

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.772

### ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев, М. В. Рязанцева,  
Е. Л. Чантурия, Е. В. Копорулина**

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,  
E-mail: Andrey63vzm@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Представлены результаты исследований влияния ультразвуковых воздействий на извлечение циркония и редкоземельных элементов в продуктивный раствор при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и аналитической сканирующей электронной микроскопии изучены структурно-химическое состояние, особенности микроморфологии и элементного состава поверхности минералов эвдиалитового концентрата до и после кислотного выщелачивания.

*Эвдиалитовый концентрат, выщелачивание, азотная кислота, ультразвук, цирконий, редкоземельные элементы*

DOI: 10.15372/FTPRPI20180212

Применение акустических колебаний ультразвукового и звукового диапазона частот в обогащении полезных ископаемых весьма перспективно, во многих случаях позволяет интенсифицировать технологические процессы и дает значительный экономический эффект. С помощью ультразвука можно очищать поверхность минеральных частиц от различного рода загрязнений и окисленных пленок [1]. Широкий круг работ посвящен исследованию диспергирующего воздействия ультразвука при измельчении и дезинтеграции минералов [2–4].

В ходе ранее проведенных исследований [5] выявлен механизм влияния различных энергетических воздействий на процесс кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата и установлено, что наибольший интенсифицирующий эффект оказывает ультразвуковая обработка суспензии, обеспечивающая максимальные концентрации циркония и суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) в продуктивном растворе.

Цель работы — комплексное исследование процесса кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата в условиях ультразвуковой обработки суспензии. Для оценки эффективности ультразвуковых воздействий изучено структурно-химическое состояние, особенности микроморфологии и элементного состава поверхности зерен эвдиалитового концентрата до и после кислотного выщелачивания, а также химический состав продуктивного раствора.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала исследований использовали эвдиалитовый концентрат Ловозерского ГОКа (Мурманская область) с содержанием  $ZrO_2$  — 8.34 %, суммы редкоземельных элементов — 2.5 % [5] и характеризующийся присутствием минеральных примесей полевого шпата, нефелина, эгирина, лопарита и лампрофиллита. Выщелачивание концентрата проводили на разработанной в ИПКОН РАН лабораторной установке [6]. Растворителем служил водный раствор азотной кислоты ( $450 \text{ г/дм}^3$ ). Выщелачивание концентрата осуществляли при следующих параметрах: соотношение Т : Ж = 1 : 20, продолжительность выщелачивания до 2 ч, температура суспензии  $80^\circ\text{C}$ , скорость перемешивания 600 об/мин. Режимы ультразвуковой обработки суспензии приведены в табл. 1. Жидкая фаза после осаждения твердых частиц концентрата отбиралась для анализа состава атомно-эмиссионным методом на спектрометре Elan-6100 (Perkin Elmer), кек промывался дистиллированной водой, высушивался и анализировался масс-спектральным методом на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu) в аналитическом сертификационном испытательном центре ФГБУ “ВИМС”. При анализе жидкой фазы выявлен гелеобразный осадок, в связи с чем атомно-эмиссионный анализ проводился только верхней (прозрачной) части продуктивного раствора.

ТАБЛИЦА 1. Режимы ультразвуковой обработки при выщелачивании эвдиалитового концентрата

Номер образца	Частота ультразвуковых воздействий $\nu$ , кГц	Продолжительность, мин	
		выщелачивания суспензии $t$	ультразвуковой обработки суспензии $t_1$
1	—	60	0
2	20	60	30
3	20	60	60
4	20	120	120

Особенности микроморфологии и элементного состава поверхности минеральных зерен исследовали методом аналитической сканирующей электронной микроскопии (АСЭМ) на микроскопе LEO 1420VP (Carl Zeiss) с энергодисперсионным спектрометром INCA 350 (Oxford Instruments) в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН.

Структурно-химическое состояние поверхности эвдиалитового концентрата исследовалось методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и инфракрасной ИК-спектроскопии. РФЭС поверхности частиц эвдиалита выполнена на спектрометре Versa Probe II (ULVAC-PHI) в центре коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС” и включала в себя анализ обзорных и Si 2p спектров. Запись РФЭС-спектров проводили в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая составляла 160 эВ при записи обзорных спектров и 29.35 эВ — для линии Si 2p. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения отдельных линий — с шагом 0.1 эВ. Для предотвращения эффекта зарядки минералов порошковые пробы запрессовывали в индиевую пластинку, затем помещали в камеру спектрометра и исследовали при комнатной температуре в условиях вакуума с остаточным давлением менее  $8.9 \cdot 10^{-10}$  Па; диаметр области анализа составлял 200 мкм. Для устранения эффекта зарядки образцы спектров регистрировали 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.

ИК-спектры регистрировали в режиме диффузного отражения на ИК-фурье спектрометре IR-Affinity (Shimadzu) с приставкой Diffus IR (Pike Technologies) в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400  $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Для каждого образца получено не менее 5 кривых, число сканов для каждого спектра — 50. Полученные спектры диффузного отражения были преобразованы в координаты функции Кубелки–Мунка (Км) с использованием программного обеспечения IR Solution (Shimadzu).

#### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Присутствующие в составе концентрата минералы обладают различной растворимостью в азотной кислоте. По этому признаку их можно разделить на три группы: хорошо растворимые эвдиалит ( $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Zr}_3[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}](\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}, \text{Cl})_2$ ) и нефелин  $((\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4)$ ; поддающиеся частичному выщелачиванию лампрофиллит  $(\text{Na}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{Sr}, \text{Na})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_2$  и минералы группы цеолитов (водные алюмосиликаты K и Na); практически не растворимые в азотной кислоте эгирин  $(\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6)$ , лопарит  $((\text{Na}, \text{Ce}, \text{Sr})(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6)$  и полевые шпаты (каркасные алюмосиликаты K, Na и Ca).

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности минеральных зерен эвдиалитового концентрата после выщелачивания с использованием ультразвуковых воздействий (образец 4, табл. 1). Ультразвуковая обработка суспензии способствует интенсивному растрескиванию поверхности эвдиалита (рис. 1а) вплоть до полного разрушения зерна. Воздействие ультразвука приводит к частичному нарушению связей внутри титан-кремнекислородных построек лампрофиллита (сложенных из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров и скрепленных диортогруппами  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ), о чем свидетельствуют серии параллельных трещин (рис. 1б), ориентированных перпендикулярно уплощению по кристаллической структуре. Лопарит, в силу своих структурных особенностей, практически не вскрывается и накапливается в нерастворимом осадке в неизменном состоянии (рис. 1в). Кремний, не образующий растворимых нитратов, в процессе выщелачивания формирует гель с различной степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров (рис. 1г). При этом высокие сорбционные свойства силикатного геля, удельная площадь поверхности которого составляет более 800  $\text{м}^2$  на 1 г [7], предполагают возможность адсорбции на его поверхности высокозарядных катионов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{PZ}\text{Э}^{3+}$ .

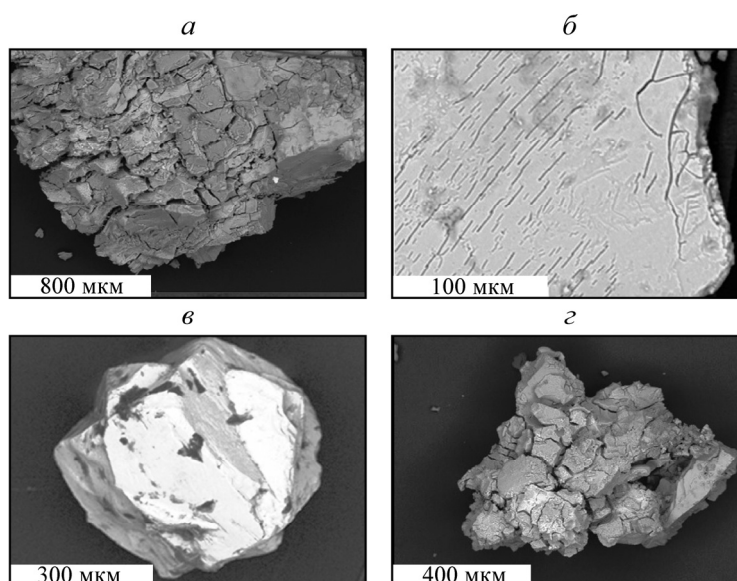


Рис. 1. Микрофотографии поверхности эвдиалита (а), лампрофиллита (б), лопарита (в) и силикатного геля (г) после кислотной и ультразвуковой обработки

В табл. 2 приведены данные РФЭС, иллюстрирующие количественные изменения содержания химических элементов в составе поверхностного слоя в зависимости от условий выщелачивания. В результате взаимодействия эвдиалитового концентрата с раствором азотной кислоты без ультразвукового воздействия (образец 1, табл. 1) в поверхностном слое частиц происходит снижение содержания (ат. %) Na, Al и Mn в 2–3.6 раза, что связано с растворением эвдиалита и породных минералов (нефелина, лампрофиллита и цеолитов). При ультразвуковой обработке (образец 2) содержание натрия в поверхностном слое снижается в 5 раз, алюминия — в 4.6 раза, что свидетельствует об интенсификации растворения концентрата. Повышение содержания Si с 14.8 до 19.2–20.2% обусловлено наличием на поверхности образцов осадка силикатного геля, что подтверждает анализ тонкой структуры спектров 2р-электронов атомов кремния (рис. 2). В результате процессов, происходящих при выщелачивании, положение максимума Si 2р сдвигается в высокоэнергетическую область на 1.0–1.1 эВ с 102.3 до 103.2–103.5 эВ. Из анализа [8–12] следует, что энергия связи компоненты Si 2р 3/2 в случае исходного образца характерна для связанных кремний-кислородных тетраэдров кольцевых и цепочечных силикатов природного происхождения, а для образцов после выщелачивания — связи Si–O в структуре диоксида кремния SiO<sub>2</sub> или силикагеля SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Содержание циркония практически не изменяется, что указывает на равномерный характер растворения поверхности частиц эвдиалита.

ТАБЛИЦА 2. Данные РФЭС поверхностного слоя частиц эвдиалитового концентрата

Номер образца	Элементный состав, ат. %													
	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe	Sr	Zr
Исходный концентрат	4.7	0.6	60.0	0.6	12.2	0.5	2.8	14.8	0.4	0.9	0.5	0.7	0.4	1.2
1	4.8	1.9	66.2	0.1	3.4	0.2	1.4	19.2	0.2	0.6	0.2	0.5	0.2	1.2
2	4.9	1.2	67.7	0.2	2.4	0.1	0.7	20.2	0.1	0.7	0.2	0.5	0.1	1.1

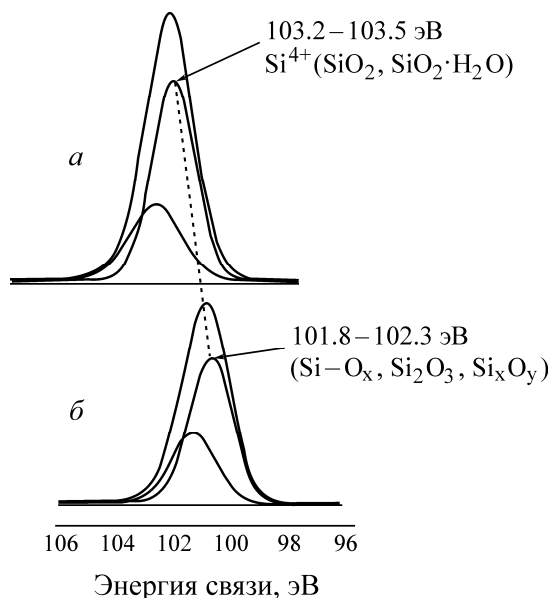


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Si 2р после взаимодействия с выщелачивающим раствором (а) и в исходном состоянии (б)

Данные ИК-спектроскопии показали, что спектральная кривая исходного образца (рис. 3) в целом соответствует представленным в литературе кривым поглощения минералов группы эвдиалита [13]: широкая среднеинтенсивная полоса в интервале 2750–3650 см<sup>-1</sup> и поглощение

при  $1630\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным и деформационным колебаниям гидроксил-ионов и молекул воды соответственно, доминирующая полоса спектра при  $1000\text{ см}^{-1}$  и максимум  $750\text{ см}^{-1}$  характеризуют асимметричные валентным колебаниям Si–O–Si.

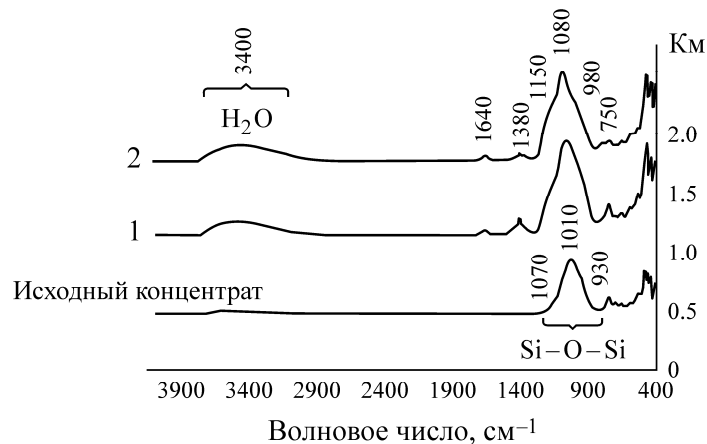


Рис. 3. ИК-спектры эвдиалитового концентрата в исходном состоянии и после выщелачивания при различных режимах процесса (1, 2 — номера образцов)

Профили кривых, описывающих состояние образцов, подвергнутых выщелачиванию, заметно отличаются от исходного. Обращают на себя внимание несколько моментов: появление полосы при  $1380\text{ см}^{-1}$ , увеличение поглощения, связанного с молекулярной водой, а также рост интенсивности и изменение положения максимума полосы, лежащей в интервале  $850\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и описывающей колебания связи Si–O–Si.

Поскольку в качестве выщелачивающего агента использовалась азотная кислота, формирование полосы  $1380\text{ см}^{-1}$  отнесено к образованию азотнокислых солей [14]. Сдвиг доминирующего максимума спектра в сторону высоких частот ( $1050\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ ), в соответствии с [15], объясняется формированием гелеобразных фаз  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Отсюда становится понятен заметный рост поглощения молекулярной воды в интервале  $2750\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  и наблюдаемое увеличение интенсивности полосы с максимумом при  $1070\text{ см}^{-1}$ , связанное с переходом вещества из кристаллического (образец сравнения) в аморфное состояние (выщелоченные образцы).

Таким образом, на основании данных РФЭС и ИК-спектроскопии можно заключить, что механизм растворения эвдиалитового концентрата при взаимодействии с выщелачивающим агентом обусловлен двумя процессами: первый связан с “выносом” из структуры минералов Al, Na и Mn, второй — с разрушением силикатного каркаса и переходом кремния в гелеобразные фазы типа силикагеля  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В табл. 3 и 4 приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию режима ультразвуковых воздействий на эффективность выщелачивания циркония и  $\Sigma\text{PЗЭ}$  из эвдиалитового концентрата.

ТАБЛИЦА 3. Состав продуктивного раствора выщелачивания эвдиалитового концентрата

Номер образца	Объем, $\text{см}^3$	Состав азотнокислого раствора, $\text{мг/дм}^3$										
		Al	Na	Ca	K	Fe	Sr	Zr	Nb	$\Sigma\text{PЗЭ}$	Mn	Si
1	400	535	1282	386	133	207	96	310	0.18	146	131	11
2	400	859	1456	906	147	500	258	670	0.25	377	385	97
3	400	1207	2642	1312	210	776	466	1645	0.43	607	600	—
4	400	1319	2863	1345	289	836	557	2283	3.39	720	602	—

Как видно из табл. 3, увеличение концентрации ионов Al, Na и Mn в продуктивном растворе подтверждают данные РФЭС об интенсификации растворения концентрата при ультразвуковой обработке. Концентрации циркония и  $\Sigma P3Э$  в продуктивном растворе возрастают с увеличением времени ультразвуковых воздействий и достигают максимальных значений 2283 и 720 мг/дм<sup>3</sup> соответственно при двухстадийном выщелачивании с постоянной ультразвуковой обработкой (образец 4).

Результаты анализа состава кека выщелачивания (табл. 4) согласуются с результатами РФЭС и анализа продуктивного раствора. Максимальное снижение содержания циркония и  $\Sigma P3Э$  с 8.3 и 2.5 % до 3.6 и 1.97 % соответственно наблюдается при двухстадийном выщелачивании с постоянной ультразвуковой обработкой. Рост массовых долей Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub> с 0.94 и 3.99 % до 1.45 и 5.55 % соответственно подтверждает данные сканирующей электронной микроскопии о нерастворимости лопарита.

ТАБЛИЦА 4. Состав кека выщелачивания эвдиалитового концентрата

Номер образца	Масса кека, г	Состав кека, %								
		Al	Si	Ca	Mn	Fe	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\Sigma P3Э$
Исходный	20	3	22.7	3.33	1.42	3.24	3.99	8.34	0.94	2.5
1	18.19	1.46	23.1	2.81	1.2	3.12	4.23	8.02	0.99	2.25
2	16.3	1.30	25.3	1.65	0.77	2.61	4.29	7	1.04	2.2
3	12.56	1.58	25.2	1.56	0.72	3.13	4.71	5.79	1.13	2.1
4	6.09	1.94	25.4	1.5	0.62	3.34	5.55	3.64	1.45	1.97

На рис. 4 представлены результаты извлечения ценных компонентов при выщелачивании эвдиалитового концентрата, из которых следует, что максимальное извлечение составляет для циркония 87 %, для  $\Sigma P3Э$  — 76 %. При этом получение ценных компонентов, рассчитанное по жидкой фазе, на 7–52 % ниже извлечения, рассчитанного по кеку, что свидетельствует о потерях циркония и  $\Sigma P3Э$  в силикагеле.

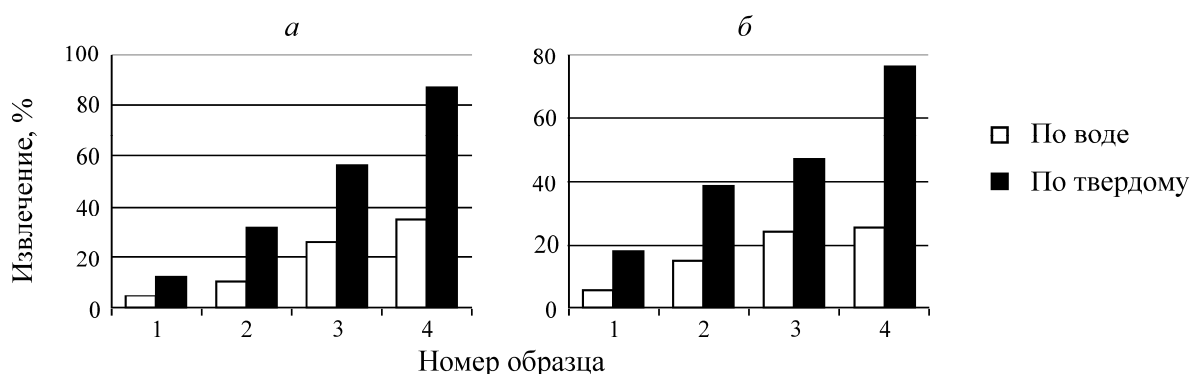


Рис. 4. Извлечение циркония (а) и  $\Sigma P3Э$  (б) при выщелачивании эвдиалитового концентрата

## ВЫВОДЫ

Установлено, что растворение концентрата при воздействии азотной кислоты и ультразвуковой обработки суспензии связано с изменением структурно-химических и морфометрических свойств минеральных компонентов с “выносом” из структуры эвдиалита и породных минералов Al, Na и Mn, разрушением силикатного каркаса и переходом кремния в гелеобразные фазы типа силикагеля.

Увеличение продолжительности ультразвуковой обработки суспензии за счет разрушения минеральных компонентов и диспергации силикатного геля, активно сорбирующего ценные компоненты из раствора, приводит к интенсификации выщелачивания эвдиалитового концентрата и позволяет достичь максимального уровня извлечения циркония и  $\Sigma$ РЗЭ 87 и 76 % соответственно. Высокие потери ценных компонентов, связанные с образующимся в ходе выщелачивания силикатным гелем, обуславливают необходимость проведения дальнейших исследований по изучению состава, свойств, условий образования и деструкции силикагеля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глембоцкий В. А. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых. — Алма-Ата: Наука, 1972. — 229 с.
2. Ревнивцев В. И., Дмитриев Ю. Г. Применение ультразвука для очистки вредных примесей искусственных абразивных материалов // Применение ультразвука в машиностроении. — М.: ЦИНТИАМ, 1963. — С. 36–42.
3. Ростовцев Н. М. Исследование процесса ультразвукового диспергирования твердых тел: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, 1961. — 11 с.
4. Кац М. Я. Кавитационная прочность некоторых минералов // Акуст. журн. — 1961. — Т. 7. — Вып. 1. — С. 47–52.
5. 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.
6. Заявка на патент № 2017131236 РФ. Устройство для выщелачивания концентратов цветных, редких и редкоземельных металлов / В. А. Чантурия, Е. Л. Чантурия, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев; приоритет 05.09.2017. — 5 с.
7. Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Силикагель, его строение и химические свойства. — Л., 1963. — 96 с.
8. 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 and Cosmochimica Acta.*, 2008, Vol. 72, No. 1. — P. 69–86.
9. Герасимов М. В., Диков Ю. П., Яковлев О. И. Кластерный тип испарения силикатов: новые экспериментальные данные // Петрология. — 2012. — Т. 20. — № 5. — С. 439–448.
10. Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A. et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Standard Reference Database 20, version 3.4 (Web version), 2000–2008. <http://srdata.nist.gov/xps>.
11. 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 // ФТТ. — 2012. — Т. 54. — Вып. 2. — С. 370–377.
12. Gross Th., Ramm M., Sonntag H., Unger W., Weijers H. M., and Adem E. H. An XPS analysis of different SiO<sub>2</sub> 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.
13. Chukanov N. V. *Infrared spectra of mineral species*, New York, London: Springer Dodrecht Heidelberg, 2013. — P. 1726.
14. Волюнец В. Ф., Волюнец М. П. Аналитическая химия азота. — М.: Наука, 1977. — 307 с.
15. 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.

Поступила в редакцию 20/II 2018