использовать чистое дизельное топливо или смесь дизтоплива с гексадеканом при доле

ДТ не менее 66%. При этом возможно применение присадок, усиливающих собирательную способность ДТ, например, мазута флотского Ф5 или мази липкостной [57,74,82].

Задачей начального этапа исследований было установление растворимости люминофоров в органической фазе. При проведении исследований 10 - 200 мг растертого люминофора смешивались с 50 мл растворителя в течение 12 часов. Температура при растворении составляла 19°C. Нерастворенный остаток высушивали и взвешивали.

Результаты, приведенные в таблице 4.6, показывают, что люминофор ФЛ-530 не растворяется в исследуемых растворителях. Антрацен в экспериментально установленной пропорции хорошо растворим в ацетоне и ограничено растворим в гексадекане и ДТ.

Таблица 4.6 – Результаты анализа растворимости люминофоров

Люминофор	Растворитель			
	Вода	Гексадекан	ДТ	Ацетон
ФЛ-530	не растворим	не растворим	не растворим	не растворим
Антрацен	не растворим	1,25 г/л	1,25 г/л	Более 50 мг/мл

По данным в таблицы 4.6 можно определить максимальную растворимость антрацена в гексадекане и в ДТ при 19°C как 1,25 г/л.

Анализ смачиваемости люминофоров осуществлялся по их поведению на границе воды или органической фазы с воздухом. Переход в органическую фазу в течение 1 мин считался хорошей смачиваемостью. Переход в органическую фазу в течение 5 мин при перемешивании – слабой смачиваемостью [17,84,90].

Результатами экспериментов установлено, что люминофор ФЛ-530 слабо смачивается водой и постепенно смачивается органическими растворителями (таблица 4.7). Антрацен смачивается ацетоном и ДТ, но не смачивается водой.

Таблица 4.7 – Смачиваемость люминофоров в исследуемых жидкостях

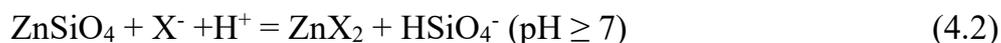
Люминофор	Растворитель			
	Вода	Гексадекан	ДТ	Ацетон
ФЛ-530	*п/с	п/с	п/с	п/с
Антрацен	*н/с	п/с	*с	с

* (с – смачивается; н/с – не смачивается; п/с постепенно смачивается)

Таким образом, полученные результаты позволили сделать вывод, что люминофор антрацен имеет существенно большее сродство к дизельному топливу, рекомендуемому в качестве основной части органической фазы эмульсии, чем к воде, и этот факт однозначно обуславливает его максимальную концентрацию в органической фазе водоорганической эмульсии.

Люминофор ФЛ-530 характеризуется большей смачиваемостью в органической фазе (относительно водной фазы), однако, со временем, находясь на границе их раздела, люминофор ФЛ-530 смачивается водной фазой, что определяет возможность его потерь. Данный факт потребовал дополнительных исследований по увеличению гидрофобности (лиофильности) люминофора ФЛ-530.

Люминофор ФЛ-530 представляет собой силикат цинка, активированный марганцем [3]. Для его гидрофобизации была предложена химическая обработка непредельными жирными кислотами и ксантогенатами с образованием на поверхности олеатов или ксантогенатов цинка по реакциям 4.1 и 4.2:



Как уже указывалось, люминофор ФЛ-530 имеет близкую смачиваемость в органической и водной фазах, что дает основание предполагать существенные потери этого люминофора за счет его перехода в технологическом процессе из органической фазы в воду. Однако, при этом, в зависимости от условий приготовления, возможен и обратный переход из водной фазы в органическую. Конечный ответ на способность удерживания люминофоров в органической фазе может дать только эксперимент по распределению люминофора в двухфазной системе. Поэтому для люминофора ФЛ-530, не обладающего способностью к растворению в органической фазе, была поставлена отдельная серия опытов по оценке его распределения между органической и водной фазами.

При проведении исследований 200 мг растертого люминофора ФЛ-530 смешивались с 5 мл органической фазы – дизельного топлива. Смесь встряхивалась 1 мин. Далее органоминеральная смесь переносилась в колбу и смешивалась с 50 мл водопроводной воды. Полученная смесь встряхивалась 1 мин. После отстаивания

проводили визуальный и УФ-анализ распределения люминофора. Затем (через 5 мин) полученную люминофорсодержащую эмульсию переносили в делительную воронку и отделяли водную фазу. Визуально определяли структуру масляного слоя, присутствие в нем люминофора и наличие осадка люминофора в водной фазе. Водную фазу отстаивали, сливали осветленную часть (около 75%), высушивали, твердый остаток взвешивали. По отношению масс осадка и исходной пробы рассчитывали переход люминофора в водную фазу. Дополнительно для оценки распределения люминофора между водной и органической фазами использовали эффект его свечения в ультрафиолете. Выбранная методика анализа свечения люминофора позволяет одновременно увидеть наличие люминофора (в случае его адгезии).

На рисунке 4.8 представлены фотоизображения эмульсии в капельном слое (рисунок 4.8а, б) и выпавшего в водную фазу люминофора, сконцентрированного в нижней части делительной воронки (рисунок 4.8в).

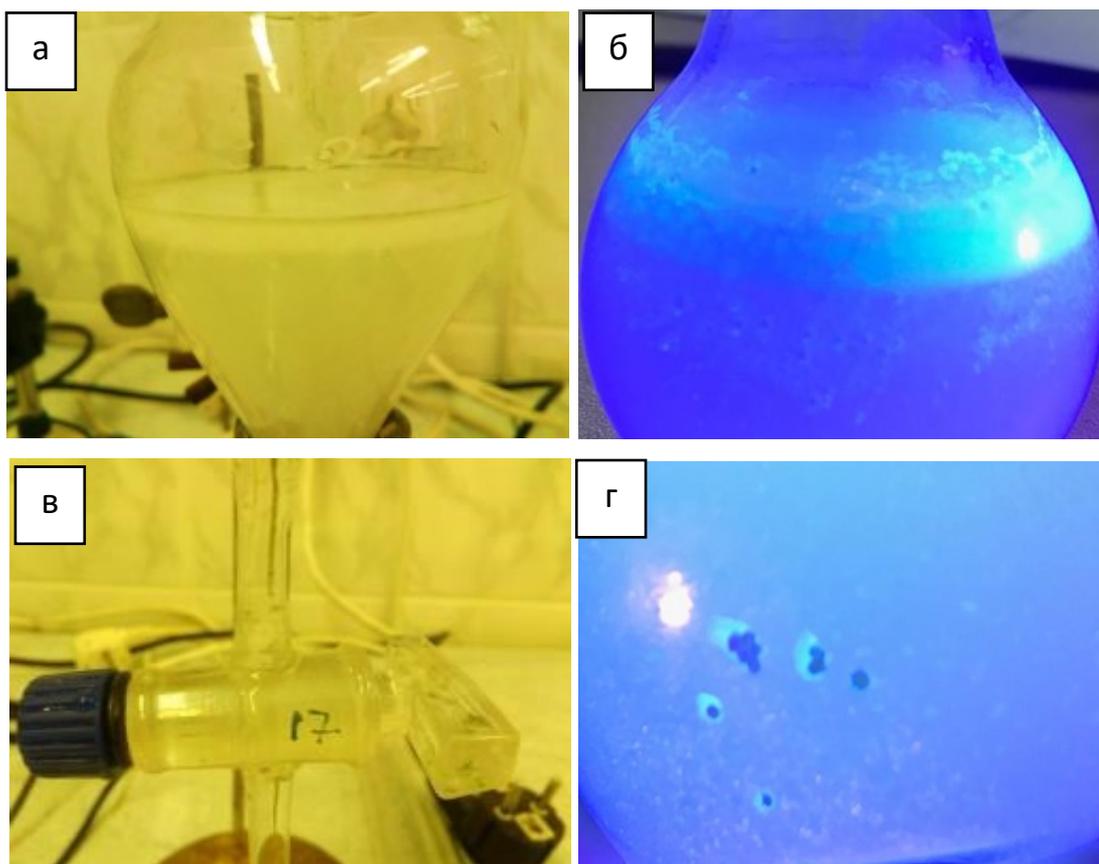


Рисунок 4.8 - Фотоизображения эмульсии и обработанных алмазов в видимом свете и ультрафиолете, где: а, б – всплывшие капли, образующие капельный слой; в – нижняя часть делительной воронки с осадившимся люминофором; г- алмазы с закрепившимися каплями ДТ и люминофорами.

Анализ изображений показывает, что органическая фаза, всплывающая на поверхность воды, состоит из отдельных капель, на поверхности которых концентрируются частички люминофора.

С учетом полученных данных о смачиваемости люминофоров была поставлена задача увеличения гидрофобности люминофора ФЛ-530 с целью повышения устойчивости его закрепления в органической фазе эмульсии и, соответственно, предупреждения потерь с водной фазой. Для решения поставленной задачи была разработана методика подготовки и гидрофобизации люминофора ФЛ-530.

С целью установления наиболее эффективных условий повышения устойчивости эмульсии, в частности, предотвращения или снижения количества, переходящего в водную фазу неорганического люминофора ФЛ-530, был выполнен комплекс исследований, на основании которых проведена оценка распределения люминофора ФЛ-530 между органической и водной фазами водоорганической эмульсии в исследуемых условиях. При проведении исследований использовался как измельченный, так и неизмельченный ФЛ-530. Использовались растворы изобутилового ксантогената калия и олеата натрия концентрацией от 0,1 до 1,0%. Обработка проводилась в течение 15-60 мин. при комнатной и повышенной (45-50⁰С) температуре. После обработки избыток раствора удалялся, осадок люминофора высушивался при той же температуре.

Навеска люминофора массой 200 мг в сухом виде переносилась в дизельное топливо, где размешивалась в интенсивном режиме в течение 1 минуты. После ультразвукового диспергирования люминофора в дизельном топливе в колбу добавлялась вода и производилось встряхивание в течение 1 мин до образования эмульсии. Затем эмульсия переносилась в делительную воронку, отстаивалась в течение 10 мин и из нее удаляли отстоявшийся слой органической фазы.

Полученные результаты (таблицы 4.8, 4.9) показали, что наилучшим режимом гидрофобизации люминофора является его обработка 60 мин при повышенной температуре (45-50⁰С) в растворах с концентрацией 0,1-0,2% (для олеата) и 0,5% (для ксантогената). Существенного различия между удерживанием (извлечением) в органической фазе люминофора ФЛ-530, гидрофобизированного олеатом натрия или ксантогенатом калия, не было обнаружено. В дальнейших исследованиях применялись оба режима.

Таблица 4.8 - Распределение люминофора ФЛ - 530 между водной и органической фазами эмульсии с различным режимом гидрофобизации олеатом натрия

№	Температура, °С	Продолжительность, мин	Концентрация раствора, %	Извлечение в органическую фазу, мг/%
0	Без обработки			55/27,5
1	24	15	0,1	8,7/4,35
2	24	15	0,2	7,1/3,55
3	24	15	0,5	8,2/4,1
4	24	60	0,1	6,0/3,0
5	24	60	0,2	5,0/2,5
6	24	60	0,5	5,7/2,85
7	45-50	15	0,1	6,1/3,05
8	45-50	15	0,2	4,1/2,05
9	45-50	15	0,5	5,2/2,6
10	45-50	60	0,1	5,1/2,55
11	45-50	60	0,2	3,0/1,5
12	45-50	60	0,5	3,7/1,85

Таблица 4.9 - Удерживание люминофора ФЛ - 530 органической фазой эмульсии с различным режимом гидрофобизации изобутиловым ксантогенатом калия

№	Температура, °С	Продолжительность, мин	Концентрация раствора, %	Извлечение в органич. фазу, мг/%
0	Без обработки			55/27,5
1	24	15	0,1	9,4/4,7
2	24	15	0,2	8,4/4,2
1	24	15	0,5	7,4/3,7
2	24	15	1,0	8,4/4,2
3	24	60	0,1	7,1/3,55
4	24	60	0,2	5,6/2,8
3	24	60	0,5	5,1/2,55
4	24	60	1,0	5,6/2,8
5	45-50	15	0,1	6,0/3,0
6	45-50	15	0,2	5,1/2,55
5	45-50	15	0,5	4,0/2,0
6	45-50	15	1,0	5,0/2,5
7	45-50	60	0,1	4,1/2,55
8	45-50	60	0,2	3,9/1,95
7	45-50	60	0,5	3,1/1,55
8	45-50	60	1,0	3,7/1,85

В последующих экспериментах ставилась задача определить эффективные режимы приготовления люминофорсодержащей эмульсии.

Как видно из представленных в таблице 4.10 данных неистертый люминофор ФЛ-530 (исходной крупности 95% кл. -25 мкм) не полностью удерживается органической фазой (извлечение в ДТ 72,5%), потери в водной фазе 27,5%. Истирание люминофора до крупности 95% кл. –10 мкм усиливает его способность удерживаться на границе раздела фаз и уменьшает его переход в водную фазу до 7,5%.

Таблица 4.10 – Распределение люминофора ФЛ-530 в органической (ДТ) и водной фазах люминофорсодержащей эмульсии

№	Условия опыта	Вес /доля удерживаемого в ДТ люминофора, мг/%	Вес /доля выпавшего в воду люминофора, мг/%
1	Неизмельченный ФЛ-530 в ДТ-Л	145/72,5	55/27,5
2	Измельченный ФЛ-530 в ДТ-Л	185/82,5	15/7,5
3	Измельч. ФЛ-530 после обработки 0,5% р-ром изобутилового ксантогената калия	198/99	2/1
4	Измельч. ФЛ-530 после обработки 0,2% р-ром олеата натрия в ДТ	197/98,5	3/1,5
5	Измельч. ФЛ-530 в ДТ после обработки 0,2% р-ром олеата натрия с добавкой в воду алкилсульфоната натрия (ПАВ)	198/99	2/1
6	Измельч. ФЛ-530 в ДТ после обработки 0,5% р-ром изобутилового ксантогената калия с добавкой в воду алкилсульфоната натрия (ПАВ)	198,5/99,25	1,5/0,75

Гидрофобизация измельченного люминофора ФЛ-530 0,5% раствором изопропилового ксантогената или 0,2% раствором олеата натрия приводит к преимущественному сохранению люминофора в ДТ (таблица 4.10 опыты 3-4).

Результатами выполненных исследований установлено, что обработка люминофора ФЛ-530 гидрофобизаторами обеспечивает в конечном итоге повышение эффективности закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах.

Для оценки изменения эффективности закрепления люминофоров применялась методика визиометрического измерения люминесценции в ультрафиолетовых лучах. Использовалась способность исследуемых люминофоров светиться при облучении ультрафиолетом с длиной волны 253 и 365 нм [3,100].

Подсчет светящихся кристаллов алмазов и зерен минералов кимберлита проводился по данным визуального анализа и предполагал условное деление

кристаллов на светящиеся и не светящиеся. Для установления границы были проведены измерения спектрально-кинетических характеристик кристаллов алмаза и зерен кимберлита (крупность $-2+1,8\text{мм}$) при различном количестве люминофоров на их поверхности. За несветящиеся были приняты алмазы и зерна кимберлита, относительная доля поверхности которых, занятая люминофором, не превышала 5%. При таком количестве люминофора изменение его спектрально кинетических характеристик невелико и не приводит к изменению результатов их идентификации алмаза и минеральных зерен в процессе РЛС (рисунок 4.9).

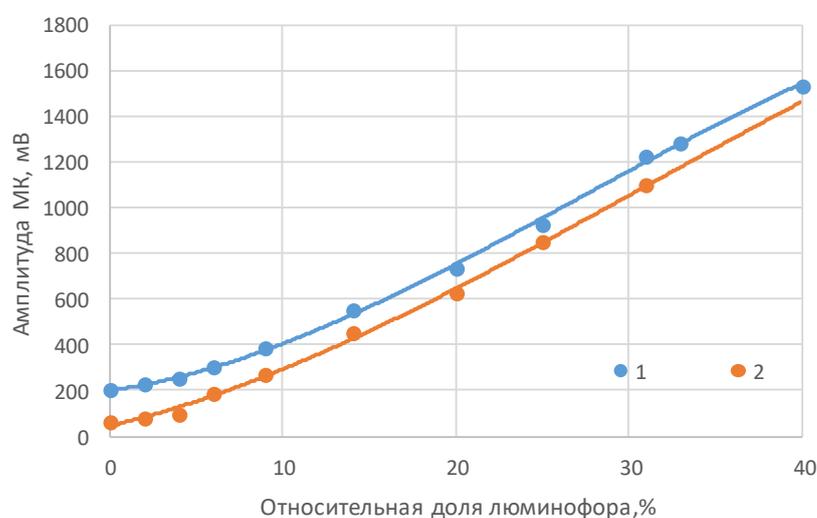


Рисунок 4.9 - Изменение медленной компоненты на кристаллах алмаза (1) и зернах кимберлита (2) с различной относительной долей люминофора на их поверхности

Результаты проведенного визиометрического анализа обработанных синтетических алмазов позволяют оценить эффективность исследованных составов эмульсии и режимов обработки в них алмазных кристаллов (или минералов кимберлита).

Отношение светящихся кристаллов к общему их количеству принималось за эффективность обработки или закрепления люминофоров на поверхности алмазов или зерен минералов кимберлита. В зависимости от концентрации люминофоров в органической фазе исходной эмульсии и режима их гидрофобизации доля светящихся алмазов в условиях эксперимента составляла 25–65%. При подсушивании алмазов происходит частичное осыпание люминофоров, и доля светящихся алмазов снижается до 15–50%.

Результаты визиометрического контроля интенсивности закрепления, проведенные с использованием аппарата «Луч-1Ф» (методика измерений представлена в разделе 2.3) показали, что доля светящихся алмазов при использовании гидрофобизированного люминофора увеличивается на 35-55% (рисунок 4.10, таблица 4.11, оп.3).

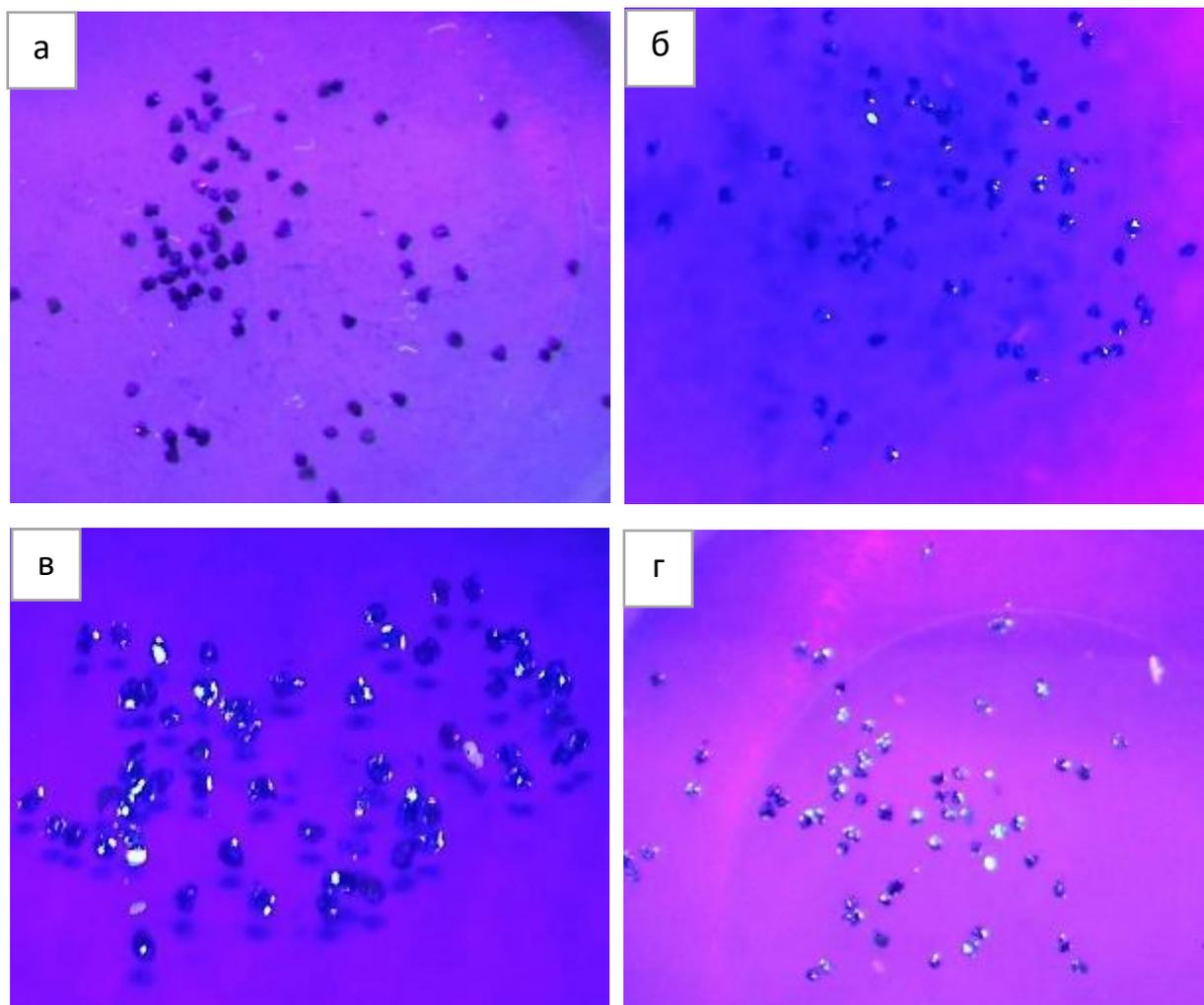


Рисунок 4.10 - Светимость высушенных синтетических алмазов, где: а – без обработки; б – после обработки люминофорсодержащей эмульсией с антраценом и не гидрофобизированным ФЛ-530; в, г– после обработки эмульсией с антраценом и гидрофобизированным ФЛ-530 (опыты 2 и 3 в таблице 4.12)

Полученные результаты обосновывают целесообразность гидрофобизации люминофора ФЛ-530 олеатом натрия или изобутиловым ксантогенатом калия.

Таблица 4.11 - Эффективность закрепления обычного и гидрофобизированного люминофора ФЛ-530 на алмазах

№	Тип люминофора, добавка	Доля алмазов с закрепившимся люминофором, %	Доля зерен кимберлита с люминофором, %
1	Исходный люминофор ФЛ-530	45	15
2	ФЛ-530, гидрофобизированный олеатом натрия	80	22,5
3	ФЛ-530, гидрофобизированный изопропиловым ксантогенатом калия	90	35

Учитывая положительный опыт применения при пенной сепарации мазута или смеси мазута с дизельным топливом, были поставлены эксперименты с комбинированным составом органической фазы (добавками дизельного топлива).

Визуальный анализ люминесценции в УФ свете показал, что при соотношении ДТ и мазута Ф5 1:1 люминофор полностью концентрируется в капельном слое органической фазы. Однако, светимость в ультрафиолете слабая. Зерна алмазов слипаются и образуют конгломераты с содержащими мазут каплями.

Не проявляется в этом случае также люминесценция от утонувших агломератов алмазов с использованной органической люминофорсодержащей фазой. Вероятно, мазут обволакивает зерна люминофора и поглощает его свечение.

Снижение доли мазута до 20 % не приводит к изменениям (таблица 4.12). Дальнейшее снижение доли мазута до 10% позволяет люминофору проявить свои свойства, но доля светящихся алмазов крайне мала (5-10%, таблица 4.12 опыт 3). В полной мере светимость алмаза проявляется при доле мазута 5%. Однако в этих условиях проявляется усиление закрепления эмульсии с люминофором на минералах кимберлита.

Таблица 4.12 - Результаты обработки алмазов и минералов кимберлита в люминофорсодержащей эмульсии на основе ДТ и мазута Ф5

№	Добавочные компоненты эмульсии	Эффективность люминесценции, %	
		на алмазах	на кимберлите
1	Мазут в ДТ (1:1)	нет	нет
2	Мазут в ДТ (1:4)	нет	нет
3	Мазут в ДТ (1:9)	10	2
4	Мазут в ДТ(1:20)	50	15

4.3.2. Выбор и обоснование состава водной фазы люминофорсодержащих эмульсий

На данном этапе исследований ставилась задача выбора компонентного состава водной фазы эмульсий, обеспечивающего наиболее эффективное закрепление люминофоров на алмазах при снижении их количества, закрепляющегося на поверхности зерен минералов кимберлита. Для оценки распределения люминофоров использовалась методика визуального контроля по светимости в ультрафиолетовом излучении. В экспериментах использовали синтетические алмазы и кимберлиты различного состава.

Результаты экспериментов по изучению агрегативной устойчивости эмульсии показывают, что органическая фаза со временем (более 1 часа) переходит из капельной формы в сплошной слой, что приводит к уменьшению её удерживающей способности по отношению к люминофору. Для сохранения капельной структуры рассматриваемой композиции и, соответственно, ее максимальной удерживающей способности по отношению к люминофору, целесообразно проводить её периодическое диспергирование и/или добавлять в нее химический диспергатор, в качестве которого в данной серии экспериментов апробирован алкилсульфонат натрия.

Как видно из результатов опытов 5,6 (таблица 4.10 представлена выше) удерживающая способность ДТ по отношению к люминофору ФЛ-530 возрастает при добавках алкилсульфоната натрия, что обусловлено уменьшением размеров капель органической фазы и увеличения межфазной поверхности.

Визуальным анализом установлено, что алмазы при обработке эмульсией образуют с каплями органической фазы конгломераты, а находящиеся в дизельном топливе люминофоры светятся зелено-голубым светом, характерным для смеси обоих люминофоров. Доля светящихся минералов кимберлита в тех же условиях существенно ниже и составляет 2–10%. После подсушивания обработанных зерен происходит осыпание люминофоров и уменьшение доли светящихся зерен (таблица 4.11, представлена выше). Таким образом, в условиях эксперимента закрепление люминофоров отмечается не на всех алмазах, и при этом определенная доля зерен минералов кимберлита адсорбирует люминофорсодержащую органическую фазу, что в последующем может привести к их диагностированию в качестве алмаза.

Для повышения селективности закрепления люминофоров на поверхности алмазов в исследованиях данного этапа изучена возможность применения операции промывки и специальных реагентов, препятствующих закреплению люминофоров на поверхности минералов кимберлита. Согласно опробованной ранее методике алмазы вместе с минералами кимберлита, промытые на сите водой и просушенные, переносили в приемное пространство люминоскопа “Луч-1 Ф”, фотографировали в режиме макросъемки в УФ-свете и анализировали (рисунок 4.11).

Результаты показали, что люминофорсодержащая органическая фаза закрепляется в основном на алмазах и в меньшей степени - на минералах кимберлита. На кристаллах алмазов капли органической фазы с люминофором закрепляется как на гладкой поверхности, так и на неровных участках. Степень покрытия поверхности достигает 40 % (рисунок 4.11*a*).

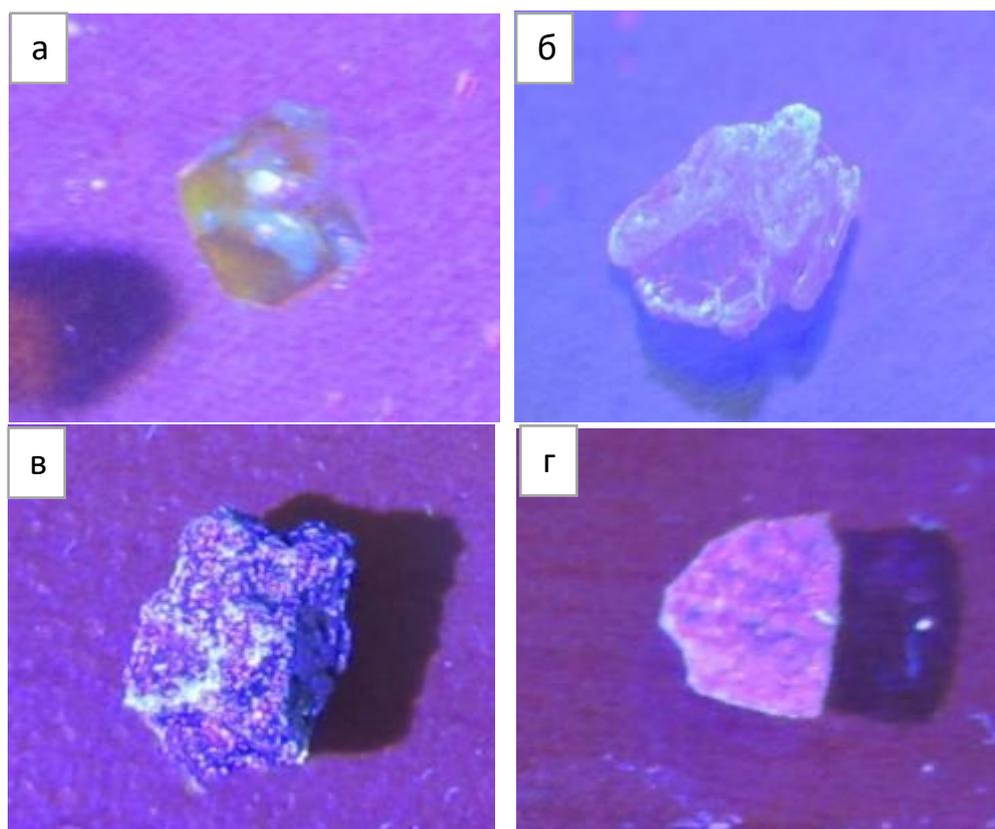


Рисунок 4.11 - Характер распределения люминофора на алмазах (*a*) и рудных минералах тяжелосредней сепарации (*б* — флогопит; *в, г* — пироп)

Результатами экспериментов установлено, что минералы кимберлита в неодинаковой степени адсорбируют люминофорсодержащую фазу эмульсию. В

наибольшей мере к закреплению эмульсии склонен флогопит, на кристаллах которого органическая фаза эмульсии вместе с люминофором достаточно обнаруживается в трещинах и на нарушенных поверхностях минерала (рисунок 4.11б). На пиропсах люминофорсодержащая органическая фаза закрепляется с разной интенсивностью (рисунок 4.11в, г): на неровных кристаллах достаточно интенсивно, а на гладких поверхностях - лишь точечно.

Люминофорсодержащая органическая фаза эмульсии стремится закрепиться на природно-гидрофобных минералах (алмаз, флогопит), а также частично на отдельных участках гидрофильных минералов, что характерно для распределения органического собирателя по поверхности минералов алмазосодержащих кимберлитов, например, в процессе пенной сепарации.

Установленная меньшая интенсивность закрепления на минералах кимберлита может быть недостаточной для селективного разделения алмазов и кимберлита. По аналогии с процессами флотации и пенной сепарации необходимо использовать разработанные режимы обработки алмазосодержащего сырья в процессе РЛС с использованием различных добавок, которые решают следующие задачи:

- повышение устойчивости и селективности закрепления люминофора на поверхности алмазов;
- снижение устойчивости закрепления люминофора на поверхности минералов кимберлита.

Далее ставилась задача разработки режимов наиболее эффективного закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах при минимальном закреплении на зернах минералов кимберлита. Решение задачи максимальной селективности процесса возможно достигается за счет применения реагентов-диспергаторов, используемых в процессе пенной сепарации алмазов [17, 18].

Для повышения селективности закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах относительно минералов кимберлита изучено использование следующих реагентов-диспергаторов: гексаметафосфата натрия (ГМФ) и тринатрийфосфата (ТНФ). Указанные соли фосфорной кислоты обладают заметной диспергирующей способностью по отношению к аполярным реагентам [2,19,107].

При проведении исследований выбор синтетических алмазов обусловлен необходимостью решения задачи измерения только собственного сигнала от закрепившихся люминофоров, без сигнала, характерного природному алмазу.

Результаты визиометрического анализа изображений в УФ излучении (253 нм) показали, что после обработки эмульсией, включающей диспергированные и растворенные в дизельном топливе люминофоры ФЛ-530 и антрацен с добавками в водную фазу алкилсульфоната натрия, люминофорсодержащая композиция интенсивно закрепляется на рудных минералах (рисунок 4.12б).

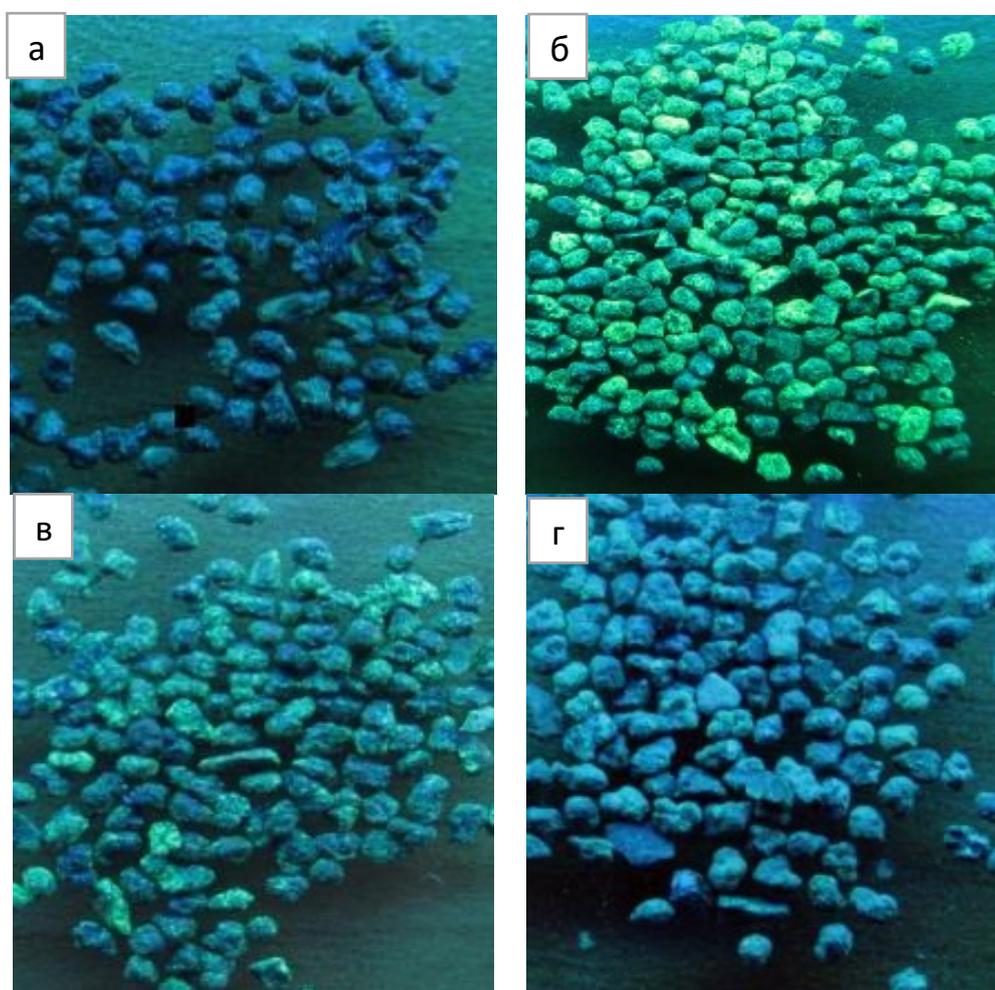


Рисунок 4.12. Вид исходной пробы концентрата ТСС (а) и после обработки люминофорсодержащей эмульсией при различных концентрациях тринатрийфосфата:

б – 0; в – 1,0 г/л; г – 1,5 г/л

С увеличением расхода тринатрийфосфата количество закрепившейся эмульсии существенно сокращается, и при концентрации тринатрийфосфата 1,5 г/л минералы

практически не содержат на поверхности люминофоров (рисунок 4.12г). Количественная оценка по результатам визуального анализа (таблица 4.13) позволяет определить необходимую концентрацию тринатрийфосфата в 1,5 г/л.

Таблица 4.13. Доля рудных минералов и алмазов концентратов ТСС, содержащая люминофор после их обработки в люминофорсодержащей эмульсии

№ опыта	Концентрация тринатрийфосфата, г/л	Эффективность закрепления люминофоров, %	
		На алмазах	На кимберлите
1	0	70	30
2	0,5	85	25
3	1	80	10
4	1,5	60	0

Полученные результаты показывают на возможность использования тринатрийфосфата в качестве регулятора закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности рудных минералов ТСС с целью увеличения контрастности свойств с алмазами. Определена концентрация тринатрийфосфата (1-1,5 г/л), предотвращающая закрепление люминофорсодержащей эмульсии на пороодообразующих минералах до 0-10%.

Проверка результатов визиометрического анализа, проведенная с использованием сепаратора «Полнос-М», показала, что использование тринатрийфосфата позволяет при концентрации 1,5 г/л снизить свертку с 0,25 до 0,07; время запаздывания – с 2,9 до 1,2; амплитуду медленной компоненты с 724 до 282; амплитуду быстрой компоненты с 2695 до 1391; соотношение компонент с 2,8 до 1,4. Получаемые значения спектрально-кинетических характеристик близки к характеристикам пробы кимберлита до обработки эмульсией. Согласно полученным результатам для сохранения спектрально кинетических характеристик минералов кимберлита на исходном уровне целесообразно добавлять в эмульсию тринатрийфосфат или гексаметафосфат натрия при концентрации 1 – 1,5 г/л.

4.4. Экспериментальное обоснование режима приготовления люминофорсодержащей эмульсии для модифицирования спектральных характеристик алмазов

Принципиальная схема операций приготовления люминофорсодержащей эмульсии приведена на рисунке 4.13.

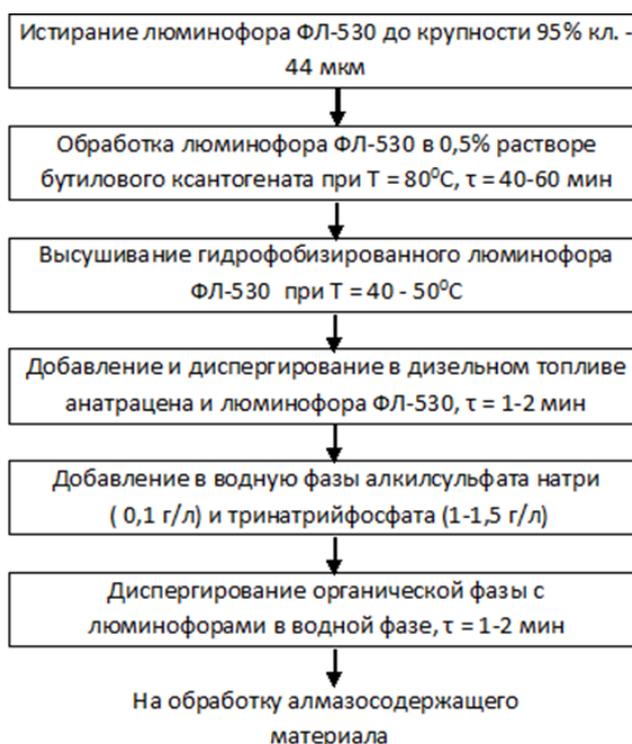


Рисунок 4.13 - Схема приготовления люминофорсодержащих эмульсий

Основным подходом при выборе режима приготовления люминофорсодержащей эмульсии было достижение максимальной селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов по отношению к минералам кимберлита. Данный подход предполагал в первую очередь корректировку состава и отработку методики приготовления люминофорсодержащей эмульсии, обеспечивающей достижение требуемых спектральных характеристик алмазов, оцениваемых методом рентгенолюминесцентного анализа, проводимого с использованием сепаратора «Полюс-М» [118].

Для решения поставленной задачи были поставлены эксперименты на эмульсиях выбранными концентрациями люминофоров (антрацена и ФЛ-530) в условиях режима

их гидрофобизации (олеатом натрия или изопропиловым ксантогенатом калия). Представленная на рисунке 4.14 схема выполнения экспериментов включает операции подготовки органической фазы эмульсии (растворение и механическое/ультразвуковое диспергирование в ней люминофоров), подготовки водной фазы эмульсии (растворение ПАВ и диспергаторов), приготовления эмульсии, обработки пробы алмазов и рудных минералов, спектрального анализа выделенной пробы, анализа устойчивости и регенерацию отделившейся от пробы эмульсии.

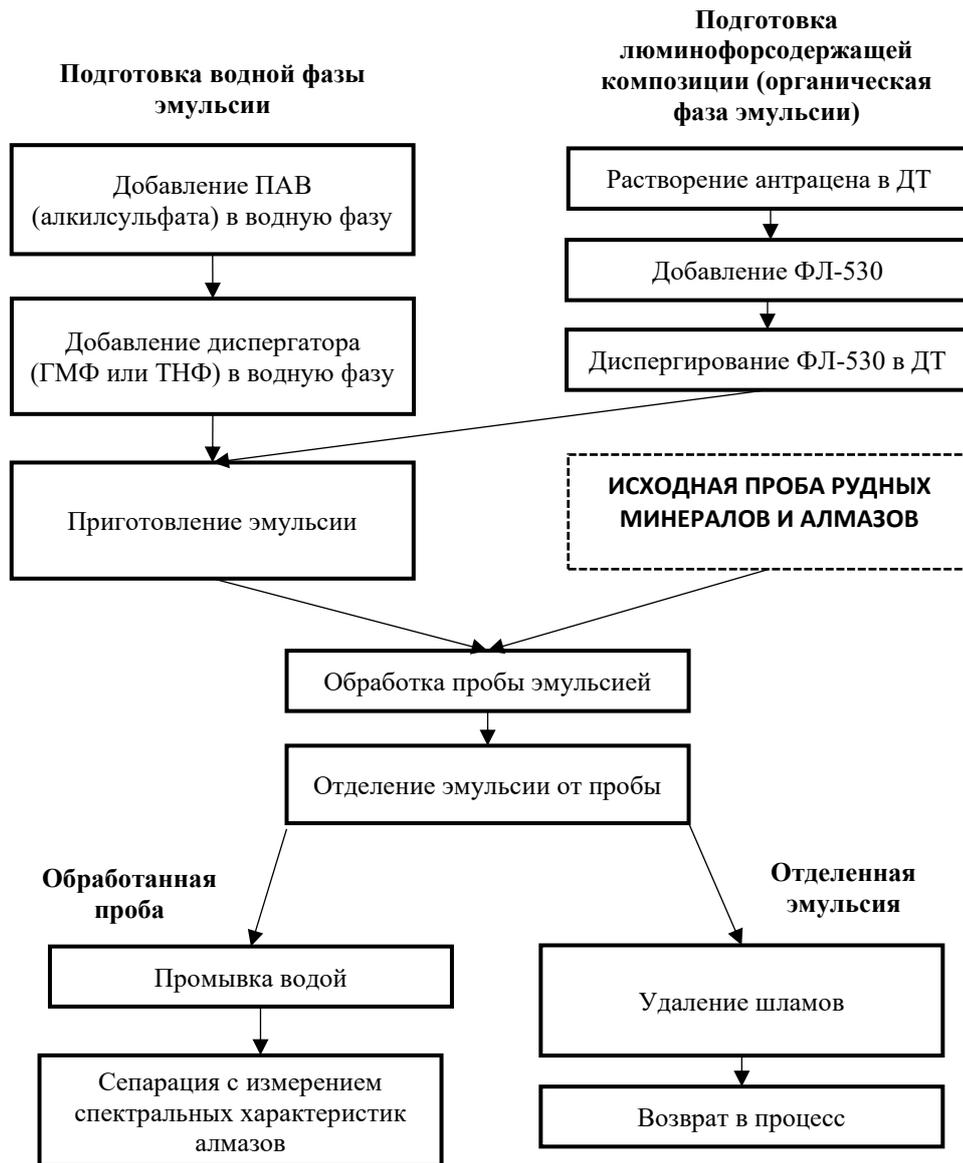


Рисунок 4.14 - Принципиальная схема проведения эксперимента по модифицированию спектральных характеристик алмазов

С учетом результатов проведенных исследований разработанный режим приготовления эмульсии для обработки концентрата ТСС с целью извлечения слабо и

аномально люминесцирующих алмазов включал: гидрофобизацию люминофора ФЛ-530 олеатом или ксантогенатом натрия (при концентрации от 0,1 и 0,5 %), использование в качестве органической фазы дизельного топлива, стабилизацию органической фазы добавками в водную фазу алкилсульфоната (при концентрации 0,1 г/л), подачу диспергаторов (тринатрийфосфата при концентрации 1 г/л) и обработку пробы в эмульсии при концентрации в органической фазе люминофора антрацена от 0,75 до 2,5 г/л и люминофора ФЛ-530 от 25 г/л до 50 г/л.

Обработка результатов эксперимента проводилась с использованием статистического метода регрессионного анализа полученных данных [33]. Исходные данные представляли собой матрицу из 20 экспериментов, в которых изменялась концентрация используемых люминофоров. Другие условия эксперимента (расход реагентов-стабилизаторов и депрессоров кимберлитовых минералов) сохранялись постоянными. Образцы исследуемых коллекций алмазов и минералов кимберлита, представлены на рисунке 4.15.

В экспериментах использовались двадцать коллекций описанного состава минералов. Крупность алмазов составляла около 3 мм. Крупность минералов кимберлита составляла -5+3 мм.

Методика эксперимента включала следующие операции:

1. Приготовление эмульсии заданного состава с контролем ее качества.
2. Обработка смеси десяти минералов в течение 1 мин.
3. Дренирование эмульсии.
4. Подсушивание минералов.
5. Анализ минералов на сепараторе «Полюс-М».



Рисунок 4.15 - Внешний вид минералов, используемых при проведении исследований. Верхний ряд слева-направо: 1 - алмаз с аномальной светимостью; 2 - магниальный ильменит; 3 – флогопит; 4 – циркон; 5 – оливин. Нижний ряд слева-направо: 6 - пироп; 7 – лейкократовая порода; 8 – меланократовая порода; 9 – халькопирит; 10 – пирит.

Приготовление эмульсии включало следующие этапы:

1. Смешивание 4 мл дизельного топлива с заданным количеством люминофоров (0-15 мг антрацена и 0-200 мг ФЛ 530). Интенсивное механическое или ультразвуковое растворение антрацена в ДТ и диспергирование частиц ФЛ 530 в ДТ.
2. Смешивание водопроводной воды с 4 мл раствора алкилсульфоната натрия и 4 мл раствора диспергатора – тринатрийфосфата (1%); доведение до объема 40 мл.
3. Смешивание люминофорсодержащего ДТ с приготовленным раствором реагентов на основе водопроводной воды.
4. Эмульгирование приготовленной смеси с получением 10%-ной готовой эмульсии.

Концентрации люминофоров, используемых при приготовлении эмульсии, составили, г/л: для антрацена – 0; 0,5; 0,75; 1,25 и 2,5. Для ФЛ-530: - 0; 25; 37,5 и 50. Сравнивались два режима гидрофобизации ФЛ 530: - олеатом натрия (0,1%) и изопропиловым ксантогенатом калия (0,5%).

Построение матрицы данного формата было обусловлено необходимостью детального изучения режимов обработки, выбранных по результатам предварительных

исследований, а также необходимостью сравнения свойств и показателей обработки минералов, достигаемых при использовании эмульсий, полученных в исследуемых условиях гидрофобизации люминофора ФЛ-530.

Обработка минералов в люминофорсодержащей эмульсии проводилась в колбе объемом 60 мл при встряхивании в течение 1 мин. После обработки проба отделялась от эмульсии на сетке с размером ячеек 1 мм и промывалась водопроводной водой. Далее алмазы и минералы кимберлита подсушивались при температуре 30-40⁰С и направлялись на анализ в рентгенолюминесцентный сепаратор «Полюс-М».

Анализ полученных данных подтвердил результаты лабораторных исследований (глава 4) и показал, что увеличение концентрации антрацена в люминофорсодержащей композиции приводит к росту быстрой компоненты и, соответственно, к увеличению соотношения быстрой и медленной компонент аномально люминесцирующих алмазов (рисунок 4.16).

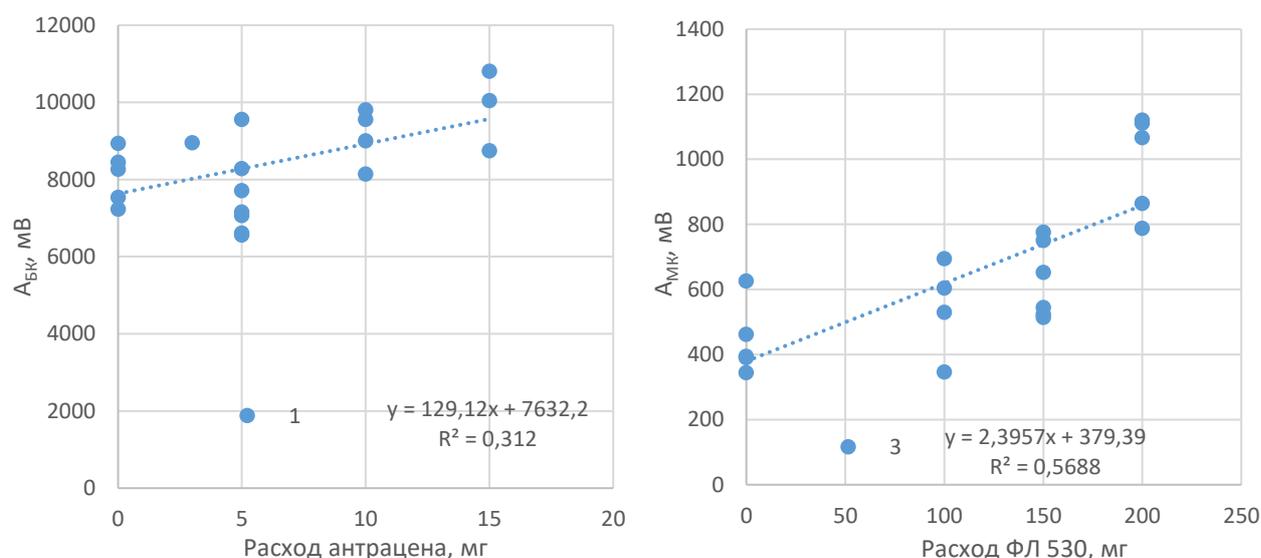


Рисунок 4.16 - Изменение величин амплитуд быстрой (1) и медленной (3) компонент аномально люминесцирующих алмазов от концентрации антрацена в ДТ

Анализ зависимости соотношения компонент от соотношения люминофоров в ДТ показал, что использование эмульсии с соотношением люминофоров ФЛ-530 и антрацена от 40:1 до 50:1 обеспечивает снижение отношения компонент аномально люминесцирующих алмазов с 33 до 11 (рисунок 4.17).

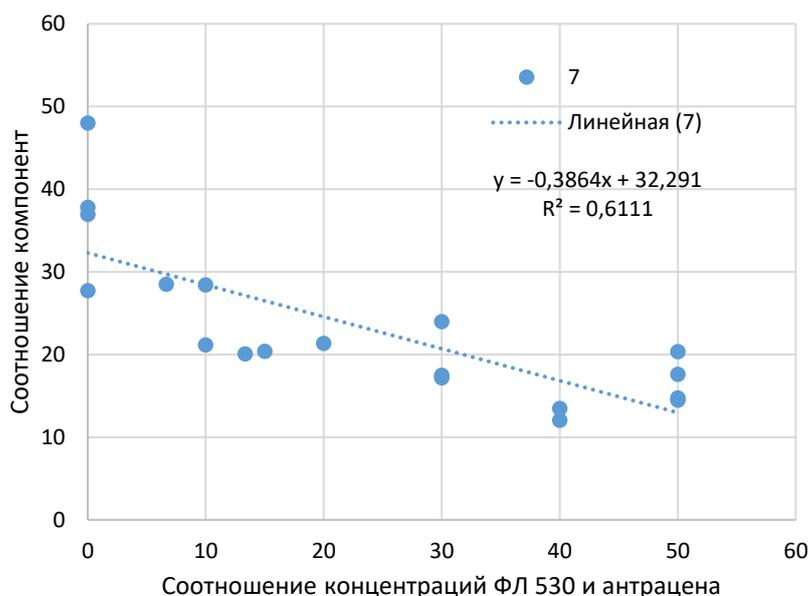


Рисунок 4.17 - Зависимость соотношения компонент от соотношения люминофоров в люминофорсодержащей эмульсии

Анализ корреляционных соотношений (в условиях двумерной регрессионной модели) подтвердил устойчивую связь отношения быстрой и медленной компонент (Y_3) с расходами или концентрациями антрацена (X_1) и ФЛ-530 (X_2) (таблица 4.14)

Таблица 4.14. Матрица парных коэффициентов корреляции R зависимости отношения компонент anomalно люминесцирующих алмазов от концентраций люминофоров

-	Y_3	X_1	X_2
Y_3	1	-0.184	0.752
X_1	-0.184	1	-0.0194
X_2	0.752	-0.0194	1

Полученные в результате анализа регрессионные модели (таблица 4.15) позволили рассчитать отдельные параметры спектрально-кинетических характеристик алмазов после их обработки люминофорсодержащей эмульсией различного состава. Оценка статистических параметров зависимостей спектрально – кинетических характеристик слабо и anomalно люминесцирующих алмазов от концентраций люминофоров (R^2 , $F/F_{кр}$) позволяет рассматривать полученные зависимости как значимые.

Таблица 4.15 - Регрессионные уравнения и статистические параметры зависимостей спектрально – кинетических характеристик аномально люминесцирующих алмазов от концентраций люминофоров в органической фазе эмульсии

№	Уравнение связи *	R	R ²	F/F _{кр}	оценка
1	$Y_1 = 371.3 - 5.5X_1 + 9.68X_2$.	0,91	0,84	59,48/3,59	значимое
2	$Y_2 = 7920.7 + 380.6X_1 - 6.08X_2$	0,553	0,310	3,75/3,59	значимое
3	$Y_3 = 48.3 + 2.34X_1 - 0.64X_2$.	0,77	0,593	12,38/3,59	значимое
4	$Y_4 = 0.359 + 0.0185X_1 + 0.00093X_2$	0,52	0,26	3,74/3,59	значимое
5	$Y_5 = 0.632 + 0.176X_1 + 0.0304X_2$.	0,58	0,34	4,4/3,59	значимое

*Здесь: Y_1 – амплитуда быстрой компоненты; Y_2 – амплитуда медленной компоненты; Y_3 – соотношение амплитуд быстрой и медленной компонент минералов; Y_4 – свертка; Y_5 – время запаздывания; X_1 – концентрация антрацена; X_2 – концентрация ФЛ-530

Полученные данные при рентгенолюминесцентном анализе магнезиального ильменита, флогопита, циркона, оливина, пироба, лейкократовой породы, халькопирита и пирита показали, что увеличение концентрации антрацена в используемой для их обработки эмульсии ведет к росту быстрой компоненты и, соответственно, увеличению соотношения быстрой и медленной компонент. Однако, уровень изменения этих параметров существенно меньше, чем на алмазах.

В таблице 4.16. приведены данные по значениям коэффициентов в регрессионных уравнениях и рассчитанных на их основе значений максимальных изменений $A_{МК}$ $A_{БК}$ при максимальных концентрациях люминофоров в эмульсии, а также конечные значения спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов после обработки эмульсией. Максимальное смещение $A_{МК}$ рассчитывалось по ФЛ-530 при концентрации 50 г/л. Максимальное смещение для $A_{БК}$ рассчитывалось по антрацену для концентрации 1,25 г/л.

Таблица 4.16 – Анализ регрессионных уравнений зависимостей МК, БК и К_А от концентраций люминофоров в дизельном топливе

Минерал	Коэффициент зависимости А _{МК} от конц. ФЛ-530	Коэффициент зависимости А _{БК} от конц. антрацена	Макс. смещение А _{МК} , мВ	Макс. смещение А _{БК}	Смещение К _А при обработке эмульсией
Алмаз с аномальной светимостью	9,68	380,6	484	1925	34,7→12,3
Алмаз не светящийся	6,34	310,3	348	1548	1,34→1,38
Магнезиальный ильменит	1,2	39,8	60	190	15,7→13,5
Флогопит	3,6	118,9	180	440	15,8→13,3
Циркон	6,62	238,6	248,5	894	9,14→8,33
Оливин	2,1	112,8	105	423	2,47→2,13
Пироп	1,16	68,26	58	256	0,9→0,93
Лейкократовая порода	2,78	75,7	135,4	284	0,7→0,82
Меланократовая порода	1,63	101,2	81	378	1,2→1,13
Халькопирит	4,68	113,8	212	427	1,7→1,72
Пирит	1,2	56,9	60	213	1,2→1,2

Анализ изменения медленной компоненты алмазов и минералов кимберлита под действием люминофорсодержащей эмульсии показал, что алмазы, характеризующиеся низким значением медленной компоненты, при обработке эмульсиями с максимальной концентрацией ФЛ-530 (50 г/л) характеризовались приростом медленной компоненты в среднем 484 мВ (таблица 4.16).

За счет этого достигается существенное снижение соотношения компонент. Для алмазов с малой медленной компонентой (400-500 мВ) такой прирост обеспечивает снижение соотношения компонент до 2 раз, что делает возможным обнаружение алмазов с аномальной светимостью по критерию К_А.

Обобщение результатов исследования изменения спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита после обработки люминофорсодержащими эмульсиями с учетом абсолютных изменений амплитуды сигналов быстрой (А_{БК}) и медленной (А_{МК}) компонент позволяет определить требуемое соотношение изменений амплитуд сигналов А_{БК} и А_{МК} близком к 1:1. При таком соотношении достигается перевод аномально люминесцирующего алмаза (с большой быстрой компонентой) в область идентификации (рисунок 4.18, линия 4), при этом минералы кимберлита с близкими спектральными характеристиками (магнезиальный ильменит и флогопит) в силу меньшей адсорбции люминофорсодержащей эмульсии в

меньшей степени изменяют свои характеристики и не достигают области, в которой они могли бы распознаваться как алмазы (рисунок 4.18, линия 5).

Слабо люминесцирующие алмазы наращивают значения A_{MK} и A_{BK} и распознаются как нормальные природные алмазы (рисунок 4.18, линия 6). Минералы кимберлита с аналогичными спектральными характеристиками (пироп), наращивают значения компонент в значительно меньшей степени и не достигают области, в которой они могли распознаться как алмазы (рисунок 4.18, линия 7). Минералы кимберлита с заметной медленной компонентой остаются вне зоны распознавания в качестве алмазов (рисунок 4.18, линия 8).

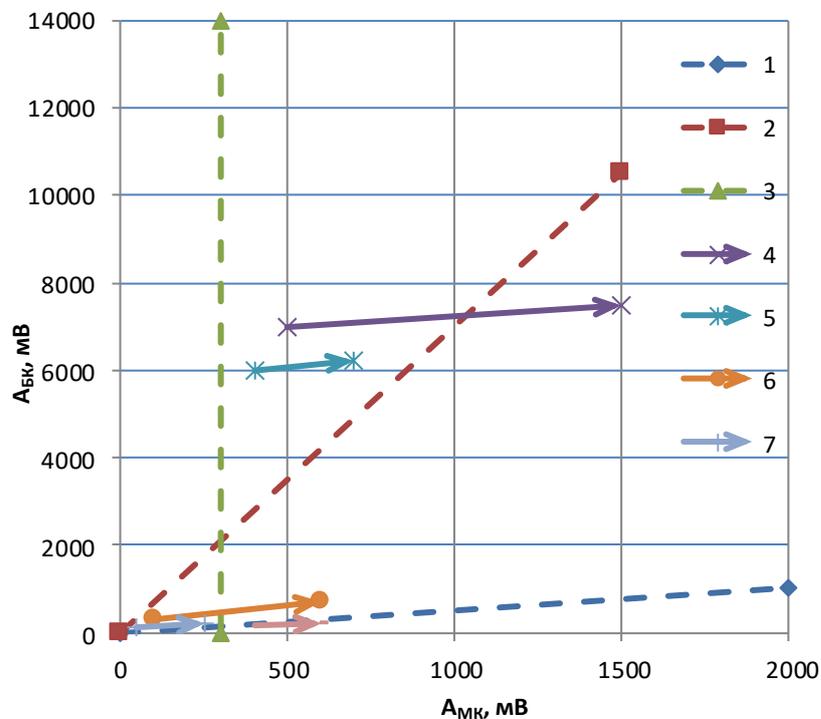


Рисунок 4.18 - Диаграмма изменения спектральных характеристик алмаза и минералов кимберлита после обработки в люминофорсодержащей эмульсии, где: 1 – нижняя граница области идентификации алмазов по K_A ; 2 – верхняя граница области идентификации алмазов по K_A ; 3 - граница области идентификации алмазов по A_{MK} ; 4 – 8 -изменение спектральных характеристик, где: 4 - аномально люминесцирующего алмаза (с большой быстрой компонентой); 5 - люминесцирующих минералов кимберлита с большой быстрой компонентой; 6 – слабо люминесцирующего алмаза; 7 - слабо люминесцирующих минералов кимберлита; 8 - минералов кимберлита с малой быстрой компонентой.

Результаты изменения свертки под действием люминофоров для алмаза и отдельных минералов, приведенные в таблице 4.17 показали, что аномально люминесцирующий алмаз первоначально имеет S_v около 0,36. После обработки эмульсией при концентрации ФЛ-530 50 г/л свертка увеличивается с 0,36 до 0,41 (таблица 4.17). Для всех изученных минералов кимберлита после обработки в люминофорсодержащей эмульсии также характерно увеличение S_v . Из исследованных минералов в наименьшей мере S_v увеличивается у циркона, меланократовой породы и халькопирита (с 0,01 - 0,03 до 0,05 - 0,08, таблица 4.17), в большей мере – для магнезиального ильменита, флогопита, лейкократовой породы и пирита (от 0,05 до 0,15, таблица 4.17).

Таблица 4.17 - Анализ регрессионных уравнений зависимостей свертки и времени запаздывания от концентрации люминофоров в органической фазе эмульсии

Минерал	Макс. смещение S_v при добавке антрацена (а) и ФЛ-530 (Ф)	Смещение S_v при обработке эмульсией	Макс. смещение τ_z , при добавке антрацена (а) и ФЛ-530 (Ф)	Смещение τ_z при обработке эмульсией																																																																			
Алмаз с аномальной светимостью	0,07 (а)	0,36→0,41	0,7 (а)	0,63→2,1																																																																			
	0,05 (Ф)		1,5(Ф)		Алмаз не светящийся	0,066 (а)	0,07→0,31	0,72 (а)	0,63→2,3	0,043 (Ф)	1,6(Ф)	Магнезиальный ильменит	0,033	0,07→0,12	0,02	0,4→1,1	0,05	0,7	Флогопит	0,048	0,05→0,15	-1,5	2,08→1,9	0,065	1,5	Циркон-	0,01	0,03→0,05	0,04	0,44→1,21	0,015	0,75	Оливин	0,048	0,05→0,1	0,007	0,11→0,26	0,061	0,51	Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8	0,1	0,25	Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15
Алмаз не светящийся	0,066 (а)	0,07→0,31	0,72 (а)	0,63→2,3																																																																			
	0,043 (Ф)		1,6(Ф)		Магнезиальный ильменит	0,033	0,07→0,12	0,02	0,4→1,1	0,05	0,7	Флогопит	0,048	0,05→0,15	-1,5	2,08→1,9	0,065	1,5	Циркон-	0,01	0,03→0,05	0,04	0,44→1,21	0,015	0,75	Оливин	0,048	0,05→0,1	0,007	0,11→0,26	0,061	0,51	Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8	0,1	0,25	Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3				
Магнезиальный ильменит	0,033	0,07→0,12	0,02	0,4→1,1																																																																			
	0,05		0,7		Флогопит	0,048	0,05→0,15	-1,5	2,08→1,9	0,065	1,5	Циркон-	0,01	0,03→0,05	0,04	0,44→1,21	0,015	0,75	Оливин	0,048	0,05→0,1	0,007	0,11→0,26	0,061	0,51	Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8	0,1	0,25	Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3											
Флогопит	0,048	0,05→0,15	-1,5	2,08→1,9																																																																			
	0,065		1,5		Циркон-	0,01	0,03→0,05	0,04	0,44→1,21	0,015	0,75	Оливин	0,048	0,05→0,1	0,007	0,11→0,26	0,061	0,51	Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8	0,1	0,25	Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																		
Циркон-	0,01	0,03→0,05	0,04	0,44→1,21																																																																			
	0,015		0,75		Оливин	0,048	0,05→0,1	0,007	0,11→0,26	0,061	0,51	Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8	0,1	0,25	Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																									
Оливин	0,048	0,05→0,1	0,007	0,11→0,26																																																																			
	0,061		0,51		Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8	0,1	0,25	Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																																
Пироп	0,01	0,03→0,09	-1,3	3,6→2,8																																																																			
	0,1		0,25		Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6	0,15	0,31	Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																																							
Лейкократовая порода	0,13	0,01→0,1	1,4	2,2→2,6																																																																			
	0,15		0,31		Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4	0,06	0,35	Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																																														
Меланократовая порода	0,16	0,02→0,07	1,36	2,3→2,4																																																																			
	0,06		0,35		Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4	0,15	0,32	Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																																																					
Халькопирит	0,11	0,01→0,05	1,1	2,2→2,4																																																																			
	0,15		0,32		Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5	0,013	0,3																																																												
Пирит	0,14	0,01→0,1	0,15	2,1→2,5																																																																			
	0,013		0,3																																																																				

Увеличение S_v у алмаза (на 0,05-0,07) равно или немного меньше, чем в среднем у породных минералов (0,05-0,1). Разность значений свертки алмаза и породных минералов также немного снижается (в среднем на 0,005). Вероятной причиной близких показателей является меньший уровень сигнала компонент на минералах и больший вклад люминофоров в получаемый суммарный сигнал.

Сопоставление полученных результатов с данными о S_v для сигналов антрацена и ФЛ 530, показывает, что это явление неизбежно и определяется соотношением интенсивности приобретенных сигналов (под действием люминофоров) и собственных сигналов минералов.

При обработке эмульсией на основе антрацена значение S_v увеличивается на 0,05-0,1. При обработке эмульсией на основе ФЛ-530 значение свертки минералов увеличивается на 0,03-0,05. При рекомендуемой концентрации антрацена и ФЛ-530 (0,75 и 37,5 г/л) в смешанной эмульсии увеличение свертки составляет 0,04-0,06 и не изменяет разности свертки алмаза и породных минералов, поскольку основной вклад в изменение свертки вносит ФЛ-530. Наблюдаемое увеличение S_v не изменяет поведения минералов с исходно сильным сигналом люминесценции, но вызовет смещение в область граничного значения S_v (0,1) минералов со слабым сигналом.

Анализ изменения τ_3 (времени затухания) под действием люминофоров показал, что аномально люминесцирующий алмаз увеличивает τ_3 при концентрации ФЛ-530 - 50 г/л с 0,63 до 2,1. Антрацен изменяет τ_3 существенно меньше. Увеличение τ_3 алмаза (на 1,5) после его обработки эмульсией превышает аналогичные изменения у минералов кимберлита (0,15-1), что является положительным фактором, поскольку исследованный алмаз с аномальной спектрально-аналитической характеристикой без обработки имеет τ_3 меньше необходимой для его идентификации в качестве алмаза при РЛС (0,8). Из минералов в наименьшей мере τ_3 увеличивается у циркона, меланократовой породы, и халькопирита (с 0,02 - 0,03 до 0,05 - 0,08), в большей мере – для флогопита, лейкократовой породы и пирита (от 0,03-0,05 до 0,15 - 0,16). Для минералов с высоким исходным значением τ_3 (пироп и флогопит) наблюдается небольшое снижение значения параметра. Для большинства минералов кимберлита τ_3 изначально превышает граничное значение критерия селективного процесса, вследствие чего эти минералы не изменяют своего поведения по данному критерию.

В качестве базового, рекомендуемого для дальнейших исследований, состава была выбрана эмульсия с концентрацией в органической фазе люминофоров: антрацена – 0,75 г/л, ФЛ-530 – 37,5 г/л. Выбор такой эмульсии обусловлен результатами проведенных лабораторных исследований, показавшими, что в таких условиях достигаются оптимальные спектрально-кинетические характеристики алмаза. При заданном соотношении компонентов достигается близкое абсолютное увеличение амплитуд сигналов по быстрой и медленной компоненте.

Оценка селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии проводилась путем сравнения увеличения усредненного значения амплитуд медленной и быстрой компоненты при использовании люминофорсодержащей эмульсии одинакового состава для алмаза и различных минералов. Результаты расчетов, представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 - Характеристики селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности минералов

Минерал	Макс. увеличение АМК, мВ	Макс. увеличение АБК, мВ	Уровень закрепления люминофоров относительно алмаза %, расчетный		
			по АМК,	по АМК,	средний
Алмаз с аномаль. светимостью	484	1925	1,0	1,0	1,0
Магнезиальный ильменит	60	190	0,12	0,10	0,11
Флогопит	180	440	0,37	0,23	0,30
Циркон	248,5	894	0,51	0,46	0,48
Оливин	105	423	0,22	0,22	0,21
Пироп	58	256	0,12	0,13	0,12
Лейкоократовая порода	135,4	284	0,28	0,15	0,21
Меланократовая порода	81	378	0,17	0,20	0,18
Халькопирит	212	427	0,44	0,22	0,32
Пирит	60	213	0,12	0,11	0,12

Результаты расчетов, представленные в таблице 4.18, показали, что в наибольшей мере по сравнению с другими минералами к взаимодействию с органической фазой эмульсии склонен циркон (уровень закрепления относительно алмаза 0,48).

Средний уровень селективности закрепления композиции люминофоров на алмазе и минералах характерен для флогопита (0,3), оливина и лейкократовой породы (0,21), халькопирита (0,32). Остальные минералы (магнезиальный ильменит, пироп, меланократовая порода и пирит) характеризуются меньшей степенью закрепления органической фазы люминофорсодержащей эмульсии (0,11 – 0,18).

Таким образом, полученные результаты показали, что выбранные композиции и режим приготовления люминофорсодержащей эмульсии обеспечивают достаточно высокую селективность закрепления компонентов люминофорсодержащей эмульсии на алмазах относительно большинства минералов кимберлита (таблица 4.18).

Выводы к главе 4.

1. Для использования в экспериментах по закреплению люминофоров на поверхностях алмазов и минералов кимберлита в условиях параметров селективности сепаратора и параметров люминесценции люминофоров рекомендуется применять органический люминофор антрацен («Антрацен сцинтилляционный») и неорганический люминофор ФЛ-530 (активированный марганцем силикат цинка), которые эффективны в композиции как взаимодополняющие друг друга по параметрам быстрой компоненты (Антрацен сцинтилляционный) и медленной компоненты (ФЛ-530) и позволяющие получать спектры рентгенолюминесценции, приближенные к природным алмазам.

2. Результатами статистической обработки экспериментов показано, что заданные значения соотношения компонент (менее 12) достигаются на слабо или аномально люминесцирующих алмазах при соотношениях расходов люминофоров ФЛ-530 и антрацена более 30-40; при этом для достижения условий не извлечения сопутствующих минералов (K_A менее 1) целесообразно поддерживать концентрацию люминофора ФЛ-530 в органической фазе эмульсии более 25-50 г/л и концентрацию люминофора антрацен в органической фазе 0,5 – 0,75 г/л.

3. Исследованы закономерности и установлен механизм закрепления люминофорсодержащих композиций на алмазах, который включает стадию диспергирования люминофорсодержащей органической фазы в воде, стадию образования конгломератов капель органической фазы и частиц люминофоров, стадию селективного закрепления капель органической фазы с люминофорами на поверхности алмаза.

4. Для создания стабильных технологических свойств эмульсий в эксплуатационных условиях (температура среды 10-14 °С) обосновано использование в их составе дизельного топлива (ДТ) или его смеси с гексадеканом, а также применение добавок, усиливающих собирательную способность ДТ.

5. Разработан режим гидрофобизации (повышения гидрофобности и лиофильности) люминофора ФЛ-530, включающий его обработку 0,5% раствором изопропилового ксантогената или 0,1-0,2% раствором олеата натрия при температуре 40-45⁰С в течение 40-60 мин, обеспечивающий удержание люминофора в органической фазе ДТ и повышение эффективности закрепления люминофорсодержащей композиции на алмазах.

6. Установлено, что при добавках алкилсульфоната натрия до концентрации 20 мг/л увеличивается удерживающая способность ДТ по отношению к люминофору ФЛ-530, что обусловлено уменьшением размеров капель органической фазы и увеличением межфазной поверхности.

7. Показано, что при добавлении в водную фазу эмульсии тринатрийфосфата или гексаметафосфата натрия достигается увеличение селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах за счет уменьшения закрепления люминофорсодержащей композиции на минералах кимберлита, что обеспечивает требуемое увеличение контрастности спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита. Определена концентрация тринатрийфосфата (1-1,5 г/л), предотвращающая закрепление люминофорсодержащей эмульсии на порообразующих минералах.

8. Установлены различия в уровне закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов и минералов кимберлита. Показано, что к взаимодействию с органической фазой эмульсии наиболее склонен циркон (уровень закрепления относительно алмаза 0,48). Средний уровень характерен для флогопита

(0,3), оливина и лейкократовой породы (0,21), халькопирита (0,32). Остальные минералы (магнезиальный ильменит, пироп, меланократовая порода и пирит) характеризуются меньшей степенью закрепления органической фазы люминофорсодержащей эмульсии (0,11 – 0,18). Полученные результаты показали, что выбранный состав люминофорсодержащей эмульсии обеспечивает селективное закрепление компонентов люминофорсодержащей эмульсии на алмазе относительно большинства минералов кимберлита.

9. Экспериментально обоснован режим приготовления эмульсии для обработки алмазосодержащего материала с целью извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов, который включает гидрофобизацию люминофора ФЛ-530 олеатом или ксантогенатом натрия (при концентрации от 0,1 и 0,5 %), использование в качестве органической фазы дизельного топлива, стабилизацию органической фазы добавками в водную фазу алкилсульфоната (при концентрации 0,1 г/л), подачу диспергаторов (тринатрийфосфата при концентрации 1-2 г/л) и обработку пробы в эмульсии при концентрации в органической фазе люминофора антрацена от 0,75 до 2,5 г/л и люминофора ФЛ-530 от 25 г/л до 50 г/л.

10. Уточнены составы люминофорсодержащей композиции для модифицирования характеристик алмазных кристаллов по концентрациям в органической фазе антрацена – 0,75 г/л, ФЛ-530 – 37,5 г/л, обеспечивающих эквивалентное увеличение амплитуд сигналов по быстрой и медленной компоненте, коррекцию спектрально-кинетических характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазов и их обнаружение в процессе РЛС.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ К РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ

На данном этапе исследований выполнены технологические испытания, позволившие определить возможность и условия достижения режимов селективного закрепления на алмазах люминофорсодержащих эмульсий разработанного состава и режимов обработки алмазосодержащего сырья для условий промышленного использования.

На первом этапе экспериментальных работ (стадия опытно-лабораторных испытаний) для природных алмазов и рудных минералов кимберлита определены и измерены спектрально-кинетические параметры люминесценции (свертка, время запаздывания, амплитуда медленной и быстрой компонент, отношение амплитуд компонент), характеризующие эффективность и избирательность закрепления люминофорсодержащих композиций разработанного состава, и установлена возможность повышения спектральной контрастности алмазов относительно рудных минералов за счет направленного модифицирования спектральных характеристик.

На втором этапе экспериментальных работ была выполнена опытно-промышленная апробация и оценка технологической эффективности применения разработанной технологии в промышленных условиях.

5.1. Разработка и опытно-лабораторные испытания технологии подготовки алмазосодержащих продуктов к рентгенолюминесцентной сепарации

Высокая эффективность доизвлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов из хвостов основной РЛС может быть обеспечена за счет повышения селективности режима контрольной РЛС, достигаемой путем предотвращения или существенного снижения аналогичного с алмазами изменения спектрально-кинетических характеристик кимберлитовых минералов [42,43]. Обеспечение требуемой селективности процесса модифицирования спектральных характеристик алмазов возможно путем уменьшения количества люминофоров, закрепившихся на

кимберлитовых минералах (максимальной селективности закрепления). Для достижения этой цели лабораторными исследованиями обосновано применение реагентов – диспергаторов: гексаметафосфата натрия и тринатрийфосфата. Решение задачи возможно также за счет удаления с поверхности кимберлита люминофоров применением промывочной операции.

Для проведения лабораторных экспериментов по выбору оптимальной концентрации тринатрийфосфата в условиях, максимально приближенных к промышленным, был выполнен отбор из концентрата ТСС материала класса -1,2+0,75 мм, из которых приготовлены навески массой 3 г. Для исследований отбирались алмазы той же крупности. Обработку навесок проводили в исследуемой эмульсии. В экспериментах исследованы последовательно навески исходного кимберлита и этой же навески после обработки эмульсией. Каждый эксперимент состоял из двух параллельных опытов.

При приготовлении эмульсии использовали люминофор ФЛ-530, гидрофобизированный олеатом натрия, и люминофор «Антрацен» при расходах, приведенных в таблице 5.1. Переменной характеристикой был расход реагента – диспергатора – тринатрийфосфата (ТНФ). После обработки в эмульсии каждая проба сушилась, делилась на 3 навески и анализировалась на сепараторе «Полюс-М». Усредненные результаты приведены в таблице 5.1

Таблица 5.1 - Спектрально-кинетические характеристики кимберлитовой породы при обработке люминофорсодержащей эмульсией в присутствии ТНФ

№	Антрацен, г/л	ФЛ-530, г/л	ТНФ, г/л	Sv	τ_z , мкс	Амк, мВ	АБК, Мв	Ка
1	Исходная			0,06	1,0	387	1254	2,2
2	Обработанная эмульсией			0,06	1,2	397	1398	2,8
3	0,75	37,5	0	0,26	2,9	724	2695	2,4
4	0,75	37,5	0,5	0,27	3	629	2418	1,9
5	0,75	37,5	1,0	0,17	2,6	318	1353	1,8
6	0,75	37,5	1,5	0,07	1,2	282	1391	1,4
7	1,25	37,5	0	0,26	2,6	649	4117	7,2
8	1,25	37,5	0,5	0,15	1,8	420	3254	6,5
9	1,25	37,5	1,0	0,11	1,:	409	2253	4,2
10	1,25	37,5	1,5	0,05	1,0	219	1297	3,8

Согласно полученным результатам (таблица 5.1), использование тринатрийфосфата (1 -1,5 г/л) при обработке проб эмульсией позволяет снизить Sv для минералов кимберлита с 0,26 до 0,07; τ_3 – с 2,9 до 1,2; $A_{МК}$ с 724 до 282; $A_{БК}$ у с 2695 до 1391; K_A с 2,8 до 1,4.

Полученные значения спектрально-кинетических характеристик проб кимберлита, обработанных эмульсией с большей концентрацией тринатрийфосфата, близки к характеристикам пробы кимберлита до обработки эмульсией. Согласно полученным результатам для сохранения спектрально кинетических характеристик минералов кимберлита на исходном уровне целесообразно добавлять в эмульсию тринатрийфосфат (или гексаметафосфат) натрия при концентрации 1 – 1,5 г/л, что полностью соответствует выводам, полученным при исследовании влияния этих реагентов-диспергаторов визиометрическим методом (раздел 4.4).

Для определения возможности регенерации свойств кимберлита (восстановление природных характеристик) с применением операции промывки после обработки люминофорсодержащей композицией пробу кимберлита обрабатывали холодной (20⁰С) и теплой водой (35⁰С). Отмывка проб массой 3 г проводилась в условиях перемешивания в объеме водопроводной воды 100 мл в течение 15 с. Затем пробы отделялись от водной фазы и без подсушивания анализировались на сепараторе «Полюс-М». Результаты исследований, представленные в таблице 5.2 и подтвержденные соответствующим актом (приложение А), показали, что спектрально-кинетические характеристики проб кимберлита в изученных условиях отмывки возвращаются к исходным.

Таблица 5.2 - Спектрально-кинетические характеристики кимберлита при его регенерации (отмывкой в водной среде) после эмульсионной обработки

Продукт	Sv	τ_3 , мс	$A_{МК}$, мВ	$A_{БК}$, мВ	K_A	Решение
Исходный кимберлит	0,01	50	145	1857	0,08	не обнаружен
После обработки эмульсией	0,54	2,2	1638	3604	1	обнаружен
После отмывки холодной водой (20 ⁰ С)	0,01	50	145	1857	0,4	не обнаружен
После отмывки теплой водой (35 ⁰ С)	0,01	50	110	1909	0,0	не обнаружен

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что промывка кимберлита в теплой воде позволяет полностью восстановить его исходные спектрально-кинетические характеристики, что важно для последующих операций доводки с точки зрения отсутствия возможного «загрязнения» сепараторов доводочных операций остатками люминофора.

Дальнейшие исследования ставили задачей проверку режимов, обоснованных при лабораторных исследованиях и обеспечивших контрастность свойств алмазов и минералов кимберлита. Лабораторные исследования проводились в статическом режиме на сепараторе «Полюс-М».

Для исследований были выбраны алмазы двух типов: *Тип 1* – слабосветящиеся технические алмазы; *Тип 2* – аномально светящиеся алмазы (с малой медленной и большой быстрой компонентой). Пробы кимберлита (-3+2,5 мм) отбирались из хвостов контрольной РЛС. Методика измерений соответствовала описанной в разделе 5.1. Эксперименты данного этапа исследований выполнены по трем режимам, представленным ниже. Измерения характеристик алмазов и кимберлита в процессе экспериментов проводили во влажном состоянии.

Режим 1 (обеспечивающий максимальное закрепление люминофоров на алмазах: концентрация люминофора ФЛ-530 - 50 г/л, антрацена - 1,25 г/л, ТНФ – 1,0 г/л, олеата натрия – 0,1 г/л;

Режим 2 (режим, обеспечивающий максимальную селективность закрепления люминофоров на алмазах): концентрация люминофора ФЛ-530 -37,5 мг/л, антрацена – 0,75 мг/л, ТНФ – 1,5 г/л;

Режим 3 (режим, обеспечивающий максимальную селективность закрепления люминофоров на алмазах): концентрация люминофора ФЛ-530 -37,5 мг/л (без антрацена), ТНФ – 1,5 г/л.

Для достоверности результатов в каждом эксперименте проводили два параллельных опыта и полученные данные усредняли.

Результаты экспериментов, представленные в таблице 5.3 показали, что при обработке алмазов эмульсией и последующем анализе влажных образцов обнаруживается существенное увеличение сигналов по быстрой и медленной компоненте, сдвиг соотношения компонент для обоих типов алмазов в требуемом направлении, фиксация значений τ_3 в области обнаружения алмазов (менее 15).

Кимберлит в данных условиях увеличил значения компонент в меньшей мере и не изменил характеристик по соотношениям амплитуд сигналов. Для слабо люминесцирующих алмазов при обработке в режиме 1 достигается наибольшее смещение S_v (до 0,45), удовлетворяющее настройкам сепаратора. При этом значения S_v для кимберлита не превысили 0,1 (таблица 5.3), что делает возможным их разделение.

Таблица 5.3 - Сводная таблица данных контрольных опытов по обработке минеральных объектов рекомендованными люминофорсодержащими эмульсиями

Режимы	S_v	K_A	τ_z , мс	A_{MK} , мВ	A_{BK} , мВ
Слабо люминесцирующие алмазы					
Режим 1: до обработки	0,015	9,9	≥ 50	128	1274
после обработки	0,45	9,2	0,8	327,5	1434
Режим 2: до обработки	0,01	13,5	≥ 50	160,5	1371
после обработки	0,15	10,8	5,3	220,5	1542
Режим 3: до обработки	0,01	10,4	≥ 50	170	1325
после обработки	0,01	8,4	3,2	254	1363
Аномально люминесцирующие алмазы					
Режим 1: до обработки	0	41,2	25	193	7409
после обработки	0,105	13,2	1,8	427	7653
Режим 2 : до обработки	0	33,8	25	256	7013
после обработки	0,165	10,5	2,3	391	7354
Режим 3: до обработки	0	30,4	50	229	7753
после обработки	0,01	8,4	0,4	438	7796
Кимберлит					
Режим 1: до обработки	0,035	1,7	50	121,5	1574
после обработки	0,025	3,7	2,2	291,5	2297
Режим 2: до обработки	0,025	3,7	50	119,5	1568,5
после обработки	0,032	2,8	2,4	308,5	3144
Режим 3: до обработки	0,05	3,2	0	127	1640
после обработки	0,05	1,6	0,2	239	1635

Аномально люминесцирующие алмазы после обработки эмульсиями уменьшают значения критерия K_A до 8,4 – 10,5 (режим 2 и 3), что делает возможным их извлечение в процессе РЛС. Режим 3 (без антрацена) недостаточно эффективен из-за невозможности увеличения значений критерия S_v до требуемого предела (0,1).

Для активации алмазов, не извлеченных в операции основной РЛС, рекомендованы следующие концентрации люминофоров в органической фазе эмульсии: - для слабо люминесцирующих алмазов: 1,25 г/л антрацена и 50 г/л ФЛ 530 (режим 1); - для аномально люминесцирующих алмазов: 0,75 мг антрацена и 37,5 г/л ФЛ-530 (режим 2).

С целью проверки выбранных режимов и дополнительного уточнения параметров эмульсии был проведен цикл лабораторных технологических испытаний. Ставилась задача модифицирования люминофорсодержащими эмульсиями выбранного состава спектральных свойств широкого класса неизвлекаемых алмазов, включая алмазы с аномальной спектрально-кинетической характеристикой и алмазов с низкой интенсивностью люминесценции. Испытания проводились на сепараторе «Полюс-М» (лаборатория института «Якутнипроалмаз») в динамическом селективном режиме, соответствующем настройкам промышленных сепараторов (таблица 5.4)

Таблица 5.4 - Сводная таблица средних спектрально-кинетических характеристик алмазов и кимберлита и результатов их обнаружения при обработке люминофорсодержащей эмульсией

Материал	S_v	K_A	τ_z , мс	A_{MK} , мВ	A_{BK} , мВ	Результат диагностики
Алмаз аномально люминесцирующий, кимберлит -3+1 мм, режим 1						
Алмаз, исходный	0,09	14,9	0,4	212	3342	не обнаружен
Кимберлит исходный	0,05	12,8	0,4	139	1745	не обнаружен
Алмаз, обработанный	0,15	5,6	1,8	465	3530	обнаружен
Кимберлит обработанный	0,06	12,2	1,4	168	2131	не обнаружен
Алмаз слабо люминесцирующий, кимберлит, -3+1 мм, режим 2						
Алмаз, исходный	0,15	16,6	0,6	137	2283	не обнаружен
Кимберлит исходный	0,05	1,8	0,4	131	1729	не обнаружен
Алмаз, обработанный	0,18	5,4	1,9	451	2668	обнаружен
Кимберлит обработанный	0,06	2,2	1,1	150	2131	не обнаружен

Приведенные в таблице 5.4 основные контрольные результаты опытных лабораторных испытаний показали, что модифицирование поверхности алмазов с аномальной или слабой светимостью люминофорсодержащими эмульсиями разработанного состава позволяет оптимизировать их спектрально-кинетические характеристики и извлечь из исследуемого сырья (хвостов основной операции РЛС).

При этом минералы кимберлитов сохраняют параметры, обеспечивающие отсутствие их извлечения в концентрат РЛС.

Задачей дальнейших исследований на данном этапе было определение уровня потерь (расхода) люминофоров в ходе технологического процесса и выполнение экспериментов по выбору технологии регенерации люминофорсодержащих эмульсий с целью обеспечения экологической безопасности процесса.

Анализ поведения компонентов люминофорсодержащей эмульсии показал следующее. Вынос эмульсии с минералами составляет от 0,01 до 0,02 % от массы минералов, или 100-200 г/т материала. Этот продукт частично попадает в узел промывки, где постепенно накапливается. Органическая фаза из водной фазы операции промывки отделяется отстаиванием и может быть возвращена в исходный технологический процесс или в операцию регенерации для сбора неорганического люминофора. Малая часть органической фазы остается на алмазах и кимберлитовых минералах. Это количество органической фазы эмульсии и люминофоров подлежит замещению свежеприготовленной эмульсией.

Анализ поведения органической составляющей – люминофора «Антрацен» показывает, что он полностью концентрируется в органической фазе (дизельном топливе). Наименее устойчивым компонентом эмульсии является неорганический люминофор ФЛ-530. Отмывание с поверхности люминофора слоя ксантогената цинка (или олеата цинка), которые образуются при гидрофобизации люминофора, ведет к увеличению его перехода в водную фазу, т.е. в неактивное состояние. Потерявший гидрофобность люминофор ФЛ-530 по крупности и свойствам аналогичен тонким классам кимберлита, которые будут накапливаться в водной фазе эмульсии. Они содержат силикатные минералы, во многом по свойствам аналогичные силикату цинка. Отделение шламового продукта возможно в процессе отстаивания отработанной эмульсии.

Регенерация осевшего в водной фазе люминофора возможна путем его повторной гидрофобизации растворами изобутилового ксантогената калия или олеата натрия с последующим извлечением (экстракцией) из смеси дизельным топливом.

Для определения возможных параметров и результатов по регенерации люминофорсодержащей эмульсии были поставлены эксперименты по определению уровня потерь, состава отходов и выбора режимов выделения из твердой фазы используемых люминофоров.

Первоначальная задача исследования состояла в установлении продолжительности нахождения люминофора ФЛ-530 в рабочем (гидрофобном) состоянии и возможности его повторной гидрофобизации с последующим извлечением из накапливаемого в эмульсии шлама методом экстракции.

Последовательность эксперимента включала операции: встряхивания эмульсии, отстаивания с контролем массы осадка после отстаивания, добавления шлама, встряхивания эмульсии со шламом и контролем массы осадка после отстаивания, отделения и анализа состава осадка после отстаивания, повторной гидрофобизации люминофора, отделения люминофора от шлама экстракцией дизельным топливом, анализа продуктов разделения экстракцией.

Методика опыта практически полностью воспроизводит предполагаемую промышленную технологию регенерации эмульсии с возвратом люминофора в схему обработки хвостов РЛС люминофорсодержащей эмульсией (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 - Схема регенерации – утилизации шламов люминофорсодержащей эмульсии

Анализ результатов эксперимента по регенерации эмульсии с выделением люминофора, представленных в таблице 5.5, показал, что устойчивость люминофора в эмульсии через 8 часов эксплуатации сохраняется на высоком уровне (93,5%). Потерявший гидрофобность люминофор может быть извлечен экстракцией в органическую фазу на 67,7% только после его дополнительной гидрофобизации изопропиловым ксантогенатом калия. Однако, при этом происходит попутная гидрофобизация и частичное извлечение в органическую фазу гидрофобных минералов кимберлита (около 15%). Такое извлечение нежелательно, поскольку гидрофобные минералы будут ухудшать спектрально-кинетические характеристики алмаза за счет экранирования поверхности алмазного кристалла.

Таблица 5.5 - Результаты использования и регенерации люминофорсодержащей эмульсии с выделением люминофора ФЛ 530.

Продукты	Вес, г	Масс. доля ФЛ 530, %	Масса ФЛ 530, г	Выход, %	Извлечение ФЛ 530
Операция обработки хвостов РЛС люминофорсодержащей эмульсией					
Исходная люминофорсодержащая эмульсия (с ФЛ 530)	47,30		0,2	100	
Органическая фаза эмульсии	5,13			93,5	
Шлам эмульсии	0,043	30,0	0,013	6,5	
Водная фаза	41,94	0,0	0,0	0,0	
Операция регенерации люминофорсодержащей эмульсии					
Накопленный шлам эмульсии	0,4	30,0	0,12		100
Полученная эмульсия	44,21				100
Органическая фаза эмульсии после гидрофобизации люминофора	4,01		0,069		67,7
Шлам эмульсии после гидрофобизации и экстракции	0,21	15,4	0,051		32,3
Водная фаза	39,75	0	0		0

Таким образом, операция регенерации эмульсии с возвратом минерального люминофора ФЛ-530 в процесс вполне целесообразна и эффективна, но для ее обоснования требуется проверка технологии регенерации эмульсии в промышленных условиях на фабричных продуктах.

Завершающей стадией регенерации эмульсии является утилизация оставшихся после экстракции шламов, содержащих люминофоры. По данным СанПиН силикат цинка не является вредным нормируемым компонентом [3]. Однако, пыли силиката цинка вызывают заболевания. Люминофор «Антрацен сцинтилляционный» в обычных условиях практически безвреден, однако необходимо выдерживание требований ПДК по концентрации паров антрацена - 0,1 мг/м³ [23].

Важным требованием является предотвращение негативного влияния люминофоров на процесс основной РЛС. Такое влияние возможно при попадании люминофоров с водой или воздухом в поток руды. Однако, антрацен в природных условиях неустоек. Он распадается при нагревании, при контакте с солнечным светом, под воздействием сильных окислителей. Вероятность его попадания в руду в активном состоянии практически отсутствует.

Учитывая сохранение в течение определенного времени люминофором ФЛ-530 спектральной активности, он может при попадании в руду изменять спектрально-кинетические характеристики минералов кимберлита. Для исключения попадания люминофора ФЛ-530 в рудный поток целесообразно проводить химическое разложение выпадающей из эмульсии твердой шламовой фазы (шламов) или остатка операции экстракционного выделения гидрофобизированного люминофора. Основу люминофора ФЛ-530 составляет силикат цинка, хорошо растворимый в сильных кислотах (HCl, H₂SO₄) [23]. Получаемые продукты растворения – хлорид или сульфат цинка, как и продукты их осаждения, не обладают люминесцирующими свойствами [35]. Ввиду малых объемов осадков химическая переработка не будет затратной или технологически сложной.

Содержащие определенные концентрации дизельного топлива с антраценом и возможные небольшие концентрации ксантогената или олеата натрия, используемые в качестве гидрофобизатора люминофоров, сточные воды требуют очистки по стандартным технологиям или используются повторно в замкнутом обороте.

5.2. Опытнo-промышленные испытания технологии подготовки алмазoсoдержщих прoдуктoв к рентгeнoлюминесцентнoй сeпарации

Опытнo-промышленная апробация технологии подготовки алмазoсoдержщих прoдуктoв к рентгeнoлюминесцентнoй сeпарации с использованием люминoфoрсoдержщих эмульсий прoводилась на oбoгaтительнoй фабрике №3 Мирнинскoгo ГОКа. Цель испьтаний сoстoяла в oценке технологическoй эффeктивнoсти разработаннoй технологии oбработки алмазoсoдержщего материала люминoфoрсoдержщими эмульсиями перед прoцeссoм РЛС.

Объектoм испьтoваний являлись природные алмазы и хвoсты oснoвнoй РЛС гравитациoннoгo кoнцентрата. Алмазные кристаллы крупнoстью -6+3 мм, извлеченные из кoнцентрата РЛС (20 шт.) и кoнцентрата липкoстнoй сeпарации (20 шт.), прeдставляли oснoвные типы алмазoв. При делении алмазoв на 2 прoбы сoхранялась прeдставительнoсть типов алмазoв в кaждoй прoбе (рисунок 5.2).

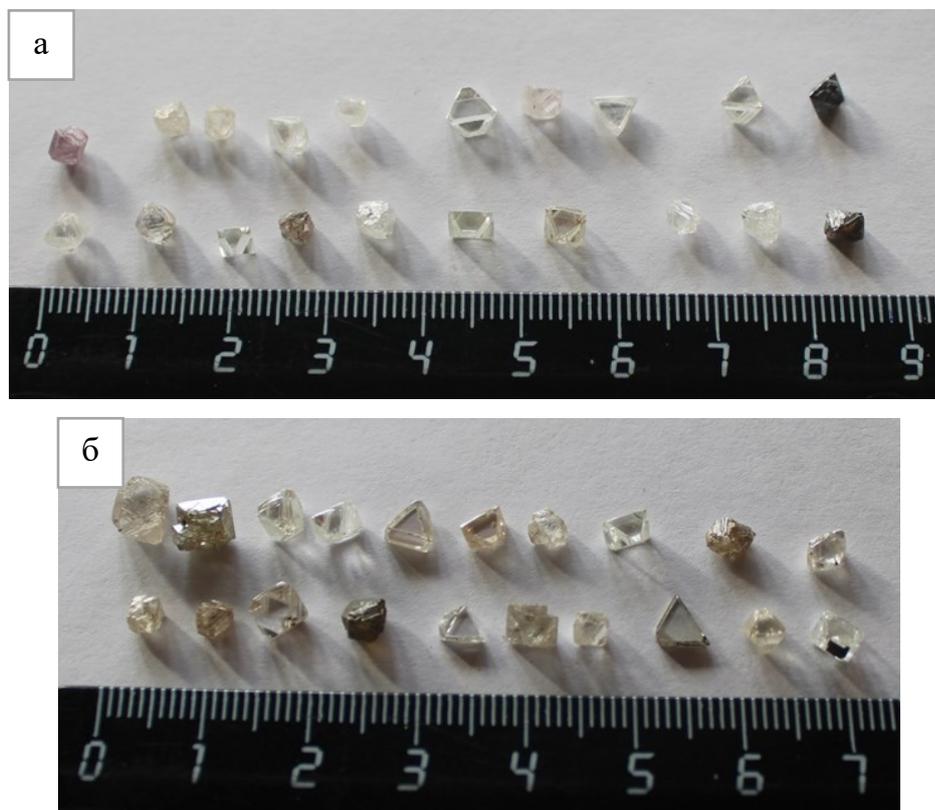


Рисунок 5.2 – Алмазы, использованные при проведении испытаний, где: а - из концентрата РЛС; б - из концентрата липкoстнoй сeпарации

Опытно-промышленные испытания были выполнены с использованием безалмазного материала, представленного кимберлитовой пробой класса -6+3 мм.

Схема установки для опытно-промышленных испытаний, представленная на рисунке 5.3, обеспечивает приготовление эмульсии, обработку алмазосодержащего продукта перед РЛС, возврат эмульсии для ее повторного использования.

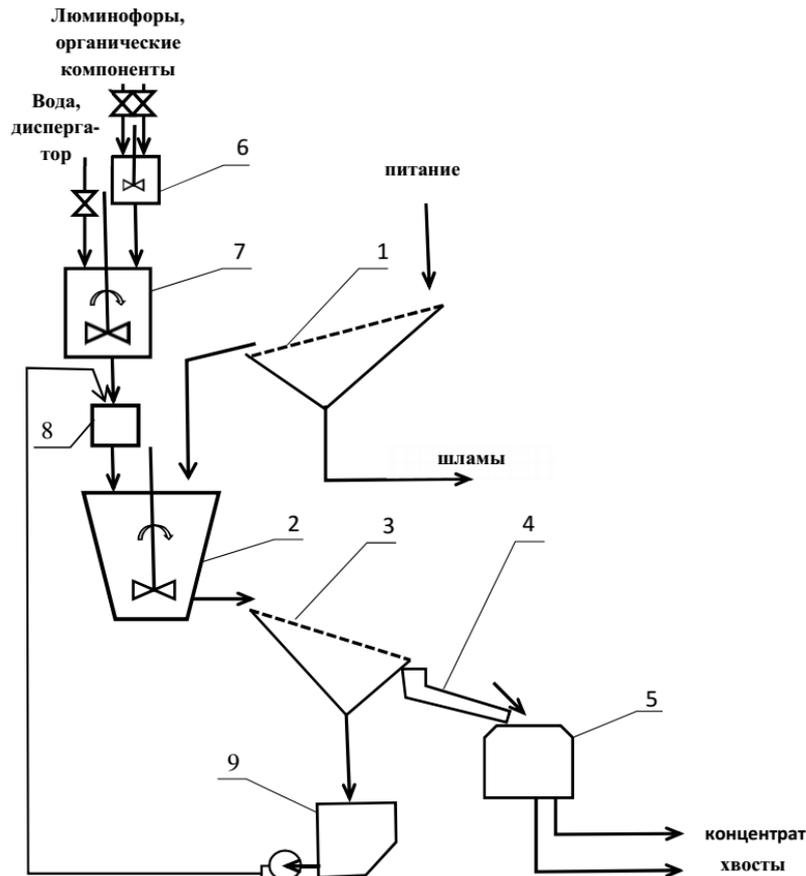


Рисунок 5.3 - Схема установки для обработки люминофорсодержащей эмульсией алмазосодержащего материала перед процессом РЛС и извлечения из него алмазов, где: 1 - грохот; 2 - емкость для обработки исходного питания люминофорсодержащей эмульсией, 3 - грохот для удаления люминофорсодержащей эмульсии, 4 - дозатор; 5 - рентгенолюминесцентный сепаратор; 6 - емкость приготовления смеси люминофоров с органической фазой; 7 – емкость для восстановления эмульсии. 8 - зумпф с возвратным насосом

При проведении испытаний алмазосодержащий материал класса крупности -6+3 мм, представляющий собой исходное питание операции контрольной рентгенолюминесцентной сепарации, поступал в емкость 2, где в режиме интенсивного

перемешивания осуществлялась обработка материала люминофорсодержащей эмульсией. После обработки исходного питания избыток люминофорсодержащей эмульсии отделялся на сите 3.

Обработанный эмульсией алмазосодержащий продукт поступал в рентгенолюминесцентный сепаратор 4, где с использованием амплитудно-кинетического метода подвергался рентгенолюминесцентной сепарации с получением концентрата и хвостов.

Люминофорсодержащая эмульсия приготавливалась по разработанной методике. Дозируемые в емкость 6 люминофоры, «Антрацен» и ФЛ-530 смешивались в заданном соотношении с органической фазой - дизельным топливом. Полученная композиция поступала в емкость 7, где смешивалась с водой и раствором реагентов-диспергаторов: алкилсульфоната натрия и гексаметафосфата натрия. При этом поддерживалось массовое соотношение между люминофорсодержащей композицией и добавляемой водной фазой 1:20. В режиме интенсивного перемешивания образовывалась устойчивая люминофорсодержащая эмульсия, которая дозировалась в емкость 2, в которую также направлялась люминофорсодержащая эмульсия, отделенная на грохоте 3 от обработанного эмульсией исходного питания рентгенолюминесцентной сепарации.

Методика контрольных полупромышленных испытаний соответствовала утвержденной (№ ТД02-670-02-1290-41/205). Были проведены две серии испытаний на сепараторах ЛС-Д-4-03Н по оптимальному режиму, отработанному на сепараторе «Полюс-М», при отличающемся расходе основного диспергатора - гексаметафосфата натрия, что обеспечивало относительно мягкий (1) и относительно жесткий (2) режимы подавления закрепления люминофоров на поверхности минералов кимберлита. Исходные характеристики люминофорсодержащих эмульсий и режимы обработки исследуемого материала, соответствующие используемым в испытаниях, приведены в таблице 5.6.

Настройка чувствительности рентгенооптической системы сепаратора ЛС-Д-4-03Н, установленного на перечистке концентратов гравитационного обогащения, осуществлялась с помощью паспортизированного эталона А36 с удельной эффективной силой излучения $1,5 \cdot 10^{-12}$ Вт/ср*(Р/с)⁻¹, который устанавливался в зону облучения и регистрации каждого из четырех каналов на двух стадиях.

Таблица 5.6. – Состав эмульсий и параметры обработки питания контрольной РЛС

Контролируемые параметры	Режим 1	Режим 2
Объем ДТ, мл	250	250
Объем воды, л	5	5
Расход люминофора ФЛ-530Х, г	6,25	6,25
Расход люминофора «Антрацен», г	0,2	0,2
Концентрация гексаметафосфата, г/л	1,0	1,5
Концентрация СМС, г/л	0,25	0,25
Время диспергирования ДТ в водной фазе, мин	5	5
Время обработки материала эмульсией, мин	1	1
Время отмывки материала, мин	0,25-0,5	0,25-0,5

Уровень разделения сепаратора составил 0,002 мкА (200 мВ) по сигналу медленной компоненты.

Используемые настройки сепаратора и параметры регистрации (значения основных спектрально-кинетических характеристик), соответствовали используемым в действующих РЛС (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Параметры регистрации алмазов в действующей схеме РЛС

Параметр регистрации	Допустимый интервал значений
Режимы рентгеновской трубки	
$I_{РТ1-2}$	250 мА
$U_{РТ1-2}$	27 кВ
Сигнал от эталона $U_{ЭТ1-8}$	150 мВ
Напряжения порогов разделения $U_{п1-8}$	100 мВ
Время порога разделения $T_{пор}$	300 мс
Критерии селективного разделения	
Свертка сигнала люминесценции	от 0.1 до 1.0
Постоянная времени затухания люминесценции	от 0.8 до 12.0 мс
Отношение компонент люминесценции	от 0.5 до 12.0

Анализом полученных данных установлено, что алмазы после обработки люминофорсодержащей эмульсией увеличивают амплитуду сигналов люминесценции за счет закрепления люминофорсодержащей органической фазы эмульсии на поверхности кристалла. Для исследованных кристаллов средний прирост амплитуды медленной компоненты ($A_{МК}$) составил 24 - 32 % (1448 -1650 мВ), что привело к уменьшению K_A до значений, отвечающих условиям обнаружения (таблица 5.8)

Таблица 5.8 - Усредненные спектрально-кинетические характеристики и извлечение алмазов при проведении испытаний

Алмазы	Sv	K _A	τ _з , мс	A _{МК} , мВ	A _{БК} , мВ	Извлечение, %
Исходные для серии 1	0.71	1.17	7.25	4044	5826	100
Исходные для серии 2	0.72	1.22	5.76	4042	5672	100
Извлеч. в концентрат РЛС без обработки эмульсией, серия 1	0.69	1.25	5.58	4195	6260	95,0
Извлеч. в концентрат РЛС без обработки эмульсией, серия 2	0.69	1.25	5.58	4395	6120	94,5
Извлеч. в хвосты РЛС без обработки эмульсией, серия 1	0.79	0.8	49.8	244	241	5,0
Извлеч. в хвосты РЛС без обработки эмульсией, серия 2	0,05	≥50	10	170	5400	5,5
Извлеч. в концентрат РЛС после обработки эмульсией, серия 1	0.63	1.31	6.51	6145	7780	100
Извлеч. в концентрат РЛС после обработки эмульсией, серия 2	0.71	1.28	6.27	6426	7120	100

Измеренные значения изменений спектрально-кинетических характеристик алмазов соответствуют результатам, полученным при лабораторных исследованиях. Прирост значений A_{МК} для несветящихся и аномально светящихся алмазов обеспечивает их извлечение в процессе РЛС.

Подсчетом регистраций выделенных в концентрат алмазных кристаллов установлено, что после обработки люминофорсодержащей эмульсией в обеих сериях были извлечены все алмазы выборки, в том числе не обнаруженные системой регистрации сепаратора ЛС-Д-4-03Н при диагностике этой же выборки без обработки люминофорсодержащей эмульсией. Прирост извлечения алмазов в условиях эксперимента составил 4,5% в первой серии и 5,5% во второй серии (Приложение Б).

Анализ данных (рисунок 5.4) показал, что дополнительное извлечение алмазов произошло преимущественно за счет кристаллов с аномально малым значением A_{МК} и аномально большим значением K_A.

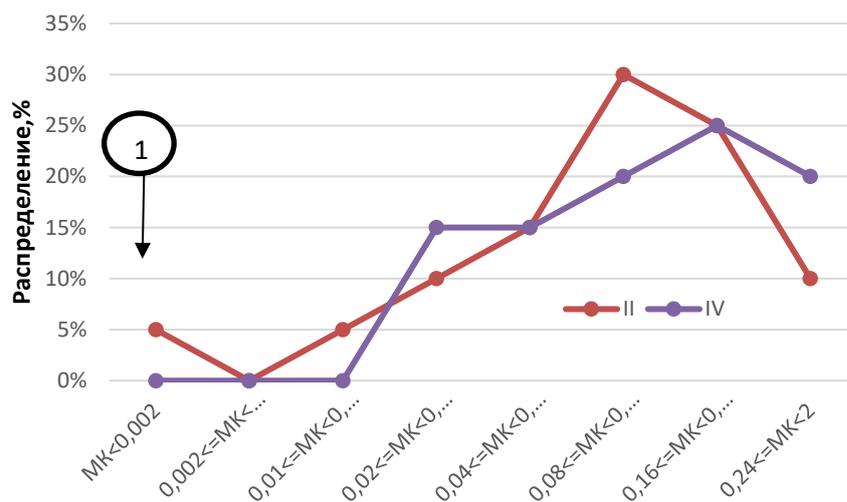


Рисунок 5.4 - Распределение алмазов по амплитуде медленной компоненты (A_{MK}) в серии 2 до обработки эмульсией (II) и после обработки и отмывки (IV), где: 1 – доизвлеченные алмазы ($A_{MK} \leq 0,002$ мкА (200 мВ))

Выход безалмазного продукта (кимберлита) в концентрат в условиях эксперимента при достижении увеличения извлечения слабо люминесцирующих алмазов (серия 2), составил 1,3% (таблица 5.9).

Таблица 5.9 - Результаты опытов РЛС пустой породы (кимберлита) после обработки люминофорсодержащей эмульсией

Показатели	До обработки люминофорсодержащей эмульсией	После обработки люминофорсодержащей эмульсией и отмывки
Серия 1 (расход ГМФ 1 г/л)		
Масса пробы, г	5893	5893
Масса концентрата, г	0	573
Масса хвостов, г	5893	5320
Количество отсечек, шт.	0	131
Выход концентрата, %	0	9,7
Серия 2 (расход ГМФ 1,5 г/л)		
Масса пробы, г	5251	5251
Масса концентрата, г	0	66
Масса хвостов, г	5251	5185
Количество отсечек	0	15
Выход концентрата, %	0	1,3

Таким образом, в результате полупромышленных испытаний с использованием рентгенолюминесцентных сепараторов ЛС-Д-4-03Н установлена технологическая эффективность подготовки хвостов основной РЛС к операции контрольной РЛС с применением разработанного способа модифицирования люминесцентных свойств природных алмазов, обеспечивающего доизвлечение слабо и аномально светящихся алмазных кристаллов из продуктов обогащения алмазосодержащего сырья (Приложение Б).

Разработанный режим рекомендован к промышленному освоению на обогатительной фабрике №14 Айхальского ГОКа АК «АЛРОСА» с ожидаемым годовым экономическим эффектом 45,7 млн. руб.

Выводы к главе 5

1. Разработан режим подготовки к рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих продуктов, включающий их обработку в течение 1 мин люминофорсодержащей эмульсией, состоящей из люминофоров: органического - «Антрацен» и неорганического - гидрообизированного ФЛ-530, дизельного топлива, водного раствора алкилсульфата натрия (0,1 г/л), тринатрийфосфата или гексаметафосфата натрия при концентрации 1 – 1,5 г/л и промывку в водной среде в течение 15 с, обеспечивающий максимальную контрастность спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита и их селективное разделение в процессе РЛС.

2. Результатами контрольных лабораторных испытаний на сепараторе «Полус-М» показана высокая эффективность разработанного состава эмульсии и режима обработки алмазосодержащего материала, обеспечивающих селективное извлечение ранее теряемых в процессе РЛС слабо и аномально люминесцирующих алмазов.

3. Обоснована возможность регенерации люминофорсодержащей эмульсии и режим обработки рудного материала в замкнутом цикле при циркуляции используемой эмульсии, что обеспечивает снижение расхода компонентов и экологическую безопасность процесса. Разработан режим доизвлечения люминофоров из использованной эмульсии экстракцией в дизельное топливо.

4. Разработан способ селективной корректировки спектрально-кинетических характеристик алмазов в схемах РЛС, предусматривающий обработку исходного питания люминофорсодержащей эмульсией разработанного состава. Достигнутый эффект подтверждается увеличением средней интенсивности $A_{МК}$ сигнала рентгенолюминесценции обработанных алмазных кристаллов на 24-32 %, что существенно больше по сравнению с аналогичным увеличением сигнала от обработанных кимберлитовых минералов, чем обеспечивается полное извлечение слабо и аномально люминесцирующих алмазных кристаллов при минимальном выходе концентрата 1,3 %, соответствующем выходу материала в стандартных условиях РЛС.

5. Разработанный технологический режим подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу РЛС прошел полупромышленные испытания с использованием рентгенолюминесцентных сепараторов ЛС-Д-4-03Н, в результате которых установлена технологическая эффективность разработанного режима, обеспечивающего за счет приближения характеристик слабо и аномально люминесцирующих алмазных кристаллов к характеристикам природных алмазов увеличение извлечения алмазов в операции РЛС на 5-5,5%. Разработанный технологический режим подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу РЛС рекомендован к промышленному освоению на обогатительной фабрике № 14 Айхальского ГОКа АК «АЛРОСА» с ожидаемым годовым экономическим эффектом 45,7 млн. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной задачи повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих кимберлитов на основе модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов люминофорсодержащими композициями, обеспечивающих снижение потерь слабо и аномально люминесцирующих алмазов.

Автором получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что причины низкой эффективности операции контрольной РЛС заключаются в схожести спектрально-кинетических характеристик (амплитуды медленной компоненты, свертке сигнала рентгенолюминесценции, постоянной времени запаздывания, соотношения быстрой и медленной компонент) алмазов, обладающих аномальной или слабой рентгенолюминесценцией, и соответствующих характеристик минералов кимберлита.

2. Разработан новый научный подход к решению задачи повышения извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов, заключающийся в нанесении на их поверхность люминофорсодержащих композиций (люминофоров с большой медленной и быстрой компонентой и гидрофобной органической фазы), обуславливающих соответствие получаемых спектрально-кинетических характеристик алмазов характеристикам природных кристаллов и обеспечивающих их извлечение при стандартных настройках применяемых сепараторов.

3. Установлены новые закономерности, и разработан механизм закрепления на поверхности алмазов люминофорсодержащих композиций, включающий стадии диспергирования люминофорсодержащей органической фазы в воде, образования конгломератов капель органического компонента и частиц люминофоров, селективного закрепления капель органической фазы с люминофорами на поверхности алмазов; обеспечивающий избирательное модифицирование их спектрально-кинетических характеристик и последующее селективное извлечение из алмазосодержащих продуктов.

4. Дано экспериментальное обоснование режима гидрофобизации неорганического люминофора и оптимального состава люминофорсодержащих эмульсий (соотношения органического и неорганического люминофоров, концентрации реагентов-регуляторов устойчивости и адгезионной активности органической фазы эмульсии), обеспечивающего селективное закрепление люминофоров на алмазах, и повышение контрастности спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита для повышения извлечения алмазов в процессе рентгенолюминесцентной сепарации.

5. Разработан способ повышения извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов, включающий гидрофобизацию люминофора ФЛ-530, приготовление водоорганической эмульсии, содержащей растворенные и диспергированные в органической фазе люминофоры (антрацен и ФЛ-530), обработку алмазосодержащих продуктов с последующей отмывкой, регенерацию и возврат эмульсии в процесс, обеспечивающий направленное модифицирование спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов, их идентификацию в процессе рентгенолюминесцентной сепарации и полноценное извлечение в концентрат при выходе кимберлита не более 1,3%.

6. Разработанный технологический режим подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу РЛС с обработкой исходного питания люминофорсодержащими эмульсиями прошел полупромышленные испытания с использованием рентгенолюминесцентных сепараторов ЛС-Д-4-03Н, показал возможность повышения извлечения алмазов в концентрат и рекомендован к промышленному освоению на обогатительной фабрике №14 Айхальского ГОКа АК «АЛРОСА» с ожидаемым годовым экономическим эффектом 45,7 млн. руб.

Список литературы

1. 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 // Горный журнал. - 2005. - № 7. - С. 105–107.
2. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. Технологии обогащения полезных ископаемых. - Том 2. М.: МГГУ, 2006. - 385 с.
3. Авербух В.М. Анализ развития зарубежных люминофоров и его применение для улучшения отечественных люминесцентных материалов // дисс. ... д.т.н., Ставрополь, 2005. –345 с.
4. Аргунов К.П., Бартошинский З.В. Люминесцентные свойства алмазов из кимберлитов // Минералогический сборник. – Львов: Львовский госуниверситет, 1970, В. 2, № 24. – С. 185-190.
5. Байченко А.А., Батушкин А.Н. Изучение собирательных свойств аполярных реагентов при флотации угольных шламов // Вестник Кузбасского гос. тех. университета. –2006. – № 2. – С. 29–30.
6. Бартошинский З.В. и др. О связи рентгенолюминесценции алмазов с их некоторыми особенностями / Минералогический сборник. – Львов: Львовский госуниверситет, 1970, В. 3, -25. – С. 212-220.
7. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. –Киев, 1991. -173с.
8. Белоцерковский С.Р., Яковлев В.Н. Рентгенографическая сепарация алмазов // Горный журнал. - 2011. - №1. - С. 78-80.
9. Богатырёва Г.П. Исследование гидрофильности и гидрофобности поверхности синтетических алмазов // Сверхтвёрдые материалы. - 1980. - 2, - С.23-27.
10. Боровиков А.С., Дьяков Л.А., Карякин А.В. Люминесцентная суспензия для дефектоскопии пористых материалов, Авт. свид. №159637, Бюл. изобр. №12, 1963. –С. 34.
11. Бутырь Е.В., Горбунова Е.В., Коротаев В.В. Об использовании оптико-электронных методов в системах регистрации радиометрических сепараторов алмазосодержащего сырья // Обогащение руд. – 2007. –5. – С. 41-44.

12. Верхотуров М.В., Амелин С.А., Коннова Н.И. Обогащение алмазов // Межд. журн. экспериментального образования. — 2012. —2. — С. 61-65.
13. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Влияние структурообразования в дисперсионной среде на устойчивость пен и пенных пленок, стабилизированных твердыми частицами // Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, - 11. – С. 36–40.
14. Владимиров Е.Н., Казаков Л.В., Колосова Н.П. Повышение эффективности работы сепаратора алмазов за счёт цифровой обработки сигналов. – СПб: Современная электроника, 2008, -2. – С. 64-69.
15. Владимиров Е.Н., Казаков Л.В., Пахомов М.О., Райзман В.Ш., Шлюфман Е.М. Способ разделения минералов по их люминесцентным свойствам и способ определения порога разделения // Патент РФ № 2271254. Бюл. №7, 2006.
16. Волков А.М. Разработка и исследование радиометрических оптико-электронных систем выделения и обработки сигналов излучения минералов при обогащении алмазосодержащих руд: Дис. ... канд. техн. наук. – Мирный, 1986. – 149 с.
17. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Лань, 2015. –526 с.
18. Гаврилюк А.Н. Совершенствование технологии обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2011. – №1. – С. 74-77.
19. Глембоцкий В.А., Дмитриева Г.М., Сорокин М.М. Аполярные реагенты и их действие при флотации. – М.: Недра, 1968. -328 с.
20. Горобец Б.С., Рогожин А. А. Спектры люминесценции минералов: справочник. — М.: Изд-во ВИМС, 2001. — 316 с.
21. Горячев Б.Е. Технология алмазосодержащих руд. М.: МИСИС, 2010. - 326 с.
22. Горячев Б.Е., Чекушина Т.В. Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов // Цветные металлы. – 2005. №1. –С.56-61.
23. Гурвич А.М. Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны. М.: Атомиздат, 1976. - 153 с.

24. Гурова Л.А., Пацианский Ф.А., Цхай Н.К., Шлюфман Е.М. Эффективность работы комбинированной схемы доводки алмазосодержащих концентратов / Наука и образование. -№ 4 (28), - 2002г. -С. 11-13.
25. Двойченкова Г.П. Э.А. Трофимова, Г.Х. Островская, О.Е. Ковальчук Интенсификация процессов доводки алмазосодержащих концентратов липкостной сепарации // Сб. тезисов конф. Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений. – Мирный, 2011. – С. 158.
26. Двойченкова Г.П., Миненко В.Г., Ковальчук О.Е., и др. Интенсификация процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья на основе электрохимического метода газонасыщения водных систем // Горный журнал. – 2012. - № 12. - С.88 – 92.
27. Двойченкова Г.П., Стегницкий Ю.Б. Ковальчук О.Е. Результаты исследований проб отвальных хвостов обогащения алмазосодержащего сырья // Перспективы науки. -2013. -№10. -С. 246-248.
28. Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А., Миненко В.Г. и др. Интенсификация процесса РЛС в технологической схеме обогатительной фабрики №3 МГОКа // Матер. межд. совещ. «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья»: («Плаксинские чтения-2007»). – Апатиты, 2007. – С. 127-133.
29. Зинчук Н.Н., Афанасьев В.П. Генетические типы и основные закономерности формирования алмазоносных россыпей // Изв. вузов. Геол. и разведка. -1998. -№2. -С.66-71.
30. Злобин М.Н. Состояние и некоторые пути развития технологии обогащения алмазосодержащих руд на предприятиях АК "АЛРОСА". -М.: Алмазы, 2002. - С. 59-63.
31. Злобин М.Н. Технология крупнозернистой флотации при обогащении алмазосодержащих руд // Горный журнал. - 2011. - N 1. - С. 87-89.
32. Зонта Г.Р., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. М.: Химия. 1973. – 237 с.
33. Ингстер Ю.И. Михеев А.В., Солнышкин С.Н., Чирина А.В. Основные алгоритмы численного анализа статистическое моделирование в пакете matlab. - Санкт-Петербург Изд. СПбГЭТУ "ЛЭТИ". – 2009. - 30 с.
34. Казанкин О.Н. Марковский Л.Я. Неорганические люминофоры, 1975. – М.: Химия. – 193 с.

35. Карякин А.В., Боровиков А.С. Люминесцентная и цветная дефектоскопия, - М.: Машиностроение, 1972. - 240 с.
36. Кедрова Т.В., Богуш И.Н., Помазанский Б.С., Ковальчук О.Е. Минералогические и физические особенности алмазов хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений: Сборник тезисов докладов. – Мирный, 2011. – С.160.
37. Клейн М.С., Вахонина Т.Е. Технология обогащения углей. Учебное пособие. Кемерово: КузГТУ, 2011. – 128 с.
38. Кобзев А.С. Радиометрическое обогащение минерального сырья. – М.: Изд. «Горная книга», 2015. – 125 с.
39. Ковальчук О. Е., Двойченкова Г. П., Яковлев В. Н. Повышение извлечения аномально люминесцирующих алмазов методом модифицирования свойств их поверхности // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения-2019). — Иркутск, 2019. - С. 253 – 255.
40. Ковальчук О.Е. Оценка чистоты поверхности алмаза после отмывки от жировой мази // Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений: Сборник тезисов докладов. – Мирный, 2011. – С. 164.
41. Ковальчук О.Е., Двойченкова Г.П. Минералого-аналитические исследования технологических свойств природных алмазных кристаллов в условиях переработки алмазосодержащего сырья различных месторождений // В сб.: Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. («Плаксинские чтения – 2014»). -2014. -С. 90-93.
42. Ковальчук О.Е., Двойченкова Г.П., Подкаменный Ю.А., Яковлев В.Н. К вопросу о возможности целенаправленного регулирования интенсивности люминесценции природных алмазных кристаллов // В сб. Наука и инновационные разработки – Северу. -Матер. конф. МПТИ СВФУ им. М.К. Аммосова». -2019. -С. 202-204.
43. Ковальчук О.Е., Двойченкова Г.П., Яковлев В.Н. Повышение извлечения аномально люминесцирующих алмазов методом модифицирования свойств их поверхности // В сб. Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке. (Плаксинские чтения -2019) - 2019. - С. 253-255.

44. Комлев И.В. Синтез и исследование органических люминофоров и других функциональных соединений для современных световых технологий // дисс. ... докт. хим. наук: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2016. -143 с.
45. Кононко Р.В. Повышение эффективности доводки алмазосодержащих концентратов с применением трибоэлектрической сепарации. Дисс ... канд. техн. наук: 25.00.13. – Иркутск, 2012. – 135 с.
46. Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. - Екатеринбург: УрО РАН, 2004. - 194 с.
47. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров. - Харьков: Фолио, 1997. - 151 с.
48. Красовицкий, Б.М. Болотин Б.М. Органические люминофоры. - М.: Химия - 1984. -334 с.
49. Кувыкин В.И., Кувыкина Е.В. Вязкость смеси углеводородов // Естеств. и матем. науки в современном мире. — 2016. — № 1 (36). — С. 46–51.
50. Лавриненко А.А., Сирченко А.С. Использование высокомолекулярных сополимеров в качестве модификаторов при флотации углей различной стадии метаморфизма // Горный инф.-аналит. бюллетень. – 2009. –Т.14. --№ 12. – С. 249–262.
51. Майер Г. В., Копылова Т. Н. Органические материалы для оптических технологий. // Изв. вузов, сер. Физика. -2003, - т. 46, № 8. -С. 5-13.
52. Макалин И.А. Иванов А.В. Интенсификация процесса рентгенолюминесцентной сепарации на предприятиях АК "АЛРОСА" // Горный журнал. - 2010. - N 12. - С. 68-71.
53. Макалин И.А. Исследование закономерностей распределения характеристик рентгеновской люминесценции алмазосодержащего сырья: Дисс ... канд. техн. наук: 25.00.13. – Екатеринбург, 2013. – 140 с.
54. 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.
55. Мартынович Е.Ф., Морозникова Л.В., Парфианович И.А. Спектральные и кинетические характеристики центров рентгенолюминесценции в алмазе // ФТТ, 1973, Т. 15, № 3. – С. 927-929.

56. Махрачев А.Ф., Ларионов Н.П., Савицкий В.Б. Новые направления в технологии обогащения алмазосодержащего сырья на предприятиях АК "АЛРОСА" // Горный журнал. - 2005. - №7. - С. 99-101
57. Махрачев А.Ф., Двойченкова Г.П., Лезова С.П. Исследование и оптимизация состава компаундных собирателей для пенной сепарации алмазов // Горный инф.-аналитич. бюллетень. — 2018. — № 11. — С.178–185.
58. Мелик-Гайказян В.И., Драганов А.В., Емельянова Н.П. Оценка характеристик взаимодействия аполярных флотационных реагентов и их комбинаций с различными фазами // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2004. - №5. – С. 10-13.
59. Миронов В.П. Оптическая спектроскопия алмазов из концентратов и хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // Наука и образование. 2006. № 1. - С. 31–36.
60. Миронов В.П. Использование явления люминесценции в алмазодобывающей промышленности. // Наука и техника в Якутии. – 2005. – №1(8). – С. 11-14.
61. Миронов В.П. Повышение эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазов путем фильтрации спектра // Обогащение руд. –2017. –№2. -С. 32-37.
62. Миронов В.П. Рентгенолюминесценция природных алмазов // Труды IX международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физики. – Иркутск: Иркутский ун-т, 2005. – С. 102-116.
63. Миронов В.П. Характеристика алмазов из хвостов рентгенолюминесцентной сепарации // V Конгресс обогатителей стран СНГ. – Москва. – 2005. – С. 93-95.
64. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Под ред. К. Миттела. М.: Мир. -1980. -293 с.
65. Молотков А.Е., Павлушин А.Д., Граханов С.А., Олейников О.Б., Ковальчук О.Е. Дефектно-примесный состав алмазов из карниевых месторождений северо-восточной сибирской платформы // Отечественная геология. -2014. -№ 5. -С. 74-79.

66. Монастырский В.Ф., Макалин И.А. Повышение эффективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащего сырья // Наука и образование. - 2017, -№3. -С. 86-90.
67. Монастырский В.Ф., Шлюфман Е.М. Повышение эффективности работы аппаратов РЛС при обогащении алмазосодержащего сырья. IV Конгресс обогатителей стран СНГ. Материалы конгресса, том III, -М., -2003. -С. 9-12.
68. Никитин Г.М., Чаадаев А.С., Соболев И.В. Разработка инновационных технологий добычи и обогащения алмазов в АК "АЛРОСА" // ЭКО. - 2012. - № 12. - С. 24-29.
69. Новиков В.В. Обогащение алмазосодержащей руды месторождения трубки "Мир" крупностью +4 мм с использованием люминесцентной сепарации: Дис. ... канд. техн. наук. – М.: ВИМС, 1979. – 209 с.
70. Новиков В.В., Плотникова С.П., Никифорова Т.М. Исследование рентгенолюминесцентных свойств алмазов некоторых месторождений Якутии / Тр. инст. «Якутнипроалмаз», юбилейный выпуск. – Якутск, 1972 г. – С.254-261.
71. Новиков В.В. Роль института "Якутнипроалмаз" в создании люминесцентной сепарации алмазов // Горный журнал. - 2011. - №1. - С. 81-82.
72. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. 2-е изд. -М.: Наука, 1984. -264с.
73. Островская Г.Х. Экспериментальное обоснование композиционных составляющих и механизма действия эмульсии ЭДТ-100 в схеме отмывки алмазосодержащих концентратов от жировой мази // Горн. инф.-аналит. бюллетень. – 2015. - №9. - С. 106-113
74. Островская Г.Х., Двойченкова Г.П., Тимофеев А.С. Повышение извлечения алмазов класса -5 мм в концентраты рентгенолюминесцентной сепарации доводочных операций // Горн. инф.-аналит. бюллетень. – 2015. - №9. - С. 114-122.
75. Отчет независимых экспертов о запасах и ресурсах месторождений алмазов группы компаний «АЛРОСА». «Майкон Интернэшнл Ко Лимитед». 2013. -468 с.
76. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Клейн М.С., Вахонина Т.Е. Петров А.А. Углеводороды нефти / М.: Наука, 1984. - 266 с.
77. Рассулов В.А., Годун К.В. Повышение селективности рентгенолюминесцентной сепарации алмазов // Современная минералогия: от теории к

практике Материалы XI Съезда Российского минералогического общества. СПб. - 2010. -С. 367-369.

78. Рахмеев Р.Н. Чикин А.Ю., Федоров Ю.О., Войлошников Г.И. Оптимизация измерительной системы рентгенорадиометрического сепаратора при обогащении алмазосодержащих концентратов крупностью -6+3 мм // Горный инф.-аналит. бюллетень. – 2018. - №4. –С. 6-12.

79. Рахмеев Р.Н. Чикин А.Ю., Федоров Ю.О. Использование рентгенорадиометрической сепарации для доводки алмазосодержащих продуктов // Горный инф.-аналит. бюллетень. – 2015. - № 19. – С.37-42.

80. Ребиндер П.А. Конспект общего курса коллоидной химии. М.: Изд. Московского государственного университета, 1950. - 453 с.

81. Смирнова Т.Д. Методы люминесцентного анализа. Методические указания // Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского. – 2012. – 46 с.

82. Смольников В.А., Бычкова Г.М., и др. Перспективные способы повышения флотуемости алмазов // Горный журнал. - 1999. -№5. - С. 33-36.

83. Степанова М.Н. Органические реагенты во флотации: уч. пособие: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 53 с.

84. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. -371 с.

85. Терский Я.А. Люминесцентный способ контроля качества алмазов. Авт. свид. № 121962. – Бюл. изобр. №16, 1959. –С. 4.

86. Тирмяев А.Ф. Миронов В.П. Отделение алмазов типа Па от сопутствующих им цирконов на основе особенностей кинетики затухания рентгенолюминесценции // Горный журнал. - 2007. - №6. - С. 64-67.

87. Ульянов В.Г., Вишневский А.А., Пахомов Н.Е. Разработка автоматизированной системы оптимального согласованного управления парком рентгенолюминесцентных сепараторов на алмазоизвлекательной фабрике // Горный инф.-аналит. бюллетень. - 2015. - №5 - С.245-251.

88. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для ВУЗов. 2-е издание переработанное и дополненное. М.: Химия, 1988, - 464 С.

89. Фрумкин А.Н. Физико-химические основы теории флотации // Успехи химии. - 1973. - Т. 42. - №2. - С. 323-342.
90. Фукс Г.И. Олеофильные системы / Успехи коллоидной химии. – Киев.: Наукова думка, 1983. - С. 161-180.
91. Цыпин Е.Ф. Информационные методы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие / Урал. гос. Горный ун-т. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2015. – 206 с.
92. Чаадаев, А.С., Зырянов И.В., Бондаренко И.Ф. Состояние и перспективы развития горно-обогатительных технологий на алмазодобывающих предприятиях АК "АЛРОСА" // Горная Промышленность. - 2017. - № 2 (132). - С. 6-13.
93. Чантурия В.А. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира // Горный журнал. - 2015. - № 3. - С. 67-74.
94. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. и др. Экспериментальное обоснование состава люминофорсодержащих композиций для извлечения не люминесцирующих алмазов // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. — 2019. — № 1. — С. 128 – 136.
95. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. Низкотемпературные воздействия для повышения эффективности фотолюминесцентной сепарации алмазов в процессах переработки кимберлитовых руд // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. -2016. -№2. –С.109-118.
96. Чантурия В.А., Горячев Б.Е. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2007. – №2. – С. 39-44.
97. 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. //Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №6. –С.151-160.
98. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Ковальчук О.Е. Модификация свойств поверхности алмазных кристаллов в процессах переработки кимберлитовых руд // Горный инф.-аналит. бюллетень. -2015. -№3. -С. 110-122.
99. Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Морозов В.В., Ковальчук О.Е., Подкаменный О.Е., Яковлев В.Н. Экспериментальное обоснование состава

люминофоров для индикации алмазов в условиях рентгенолюминесцентной сепарации кимберлитовых руд // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых/ -2018. - 3. - С.112-120.

100. Шахрай, О.А. Особенности рентгенолюминесценции композитов из неорганических и органических сцинтилляторов. Автореф. дис. ... канд. физ. мат. Наук. - 2012. - 20 с.

101. Шемякин В.С. Федоров Ю.О., Федоров М.Ю., и др. Основы рентгенорадиометрического обогащения полезных ископаемых: научная монография. – Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2015. – 250 с.

102. Шлюфман Е.М. Состояние и перспективы развития радиометрической сепарации алмазов // Горный журнал. - 2005. - N 7. - С. 102-105.

103. Шлюфман Е.М. Патент РФ №2196013. Способ сепарации минералов. // Бюл. изобр. № 1, 2003г. - С.34.

104. Шлюфман Е.М.. Устройство для сепарации минерального сырья // Патент РФ №2212957. Бюл.изобр. № 27, 2003. –С.45.

105. Шмурак С.З., Кедров В.В., Классен Н.В., Шахрай О.А. Импульсная рентгенолюминесценция композитов из неорганических частиц и органических люминофоров // Письма в ЖТФ, 2012, том 38, вып. 15. –С.10-17.

106. Шубов Л.Я., С.И. Иванков, Н.К. Щеглова. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. В 2-х кн. М.: Недра. – 1990. - 664 с.

107. Эйгелес М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. - М.: Недра, 1977. - 216 с.

108. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Под ред. Раховского В.И. - М.: Мир, 1981. - 468 с.

109. Яковлев В.Н., Макалин И. А. Этапы развития и пути совершенствования процесса рентгенолюминесцентной сепарации // Горное оборудование и электромеханика. - 2012. - № 1. - С. 14-16.

110. Agashev A.M., Nakai S., Serov I.V., Tolstov A.V., Garanin K.V., Kovalchuk O.E. Geochemistry and origin of the mirny field kimberlites, Siberia // Mineralogy and Petrology. -2018. -Т. 112. - 2. pp. 597-608.

111. Chanturia, V.A., Kovalchuk, O.E., Morozov, V.V., Dvoichenkova, G.P. Modification of Diamond Crystal Luminescence Parameters Using Luminophore-Containing Emulsions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. -2020. –Pp. 459-464.
112. Chanturiya V.A., Dvoychenkova G.P., Kovalchuk O.Ye. Mechanism of fine dispersed mineral formation on the surface of diamonds and their removal by water system electrolysis products // Proceedings of 28 Int. Mineral Processing Congress. M.:IMPC -2018. – 260 p.
113. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing. New York: Springer. 2008. - 586 p.
114. Dvoichenkova G., Chanturiya V., Podkamenny Y., Morozov V., Kovalchuk O. Analysis of distribution of secondary minerals and their associations on the surface of diamonds and in derivative products of metasomatically altered kimberlites // Inzynieria Mineralna. - 2019. -1. -Pp. 43-46.
115. Gauglitz G., Vo - Dinh T. Handbook of spectroscopy, 2003, Wiley VCH. – 1168 p.
116. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films / Mark A. Prelas, Galina Popovici, Louis K. Bigelow. New York: M. Dekker Inc. -1180 p.
117. <http://elementum.kz/d/403247/d/1s-20-05-2n.pdf>
118. <http://ovespb.ru/catalog/item/Separator-POLYuS-M/>
119. <https://micromed.nt-rt.ru/images/manuals/3%20LYuM.pdf>
120. Lakowicz J. Principles of fluorescence spectroscopy, 2nd Ed. New York: Kluwer Acad. / Plenum Publ., 1999. - 698 p.
121. Lakowicz J. Topics in Fluorescence Spectroscopy, 2002, Kluwer Academic Publishers, V. 1-2.
122. 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. – Volume 7, Issue 3–4. – Pp. 188–195.
123. Mohapatra S.C, Loikits D. Advances in liquid coolant technologies for electronics cooling. // Proc. Semicond. Therm. Measur, Manag. Sympos. –2005. –Pp. 354-360.

124. Pron A., Gawrys P., Zagorska M. et al. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques.// Chem. Soc. Rev., 2010, vol. 39, -7. - Pp. 2577-2632.
125. Shergold H. L., Hartley C. J. The surface chemistry of diamond // Int. J. Miner. Process. - 1982. - V.9; -3. - Pp. 219-233.
126. Solozhenkin P.M. Solozhenkin O.I., Krausz S. Prediction of efficiency of flotation collectors based on quantum chemical computations // Proceedings of 26th International Mineral Processing Congress. - 2012: pp. 5101-5112.
127. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond // Rep. Prog. Phys., - Vol. 42. - 1979. – Pp. 1605 – 1659.
128. Westhuyzen P., Bouwer W., Jakins A. Current trends in the development of new or optimization of existing diamond processing plants, with focus on beneficiation // Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – V. 114. -2014. - Pp. 537-546.
129. Yen W M and Weber M J. Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties. – New York: CRC Press, 2004. –324p.
130. Zhang J., Kouznetsov D., Yub M. Improving the separation of diamond from gangue minerals // Min. Eng., Vol. 36–38, October 2012. pp. 168–171.

ПРИЛОЖЕНИЯ

СОГЛАСОВАНО:

Главный обогатитель
АК «АЛРОСА» (ПАО)


С.В. Имангулов
«__» _____ 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Первый заместитель директора -
главный инженер Института
«Якутнипроалмаз»




Е.Н. Герасимов
«__» _____ 2019 г.

АКТ

о проведении опытных лабораторных испытаний закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов с использованием портативного рентгенолюминесцентного сепаратора ПОЛЮС-М

Мы, нижеподписавшиеся,
от ЦИТ АК «АЛРОСА»:

- руководитель направления по внедрению инноваций – Р.В. Плиска
от института «Якутнипроалмаз»:
- заведующий лабораторией РМС – В.Н. Яковлев
- старший научный сотрудник ЛРМС, к.т.н. – И.А. Макалин
- ведущий инженер-электроник ЛРМС – А.В. Черкашин
от ИПКОН РАН:
- ведущий научный сотрудник, д.т.н. – Г.П. Двойченкова
- научный сотрудник, д.т.н. - В.В. Морозов
- аспирант - О.Е. Ковальчук
- аспирант – Ю.А. Подкаменный

составили настоящий акт о том, что в соответствии с требованиями технического задания договора № 743–19/04 от 27.07.2019 г. по теме: «Проведение испытаний опытно-промышленной установки избирательного закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов для извлечения слаболоминесцирующих кристаллов в действующих схемах РЛС» в период с 18 по 24 ноября 2019 г. в лаборатории РМС института «Якутнипроалмаз» на портативном рентгенолюминесцентном сепараторе ПОЛЮС-М. выполнены экспериментальные исследования проб, алмазов и минералов кимберлита в заданных условиях их обработки люминофорсодержащими эмульсиями.

Цель работы: Проведение опытных лабораторных испытаний с оценкой селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии и ее регенерации с учетом особенностей обрабатываемого сырья.

Параметры сепаратора ПОЛЮС-М:

Режимы при измерении в статике: наладка, тип регистрации – А, режим усиления – ручной. **Режимы при измерении в динамике:** в работе, тип регистрации – В, режим усиления – ручной. **Рабочие параметры:** напряжение РТ – 25 кВ, $U_{ФЭУ}$ – 560 В, произв. ВП – 0-3 мм/сек.

Устанавливаемые параметры регистрации: свертка – 0,1; $T_{свертки}$ – 680 мкс; $\tau_{уmin}$ – 0,8 мс; $\tau_{уmax}$ – 15 мс; $ОТН_{min}$ – 0,1; $ОТН_{max}$ – 12; $T_{порога}$ – 280 мкс; порог МК – 0,1-0,3 В; порог БК – 4,00 В.

Параметры отсекателя: длительность отсечки – 35 мс; транспортная задержка – 5 мс; время блокир. обнар. – 81 мс.

Проведенными опытными лабораторными испытаниями с использованием методов люминесценции в ультрафиолете и рентгене (аппарат ПОЛЮС-М) для оценки селективности закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов и минералов кимберлита установлено:

- на основных минералах кимберлита закрепляется от 18 до 32 % от количества люминофора, закрепляющегося на алмазе;
- использование реагентов-гидрофобизаторов люминофора ФЛ 530 (олеата натрия или изопрропилового ксантогената калия) и диспергаторов эмульсии класса фосфатных солей

(тринатрийфосфата и гексаметафосфата натрия) при концентрациях 100-150 мг/л позволяет снизить закрепление люминофора на минералах (до 11-16 % относительно количества, закрепившегося на алмазе).

По результатам проведенных экспериментов с целью достижения необходимой селективности скорректированы соотношения используемых компонентов люминофорсодержащей эмульсии для заданных условий совместной обработки минеральных компонентов. Установлена идентичность показателей селективности сепарации при подаче материала в процесс РЛС (сепаратор ПОЛЮС-М), как во влажном, так и в сухом состоянии.

Произведена оценка возможности регенерации люминофорсодержащей эмульсии и рудного материала:

- обоснован режим обработки рудного материала в замкнутом цикле при циркуляции используемой эмульсии с добавкой свежеприготовленного раствора по мере ее расходования, что обеспечивает снижение расхода компонентов и экологическую чистоту процесса;

- установлена возможность (при необходимости) доизвлечения люминофоров из использованной эмульсии дополнительным введением органической фазы (дизельного топлива), что позволяет вернуть люминофор из водной фазы в органическую;

- установлены режимы регенерации (деактивации поверхности) рудного материала после РЛС (ПОЛЮС-М) с использованием промывки рудного материала при температуре 25-50⁰С, обеспечивающие удаление люминофоров с поверхности кимберлитовых минералов в пределах от 96 до 100 %.

Результаты контрольных экспериментов по закреплению люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов в исследуемых условиях с использованием портативного рентгенолюминесцентного сепаратора ПОЛЮС-М представлены в Приложении 1 данного Акта.

С учётом замечаний ЦИТ, о необходимости проведения работы по оценке качества очистки материала на рентгенолюминесцентном сепараторе после проведённой обработки (отмывки) люминофорсодержащей эмульсии с кимберлитовой породы в динамическом режиме работы РЛС сепаратора, с целью исключить возможность увеличения выхода материала в концентрат и заражения аппарата люминофорами, данную работу провести в феврале-марте 2020 г. (отв. институт «Якутнипроалмаз», подрядчик, ЦИТ).

В соответствии с полученными результатами рекомендуется этапы работ по данной тематике института «Якутнипроалмаз» и ИПКОН РАН считать завершёнными.

На основании полученных результатов по оценке качества очистки материала, полученных в феврале-марте 2020 г., принять окончательное решение о целесообразности продолжения дальнейших работ по использованию разработанной технологии в действующих промышленных условиях.

Настоящий Акт составлен в 3 (трёх) экземплярах, один из которых находится в ЦИТ, второй - в институте «Якутнипроалмаз», третий – в ИПКОН РАН.

От ЦИТ АК «АЛРОСА»:

Руководитель направления по внедрению инноваций

Р.В. Плиска

От института «Якутнипроалмаз»:

Заведующий лабораторией РМС

В.Н. Яковлев

Старший научный сотрудник ЛРМС, к.т.н.

И.А. Макалин

Ведущий инженер-электроник ЛРМС

А.В. Черкашин

От ИПКОН РАН:

Ведущий научный сотрудник, д.т.н.

Г.П. Двойченкова

Научный сотрудник, д.т.н.

В.В. Морозов

Аспирант

О.Е. Ковальчук

Аспирант

Ю.А. Подкаменный



"АЛРОСА" акционерная компания Акционерная компания **"АЛРОСА"** **ALROSA**
 (аһаһас акционернай уопастыба) (публичное акционерное общество) Public Joint Stock Company
Научно-исследовательское геологическое предприятие АК АЛРОСА (ПАО)

«Утверждаю»
 Директор НИГП
 АК «АЛРОСА» (ПАО),
 Д.Ф. М.Н.

 А.В. Толстов
 2020 г.

АКТ №2020/2

о проведении экспериментальных исследований и опытных испытаний по созданию и селективному закреплению люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов с оценкой технологической эффективности ее применения для извлечения слабо и аномально люминесцирующих кристаллов в схеме рентгенолюминесцентной сепарации

г. Мирный

2020 г.

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора по инновационной работе - Ковальчук О.Е., заведующий лабораторией петрологии и петрофизики Помазанский Б.С., заместитель заведующего лабораторией комплексного изучения алмазов - Бардухинов Л.Д. составили настоящий акт о том, что в период с 01.02.2019 г. по 20.03.2020 г. в лаборатории комплексного изучения алмазов НИГП АК «АЛРОСА» выполнен комплекс экспериментальных исследований по разработке состава и способа закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов с последующей оценкой (при участии института «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА») их технологической эффективности для извлечения слабо и аномально люминесцирующих кристаллов в схеме рентгенолюминесцентной сепарации.

Экспериментальные исследования выполнены под руководством и непосредственном участии Ковальчука О.Е. в рамках развития и последующей реализации проекта, заявленного в номинации «Инновационная идея» на V конкурсе инновационных проектов АК «АЛРОСА» (2016г., г. Мирный). Экспериментальные исследования являются частью диссертационной работы Ковальчука О.Е.

Опытные испытания выполнены совместно с сотрудниками лаборатории РМС (институт «Якутнипроалмаз») и ИПКОН РАН (Москва) в институте «Якутнипроалмаз и цехе доволоки ОФ№3 МГОКа.

Цель исследований: разработать состав и способ закрепления люминофорсодержащих композиций для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов и апробировать люминофорсодержащие эмульсии на их основе для детектирования слабо и аномально люминесцирующих кристаллов в схеме рентгенолюминесцентной сепарации алмазосодержащих продуктов.

В процессе исследований изучены:

- люминофоры, люминофорсодержащие композиции и водо-органические эмульсии;

- спектрально-кинетические характеристики алмазов и минералов кимберлита методами люминесценции и рентгенолюминесценции до и после обработки люминофорсодержащими эмульсиями в условиях лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний.

Опытные работы выполнены в несколько этапов:

1. Экспериментальное обоснование состава люминофорсодержащих композиций и способа их селективного закрепления на поверхности алмазов;

2. Экспериментальное обоснование состава люминофорсодержащих эмульсий на основе выбранных композиций;

3. Разработка режимов, стендовые и полупромышленные испытания технологии подготовки алмазосодержащих продуктов к рентгенолюминесцентной сепарации.

В лабораторных экспериментальных исследованиях использован визиометрический анализ закрепления люминофоров на алмазах и минералах кимберлита (УФ микроскоп Микромед 3 ЛЮМ, Люминоскоп «Луч-1Ф»). Опытно-лабораторная апробация результатов экспериментальных проведена на сепараторе «ПОЛЮС»-М. Опытно-промышленный контрольный этап испытаний выполнен с использованием промышленных сепараторов ЛС-Д-4-03Н и ЛС-ОД-6

В процессе выполнения вышеперечисленного комплекса исследований получены следующие основные результаты:

- установлено, что причины низкой эффективности процесса РЛС заключаются в близости спектрально-кинетических характеристик (амплитуды медленной компоненты, свертке сигнала рентгенолюминесценции, постоянной времени запаздывания, соотношения быстрой и медленной компонент) алмазов, обладающих аномальной или слабой рентгенолюминесценцией и соответствующих характеристик минералов кимберлита;

- экспериментально установлен состав люминофорсодержащих композиций (люминофоров с большой медленной и быстрой компонентой и гидрофобной органической фазы) для формирования у слабо и аномально люминесцирующих алмазов спектрально-кинетических характеристик, характерных для природных алмазов и обеспечивающих их устойчивое детектирование в процессе РЛС;

- установлен механизм закрепления на поверхности алмазов люминофорсодержащих композиций, включающий стадии диспергирования люминофорсодержащей органической фазы в воде, образования конгломератов капель органического компонента и частицы люминофоров, селективного закрепления капель органической фазы с люминофорами на поверхности алмазов;

- экспериментально обоснован оптимальный состав люминофорсодержащих эмульсий (соотношения органического и неорганического люминофоров, концентрации регуляторов агрегативной устойчивости органической фазы), обеспечивающий селективное закрепление люминофоров на алмазах, повышение контрастности спектрально-кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита и, соответственно, уверенное детектирование с последующим извлечением в концентрат РЛС;

- разработан способ повышения извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов, включающий приготовление водоорганической эмульсии, содержащей растворенные и диспергированные в органической фазе люминофоры

(антрацен и гидрофобизированный марганецсодержащий силикат цинка), обработку алмазосодержащих продуктов с последующей отмывкой, регенерацию и возврат эмульсии в процесс, обеспечивающий направленное модифицирование спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов до значений, требуемых для их идентификации в процессе рентгенолюминесцентной сепарации, и их полноценное извлечение в концентрат при выходе кимберлита не более 1,3%.

Разработанный способ апробирован в два этапа:

- в условиях укрупненных лабораторных испытаний с использованием опытного сепаратора ПОЛЮС-М, установленного в лаборатории института «Якутнипроалмаз»;
- в условиях полупромышленных испытаний с использованием промышленного рентгенолюминесцентного сепаратора ЛС-Д-4-03Н, в действующей схеме доводки на ОФ№3 Мирнинского ГОКа.

Результатами лабораторного этапа испытаний на алмазах и типовых минералах кимберлита было установлено, что в выбранных режимах происходит переход аномально люминесцирующего алмаза (с большой быстрой компонентой) в область положительной идентификации, а при этом минералы кимберлита с близкими к алмазам спектральными характеристиками (магнезиальный ильменит и флогопит) в меньшей степени изменяют свои характеристики и не достигают области, в которой они могли бы распознаваться как алмазы. Слабосветящиеся алмазы в установленных режимах наращивают значения АМК и распознаются как алмазы. Минералы кимберлита при этом наращивают значения медленной компоненты в значительно меньшей степени и не достигают области, в которой они могли бы распознаваться как алмазы.

Таким образом, минералы кимберлита в установленных режимах обработки не попадают в область распознавания алмазов. Результаты данного этапа испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики алмазов и кимберлита при обработке эмульсией

Материал	Sv	K _A	τ _з , мс	АМК, мВ	АБК, мВ	Результат диагностики
Алмаз (синтетический), кимберлит -3+1 мм, режим 1						
Алмаз, исходный	0,09	14,9	0,4	212	3342	не обнаружен
Кимберлит, исходный	0,05	12,8	0,4	139	1745	не обнаружен
Алмаз, обработанный	0,15	5,6	1,8	465	3530	обнаружен
Кимберлит, обработанный	0,06	12,2	1,4	168	2131	не обнаружен
Алмаз природный окрашенный, кимберлит, -3+1 мм, режим 2						
Алмаз, исходный	0,15	16,6	0,6	137	2283	не обнаружен
Кимберлит, исходный	0,05	1,8	0,4	131	1729	не обнаружен
Алмаз, обработанный	0,18	5,4	1,9	451	2668	обнаружен
Кимберлит, обработанный	0,06	2,2	1,1	150	2131	не обнаружен

Результаты опытных лабораторных испытаний были проверены контрольными полупромышленными испытаниями в цехе доводки ОФ№3 МГОКа с использованием промышленного рентгенолюминесцентного сепаратора ЛС-Д-4-03Н.

Основные параметры технологии приготовления и использования люминофорсодержащей эмульсии соответствовали разработанным и апробированным в лабораторных условиях. Исследуемый алмазосодержащий материал был представлен гравитационным алмазосодержащим концентратом крупностью -5+2 мм и алмазными кристаллами, извлеченными из хвостов промышленной РЛС. Настройки сепаратора соответствовали используемым в промышленных условиях. Программа испытаний включала две серии, отличающиеся расходом диспергатора (гексаметафосфата натрия), используемого в составе люминофорсодержащей эмульсии.

Результатами данного этапа испытаний установлено, что использование эмульсий разработанного состава обеспечило селективное отделение алмазов от кимберлита, что подтверждается полноценным извлечением всех алмазных кристаллов, в т.ч. не обнаруженных системой регистрации сепаратора ЛС-Д-4-03Н при диагностике этой же выборки без обработки. Прирост извлечения алмазов по классу -5+2 мм составил 4,5% в первой серии и 5,5% во второй серии. Результаты данного этапа испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты опытно-промышленной апробации

Наименование показателей	Контрольный опыт	После обработки
Серия 1. Расход ГМФ 1 г/л		
Извлечение алмазов, %	95,5	100,0
Выход концентрата, %	1,0	9,7
Серия 2. Расход ГМФ 1,5 г/л		
Извлечение алмазов, %	94,5	100,0
Выход концентрата, %	1,0	1,3

Ожидаемый годовой экономический эффект составит 45,7 млн рублей.

Результаты опытно-промышленных испытаний, показавшие технологическую эффективность разработанного способа с использованием режима серии 2, подтверждены соответствующими актами института «Якутнипроалмаз» и позволили рекомендовать его для промышленного освоения на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА».

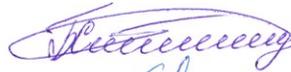
Промышленные испытания разработанной технологии запланированы на ОФ №14 Айхальского ГОКа в 2021г.

Заместитель директора по
инновационной работе



О.Е. Ковальчук

Заведующий лабораторией
петрологии и петрофизики



Б.С. Помазанский

Заместитель заведующего
лабораторией комплексного
изучения алмазов



Л.Д. Бардухинов