

УДК 622.7+621.373

## О МЕХАНИЗМЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭВДИАЛИТА ПРИ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

© 2019 г. В. А. Чантурия<sup>1</sup>, И. Ж. Бунин<sup>1</sup>, \*, М. В. Рязанцева<sup>1</sup>,  
Е. Л. Чантурия<sup>1</sup>, А. Л. Самусев<sup>1</sup>, Н. Е. Анашкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: bunin\_i@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

С использованием методов РФЭС, ИКФС, электрофоретического рассеяния света (дзета-потенциал), конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), микротвердомерии и других методов изучали механизм изменения структурно-химических, физико-химических и технологических свойств эвдиалита Ловозерского месторождения в результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов и комбинированной (последовательной) электроимпульсной и кислотной обработки минеральных проб. Полученные результаты показали принципиальную возможность применения импульсных энергетических и комбинированных физических и физико-химических воздействий для повышения эффективности дезинтеграции и разупрочнения, изменения гидрофобности, сорбционной активности и технологических свойств породообразующих минералов группы эвдиалита.

DOI: 10.1134/S0367676519060097

Эвдиалитовые руды, содержащие цирконий, гафний, значительные концентрации ниобия и редкоземельных элементов (РЗЭ), в России и мире рассматриваются в качестве перспективного сырьевого источника получения редких металлов и РЗЭ (Ловозерский щелочной массив – Мурманская область, Россия (Zr, Nb; 2.5% – РЗЭ), Илимаусак – Южная Гренландия, другие щелочные массивы России, Канады, Таджикистана, Гренландии, Бразилии, Китая, Индии и Австралии) [1–3].

Идеальная химическая формула собственно эвдиалита (хибинский эталонный образец) –  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})_2$  [1, 4, 5]; каркасная часть структуры минерала центросимметрична, обладает значительным отрицательным зарядом ( $\sim -24$ ) и представлена чередующимися вдоль оси *c* слоями (*TZTM...*), где *T*-слои состоят из взаимно изолированных кремнекислородных колец  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$  и  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ; *Z*-слои – дискретные Zr- и/или Ti-октаэдр, *M*-слои – дискретные шестичленные кольца Ca-  $[\text{Ca}_6\text{O}_{24}]$  [4]. Структурные мотивы (кольца) эвдиалита соединены дополнительными атомами (катионами) Fe, Na, Zr, Mn, Ti (Ta) с координационными числами от 4 до 6; в полостях каркаса содержатся дополнительные кати-

оны с валентностью от +1 до +6, дополнительные анионы, анионные группировки и молекулы воды [1, 4].

Минералы группы эвдиалита хорошо растворимы в минеральных неорганических кислотах, однако в процессе кислотного выщелачивания эвдиалитовых концентратов извлечение циркония не превышает 75–77% [3, 4]. Основные потери Zr (Nb, Ta, Hf и РЗЭ) связаны с переходом в раствор кремния в виде кремниевых кислот с образованием кремнегелей [3, 4], в которых происходит полимеризация Si и Zr с образованием соединенных гидроксильными (оляция) или кислородными (оксоляция) мостиками полимеров на основе гидратированного кремнезема. Для уменьшения потерь Zr и других редких элементов рекомендуется проводить разложение эвдиалитового концентрата с получением на начальной стадии золя [3].

Применение ультразвуковой обработки минеральной суспензии при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата обеспечило максимальную концентрацию циркония и суммы РЗЭ ( $\Sigma\text{РЗЭ}$ ) в продуктивном растворе – 87 и 76% соответственно [6, 7]. В результате предварительной электроимпульсной обработки эвдиалитово-

го концентрата извлечение ценных компонентов при кислотном выщелачивании составило для циркония ~22%, для  $\Sigma$ РЗЭ – 24.6%; прирост извлечения для  $ZrO_2$  – 9.4%, для  $\Sigma$ РЗЭ – 6.4% [8, 9].

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные о механизме изменения структурно-химических, физико-химических, механических и технологических (извлечение Zr и РЗЭ) свойств эвдиалита при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов (МЭМИ [10, 11]) и комбинированной (последовательной) обработке минеральных проб МЭМИ и водным раствором азотной кислоты.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Зерна эвдиалита, выделенные из концентрата (карьер горы Аллуайв, Ловозерский массив, Мурманская область) для проведения спектроскопических исследований, – мономинеральные, остроугольные с розовой окраской (различной прозрачности) и прозрачные (яркие коричневато-оранжевые). Химическая формула эвдиалита –  $Na_{15}Ca_6(Fe^{2+}, Mn^{2+})_3Zr_3[Si_{25}O_{73}](O, OH, H_2O)_3(OH, Cl)_2$  [7]. Для анализа морфологии поверхности, измерения краевого угла смачивания и микротвердости из массивного образца эвдиалита Ловозерского месторождения изготавливали плоскопараллельные полированные шлифы размером  $10 \times 10 \times 4.5$  мм. При проведении кислотного выщелачивания использовали пробы эвдиалитового концентрата с размером минеральных зерен  $-630 + 63$  мкм (97.7%); класс крупности  $-315 + 125$  мкм – 64.6%. Химический состав концентрата, %: Si – 22.7;  $ZrO_2$  – 8.34;  $TiO_2$  – 3.99; Fe – 3.24; Ca – 3.33; Al – 3.0;  $\Sigma$ РЗЭ – 2.50; Mn – 1.42; SrO – 1.95;  $Nb_2O_5$  – 0.94; Mg – 0.2; BaO – 0.15. Суммарное содержание примесных минералов в концентрате (полевого шпата, нефелина, эгирина и их сростков) составляет не более 10%; лопарита и ломпрофиллита – ~3%.

Обработку проб эвдиалитового концентрата и шлифов минерала наносекундными МЭМИ проводили на воздухе при стандартных условиях и следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: тип генерируемых импульсов – видеоимпульсы; форма импульса – биполярный, амплитуда выходных импульсов ~25 кВ, напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке  $(0.5-1) \cdot 10^7$  В · м<sup>-1</sup>, длительность переднего фронта импульса 2–5 нс, длительность импульса – 4–10 нс, энергия в импульсе ~0.1 Дж, частота повторения импульсов ~100 Гц. Перед электроимпульсной обработкой пробы концентрата увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1, затем образцы подвергали воздействию МЭМИ в течение

$t_{обр} = 3$  мин. Для шлифов диапазон изменения  $t_{обр}$  составлял 10–150 с (т.е. число МЭМИ –  $N_{имп} \sim (1-15) \cdot 10^3$ ).

Кислотную обработку эвдиалитового концентрата до и после воздействия МЭМИ проводили в реакторе лабораторной установки, разработанной в ИПКОН РАН [6, 7]. Образцы концентрата (20 г) выщелачивали в водном растворе азотной кислоты ( $450 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) в течение 1 ч при соотношении Т : Ж = 1 : 20, температуре и скорости перемешивания суспензии 80°C и 500 об/мин; затем методами ИСП-ОЭС и ИСП-МС (спектрометры ICPE-9000, Elan-6100) анализировали состав жидкой и твердой фаз продуктивных растворов.

Спектры РФЭС поверхности зерен эвдиалита в исходном состоянии, после электроимпульсного воздействия, контакта с выщелачивающим раствором и комбинированной обработки концентрата (воздействия МЭМИ и последующего кислотного выщелачивания) получали на спектрометре VersaProbe II (ULVAC-PHI; ЦКП НИТУ “МИСиС”) с использованием монохроматического Al  $K_{\alpha}$ -излучения с энергией 1486.6 эВ; мощность рентгеновского источника ~50 Вт. Запись РФЭС-спектров выполняли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая при записи обзорных спектров составляла 160 эВ, а при регистрации спектра Si 2p – 29.4 эВ. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектр высокого разрешения линии 2p кремния – с шагом 0.1 эВ.

Морфологические особенности поверхности шлифов эвдиалита изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ, 3D-микроскоп VK-9700, Keyence). Обработку и анализ изображений высокой четкости, полученных в режиме сканирования лазером (коротковолновый фиолетовый лазер с длиной волны 408 нм и источник белого света), проводили с использованием программного пакета VK Analyser (Shape Analysis Application, VK-H1A1E/VK-H2A1E).

Эффективность влияния наносекундных МЭМИ на механические, электрические и физико-химические свойства поверхности эвдиалита оценивали по характеру изменения микротвердости по Виккерсу (HV, МПа; ГОСТ-2999-75, микротвердомер ПМТ-3М, нагрузка на индентор 200 г и время нагружения 10–15 с), электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциал, мВ; электрофоретическое рассеяние света, прибор Microtrac ZETA-Check Zeta Potential Analyzer), гидрофобности поверхности (краевой угол смачивания,  $\theta^\circ$ ; метод лежащей “покоящейся” на плоскости капли дистиллированной воды диаметром ~2–3 мм; программа ImageJ и плагин LB-ADSA [12]) и сорбционной активности минерала по отношению к флотационным реагентам-собираателям – октаногидроксамовой кислоте  $CH_3(CH_2)_6C(O)N(H)$

**Таблица 1.** Влияние МЭМИ и комбинированной обработки эвдиалитового концентрата на химический состав поверхности эвдиалита по данным РФЭС, ат. %

Режим обработки	O	Si	Na	C	Zr	N	Fe	Ti	Mn	Cl
МЭМИ										
Без обработки	56.5	15.7	7.5	11.1	1.0	–	1.2	0.4	0.3	0.3
МЭМИ 3 мин	56.3	15.7	7.7	11.7	0.9	–	1.1	0.3	0.2	0.3
МЭМИ, кислотное выщелачивание										
Без обработки	60.0	14.8	<b>12.2</b>	4.7	1.2	0.6	<b>0.7</b>	<b>0.9</b>	0.5	0.1
Выщелачивание	66.2	19.2	<b>3.4</b>	4.8	1.2	1.9	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	0.2	0.1
МЭМИ 3 мин, выщелачивание	61.9	23.2	<b>1.6</b>	10.7	1.3	0.7	<b>0.3</b>	<b>&lt;0.1</b>	0.2	0.1

ОН, олеату натрия ( $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ ) и реагенту Flotipor SM-15 [13].

Методика определения адсорбции флотационных реагентов на поверхности эвдиалита включала следующие этапы [14]: пробы минерала (0.5 г, размер частиц –  $100 + 63$  мкм) в исходном состоянии и после обработки МЭМИ перемешивали (агитировали) в дистиллированной воде ( $T : Ж = 1 : 20$ ) в течение 3 мин в камере флотационной машины. Затем, pH минеральных суспензий доводили до значений 6.0 (добавлением HCl), 9.0 (NaOH) и 3.5 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и подавали растворы ( $300 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) октаногидроксамовой кислоты, олеата натрия и Flotipor соответственно. Время контакта минеральных частиц с реагентом составляло 3 мин; после этого твердую фазу отделяли фильтрацией, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и анализировали поверхность эвдиалита методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС). ИК-спектры диффузного отражения регистрировали с использованием ИК-фурье-спектрометра IR-Affinity, Shimadzu с приставкой Diffuse IR, Pike Technologies в спектральном диапазоне от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Для каждого образца регистрировали не менее 10 спектров, число сканов для каждого спектра – 100.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФЭС воздействие высоковольтных наносекундных импульсов в течение 3 мин на пробу эвдиалитового концентрата не оказало существенного влияния на химический состав поверхности зерен эвдиалита (табл. 1). Вместе с тем с увеличением времени электроимпульсной обработки наблюдалось заметное изменение таких структурно-чувствительных свойств поверхности минерала, как микротвердость, электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания (табл. 2).

В результате кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата как для образцов в исходном состоянии (без воздействия МЭМИ), так

и для проб, подвергнутых предварительной электроимпульсной обработке ( $t_{\text{обп}} = 3$  мин), происходило изменение содержания химических элементов в составе поверхностного слоя зерен эвдиалита (табл. 1). В первом случае происходило снижение содержания (ат. %) Na в  $\sim 3.6$  раза, Fe и Mn – в 1.4 и 2.5 раза соответственно (табл. 1). Комбинированное воздействие (МЭМИ – выщелачивание) вызывало снижение содержания Na, Fe и Ti в  $\sim 2.1$ , 1.7 и 6 раз соответственно и увеличение содержания Si и Zr в  $\sim 1.2$  раза по сравнению с образцом после кислотного выщелачивания без воздействия МЭМИ (табл. 1).

Анализ тонкой структуры спектров фотоэлектронов, эмитированных с 2p-уровня кремния (Si 2p) (рис. 1а), показал, что для образца, подвергнутого электроимпульсной обработке перед процессом выщелачивания, доля компоненты с  $E_{\text{св}} = 101.5\text{--}101.7$  эВ, отвечающей, предположительно, аморфному оксиду ( $\text{SiO}_y$ ), оксинитриду ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) и нитриду ( $\text{Si}_3\text{O}_4$ ) кремния, составила  $\sim 10\%$  (рис. 1б), а для всех других образцов (режимов обработки) – не более 2%.

По данным растровой электронной микроскопии [8, 9], в результате воздействия МЭМИ на поверхности эвдиалита образовывались микротрещины, происходило разрушение минеральных

**Таблица 2.** Изменение микротвердости (HV), электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ), краевого угла смачивания ( $\Theta^\circ$ ) и шероховатости ( $R_a$ ) поверхности эвдиалита в результате воздействия МЭМИ

Число МЭМИ, $N_{\text{имп}}, 10^3$	HV, МПа	$\zeta$ -потенциал, мВ	$\Theta^\circ$	$R_a$ , мкм
0	740	– 96.5	56.6	0.335
1	649	– 89.3	63.0	0.435
3	650	– 84.7	60.3	0.638
5	634	– 81.2	59.5	1.292
10	613	– 81.5	57.0	0.705
15	562	– 84.7	57.0	1.987

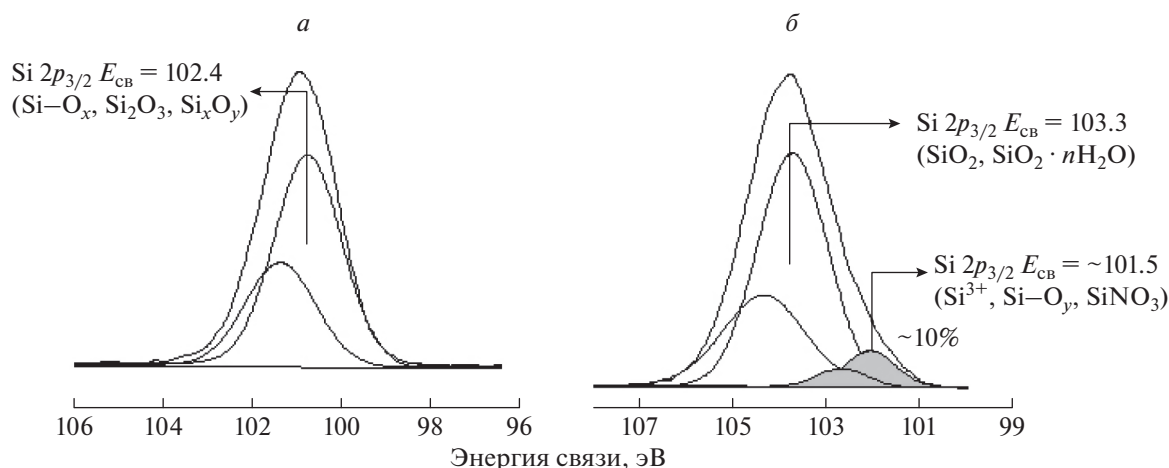


Рис. 1. РФЭС-спектры Si 2*p*-уровня кремния поверхности частиц эвдиалита до (а) и после (б) комбинированной обработки МЭМИ ( $t_{\text{обр}} = 3$  мин) и кислотное выщелачивание ( $T = 80^\circ$ , 1 ч).

зерен вплоть до полного отделения отдельных фрагментов. Результаты количественного анализа изображений поверхности аншлифов (КЛСМ) свидетельствовали об огрублении рельефа поверхности и возрастании величины средней арифметической шероховатости  $R_a$  (табл. 2). Максимальное увеличение  $R_a$  зафиксировано при  $t_{\text{обр}} = 150$  с (с  $\sim 0.34$  до  $\sim 2$  мкм). Изменения микроструктуры поверхности эвдиалита, вызванные воздействием МЭМИ, обуславливали разупрочнение и снижение микротвердости минерала (табл. 2, твердость эвдиалита по шкале Мооса 5–5.5). Максимальное относительное изменение микротвердости ( $\Delta HV, \%$ ) составило  $\sim 24\%$  (с 740 МПа для образцов в исходном состоянии до  $\sim 562$  МПа после обработки МЭМИ в течение  $t_{\text{обр}} = 150$  с). Существенное уменьшение микротвердости минерала ( $\Delta HV, \%$   $\Delta HV = 12.2\%$ ) происходило при кратковременных импульсных воздействиях ( $t_{\text{обр}} = 10\text{--}30$  с).

Ионами, определяющими потенциал вблизи поверхности частиц эвдиалита (с отрицательным зарядом каркаса [4]) в жидкой фазе минеральной суспензии, являются катионы Na, Fe, Mn, перешедшие в жидкую фазу в процессе растворения, а противоионами – гидроксильные группы жидкой фазы (гидроксид-анионы), что и определяет отрицательный знак электрокинетического потенциала эвдиалита в нейтральной среде (табл. 2). В результате обработки МЭМИ происходило уменьшение отрицательных значений  $\zeta$ -потенциала (с  $-96.5$  мВ в исходном состоянии до  $-81.5$  мВ при  $t_{\text{обр}} = 50\text{--}100$  с).

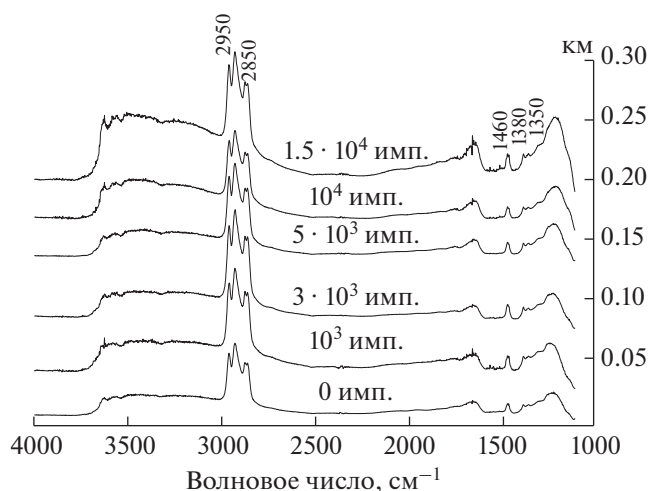
С увеличением времени воздействия МЭМИ краевой угол смачивания ( $\Theta^\circ$ ) поверхности эвдиалита изменялся нелинейно: при кратковре-

менной обработке аншлифов ( $t_{\text{обр}} \leq 10$  с) происходило повышение гидрофобности минерала – увеличение  $\Theta^\circ$  с  $56.6^\circ$  до  $63^\circ$  (табл. 2), что, возможно, вызовет повышение сорбционной и флотационной активности минерала; при  $t_{\text{обр}} \geq 30\text{--}150$  с происходило последовательное снижение  $\Theta^\circ$  с  $\sim 60^\circ$  до  $57^\circ$ .

Методом ИК-фурье-спектроскопии на поверхности эвдиалита в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии установлена физическая сорбция реагентов-собирателей – олеата натрия (NaOl) и Flotinor SM-15. Олеат адсорбировался в виде диолеата (кальция, натрия; дуплет  $1540 + 1570$   $\text{cm}^{-1}$ , отвечающий колебаниям карбоксильной группы). Малое количество закрепившегося на поверхности минерала октаногидроксамовой кислоты не позволило идентифицировать форму закрепления данного реагента.

Предварительная электромагнитная импульсная обработка зерен эвдиалита вызывала увеличение сорбционной активности поверхности минерала по отношению к реагенту Flotinor (рис. 2): интегральная интенсивность полосы  $1380$   $\text{cm}^{-1}$ , отвечающей колебаниям  $\text{CH}_3$ -групп, увеличилась в 4.3–7 раз (с 0.03 отн. ед. для образцов в исходном состоянии до 0.124 и 0.22 отн. ед. при  $t_{\text{обр}} = 10$  и 50 с соответственно); интенсивность (площадь) полосы  $1460$   $\text{cm}^{-1}$  увеличилась в 3.5–7 раз. Воздействие МЭМИ не вызвало существенных изменений количественных характеристик адсорбции олеата натрия и октаногидроксамовой кислоты.

В результате комбинированной обработки концентрата наносекундными МЭМИ ( $t_{\text{обр}} = 3$  мин) и водным раствором азотной кислоты ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) на поверхности зерен эвдиалита зафиксированы (РЭМ – РСМА) протяженные области, покрытые



**Рис. 2.** Участки ИК-спектров исходных и обработанных МЭМИ ( $N_{\text{имп}} - (1-15) \cdot 10^3$ ) образцов эвдиалита после последующей сорбции реагента Flotinor SM-15 на поверхности минеральных частиц.

силикатным гелем [8]. По всей видимости, в целом процесс структурно-химических преобразований поверхностного слоя эвдиалита в условиях последовательных импульсных энергетических и физико-химических воздействий происходит путем развития двух “конкурирующих” процессов, а именно – (i) разупрочнение (разрушение) микропористого кремнекислородного кальциево-циркониевого каркаса минерала (возможно, вследствие межслоевой (миграционной) поляризации при воздействии электрических полей высокого напряжения), селективное удаление из структуры эвдиалита катионов Na, Fe, Mn, Ti и (ii) образование на поверхности минерала гелеобразных фаз типа силикагеля  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10061).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
2. *Локшин Э.П., Елизарова И.Р., Рыскина М.П., Тареева О.А.* // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 10.
3. *Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 167.
4. *Расцветаева Р.К.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50.
5. *Johnsen O., Gault R.A., Grice J.D., Ercit T.S.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. № 4. P. 893.
6. *Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. и др.* // ФТПРПИ. 2017. № 5. С. 105.
7. *Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. и др.* // ФТПРПИ. 2018. № 2. С. 114.
8. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др.* // ФТПРПИ. 2018. № 4. С. 134.
9. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др.* // Тр. 21-го Междунар. междисциплинар. симпозиума “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” ОДРО-21. Ростов-на-Дону Москва – пос. Шепси, 4–9 сентября 2018. Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования. 2018. Вып. 21. Т. 1. С. 30.
10. *Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д. и др.* // ДАН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680.
11. *Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 12. С. 1788; *Bunin I.Zh., Bunina N.A., Vdovin V.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2001. V. 65. № 12. P. 1950.
12. *Stalder A.F., Melchior T., Müller M. et al.* // Coll. Surf. A. 2010. V. 364. № 1–3. P. 72.
13. *Stark T., Silin I., Wotruba H.* // J. Sustainable Metallurgy. 2017. V. 3. № 1. P. 32.
14. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 872; *Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 7. P. 781.