

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7 + 621.373 + 622.765

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

**В. А. Чантурия, И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева, Е. Л. Чантурия,
А. Л. Самусев, Е. В. Копорулина, Н. Е. Анашкина**

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: vchan@mail.ru, bunin_i@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Изучен механизм разупрочнения и направленного изменения структурно-химических свойств эвдиалита в результате нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов и азотнокислого выщелачивания. Использованы методы РФЭС, ИКФС, РЭМ и микротвердометрии. Установлен рациональный режим импульсных энергетических воздействий, при котором в процессе кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата достигнуто повышение извлечения циркония в 1.7 и суммы редкоземельных элементов — в 1.4 раза по сравнению с базовыми показателями.

Эвдиалит, РФЭ- и ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, структурно-химические свойства, микротвердость, мощные электромагнитные импульсы, выщелачивание

DOI: 10.15372/FTPRPI20180415

В настоящее время эвдиалиты рассматриваются в качестве главных породообразующих минералов суперкрупных комплексных редкометалльных месторождений (Ловозеро, Илимаусак, другие щелочные массивы России, Канады, Таджикистана, Гренландии, Бразилии, Китая и Индии) [1, 2]. Проблема изучения кристаллохимических, физико-химических и технологических свойств минералов группы эвдиалита весьма актуальна в связи с разработкой новых методов и технологий извлечения ценных компонентов.

В [3] предложен сольвометаллургический способ селективного извлечения циркония и редкоземельных элементов (РЗЭ) из механически активированных минералов группы эвдиалита без полного разрушения структуры минерала. Применение ультразвуковой обработки минеральной суспензии при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата обеспечило максимальную концентрацию циркония и суммы РЗЭ (Σ РЗЭ) в продуктивном растворе [4, 5].

Цель данной работы — исследование механизма разупрочнения и направленного изменения структурно-химических свойств эвдиалита при комбинированном (последовательном) воздействии высоковольтных наносекундных импульсов (МЭМИ) [6–8] и выщелачивающего агента для повышения извлечения ZrO_2 и $\Sigma P3Э$ в продуктивный раствор при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования выполняли на пробах эвдиалитового концентрата Ловозерского ГОКа (Мурманская область) с классом крупности $-630+63$ мкм (97.7 %); класс $-315+125$ мкм — 64.55 %. Химический состав концентрата, %: Si — 22.7; ZrO_2 — 8.34; TiO_2 — 3.99; Fe — 3.24; Ca — 3.33; Al — 3.0; $\Sigma P3Э$ — 2.502; Mn — 1.42; SrO — 1.95; Nb_2O_5 — 0.94; Mg — 0.20; BaO — 0.15 [4]. Суммарное содержание примесных минералов в концентрате — полевого шпата, нефелина, эгирина и их сростков составляет не более 10 %; лопарита и ломпрофиллита — ~ 3 %.

Зерна эвдиалита, выделенные из концентрата для проведения спектроскопических и электронно-микроскопических исследований, — мономинеральные, остроугольные с розовой окраской (различной прозрачности) и прозрачные (яркие коричневато-оранжевые). Для измерения микротвердости из массивного образца эвдиалита Ловозерского месторождения изготавливали плоскопараллельные полированные аншлифы размером $10 \times 10 \times 4.5$ мм.

В [5] приведена следующая структурно-химическая формула изучаемого эвдиалита: $Na_{15}Ca_6(Fe^{2+}, Mn^{2+})_3Zr_3[Si_{25}O_{73}](O, OH, H_2O)_3(OH, Cl)_2$ (идеальная формула собственно эвдиалита — $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(O, OH)_2Cl_2$) [9, 10]. Каркас минерала образован кольцами из кремнекислородных тетраэдров Si_3O_9 , Si_9O_{27} , шестичленными кольцами связанных ребрами Са-октаэдров, октаэдрами ZrO_6 , а также соединяющих кольца дополнительными атомами (катионами) Fe, Na, Zr, Mn, Ti (Ta) с координационными числами от 4 до 6 [10, 11].

Обработку проб измельченных минералов и аншлифов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами [7] осуществляли на воздухе при стандартных условиях и следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: $\tau \sim 1-5$ нс — фронт импульса, $\tau \sim 50$ нс — длительность импульса, $U \sim 25$ кВ — амплитуда импульса, $E \sim 10^7$ В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки аншлифов эвдиалита $t_{обр} = 10-150$ с; время обработки проб концентрата составило 1, 3 и 5 мин. Перед электромагнитным импульсным воздействием образцы концентрата увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1 согласно рекомендациям [12].

Выщелачивание эвдиалитового концентрата (масса навесок 20 г) до и после обработки МЭМИ проводили в реакторе лабораторной установки (ИПКОН РАН) для вскрытия концентратов цветных, редких, редкоземельных и благородных металлов в процессе термического, электрохимического и ультразвукового воздействий на минеральную суспензию [4, 5]. Концентрат выщелачивали в водном растворе азотной кислоты (450 г/дм³) в течение 1 ч при соотношении Т : Ж = 1 : 20, температуре суспензии — $80^\circ C$ и скорости перемешивания — 500 об/мин.

После выщелачивания минеральную суспензию фильтровали, осадок твердой дисперсной фазы промывали дистиллированной водой и сушили. Содержание химических элементов в твердой фазе анализировали методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС, оптический эмиссионный спектрометр ICPE-9000); состав растворов (жидкой дисперсионной среды) — методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, спектрометр Elan-6100).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности зерен эвдиалита в исходном состоянии, после контакта с выщелачивающим раствором и комбинированной обработки концентрата (воздействия МЭМИ и последующего кислотного выщелачивания) получали на спектрометре VersaProbe II (ULVAC-PHI; ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС”) с использованием монохроматического $Al K_{\alpha}$ -излучения с энергией 1486.6 эВ; мощность рентгеновского источника ~ 50 Вт. Запись РФЭ-спектров выполняли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая при записи обзорных спектров составляла 160 эВ, а при регистрации спектра $Si 2p$ — 29.35 эВ. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектр высокого разрешения линии $2p$ кремния — с шагом 0.1 эВ.

Для предотвращения эффекта зарядки минералов порошковые пробы запрессовывали в индиевую пластинку, затем образцы помещали в камеру спектрометра и исследовали при комнатной температуре в условиях вакуума с остаточным давлением менее $6.7 \cdot 10^{-8}$ Па, диаметр области анализа составлял 200 мкм. Регистрацию спектров для устранения эффекта зарядки образцов также проводили с использованием двойной нейтрализации. Полученные спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты в спектре $1s$ -электронов атомов углерода (линия $C 1s$) углеводородов, адсорбированных на поверхности образца; энергию связи данной компоненты принимали равной 285.0 эВ. Для получения качественной и количественной информации о составе поверхности минералов спектры индивидуальных линий элементов обрабатывали по стандартным процедурам с помощью программы Casa XPS.

Для регистрации ИК-спектров эвдиалита в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 cm^{-1} (спектральное разрешение 4 cm^{-1}) применяли фурье-спектрометр IR-Affinity (Shimadzu) и приставку диффузного отражения Diffuse IR (Pike Technologies). Для каждого образца записывали не менее пяти спектральных кривых, число сканов для каждого спектра — 50.

Морфологию и химический состав поверхности образцов изучали на отдельных минеральных зернах эвдиалита методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным анализатором INCA Oxford 350). Минеральные частицы фиксировали на двусторонний графитовый скотч; в ряде случаев на анализируемую поверхность частиц эвдиалита (особенно после обработки МЭМИ) напыляли тонкий электропроводящий слой углерода.

Микротвердость образцов (аншлифов) эвдиалита до и после электромагнитной импульсной обработки определяли по методу Виккерса (HV , МПа) согласно ГОСТ 2999-75 (ISO 6507-1 : 2005) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенный фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2; нагрузка на индентор 200 г, время нагружения 10–15 с.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В таблице представлены экспериментальные данные об изменении химического состава поверхности минеральных проб эвдиалита в результате азотнокислого выщелачивания концентрата, импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) и комбинированной обработки — воздействия МЭМИ в течение 3 и 5 мин и последующего выщелачивания в течение 1 ч; химический состав определяли по обзорным РФЭС-спектрам (рис. 1). Состав поверхности минерала до и после обработки характеризовался наличием атомов O, Si и Fe в количестве, достаточном для анализа их химического (валентного) состояния методом РФЭС.

В результате азотнокислого выщелачивания эвдиалитового концентрата как в исходном состоянии, так и после предварительной обработки минеральных проб МЭМИ происходило существенное изменение содержания химических элементов в составе поверхностного слоя зерен

эвдиалита, выделенных из кека выщелачивания. В случае воздействия выщелачивающего раствора на материал концентрата в исходном состоянии наблюдалось снижение содержания (ат. %) натрия в ~3.6 раза, железа и марганца — в 1.4 и 2.5 раза соответственно (таблица).

Влияние режимов 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
Без обработки	60.0	14.8	12.2	4.7	1.2	0.6	0.7	0.9	0.5	0.1
Выщелачивание	66.2	19.2	3.4	4.8	1.2	1.9	0.5	0.6	0.2	0.1
МЭМИ 3 мин, выщелачивание	61.9	23.2	1.6	10.7	1.3	0.7	0.3	<0.1	0.2	0.1
МЭМИ 5 мин, выщелачивание	62.2	22.3	1.7	10.3	1.5	1.3	0.2	<0.1	0.2	0.2

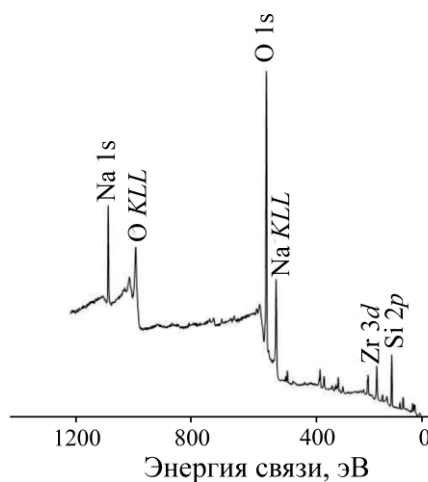


Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр образца эвдиалита

Электромагнитная импульсная обработка и последующее выщелачивание концентрата вызвали большее снижение содержания Na, Fe и Ti в поверхностном слое частиц эвдиалита по сравнению с образцом, выщелачивание которого проводили без предварительного импульсного воздействия: в зависимости от времени обработки МЭМИ содержание (ат. %) Na, Fe и Ti снизилось в ~2.1, 1.7–2.5 и 6.0 раз соответственно (таблица). В то же время содержание Si и Zr увеличилось в ~1.2 раза, а Mn — практически не изменилось по сравнению с образцом после кислотного выщелачивания.

Сравнение РФЭС-спектров эвдиалита до и после контакта с выщелачивающим раствором минеральных проб в исходном и измененном (активированном) МЭМИ состояниях показало, что фотоэлектронные Si 2p-спектры сдвинуты в сторону увеличения энергии связи ($E_{св}$) приблизительно на ~1.0 эВ (рис. 2). Наблюдаемое смещение максимума при $E_{св} \approx 102.3$ эВ (рис. 2a), отвечающего связи Si–O в структуре кремнекислородных тетраэдров кольцевых и цепочечных силикатов природного происхождения [13, 14], происходило в позицию с $E_{св} \approx 103.3$ эВ (рис. 2б–г), характеризующую связь Si–O в структуре диоксида кремния SiO₂ в аморфном состоянии или силикагеле SiO₂ · nH₂O [15–17].

Анализ тонкой структуры спектров фотоэлектронов, эмитированных с 2p-уровня кремния (рис. 2), показал, что в результате контакта частиц эвдиалита с выщелачивающим раствором в спектре Si 2p поверхности минерала происходило формирование слабого плеча в области

энергий связи 100.5–103.1 эВ (рис. 1б). Возможно, такое изменение спектра связано с формированием дополнительной компоненты с $E_{\text{св}} = 101.5–101.7$ эВ, отвечающей, предположительно, аморфному оксиду (SiO_y), оксинитриду (SiO_xN_y) и нитриду (Si_3O_4) кремния [14, 16, 18]. Для образца, подвергнутого перед выщелачиванием электромагнитной импульсной обработке в течение 3 мин, доля указанной компоненты в спектре Si 2p составила ~10 % (рис. 2в), а для всех остальных образцов — не более 2 % (рис. 2б, з).

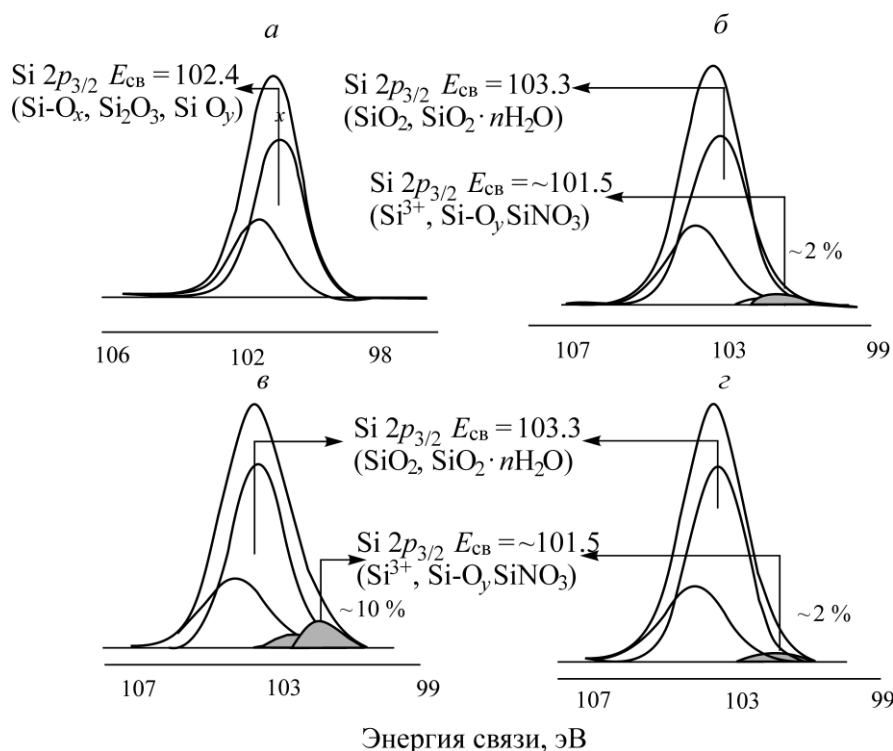


Рис. 2. РФЭС-спектры Si 2p-уровня кремния поверхности частиц эвдиалита до (а) и после (б–з) кислотного выщелачивания; обработка образцов МЭМИ в течение 3 мин (в) и 5 мин (з) перед выщелачиванием

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье. В [19] проведен статистический анализ ИК-спектров минералов группы эвдиалита и выявлены следующие характеристические полосы, характеризующие колебания групп атомов, входящих в структурные мотивы минералов: спектральный диапазон $\leq 500–541$ см^{-1} — полиэдры, соединяющие соседние кольца Са,О-октаэдров; $915–935$ см^{-1} — дополнительные тетраэдры SiO₄ в позициях, центрирующих девятичленные кремнекислородные кольца; 1150 и 638 см^{-1} — ионы SO_4^{2-} ; $1450–1520$ см^{-1} — ионы CO_3^{2-} ; $610–1640$ и $3400–3500$ см^{-1} — молекулы H₂O; $3100–3300$ см^{-1} — группы H₃O⁺.

На рис. 3 представлены ИК-спектры эвдиалитового концентрата в исходном состоянии (1), после контакта минеральных частиц с выщелачивающим раствором (2) и после последовательного (комбинированного) воздействия высоковольтными наносекундными импульсами и выщелачивающим агентом (3, 4). Спектр образца в исходном состоянии характеризуется наличием среднеинтенсивной широкой полосы с максимумом при 3400 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям гидроксил-ионов О–Н, и полосу поглощения при 1630 см^{-1} , характеризующую колебания молекул воды (область изгибных колебаний мономера воды ~ 1650 см^{-1}) [19, 20].

Доминирующая полоса спектра при 1000 см^{-1} и полосы поглощения при 750 см^{-1} обозначают асимметричные валентные колебания связи Si–O–Si (1080 см^{-1} — асимметричное колебание мостикового кислорода).

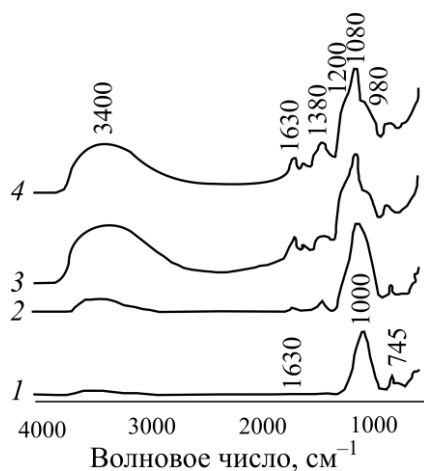


Рис. 3. ИК-спектры эвдиалитового концентрата в исходном состоянии (1) и после выщелачивания (2)–(4); обработка образцов МЭМИ в течение 3 мин (3) и 5 мин (4) перед выщелачиванием

Нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ [7, 8] и последующее кислотное разложение минералов группы эвдиалита при высокой температуре ($T_{leach} = 80^\circ\text{C}$) вызывали существенное изменение спектральных характеристик минеральных проб (рис. 3). Типичными признаком взаимодействия выщелачивающего агента с силикатными микропористыми цеолитоподобными минералами [10] можно считать рост интенсивности и изменение положения максимума полосы в интервале $850\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям связи Si–O–Si; появление в ИК-спектрах полосы при 1380 см^{-1} , а также заметное увеличение поглощения при 3400 см^{-1} .

Происхождение полосы на ИК-спектрах при 1380 см^{-1} обусловлено процессом образования азотнокислых солей при выщелачивании концентрата [5, 21], что соответствует данным РФЭС по изменению содержания азота на поверхности эвдиалита в зависимости от режимов обработки (таблица).

Процесс “тотального разложения эвдиалитов неорганическими (минеральными) кислотами с переходом в раствор кремния в виде поликремниевых кислот вплоть до фильтруемых гелей” [10, 11] — гелеобразных фаз состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [22] — определяет сдвиг доминирующего максимума ИК-спектра при 1000 см^{-1} (образец в исходном состоянии) в сторону высоких частот $1050\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ (образцы после обработки). Вероятно, рост поглощения связей O–H в диапазоне $2750\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, H–O–H при 1630 см^{-1} и изменение профиля полосы с максимумом при 1070 см^{-1} , наиболее отчетливо проявляющиеся на ИК-спектрах образцов после воздействия МЭМИ (рис. 3), вызваны гидратацией минералов группы эвдиалита [10, 11], разрушением кристаллической решетки и переходом вещества из кристаллического в аморфное состояние.

В случае обработки предварительно увлажненных частиц концентрата высоковольтными наносекундными импульсами, под действием возникающих пондеромоторных сил молекулы жидкости проникают в поры и микротрещины минералов, что способствует разупрочнению минеральной матрицы (рис. 4) [12] и увеличению скорости ее растворения [23] в процессе выщелачивания. По всей видимости, пондеромоторные силы могут создавать условия для облегчения вхождения в пустоты гетерогенного каркаса эвдиалита положительно заряженных ионов

оксония H_3O^+ [11], образующихся при плазмохимическом разложении воды, в частности в ВЧ- и СВЧ-разрядах [24]. Группировки оксония ослабляют связи внутри слоев, содержащих Zr и Si, и с соседними слоями каркаса эвдиалита, а повышение содержания ионов H_3O^+ дестабилизирует структуру минерала [10].

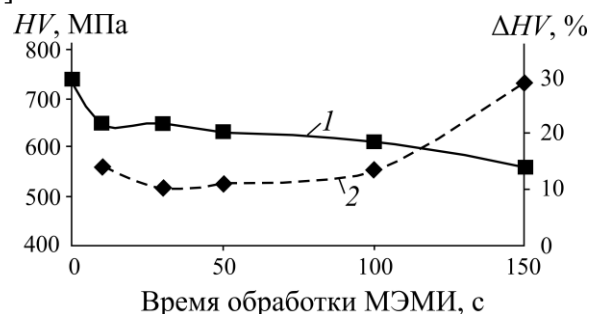


Рис. 4. Влияние МЭМИ на микротвердость (1) и относительное изменение микротвердости (2) эвдиалита

Растровая электронная микроскопия и микротвердометрия. По данным растровой электронной микроскопии, в результате электромагнитной импульсной обработки эвдиалита ($t_{\text{обр}} = 10 - 180$ с, $N_{\text{имп}} \leq 1.8 \cdot 10^4$) происходило последовательное разрушение минеральных частиц от стадии образования поверхностных микротрещин (рис. 5а) до полного откола части кристалла (рис. 5б). В случае минералов группы эвдиалита как природных аналогов цеолито-подобных микропористых материалов (амфотеросиликатов) со сложной структурой каркасов смешанного типа [10] вероятными механизмами возникновения микроповреждений в кристаллах при воздействии электрических полей высокого напряжения являются миграционная (межслоевая) и/или электронно-релаксационная поляризация минерала [25], а также действие на поверхность минерала и микротрещин давления газа (плазмы), образующегося в процессе локальных искровых (плазменных) разрядов [26].

Миграционная поляризация проявляется в твердых диэлектриках с неоднородной структурой, микропримесями в виде проводящих и полупроводящих микровключений и при наличии слоев с различной проводимостью [25]. Данный вид поляризации возникает вследствие перемещения слабосвязанных ионов на значительное расстояние, что приводит к образованию пространственных зарядов на границе структурных составляющих минерала-диэлектрика и, видимо, вызывает деструкцию минерального вещества.

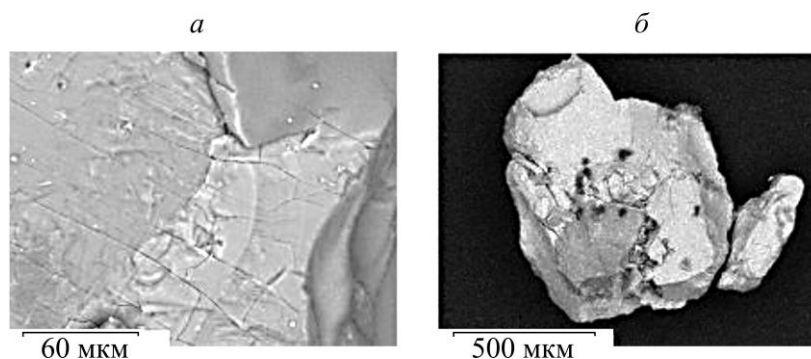


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности частиц эвдиалита после обработки МЭМИ в течение 30 с (а) и 3 мин (б)

Микроструктурные изменения поверхностного слоя эвдиалита, вызванные нетепловым воздействием наносекундных импульсов высокого напряжения, обуславливали эффект разупрочнения поверхности и существенное снижение микротвердости минерала (рис. 4, кривая 1). Микротвердость эвдиалита (твердость по шкале Мооса 5.0–5.5) монотонно снижалась (относительное изменение микротвердости — ΔHV , % увеличивалось; $\Delta HV = (HV_{0i} - HV_i) / HV_{0i}$, где HV_{0i} — микротвердость образцов в исходном состоянии; HV_i — микротвердость i -го образца после обработки МЭМИ) с увеличением времени электромагнитной импульсной обработки с ~ 740 МПа (среднее значение HV образцов в исходном состоянии) до ~ 562 МПа после обработки МЭМИ в течение $t_{обр} = 150$ с. Максимальное относительное изменение микротвердости составило 29.2 % (рис. 4, кривая 2). Существенное уменьшение микротвердости ($\Delta HV = 14.2$ %) образцов эвдиалита происходило при электроимпульсной обработке в течение $t_{обр} = 10$ с, что свидетельствует об эффективности применения кратковременных энергетических воздействий для разупрочнения природных минералов-диэлектриков [27].

В результате последовательного воздействия наносекундными МЭМИ в течение 3 мин и выщелачивающего раствора в течение 1 ч на поверхности частиц эвдиалита зафиксированы протяженные области, покрытые (согласно данным РЭМ–РСМА [4, 5]) силикатным гелем (рис. 6а, б, з, д). Увеличение продолжительности предварительной электромагнитной импульсной обработки концентрата до 5 мин и последующее кислотное выщелачивание в большинстве случаев предотвращали образование пленок геля на поверхности минеральных частиц и вызывали появление на поверхности микротрещин характерной линзовидной формы — так называемых каверн избирательного (селективного) растворения [28] (рис. 6в, е). Скорее всего, растворение зерен эвдиалита в азотнокислом растворе происходило преимущественно вдоль образующихся при электроимпульсном воздействии микротрещин и в местах локализации зон повышенной концентрации механических напряжений.

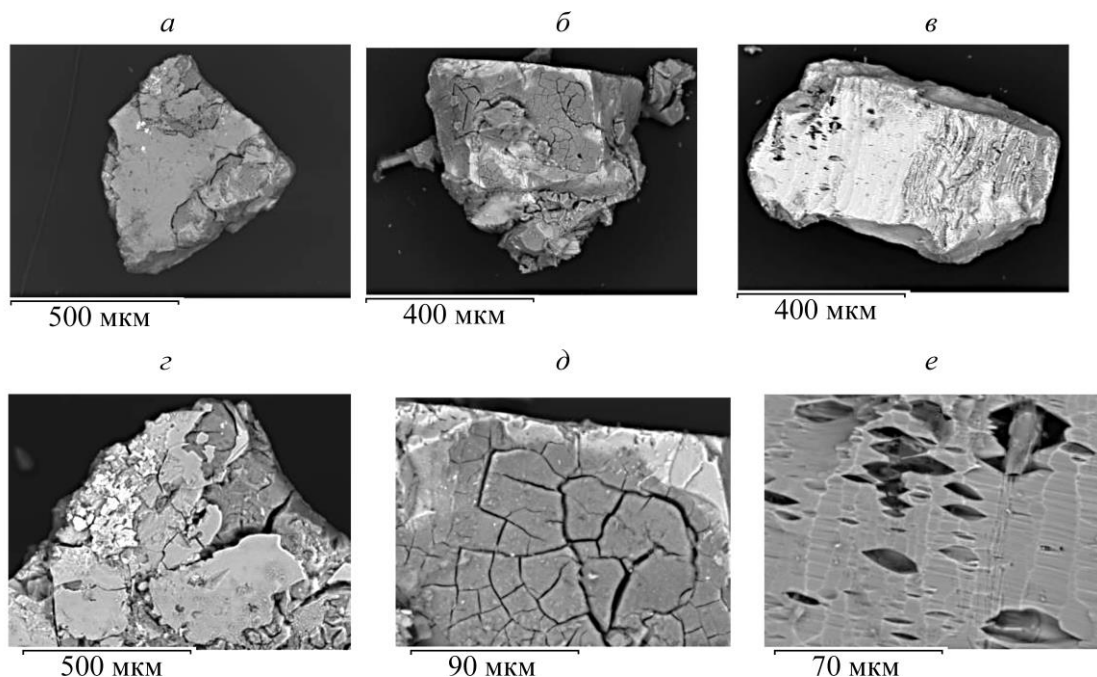


Рис. 6. РЭМ-изображения частиц эвдиалита (а–в) и участков их поверхности, покрытых силикатным гелем (темно-серый) (з–д) и микротрещинами (е) после обработки МЭМИ в течение 3 мин (а), (б), (з), (д) и 5 мин (в), (е) и кислотного выщелачивания

На рис. 7 представлены результаты извлечения циркония и суммы редкоземельных элементов при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата, подвергнутого предварительной электромагнитной импульсной обработке. Максимальное извлечение ценных компонентов достигалось в результате воздействия МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} = 3$ мин и составило для циркония ~22 %, для $\Sigma\text{РЗЭ}$ — 24.6 %; прирост извлечения для ZrO_2 — 9.4 %, для $\Sigma\text{РЗЭ}$ — 6.4 %. Увеличение времени электроимпульсной обработки минеральных проб до 5 мин привело к негативным последствиям — снижению технологических свойств концентрата: извлечение ZrO_2 в эксперименте с предварительной импульсной обработкой концентрата составило 10.1 %, что ниже среднего значения извлечения циркония из проб концентрата в исходном состоянии (рис. 7).

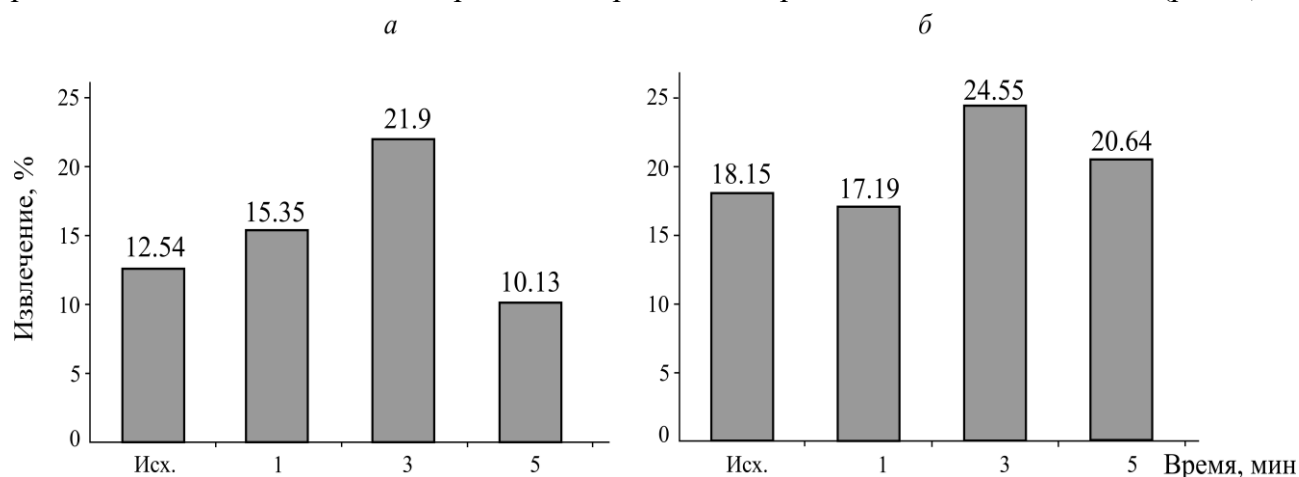


Рис. 7. Влияние воздействия МЭМИ ($t_{\text{обр}} = 1, 3$ и 5 мин) на извлечение циркония (а) и $\Sigma\text{РЗЭ}$ (б) при выщелачивании эвдиалитового концентрата

Результаты комплексных исследований показали, что использование импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) с эмпирически установленными рациональными параметрами и условиями обработки для разупрочнения и направленного изменения структурно-химических свойств породообразующих минералов группы эвдиалита позволило в процессе кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата повысить извлечение циркония в 1.7 и $\Sigma\text{РЗЭ}$ — в 1.4 раза. Увеличение продолжительности предварительной электромагнитной импульсной обработки вызывало интенсивное разрушение основы цеолитоподобной структуры минералов группы эвдиалита — centrosymmetric гетерогенного микропористого кремнекислородного кальциево-циркониевого каркаса, что в процессе выщелачивания концентрата усиливало эффект перехода кремния в азотнокислый раствор в виде поликремниевых кислот с образованием избыточного количества фильтрующего геля [10, 11], сорбирующего ценные компоненты.

Для уточнения механизмов структурно-химических преобразований минералов группы эвдиалита при нетепловом воздействии высоковольтных наносекундных импульсов и изменения в процессе выщелачивания физико-химических свойств минералов с нарушенной структурой, а также оптимизации параметров и условий электромагнитной импульсной обработки и выщелачивания необходимо проведение дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

На основании комплекса исследований вскрыт механизм процесса разупрочнения и структурно-химических преобразований поверхности эвдиалита в результате комбинированной обработки — нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных импульсов и азотнокис-

лого выщелачивания при повышенной температуре. По данным РФЭС и ИКФС, разупрочнение поверхности эвдиалита ($\Delta HV_{\text{макс}} \approx 30\%$ при воздействии МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} \geq 150$ с) обусловлено разрушением структурных фрагментов цеолитоподобного каркаса эвдиалита, а именно — трех- и девятичленных кремнекислородных колец из тетраэдров SiO_4 (Si_3O_9 и/или Si_9O_{27}) и переходом кремния в выщелачивающий раствор в виде поликремниевых кислот, образующих гелеобразные фильтрующие фазы типа силикагеля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В процессе выщелачивания происходил селективный вынос катионов средних по радиусу металлов (Fe, Ti, Mn) из структурных мотивов в виде плоских квадратов, соединяющих кольца из октаэдров каркаса эвдиалита, а также крупных катионов Na из мест обширных полостей каркаса.

Электромагнитная импульсная обработка и последующее выщелачивание концентрата вызвали большее снижение содержания Na, Fe и Ti в нарушенном поверхностном слое частиц эвдиалита по сравнению с образцом, выщелачивание которого проводили без предварительного импульсного воздействия: в зависимости от времени обработки МЭМИ содержание (ат. %) Na, Fe и Ti снизилось в ~ 2.1 , $1.7 - 2.5$ и 6 раз соответственно.

Полученные результаты показали принципиальную возможность применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения и направленного изменения структурно-химических и технологических свойств порообразующих минералов группы эвдиалита. В результате предварительной электромагнитной импульсной обработки в течение 3 мин и кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата извлечение циркония составило $\sim 22\%$, $\Sigma\text{PЗЭ} - 24.6\%$; прирост извлечения $\text{ZrO}_2 - 9.4\%$, $\Sigma\text{PЗЭ} - 6.4\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Аксенов С. М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. — Нижний Новгород: НГУ, 2012. — 229 с.
2. Розенберг К. А. Структурная минералогия новых цеолитоподобных силикатов: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — М.: МГУ им. М. В. Ломоносов, ИК им. А. В. Шубникова РАН, 2007. — 24 с.
3. Чекмарев А. М., Чижевская С. В., Бучихин Е. П. Сольвометаллургия — новое направление металлургии в XXI веке // Хим. технология. — 2000. — Т. 1. — № 10. — С. 2–7.
4. Чантурия В. А., Миненко В. Г., Самусев А. Л., Чантурия Е. Л., Копорулина Е. В. Механизм влияния комбинированных энергетических воздействий на интенсификацию выщелачивания циркония и редкоземельных элементов из эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2017. — № 5. — С. 105–112.
5. Чантурия В. А., Миненко В. Г., Самусев А. Л., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Копорулина Е. В. Влияние ультразвуковых воздействий на эффективность выщелачивания, структурно-химические и морфологические свойства минеральных компонентов эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2018. — № 2. — С. 114–120.
6. Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Лунин В. Д., Бунин И. Ж., Черепенин В. А., Вдовин В. А., Корженевский А. В. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // ДАН. — 1999. — Т. 366. — № 5. — С. 680–683.
7. Бунин И. Ж., Бунина Н. С., Вдовин В. А., Воронов П. С., Гуляев Ю. В., Корженевский А. В., Лунин В. Д., Чантурия В. А., Черепенин В. А. Экспериментальное исследование нетеплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2001. — Т. 65. — № 12. — С. 1788–1792.
8. Черепенин В. А. Релятивистские многоволновые генераторы и их возможное применение // УФН. — 2006. — Т. 176. — № 10. — С. 1124–1130.

9. **Расцветаева Р. К., Андрианов В. И.** Новые данные о кристаллической структуре эвдиалита // ДАН СССР. — 1987. — Т. 293. — № 5. — С. 1122–1126.
10. **Чуканов Н. В., Пеков И. В., Расцветаева Р. К.** Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. — 2004. — Т. 73. — № 3. — С. 227–246.
11. **Расцветаева Р. К.** Структурная минералогия группы эвдиалита: обзор // Кристаллография. — 2007. — Т. 52. — № 1. — С. 50–67.
12. **Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Бунин И. Ж., Вдовин В. А., Корженевский А. В., Лунин В. Д., Черепенин В. А.** Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья // ДАН. — 2001. — Т. 379. — № 3. — С. 372–376.
13. **Геримимов М. В., Диков Ю. П., Яковлев О. И.** Кластерный тип испарения силикатов: новые экспериментальные данные // Петрология. — 2012. — Т. 20. — № 5. — С. 439–448.
14. **Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A., et al.** NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, standard reference database 20, Vers. 3.4, Web version, 2000–2008, <http://srdata.nist.gov/xps>.
15. **Zakaznova-Herzog V. P., Nesbitt H. W., Bancroft G. M., and Tse J. S.** Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, Vol. 72. — P. 69–86.
16. **Боярков А. В., Николичев Д. Е., Тетельбаум А. И., Белов А. И., Ершов А. В., Михайлов А. Н.** Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54. — Вып. 2. — С. 370–377.
17. **Gross Th., Ramm M., Sonntag H., Unger W., Weijers H. M., Adem E. H.** An XPS analysis of different SiO₂ modifications employing a C 1s as well as an Au 4f_{7/2} static charge reference, *Surface and Interface Analysis*, 1992, Vol. 18, No. 1. — P. 59–64.
18. **Гриценко В. А.** Электронная структура нитрида кремния // УФН. — 2012. — Т. 182. — № 5. — С. 531–541.
19. **Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е., Коровушкин В. В., Екименкова И. А., Расцветаева Р. К.** Икранит и раслакит — новые минералы группы эвдиалита из Ловозерского массива, Кольский полуостров // Зап. ВМО. — 2003. — Ч. СXXXII. — № 5. — С. 22–33.
20. **Chukanov N. N.** Infrared spectra of mineral species: Extended Library, New York, London: Springer Netherlands, 2014, Vol. 18. — 1726 p.
21. **Волынец В. Ф., Волынец М. П.** Аналитическая химия азота. — М.: Наука, 1977. — 307 с.
22. **Almenda R. M., Pantano C. G.** Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy, *J. Appl. Phys*, 1990, Vol. 68, No. 8. — P. 4225–4232.
23. **Громов В. В.** Влияние электрического поля на физико-химические процессы // Журн. физ. химии. — 1999. — Т. 73. — № 10. — С. 1789–1795.
24. **Русанов В. Д., Фридман А. А.** Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 416 с.
25. **Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П., Раевский И. П.** Физика активных диэлектриков. — Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. — 478 с.
26. **Федоров В. А., Ушаков И. В., Шелохвостов В. П.** Разрушение оптически прозрачных кристаллов с макроскопической трещиной под действием импульсов лазера // Журн. техн. физики. — 1998. — Т. 68. — № 12. — С. 34–37.
27. **Бунин И. Ж., Чантурия В. А., Анашкина Н. Е., Рязанцева М. В.** Экспериментальное обоснование механизма импульсных энергетических воздействий на структурно-химические свойства и микротвердость породообразующих минералов кимберлитов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 130–142.
28. **Кузнецов С. К., Светова Е. Н., Шанина С. Н., Филиппов В. Н.** Элементы-примеси в кварце гидротермально-метаморфогенных Приполярноуральской провинции // Геохимия. — 2012. — № 9. — С. 1–16.

Поступила в редакцию 13/VI 2018