

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7 + 621.373 + 622.765

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭВДИАЛИТА

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

*Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н. В. Мельникова РАН,  
E-mail: bunin\_i@mail.ru, ryzanceva@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Изучен механизм изменения морфологии поверхности, физико-химических и сорбционных свойств эвдиалита, а также флотационной активности эвдиалитового концентрата в результате воздействия мощных наносекундных импульсов и диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении. Используются методы инфракрасной фурье-спектроскопии, аналитической электронной, атомно-силовой, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, микротвердометрии, определения потенциала течения и другие методы. Установлены рациональные параметры энергетических воздействий и реагентные режимы для повышения эффективности флотационного обогащения комплексных эвдиалитовых руд.

*Эвдиалит, эвдиалитовый концентрат, ИК-фурье-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, морфология и физико-химические свойства поверхности, микротвердость, сорбция, флотация, мощные наносекундные электромагнитные импульсы, диэлектрический барьерный разряд*

DOI: 10.15372/FTPRI20210111

В России эвдиалитовые руды Ловозерского массива (Кольский полуостров) являются перспективным источником для производства редких и редкоземельных металлов (РЗМ) и характеризуются повышенным (по сравнению с лопаритовыми и хибинскими апатитовыми рудами в 2–10 раз) содержанием РЗМ средней и тяжелой групп (включая Sm, Gd, Tb, Er, Y), а также циркония 11–13 %  $ZrO_2$ , гафния 0.21–0.27 %  $HfO_2$ , тантала 0.06–0.10 %  $Ta_2O_5$ , ниобия и титана 0.6–1.0 %  $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$ , стронция 0.21–1.48 % SrO [1, 2]. Эвдиалитовое сырье нерадиоактивно: содержание в рудах тория 40 г/т, урана 20 г/т, в концентратах 62–82 г/т [2].

Эвдиалит представляет собой породо- и рудообразующий минерал луавритов и ювитов с содержанием его в этих породах до 20–30 %, что обеспечивает высокую обогатимость эвдиалитовых руд гравитационно-магнитной сепарацией с извлечением эвдиалита в концентрат

до 75–80 %. Минералы группы эвдиалита хорошо растворимы в минеральных неорганических кислотах, однако в процессе кислотного выщелачивания извлечение циркония не превышает 75–77 %. Основные потери Zr, Nb, Ta, Hf и редкоземельных элементов (РЗЭ) связаны с переходом в раствор кремния в виде кремниевых кислот и образованием кремнегелей [1], в которых происходит полимеризация Si и Zr с формированием 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] и/или использовать механические, физико-химические и энергетические воздействия на минеральное сырье в качестве подготовительных операций перед процессами выщелачивания концентратов [4] и эвдиалитовой флотации [5].

Применение ультразвуковой обработки минеральной суспензии при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата обеспечило максимальную концентрацию циркония и суммы РЗЭ ( $\Sigma$ РЗЭ) в продуктивном растворе — 87 и 76 % соответственно [6]. В результате предварительной обработки эвдиалитового концентрата мощными электромагнитными импульсами (МЭМИ [7]) прирост извлечения ценных компонентов при кислотном выщелачивании составил для  $ZrO_2$  — 9.4 %, для  $\Sigma$ РЗЭ — 6.4 % [8]. По данным ИКФС, воздействие низкотемпературной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (ДБР) вызывало повышение сорбционной активности поверхности частиц эвдиалита по отношению к флотационному реагенту Flotisor SM-15 [9], причем при минимальном ( $t_{\text{обр.}} = 10$  с) и максимальном ( $t_{\text{обр.}} = 300–480$  с) времени обработки в 1.5 и 2.2 раза соответственно. Использование энергосберегающих высоковольтных электроразрядных технологий [10–14] в процессах переработки труднообогатимого минерального сырья позволяет достичь эффективного разделения минеральных комплексов (раскрытия минеральных сростков) и создать оптимальные условия для повышения контрастности физико-химических и флотационных свойств минералов и последующей сепарации в процессе флотации за счет образования на их поверхности нанообразований гидрофобного и гидрофильного состава [13, 14].

Цель данной работы — изучение и сравнительный анализ механизмов воздействия мощных наносекундных импульсов и диэлектрического барьерного разрядов в воздухе при стандартных условиях на морфологию поверхности, микротвердость, физико-химические свойства, сорбционную и флотационную активность эвдиалита и эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения с целью повышения эффективности флотационного обогащения комплексных эвдиалитовых руд.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований служили образцы эвдиалита Ловозерского месторождения  $Na_{15}Ca_6(Fe^{2+}, Mn^{2+})_3Zr_3[Si_{25}O_{73}](O, OH, H_2O)_3(OH, Cl)_2$  в виде отдельных минеральных зерен, мономинеральных фракций и навесок (3 г) эвдиалитового концентрата и аншлифов. Размер зерен эвдиалита —  $630 + 63$  мкм, минеральных аншлифов —  $10 \times 10 \times 4.5$  мм. В составе эвдиалитового концентрата присутствовали следующие минералы: эвдиалит, нефелин, лопарит, лампрофиллит, нефелин, эгирин и альбит [1, 3]. Химический состав концентрата, %: Si 22.7;  $ZrO_2$  8.3;  $TiO_2$  4.0; Fe 3.2; Ca 3.3; Al 3.0;  $\Sigma$ РЗЭ [6, 8].

Условия обработки образцов эвдиалита и измельченных проб эвдиалитового концентрата высоковольтными наносекундными импульсами (МЭМИ) приведены в [8]; параметры генератора высоковольтных субнаносекундных импульсов, инициирующих диэлектрический барьерный разряд в воздухе при атмосферном давлении, — в [15]. Пробы эвдиалитового концентрата

перед обработкой в условиях ДБР не увлажняли; время обработки образцов  $t_{\text{обр.}} = 10 - 150$  с. Методика определения растворимости частиц эвдиалита (навески 0.5 г, крупность частиц  $-100 + 63$  мкм) в неорганических кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) в исходном состоянии и после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда ( $t_{\text{обр.}} = 50$  и 100 с) подробно описана в [9, 16].

Анализ изменений морфологии поверхности образцов и эвдиалита до и после электромагнитной импульсной обработки проводили с использованием методов аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, LEO 1420VP, INCA Oxford 350), конфокальной лазерной сканирующей (КЛСМ, VK-9700, Keyence) и атомно-силовой (АСМ, NTEGRA Prima, NT-MDT) микроскопии. Электрокинетический потенциал (потенциал течения (протекания)) минеральных частиц размером  $\leq 50$  мкм определяли с помощью анализатора Microtrac ZETA-Check Analyzer. Определение краевого угла смачивания (метод лежащей на плоскости капли; программное обеспечение ImageJ и LB-ADSA, DropSnake [17]) и микротвердости (прибор ПМТ-3М) эвдиалита проводили с помощью стандартных методов [8, 9] для изучения поверхностных свойств минералов.

Методика определения адсорбции каприлгидроксамовой кислоты (ИМ 50), олеата натрия и реагента компании “Клариант” Flotisor SM-15 на поверхности частиц эвдиалита до и после воздействия МЭМИ и ДБР включала этапы агитации минеральных проб с растворами реагентов, отделение твердой фазы фильтрацией, далее следовала промывка, сушка частиц фильтрата и анализ поверхности минеральных частиц методом ИКФС [16]. Флотацию навесок минерала (3.0 г), выполняли в камере флотационной машины объемом 20 мл: образцы агитировали в водной среде 1 мин, за это время рН среды доводили до значения 6.0 — для каприлгидроксамовой кислоты, 9.0 — олеата натрия и 3.5 — реагента Flotisor SM 15. Затем подавали собиратель, время контакта минерала с реагентом составляло 3 мин; отбора пенного продукта — 1.5 мин.

#### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье и растворимость эвдиалита.** Наиболее четко определяемые полосы поглощения и их положение в ИК-спектрах исследуемых образцов эвдиалита представлены в [8].

Доминирующая полоса ИК-спектра при  $1000 \text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения при  $750 \text{ см}^{-1}$  отвечают асимметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si ( $1080 \text{ см}^{-1}$  — асимметричное колебание мостикового кислорода). Широкая полоса спектра средней интенсивности с максимумом при  $3400 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям гидроксил-ионов O–H, полосы при  $1630 \text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям молекул воды (колебания мономера воды  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ ) [5, 18, 19].

На рис. 1 представлены ИК-спектры эвдиалита в нативном состоянии (нижние кривые), после контакта минерала с неорганическими кислотами — соляной, серной, азотной в исходном ( $t_{\text{обр.}} = 0$  с) и модифицированном воздействием диэлектрического барьерного разряда состоянии ( $t_{\text{обр.}} = 50$  и 100 с). После контакта минерала с раствором HCl (без предварительной обработки в условиях барьерного разряда) отмечалось нарушение симметрии и размытие (уширение) доминирующей полосы ИК-спектра (рис. 1а): плечо при  $1130 \text{ см}^{-1}$  преобразовалось в полосу при  $1140 \text{ см}^{-1}$ ; вместо максимумов при  $975$  и  $1020 \text{ см}^{-1}$  появилась широкая полоса при  $1000 \text{ см}^{-1}$ . По всей видимости, изменения формы полос в ИК-спектрах обусловлены изменением структурного состояния поверхностного слоя минерала при воздействии раствора HCl.

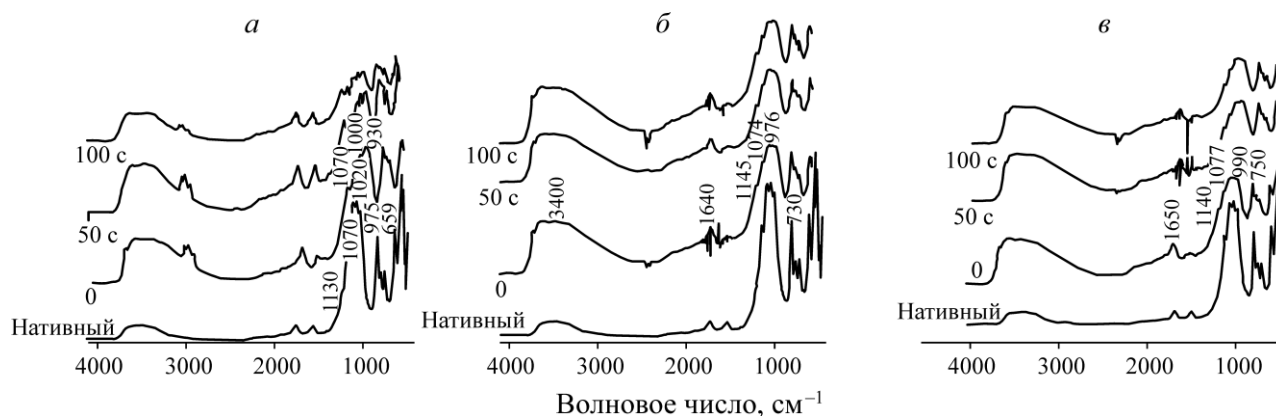


Рис. 1. ИК-спектры эвдиалита в нативном состоянии (нижние кривые) и после контакта с соляной (а), серной (б), азотной (в) кислотами в исходном ( $t_{\text{обр.}} = 0$  с) и модифицированном ДБР состоянии ( $t_{\text{обр.}} = 50$  и  $100$  с)

ИК-спектры образцов, подвергнутых воздействию диэлектрического барьерного разряда перед перемешиванием в растворе соляной кислоты, заметно отличались от спектров образцов в нативном состоянии. Изменения ИК-спектров наблюдались в области валентных колебаний связей Si–O–Si ( $800–1350\text{ см}^{-1}$ ), отвечающих структурным мотивам каркаса эвдиалита, — кольцам из кремнекислородных тетраэдров  $\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Si}_9\text{O}_{27}$  [1, 20]. Согласно данным [18], полосы ИК-спектра при  $915–935\text{ см}^{-1}$  относятся к дополнительным тетраэдрам  $\text{SiO}_4$  в позициях, центрирующих девятичленные кремнекислородные кольца.

В результате комбинированной (последовательной) обработки минерала в импульсном барьерном разряде и затем солянокислым раствором происходило дальнейшее уширение и усложнение (появление новых максимумов) профиля мультиплета, отражающего колебания связей Si–O–Si (рис. 1а). Также снижалась интенсивность  $I_{\text{отн.}}$  рассматриваемой полосы приблизительно в 3 раза: для образца сравнения  $I_{\text{отн.}} = 130$  отн. ед., а для образцов после обработки барьерным разрядом ( $t_{\text{обр.}} = 50$  и  $100$  с) — 45 и 46 отн. ед. соответственно. Установленные изменения ИК-спектров свидетельствуют о деструкции поверхности эвдиалита и активации процесса растворения (кислотного разложения) минеральных частиц за счет предварительного действия излучения ДБР, продуктов низкотемпературной плазмы ( $\text{O}_3$ , синглетный кислород  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{OH}$  [21]) и других, реализуемых в разряде эффективных факторов.

Согласно данным спектроскопических исследований, воздействие водных растворов серной (рис. 1б) и азотной (рис. 1в) кислот на эвдиалит в значительно меньшей степени изменяли структурное состояние его поверхности по сравнению с раствором  $\text{HCl}$ . В результате контакта минеральных частиц с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сохранялись как положение максимума в ИК-спектре, так и симметрия профиля доминирующей полосы поглощения  $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ , однако пик полосы становился менее выраженным, наблюдалось его “сглаживание” (рис. 1б). Интегральная интенсивность полосы  $800–1350\text{ см}^{-1}$  для минеральных частиц в исходном ( $t_{\text{обр.}} = 0$  с) состоянии составила 349 отн. ед., а для образцов после предварительного воздействия ДБР  $I_{\text{отн.}}$  изменялась нелинейно с увеличением времени обработки:  $t_{\text{обр.}} = 50$  и  $100$  с —  $I_{\text{отн.}} = 259$  (снижение в 1.35 раза) и 369 отн. ед. (увеличение в 1.1 раза) соответственно. По-видимому, повышение интенсивности данной полосы спектра с увеличением времени действия излучения барьерного разряда связано с процессами образования и сегрегации на поверхности частиц эвдиалита нерастворимых в серной кислоте сульфатов, интервал поглощения которых совпадает с поглощением сульфат-иона.

В результате агитации эвдиалита в водном растворе азотной кислоты существенных изменений в профиле ИК-спектра не обнаружено (рис. 1в), вместе с тем происходило последовательное снижение относительной интенсивности полосы в интервале спектра  $800-1350\text{ см}^{-1}$  (колебания связей Si–O–Si) с 354 отн. ед. (минерал в исходном состоянии) до 294 и 233 отн. ед. для образцов после воздействия ДБР при  $t_{\text{обр.}}=50$  и 100 с соответственно, что свидетельствует о разрушении структурных фрагментов каркаса эвдиалита при воздействии электрического поля диэлектрического барьерного разряда. Известно, что эвдиалит является хорошо растворимым минералом и относительная растворимость минерала по Zr, Si, Fe, Mn и Ca приблизительно одинакова при различном содержании этих элементов в составе минерала [5]. Поэтому результаты спектроскопических исследований свидетельствуют об избирательности (селективности) электроразрядных воздействий (МЭМИ, ДБР) на структурно-химическое состояние поверхности и кристаллохимические свойства минералов группы эвдиалита (силикатных микропористых цеолитоподобных минералов).

**Микроскопия (РЭМ, АСМ, КЛСМ), микротвердометрия, физико-химические свойства эвдиалита.** По данным РЭМ–РСМА, в результате действия наносекундных МЭМИ происходило разрушение структуры эвдиалита с образованием микротрещин и отдельных минеральных фрагментов (рис. 2а, б, в).

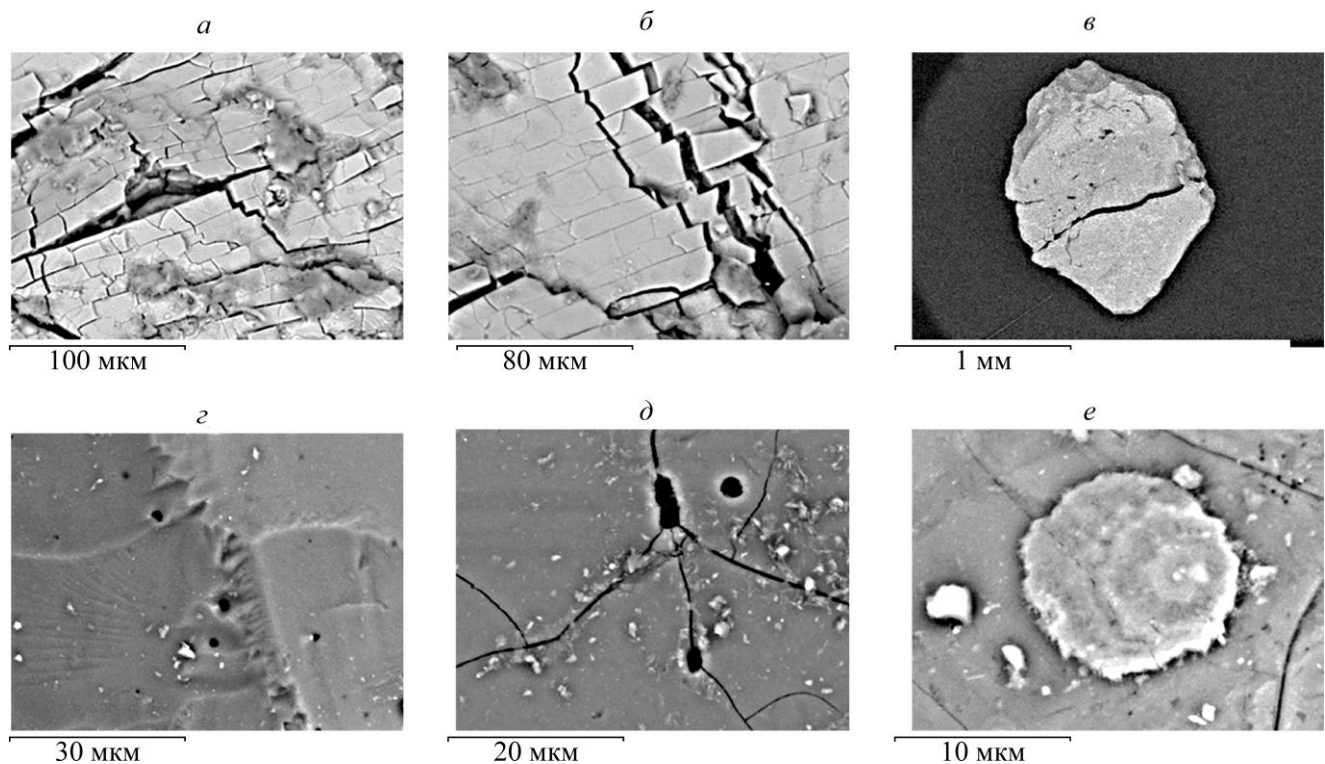


Рис. 2. Морфология поверхности эвдиалита после воздействия МЭМИ (а), (б), (в) и ДБР (з), (д), (е) в течение 30–50 с (а), (б), (з), (д) и 100 с (в), (е). РЭМ–РСМА

Наблюдалось огрубление рельефа поверхности (КЛСМ), о чем свидетельствовало возрастание средней арифметической шероховатости  $R_a$ : максимальное увеличение  $R_a$  (с 0.33 до 1.8–2 мкм) зафиксировано при  $t_{\text{обр.}}=150$  с. Нетепловое воздействие МЭМИ вызывало разупрочнение поверхности минерала; отмечалось последовательное (монотонное) снижение

микротвердости эвдиалита с увеличением времени электроимпульсной обработки с 740 МПа в исходном состоянии до 560 МПа при  $t_{\text{обр.}} = 150$  с, т. е.  $\Delta HV_{\text{max}} = 24$  %. При кратковременных импульсных воздействиях ( $t_{\text{обр.}} = 10-30$  с) происходило существенное уменьшение микротвердости минерала ( $HV = 650$  МПа;  $\Delta HV = 12$  %).

Изменения морфологии поверхности эвдиалита, подвергнутого воздействию ДБР ( $t_{\text{обр.}} = 50$  с), связаны с образованием дефектов в виде отпечатков токовых микроканалов электрического пробоя диаметром 1–3 мкм и микротрещин (рис. 2г, д). С увеличением времени обработки до 100 с на поверхности зерен формировались характерные округлые пятна диаметром 10–20 мкм с хорошо различимой сложной пространственной структурой (рис. 2е), а также фрагментированные покрытия (рис. 3а) вследствие действия излучения диэлектрического барьерного разряда на поверхность минерала [15, 21, 22].

По данным РЭМ–РСМА, для вновь сформированных низкоразмерных фаз (рис. 3) отличительной особенностью является наличие участков, содержащих элементы, которые отсутствуют в химическом составе изучаемых образцов эвдиалита (Al) или содержатся в них в малом количестве (Fe). Новообразованная фаза не содержит Ni и Si — основных элементов, составляющих минерал. Очевидно, в процессе образования этой фазы происходило разрушение минералов, ассоциирующихся с эвдиалитом, перемещение и осаждение элементов на поверхности зерен эвдиалита под действием таких факторов барьерного разряда, как ионный ветер, перенос к поверхности образцов электрического заряда и продуктов низкотемпературной плазмы [22]. По данным АСМ (рис. 4), в результате воздействия барьерного разряда наблюдалось образование новых микро- и наночастиц (рис. 4б), удаление микровыколов с поверхности минерала (рис. 4в), огрубление рельефа и увеличение шероховатости поверхности. При размере анализируемого скана  $3 \times 3$  мкм среднее арифметическое отклонение профиля поверхности  $R_a$  увеличилось с 2.1 до 5.7 нм до и после воздействия ДБР ( $t_{\text{обр.}} = 50$  с) соответственно.

Как и в случае нетеплового воздействия наносекундных МЭМИ, в результате действия барьерного разряда (таких, как электрическое поле и низкотемпературная плазма ДБР) происходило разупрочнение поверхности образцов и снижение микротвердости эвдиалита с увеличением времени обработки с  $HV = 786$  до 422 МПа при  $t_{\text{обр.}} = 0$  и 150 с соответственно ( $\Delta HV_{\text{max}} = 46$  %), причем при кратковременной ( $t_{\text{обр.}} = 10$  с) обработке минерала  $HV = 630$  МПа, т. е.  $\Delta HV = 20$  %. Таким образом, кратковременные ( $t_{\text{обр.}} = 10-30$  с) электромагнитные импульсные воздействия эффективны для локальной дезинтеграции (раскрытия минеральных сростков и образования ненасыщенных химических связей) и структурно-химического модифицирования поверхности минералов.

Минералы группы эвдиалита хорошо растворимы в кислотах, неустойчивы в водной среде, каркас эвдиалита имеет значительный отрицательный заряд порядка  $-24$  мВ [1, 20]. В процессе растворения эвдиалита катионы Na, Fe, Mn переходят в жидкую фазу минеральной суспензии и становятся потенциалопределяющими ионами у поверхности частиц минерала. В этом случае противоионами в составе двойного электрического слоя оказываются гидроксид-анионы (гидроксильные группы жидкой фазы). В нейтральной среде электрокинетический потенциал эвдиалита отрицателен  $\zeta (t_{\text{обр.}} = 0 \text{ с}) = -96.5$  мВ.

В результате обработки образцов МЭМИ происходило последовательное уменьшение отрицательных значений электрокинетического потенциала до  $-89.3$  мВ ( $t_{\text{обр.}} = 10$  с) и  $-81.5$  мВ при  $t_{\text{обр.}} = 50-100$  с. Данный факт позволяет сделать прогноз о возможности повышения сорбции анионного реагента (олеата натрия) на эвдиалите, исходя из электрохимического механизма закрепления собирателя, и увеличение извлечения эвдиалита при флотации.

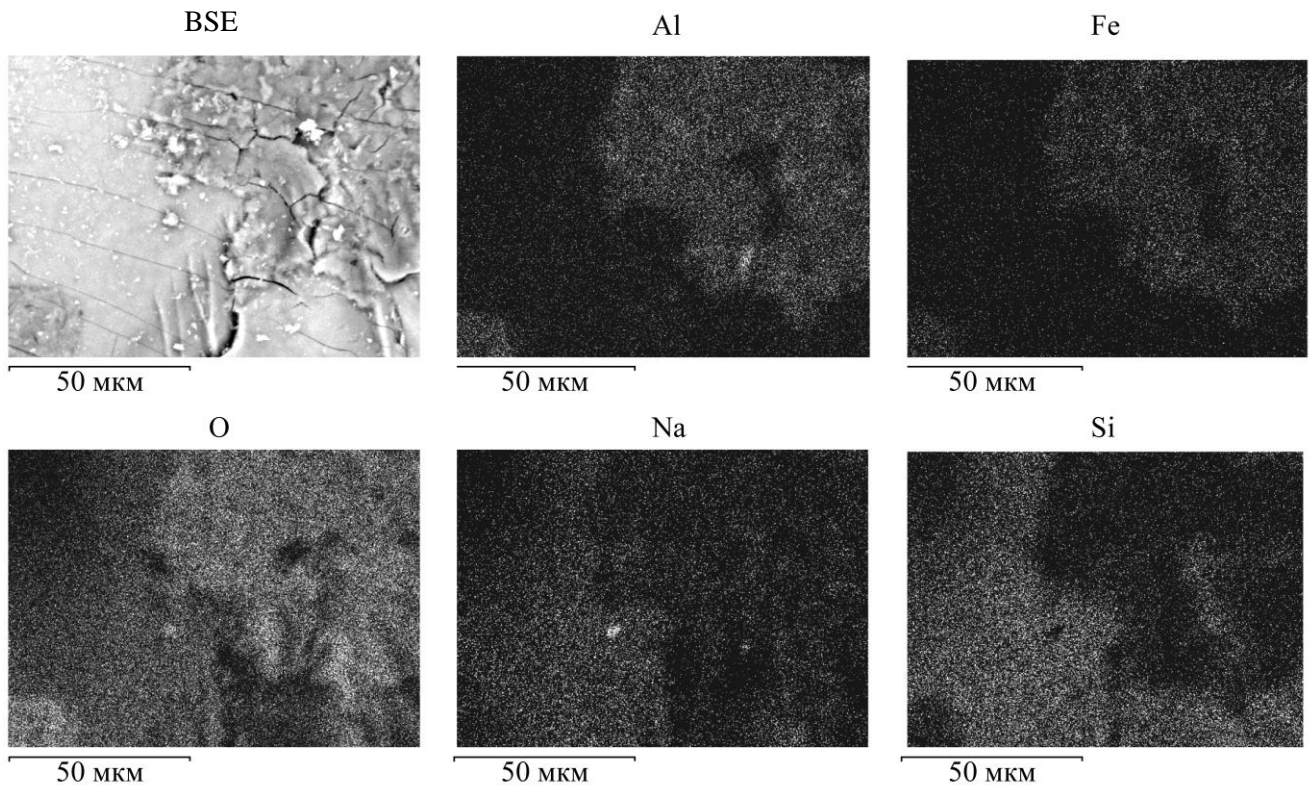


Рис. 3. Фрагмент новообразования (верхнее слева) в виде покрытия (более светлые участки) на поверхности эвдиалита в результате воздействия ДБР ( $t_{обр} = 100$  с) и карты распределения химических элементов на данном участке поверхности; РЭМ–РСМА, BSE — отраженные (обратно-рассеянные) электроны

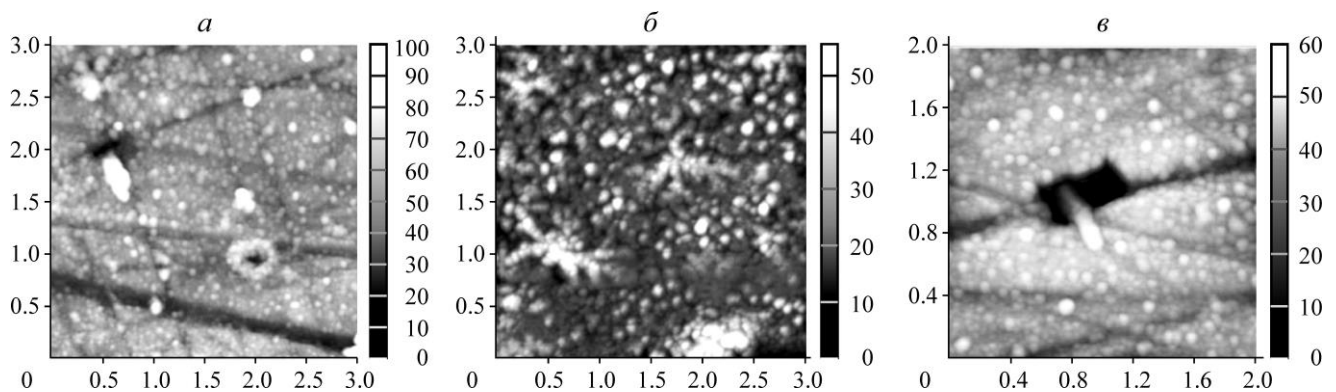


Рис. 4. АСМ-изображения фрагментов поверхности эвдиалита после воздействия ДБР ( $t_{обр} = 50$  с). Размер области сканирования:  $3 \times 3$  (а, б);  $2 \times 2$  (в) мкм

Воздействие излучения диэлектрического барьерного разряда вызывало немонотонное изменение электрокинетического потенциала частиц эвдиалита с увеличением времени обработки ( $t_{обр.} = 10 - 150$  с): кратковременное ( $t_{обр.} = 10$  с) воздействие ДБР способствовало росту отрицательных значений  $\zeta$ - потенциала до  $-110.1$  мВ. В диапазоне изменения времени обработки минерала в условиях излучения ДБР  $t_{обр.} = 30 - 150$  с наблюдалось монотонное снижение потенциала до  $-87$  мВ ( $t_{обр.} = 30 - 50$  с) и  $-82$  мВ при  $t_{обр.} = 150$  с.

С увеличением времени электроразрядных воздействий (как МЭМИ, так и ДБР) краевой угол смачивания  $\Theta$  поверхности эвдиалита изменялся немонотонно: при  $t_{\text{обр.}} = 10 - 30$  с он повышался с  $57^\circ$  ( $t_{\text{обр.}} = 0$  с) до  $73.2 - 77.6^\circ$  ( $t_{\text{обр.}} = 10 - 30$  с, ДБР) и  $63^\circ$  ( $t_{\text{обр.}} = 10$  с, МЭМИ). По всей видимости, установленный эффект увеличения гидрофобности поверхности в результате кратковременных энергетических воздействий вызывает улучшение сорбционных и флотационных свойств минерала. В диапазоне изменения  $t_{\text{обр.}} = 30 - 150$  с отмечалось снижение  $\Theta$  до  $55 - 57^\circ$ .

В [16] с использованием метода ИКФС установлено, что обработка эвдиалита МЭМИ в течение  $t_{\text{обр.}} = 10$  и  $50$  с приводила к повышению сорбции реагента Flotisor SM-15 на поверхности минеральных частиц. Однако существенных изменений сорбционной активности эвдиалита по отношению к олеату натрия и октаногидроксамовой кислоте не наблюдалось. Согласно данным сорбционных экспериментов [9], в результате воздействия ДБР в течение  $t_{\text{обр.}} = 10$  с и  $t_{\text{обр.}} = 300 - 480$  с происходило увеличение сорбции Flotisor SM-15 на поверхности минеральных частиц в 1.5 и 2.2 раза соответственно, в диапазоне  $t_{\text{обр.}} = 30 - 150$  с — снижение адсорбции реагента в 1.8 - 2.4 раза.

Для изучения сорбционной и флотационной активности частиц эвдиалита, модифицированных в условиях импульсных энергетических воздействий (МЭМИ), проведены эксперименты по исследованию механизма адсорбции реагента-собираателя (олеата натрия) и при сочетании NaOl с реагентом-регулятором сульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). На рис. 5 представлены результаты сорбционных экспериментов, свидетельствующие об увеличении сорбционной активности эвдиалита по отношению к NaOl (рис. 5а) и при сочетании реагентов NaOl и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (рис. 5б). В диапазоне изменения времени предварительной электромагнитной импульсной обработки образцов ( $t_{\text{обр.}} = 10 - 100$  с) установлен эффект повышения интегральной интенсивности полос ИК-спектра, отвечающих колебаниям углеводородного фрагмента ( $2850 + 2920$   $\text{см}^{-1}$ ) и ассоциированной карбоксильной группы ( $1540 + 1575$   $\text{см}^{-1}$ ) молекулы реагента-собираателя, в 1.1 - 1.2 раза.

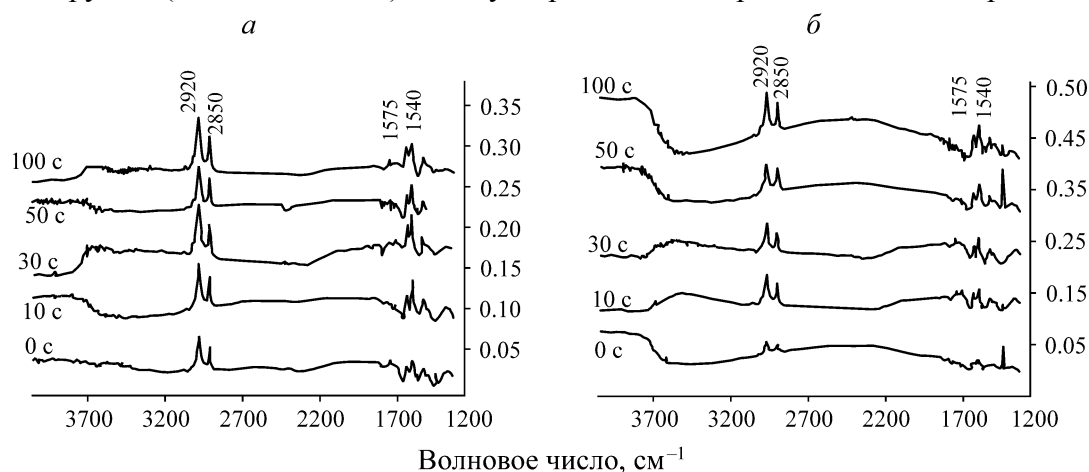


Рис. 5. Влияние электромагнитной импульсной обработки (МЭМИ) на сорбционную активность эвдиалита по отношению к олеату натрия без (а) и в присутствии (б) регулятора среды  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $t_{\text{обр.}} = 0 - 100$  с)

**Флотационные свойства эвдиалитового концентрата.** Исходя из анализа смещения потенциала эвдиалита в положительную сторону, увеличения краевого угла смачивания и повышения сорбции реагентов, представлялось целесообразным исследовать влияние МЭМИ на флотационное поведение эвдиалитового концентрата. Изучали влияние МЭМИ ( $t_{\text{обр.}} = 10 - 150$  с,  $N_{\text{имп.}} = (1 - 15) \cdot 10^3$ ) на флотационные свойства концентрата в присутствии реагентов-регуляторов среды ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в сочетании с NaOl и реагентов-депрессоров пу-



стой породы ( $\text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ , расход 50 г/т и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  — 25 г/т в сочетании с реагентом Flotinor). В результате предварительной кратковременной ( $t_{\text{обр.}}=10-30$  с) электромагнитной импульсной обработки образцов за счет изменения структурно-химического состояния поверхности, повышения гидрофобности и сорбционной активности эвдиалита происходило дополнительное увеличение суммарного извлечения концентрата на  $\sim 10-15\%$ :  $\varepsilon=57\%$  ( $t_{\text{обр.}}=10$  с) и  $63\%$  ( $t_{\text{обр.}}=30$  с) (рис. 6а). Так как  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  является более сильным активатором процесса флотации эвдиалита (рис. 6а), его сочетание с олеатом натрия оказывает существенное влияние на флотационные свойства эвдиалитового концентрата — извлечение составило  $80\%$ , а в условиях обработки МЭМИ ( $t_{\text{обр.}}=50$  с) —  $84\%$ .

Воздействие диэлектрического барьерного разряда вызывало существенное (немонотонное) изменение флотационных свойств эвдиалитового концентрата (рис. 6б): предварительная кратковременная ( $t_{\text{обр.}}=10-40$  с) обработка образцов продуктами ДБР приводила к снижению выхода концентрата в пенный продукт флотации (расход реагентов ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  — 25 г/т,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{16}$  — 50 г/т, Flotinor SM-15 — 400 и 600 г/т) на  $\sim 15-50\%$ , причем наибольшая депрессия минералов наблюдалась при  $t_{\text{обр.}}=10$  с. С увеличением продолжительности воздействия ДБР ( $t_{\text{обр.}} \geq 50$  с) снижение флотационной активности минералов концентрата становилось менее выраженным (разница значений составила  $\Delta\varepsilon=5-12\%$ ). Установленные параметры энергетических воздействий и реагентные режимы могут быть использованы для повышения эффективности (МЭМИ) и селективности (ДБР) процесса флотации при обогащении эвдиалитовых руд.

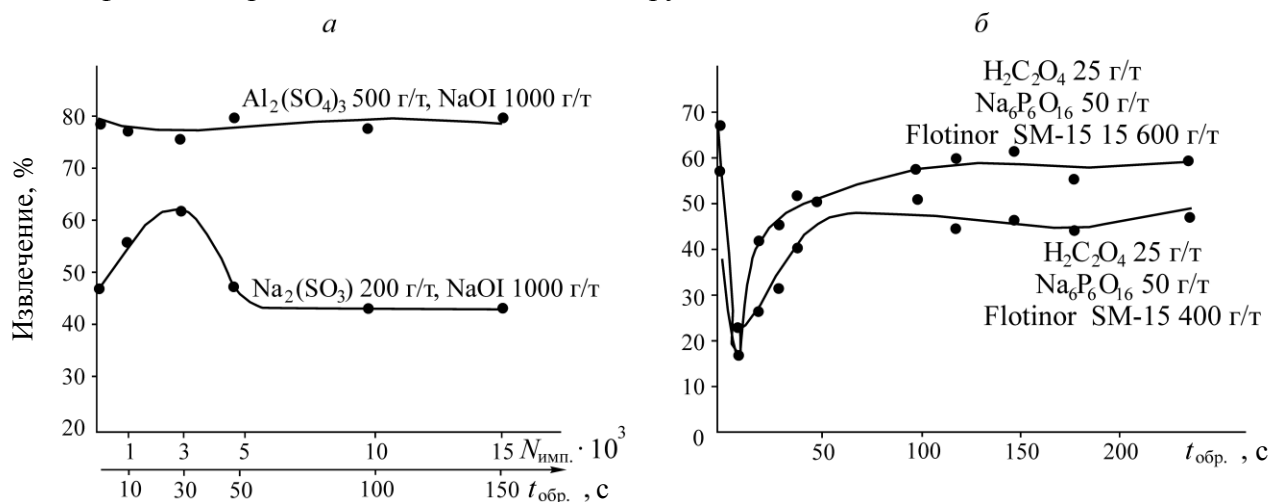


Рис. 6. Влияние МЭМИ (а) и ДБР (б) на флотационную активность эвдиалитового концентрата

## ВЫВОДЫ

Согласно данным спектроскопических исследований и результатам растворимости эвдиалита в неорганических кислотах, показана избирательность электроразрядных воздействий (МЭМИ, ДБР) на структурно-химическое состояние поверхности и кристаллохимические свойства минералов группы эвдиалита. По всей видимости, механизм интенсификации кислотного растворения эвдиалита после предварительных электромагнитных импульсных воздействий связан с разрушением отдельных структурных фрагментов каркаса минерала, вызывающим разупрочнение и деструкцию минеральной поверхности, образование характерных дефектов в виде отпечатков токовых микроканалов электрического пробоя, микротрещин, отдельных фрагментов микро- и наночастиц.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения мощных электромагнитных импульсов и диэлектрического барьерного разряда для направленного изменения физико-химических и флотационных свойств эвдиалита. Во всех экспериментах снижение отрицательного потенциала эвдиалита приводит к увеличению сорбции анионного собирателя и, как следствие, увеличению извлечения эвдиалита в концентрат. В результате предварительной кратковременной электромагнитной импульсной обработки и применения олеата натрия при расходе 1000 г/т в процессе флотации извлечение эвдиалитового концентрата в пенный продукт возросло на 15 % и составило 57–63 %, а при расходе 2000 г/т возросло на 4 % и составило 84 %.

Разработаны и рекомендованы рациональные параметры электромагнитных импульсных воздействий: МЭМИ ( $\tau \sim 4-10$  нс — длительность импульса,  $U \sim 25$  кВ — амплитуда импульса,  $E \sim 10^7$  В·м<sup>-1</sup> — напряженность электрического поля) и ДБР (длительность иницирующих разряд импульсов  $\sim 10$  мкс,  $\tau_{front} \sim 200-300$  нс,  $U \sim 20$  кВ). Экспериментально обоснованы преимущества применения кратковременных энергетических воздействий с целью повышения эффективности флотационного обогащения комплексных эвдиалитовых руд.

#### 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. **Мелентьев Г. Б.** Редкоземельные приоритеты России // Редкие земли. — 2015. — № 4. — <http://rareearth.ru/ru/pub/20150420/01578.html>
3. **Локшин Э.П., Тареева О. А., Елизарова И. Р.** О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата // Химия в интересах устойчивого развития. — 2018. — Т. 26. — № 2. — С. 167–173.
4. **Chanturiya V. A., Minenko V. G., Samusev A. L., Chanturia E. L., Koporulina E. V., Bunin I. Zh., and Ryazantseva M. V.** The effect of energy impacts on the acid leaching of eudialyte concentrate // Miner. Process. and Extr. Metall. Rev., 2020, Vol. 41. — P. 1–12. — DOI: 10.1080/08827508.2020.1793141.
5. **Найфонов Т. Б., Белобородов В. И., Захарова И. Б.** Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд. — Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1994. — 155 с.
6. **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.
7. **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.
8. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Самусев А. Л., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е.** Интенсификация процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения // ФТПРПИ. — 2018. — № 4. — С. 134–144.
9. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е.** О механизме изменения структурного состояния поверхности и физико-химических свойств колумбита и эвдиалита при воздействии низкотемпературной плазмы // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2020. — Т. 84. — № 9. — С. 1344–1348.
10. **Курец В. И., Соловьев М. А., Жучков А. И., Барская А. В.** Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2012. — 272 с.

11. **Пунанов И. Ф., Жидков И. С., Чолах С. О.** Высоковольтный наносекундный пробой конденсированных сред. — Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2018. — 116 с.
12. **Важов В. Ф., Старцева Е. В., Ушаков В. Я.** Высоковольтные электроразрядные технологии. Электрон. текстовые данные. — Томск: Изд-во ТПУ, 2019. — 167 с.
13. **Чантурия В. А.** Научное обоснование и разработка инновационных процессов комплексной переработки минерального сырья // Горн. журн., 2017. — № 11. — С. 7–13.
14. **Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Самусев А. Л., Хабарова И. А.** Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии // Горн. журн. — 2017. — № 11. — С. 77–83.
15. **Бунин И. Ж., Чантурия В. А., Рязанцева М. В., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е.** Изменение морфологии поверхности, микротвердости и физико-химических свойств природных минералов при воздействии диэлектрического барьерного разряда // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2020. — Т. 84. — № 9. — С. 1355–1358.
16. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Самусев А. Л., Анашкина Н. Е.** О механизме изменения структурно-химических и технологических свойств эвдиалита при комбинированных энергетических воздействиях // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2019. — Т. 83. — № 6. — С. 789–793.
17. **Stalder A. F., Melchior T., Muller M., Sage D., Bluc Th., and Unser M.** Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010, Vol. 364, No. 1–3. — P. 72–81.
18. **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.
19. **Chukanov N. V.** Infrared spectra of mineral species: Extended Library. — New York, London: Springer Netherlands, 2014, Vol. 18. — 1726 p.
20. **Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Pekov I. V., Schäfer Ch., and Van K. V.** New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperagpaitic conditions, Minerals, 2020, Vol. 10, No. 587. — P. 1–15. — DOI:10.3390/min10070587.
21. **Бобкова Е. С., Ходор Я. В., Корнилова О. Н., Рыбкин В. В.** Химический состав плазмы диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления с жидким электродом // Теплофизика высоких температур. — 2014. — Т. 52. — Вып. 4. — С. 535–542.
22. **Лазукин А. В., Грабельных О. И., Сердюков Ю. А., Побежимова Т. П., Нурминский В. Н., Корсукова А. В., Кривов С. А.** Действие продуктов плазмы поверхностного барьерного разряда на прорастание злаков // Письма в ЖТФ. — 2019. — Т. 45. — № 2. — С. 18–21.

*Поступила в редакцию 13/XI 2020*

*После доработки 22/XII 2020*

*Принята к публикации 15/I 2021*