

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

На правах рукописи

БОГАТЫРЕВА Елена Владимировна

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ЭФФЕКТИВНОГО
ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ВСКРЫТИЯ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	10
1.1 Механические методы активации твердых веществ	10
1.2 Методы исследования активированных материалов	16
1.3 Контроль за энергетическим состоянием и реакционной способностью активированного материала	18
1.4 Цель и задачи работы	32
2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1 Характеристики исходных материалов	34
2.2 Оборудование и методики исследований	36
2.3 Методы исследований	41
3 ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ	46
Выводы по главе 3	60
4 МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	61
Выводы по главе 4	77
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	79
5.1 Исследования по применению механоактивации для интенсификации вскрытия вольфрамитовых концентратов	80
5.1.1 Низкосортный вольфрамитовый концентрат	81
5.1.2 Стандартный вольфрамитовый концентрат	110
5.2 Исследования по применению механоактивации для интенсификации вскрытия шеелитового концентрата	141
5.3 Исследования по применению механоактивации для интенсификации вскрытия титанового и редкоземельного сырья	162
5.3.1 Лопаритовый концентрат	165

5.3.2 Перовскитовый концентрат	191
5.3.3 Ильменитовый и аризонитовый концентраты	204
5.4 Обсуждение результатов исследований	235
Выводы по главе 5	248
6 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА ИЗ ИЛЬМЕНитОВЫХ И АРИЗОНитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО И ЭФФЕКТИВНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	251
6.1 Обоснование актуальности совершенствования производства искусственного рутила	251
6.2 Способ солянокислотного производства искусственного рутила из механически активированных ильменитовых и аризонитовых концентратов	260
6.2.1 Техническая характеристика сырья и материалов	261
6.2.2 Описание технологического процесса и схемы	262
6.2.3 Основные характеристики технологических операций	265
6.2.4 Материальный баланс	265
6.2.5 Аппаратурная схема	268
6.2.6 Характеристика применяемого оборудования	269
6.2.7 Технологический контроль и управление производством	269
6.3 Обобщение результатов исследований переработки ильменитового и аризонитового концентратов	270
Выводы по главе 6	275
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	243
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	277
Приложение А - Методика и результаты расчета энтальпии образования сложных соединений	299
Приложение Б - Методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки минералов после механоактивации с применением рентгеноструктурного анализа	300
Приложение В - Результаты рентгенофлуоресцентного анализа исходного лопаритового концентрата и продуктов его переработки	308
Приложение Г - Результаты анализа фазового и химического составов образцов аризонитового концентрата после механоактивации в активаторе АГО-9	309
Приложение Д - Оценка энергосодержания неравновесных структур карбидов вольфрама и молибдена	313
Приложение Е – Акты испытаний	326

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Научно-технический уровень современной промышленности в значительной степени определяется применением редких металлов (РМ) и их соединений. Себестоимость металлургической переработки сырья РМ определяется затратами на сырье (более 50 %), энергозатратами, материалами и реагентами. В связи с этим и истощением природных ресурсов современные технологии переработки сырья РМ должны обеспечивать ресурсо- и энергосбережение, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов в товарные продукты, быть гибкими и многоцелевыми.

Химическая стойкость большинства минералов РМ обуславливает необходимость применения интенсивных методов воздействия на их структуру. Одним из наиболее перспективных направлений интенсификации гидрометаллургического вскрытия минерального сырья является его предварительная механоактивация (МА).

Широкому применению предварительной МА препятствует нестабильность получаемого эффекта. Механоактивация сопровождается изменением внутренней энергии обрабатываемого материала и удельной поверхности. Соотношение вклада этих составляющих в увеличение потенциальной энергии активированного материала определяется условиями механообработки. Если работа диспергирования количественно определяется по изменению поверхностной энергии, то внутреннюю энергию, аккумулированную материалом, в основном, оценивают косвенными методами, что связано с применением физических и химических методов разрушающих образец и требующих значительное количество активированного материала. Несмотря на многолетние исследования, проблема оценки энергетического состояния активированных структур с целью прогнозирования их реакционной способности остается актуальной. Поэтому основными эмпирическими критериями эффективности МА до сих пор являются величина удельной поверхности и продолжительность механообработки, которые не всегда являются объективными.

Значительный вклад в развитие данного направления внесли отечественные - Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Бутягин П.Ю., Уракаев Ф.Х., Молчанов В.И., Юсупов Т.С., Ляхов Н.З., Вольдман Г.М., Бацанов С.С., Егорычев К.Н., Левашов Е.А., Кулебакин В.Г., Полубояров В.А., Ермилов А.Г., Рогачев А.С., Косенко Н.Ф. и др., и зарубежные Thiessen H., Heinicke G., Steinike U. (Германия), Kubo T. (Япония), Tkacova K. (Чехия), Balaz P. (Словакия), Welham N.J. (Канада), Bowden E.M. (Великобритания), Bernard F. (Франция), Gutman E.M., Lin I.J. (Израиль), и другие ученые.

Учитывая высокую энергоемкость процесса МА эффективность его применения в промышленных технологиях вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья возможно только при кратковременном воздействии (не более 5 минут). Такой вариант реализации МА обеспечит энергосбережение процесса вскрытия сырья РМ, снижение вероятности фазовых превращений и аморфизации, что упростит фильтрацию пульпы после выщелачивания. Однако изменение свойств минералов РМ в концентратах при кратковременной МА мало изучено.

Из основных методов исследования активированных материалов (РСА, ДТА, ИК спектроскопия, ЯМР, ЭПР) для оценки степени механического воздействия наиболее перспективен метод РСА, который позволяет определить ряд информативных характеристик внутренних структурных нарушений – изменение параметров кристаллической решетки, размеры ОКР и величины микродеформаций.

В НИТУ «МИСиС» была предпринята попытка оценить изменение внутренней энергии простой системы W-C после МА по данным РСА и предложено уравнение, учитывающее вклад энергий, связанных с изменением параметров кристаллической решетки (ΔE_d), размеров ОКР (ΔE_s) и величиной микродеформаций (ΔE_e). Применение РСА и этого уравнения для оценки изменения энергосодержания сложных минеральных систем после МА требовало разработки концепции, связывающей степень структурных нарушений в активированном минерале с аккумулированной им энергией, для прогнозирования реакционной способности минералов РМ после МА еще на стадии подготовки к металлургической переработке.

Цель работы. Разработка критериев прогнозирования реакционной способности минералов редких металлов на основе анализа их энергетического состояния после механоактивации и создание энергосберегающих технологических решений первичного вскрытия редкометалльного сырья

Задачи работы:

- 1) на основе системного анализа энергетических характеристик кислородсодержащих минералов выявить тенденции изменения их химической устойчивости в растворах кислот;
- 2) для выявления взаимосвязи термодинамических и кинетических характеристик материала экспериментально исследовать характер структурных превращений в кислородсодержащих минералах РМ при различных условиях МА концентратов;
- 3) определить критерии оценки эффективности кратковременной предварительной МА концентратов редких металлов по данным РСА для прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности целевых минералов;

4) разработать практические рекомендации целенаправленного и эффективного применения кратковременной МА для интенсификации низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащих концентратов РМ;

5) провести апробацию разработанных технологических решений первичного вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья.

Положения, выносимые на защиту:

- математическая зависимость для расчета теоретически необходимого количества энергии, которое должно быть аккумулировано минералом при МА (ΔE_{eff}) для эффективного гидрометаллургического вскрытия, полученная на основе результатов системного анализа кислородсодержащих минералов по химической устойчивости к действию кислот и энергоплотности;

- методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСР) кислородсодержащих минералов РМ после МА концентратов с применением РСА и установленные закономерности изменения их энергосодержания (ΔE_a) и реакционной способности от вида аккумулированной энергии;

- установленные зависимости влияния крупности исходного концентрата и физико-химических свойств целевого минерала на эффективность и интенсивность аккумуляции энергии в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций;

- разработанные критерии оценки эффективности кратковременной предварительной МА кислородсодержащих минералов РМ, определяемые как сумма энергий, аккумулированных в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций, и характером изменения энергосодержания целевого минерала;

- результаты укрупненных и опытно-промышленных испытаний усовершенствованного солянокислотного способа вскрытия предварительно активированного ильменитового концентрата для производства искусственного рутила.

Научная новизна.

1. Выявлен волновой характер структурных изменений ($\Delta E_a; \Delta E_s; \Delta E_e$) в кислородсодержащих минералах РМ в процессе МА, что свидетельствует о цикличности преобразования аккумулированных видов энергий. Установлены закономерности изменения энергосодержания (ΔE_a) и реакционной способности кислородсодержащих минералов РМ после МА концентратов от вида аккумулированной энергии, физико-химических свойств целевого минерала и крупности исходного концентрата, что позволяет прогнозировать поведение системы после кратковременной МА.

2. Разработаны критерии оценки эффективности предварительной МА кислородсодержащих минералов РМ для интенсификации их гидрометаллургического вскрытия, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежеобразованной поверхности ОКР и микродеформаций ($\Delta E_S + \Delta E_\epsilon$), и характером изменения энергосодержания целевого минерала.

3. На основании результатов системного анализа 100 кислородсодержащих минералов по химической устойчивости к действию кислот и энергоплотности предложено уравнение для расчета теоретически необходимого количества энергии (ΔE_{eff}), которое должно быть аккумулировано минералом при МА для последующего эффективного его гидрометаллургического вскрытия. Установлена корреляционная зависимость экспериментально определенного оптимального значения суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\epsilon$) от ΔE_{eff}

Практическая значимость и реализация результатов работы.

Разработана «Методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки минералов после механоактивации концентратов с применением рентгеноструктурного анализа». Методика апробирована на вольфрамитовых, шеелитовом, лопаритовом, перовскитовом, аризонитовом и ильменитовом концентратах. Определены оптимальные значения ЭСКР для целевых фаз этих концентратов по данным РСА, обеспечивающие при минимальной продолжительности МА (не более 2,5-3 минут) в режиме «равновесного измельчения» высокую степень извлечения в раствор целевого компонента при последующем низкотемпературном ($t \leq 100$ °C) гидрометаллургическом вскрытии - более 98 % вольфрама из вольфрамитовых (низкосортного и стандартного) и шеелитовых концентратов; более 98 % РЗМ из лопаритового и перовскитового концентратов; селективное извлечение железа (не менее 95 %) из аризонитового и ильменитового концентратов.

Целенаправленность кратковременной МА обеспечивает энергоэффективность процесса вскрытия концентратов РМ, что обусловлено: снижением продолжительности механообработки в 3-5 раз по сравнению с опубликованными данными; уменьшением температуры вскрытия (с 180-225 °C для шеелита, с 140-200 °C для перовскита) до 90-100 °C; возможностью получения искусственного рутила из ильменитового и аризонитового концентратов гидрометаллургическим способом, исключаящим предварительный пирометаллургический передел (850-1100 °C).

Разработаны рекомендации по повышению технико-экономических показателей процесса переработки вольфрамовых концентратов для ОАО «Победит», что подтверждено актом внедрения.

Предприятием ОАО «Соликамский магниевый завод» подтверждена применимость методики оценки ЭСКР для прогнозирования реакционной способности ильменитовых и аризонитовых концентратов в растворах соляной кислоты. В результате разработан новый способ производства искусственного рутила, который прошел успешную апробацию на ОАО «СМЗ», что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний.

Опытно-промышленные испытания на ОАО «Гидрометаллургический завод» подтвердили возможность селективного извлечения железа в процессе солянокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов. Содержание компонентов в осадке выщелачивания составило, % масс.: 90,1 TiO₂; 0,75 Fe; 0,09 Ca; 0,10 Mg.

Реализация солянокислотного вскрытия активированных ильменитовых концентратов обеспечит экономический эффект от переработки 50 тыс. тонн концентрата в год за счет экономии электроэнергии на уровне 16 млн. рублей, что подтверждено актом ОАО «ВСМПО-АВИСМА».

Апробирована применимость методики оценки ЭСКР материала после МА для энергетической характеристики порошковых карбидов вольфрама и молибдена (акт внедрения ОАО «Техоснастка»), а также продуктов переработки фосфогипса (акты испытаний ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»).

Способы вскрытия перечисленных концентратов и взаимосвязь ЭСКР целевых минералов редкометалльных концентратов с их реакционной способностью защищены 5 патентами РФ.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается использованием комплекса физико-химических методов исследований, представленным объемом экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных конференциях по химической технологии (Москва 2007, 2012); Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж 2008); Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (Москва 2009); III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Новосибирск 2009, 2013); Международных научно-практических конференциях: «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и

образовании '2010» (Одесса, 2010), «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010, 2011, 2014» (Одесса 2010, 2011, 2014), «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2012» (Одесса, 2012); Первой научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ» (Москва 2011); Международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение» (REE-2012) (Москва 2012); Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» (Москва 2012); «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Санкт-Петербург 2013); V Международной научно-технической конференции «Металлургические процессы и оборудование» (Донецк, 2013); IV научно-практической конференции с международным участием «Естественные науки: достижения нового века» (Рас-Аль-Хайма 2014); 46th International October Conference of Mining and Metallurgy (Bor, Serbia 2014); Международной научно-технической конференция «Современные инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых» (Москва 2015)

Публикации. Общее число публикаций по теме диссертации – 62, в том числе 1 монография; 25 статей, в том числе 21 – в журналах Перечня ВАК, 5 патентов Российской Федерации; 1 ноу-хау; 30 докладов и тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура работы и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников из 271 наименования, 6 приложений. Диссертация содержит 332 страницы основного текста, включая 67 таблиц, 134 рисунка.

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность доктору технических наук А.Г. Ермилову за ценные рекомендации и обсуждение диссертационного материала, а также заведующему НИЛ СТМ НИТУ "МИСиС" к.т.н Н.И. Полушину и научному сотруднику ЦКМ НИТУ "МИСиС" к.ф.-м.н. Т.А. Свиридовой за организацию и проведение рентгеноструктурных исследований, заместителю начальника опытного цеха ОАО «СМЗ» д.т.н. А.В. Чубу и главному металлургу ОАО «Победит» Ю.П. Башурову за интерес и помощь в подготовке укрупненных исследований, в.н.с. НИТУ "МИСиС" В.В. Истомину-Костровскому, сотрудникам ОАО «ВСМПО-АВИСМА», ОАО «ВМУ» и ОАО «ГМЗ».

1 АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Снижение качества минерального сырья требует применения нестандартных способов переработки. Классические методы интенсификации химических и металлургических процессов в настоящее время практически исчерпаны. Все большее значение приобретают методы, использующие энергетику неравновесных структур.

Активация – повышение потенциальной энергии материала, обусловленный химическими и/или физическими изменениями в нем. Различные виды энергий (кинетическая, потенциальная, электромагнитная и др.) и механизмы преобразования энергии из одного вида в другой имеют важное значение для интенсификации химических и металлургических процессов.

Одним из методов влияния на характеристики твердых тел, наряду с термическими, электрическими, радиационными воздействиями, является механоактивация.

1.1 Механические методы активации твердых веществ

Эффект механоактивации выявлен довольно давно [1,2]. Первые монографии появились во второй половине прошлого века. В качестве объектов для механоактивации было опробовано большое количество различных веществ: от металлов (для получения сплавов различного состава – эффект механолегирования [3]) до минералов [4-32] для увеличения степени извлечения ценного компонента. Однако отсутствие методики оптимизации и прогнозирования свойств веществ после механоактивации сдерживает развитие этого мощного процесса интенсификации химических и металлургических процессов [3]. Исключением является получение силикакальцита [33] и механохимический синтез карбонила никеля [34]. Неоднократно предпринимались усилия по механохимическому синтезу карбидов вольфрама и титана [35,36], но данные по практическому применению соответствующих исследований также отсутствуют.

Под механической активацией (механоактивацией) обычно понимают обработку порошкообразных материалов или пульп в энергонагруженных аппаратах, сопровождающуюся изменением энергии кристаллической решетки обрабатываемого материала, которая может быть связано с образованием различных дефектов структуры (дислокаций, вакансий), растворов внедрения или новых поверхностей раздела.

Если запасенная таким образом энергия расходуется на обеспечение химических взаимодействий непосредственно в аппарате-активаторе, процесс называется механохимическим, а если он расходуется при превращениях вне аппарата-активатора, то это предварительная механическая активация.

Проведение механической активации в мельницах – наиболее распространенная операция в механохимии. Это обусловлено, во-первых, относительной простотой проведения обработки и, во-вторых, мельница – наиболее распространенный аппарат для осуществления механического воздействия на вещество. Вместе с тем и механика и физика процессов, происходящих в таких аппаратах, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований [37-49]. Большая часть этих исследований посвящена в основном оптимизации стадии измельчения с целью получения максимальной поверхности твердого вещества при минимальных затратах энергии. Работ, посвященных исследованию мельниц для проведения механической активации, опубликовано гораздо меньше.

В основу этих работ положены два основных принципа: 1) импульсный характер процесса (чередование процессов возникновения поля напряжения и его релаксации); 2) локальный характер механического воздействия на вещество. Основной целью таких исследований является определение размеров области, в которой возникает поле напряжений в ходе механического воздействия, а также времени и формы существования этого поля (например, в виде скачка давления). Затем определяют каналы релаксации поля напряжений (подъем температуры, образование различных метастабильных форм, новой поверхности и т.д.).

Для однофазных веществ, подвергаемых механической обработке, релаксация поля напряжений может происходить по разным каналам и сопровождаться разными процессами: выделением тепла, образованием новой поверхности, появлением дефектов в кристаллах и метастабильных полиморфных форм, аморфизацией твердого вещества и химическими превращениями (рис.1.1).

Доля каждого канала зависит от условий механического нагружения (подведенной энергии, скорости нагружения), физических свойств твердого вещества и т.д. Иногда канал релаксации может меняться по ходу процесса. Изменение размеров частиц, подвергаемых механической обработке, сопровождается переходом от измельчения к процессу пластической деформации.

Именно с пластической деформацией материала связаны процессы дефектообразования в твердых телах. Поэтому детальное изучение области критических

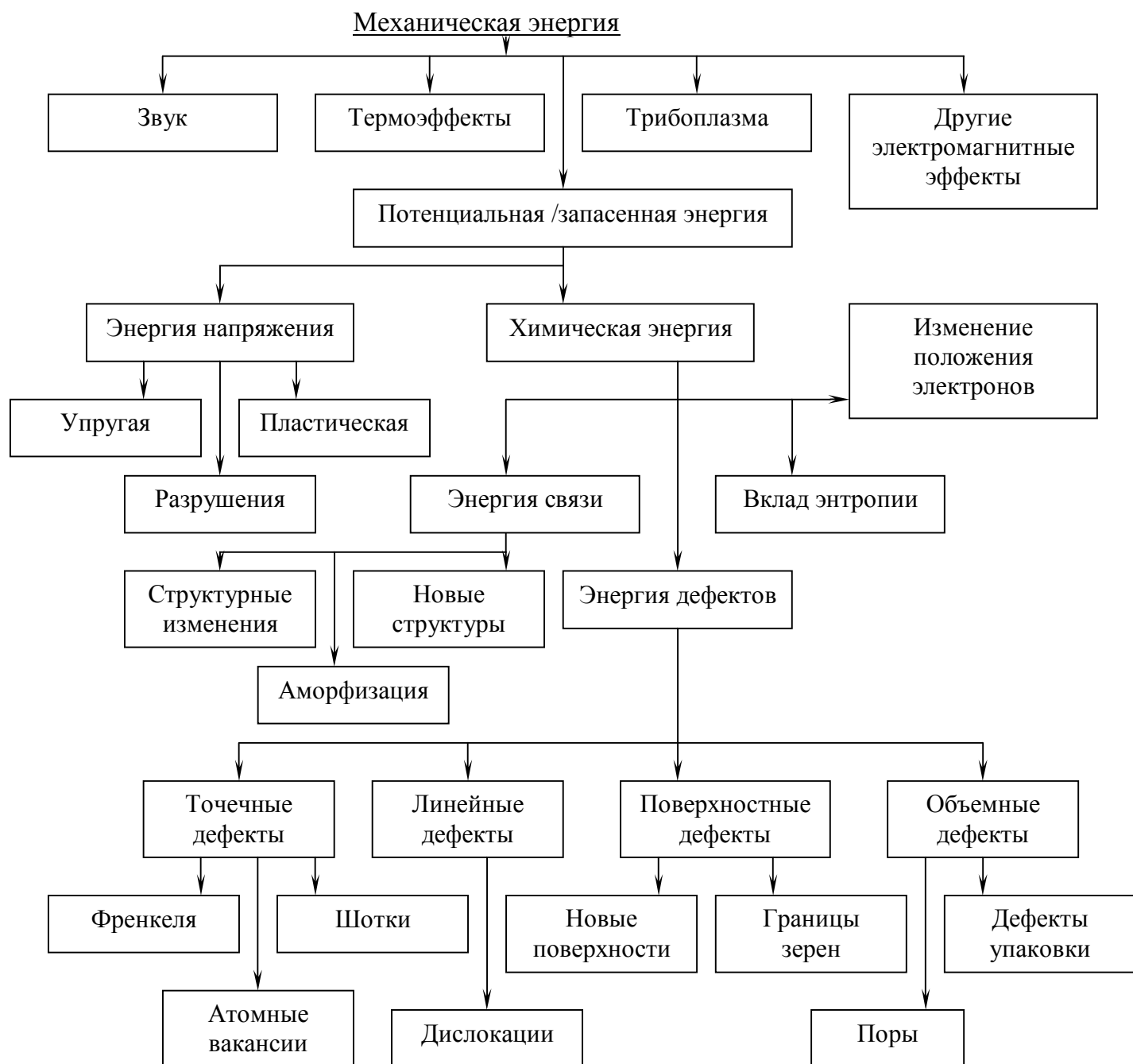


Рис.1.1 – Диаграмма диссипации энергии [50]

размеров частиц важно для понимания процессов, происходящих при механохимической обработке [51].

В работах [52,53] показано, что прочность частиц и работа необходимая для их разрушения, возрастают с уменьшением размера частиц, что объясняется снижением их дефектности. Тогда при некотором предельно минимальном размере частиц, зависящим от свойств материала, наблюдается переход от хрупкого разрушения к вязкопластичному [54]. Минимальный размер частиц, полученный по оценке Бацанова [55], когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, равна 1 нм. Однако частицы

таких размеров по определению не могут быть твердыми. Поэтому вопрос о минимальном размере частиц, который достигим при механообработке твердых тел остается открытым [51].

Факторы, влияющие на формирование поля напряжений и основные пути релаксации показаны на рис. 1.2

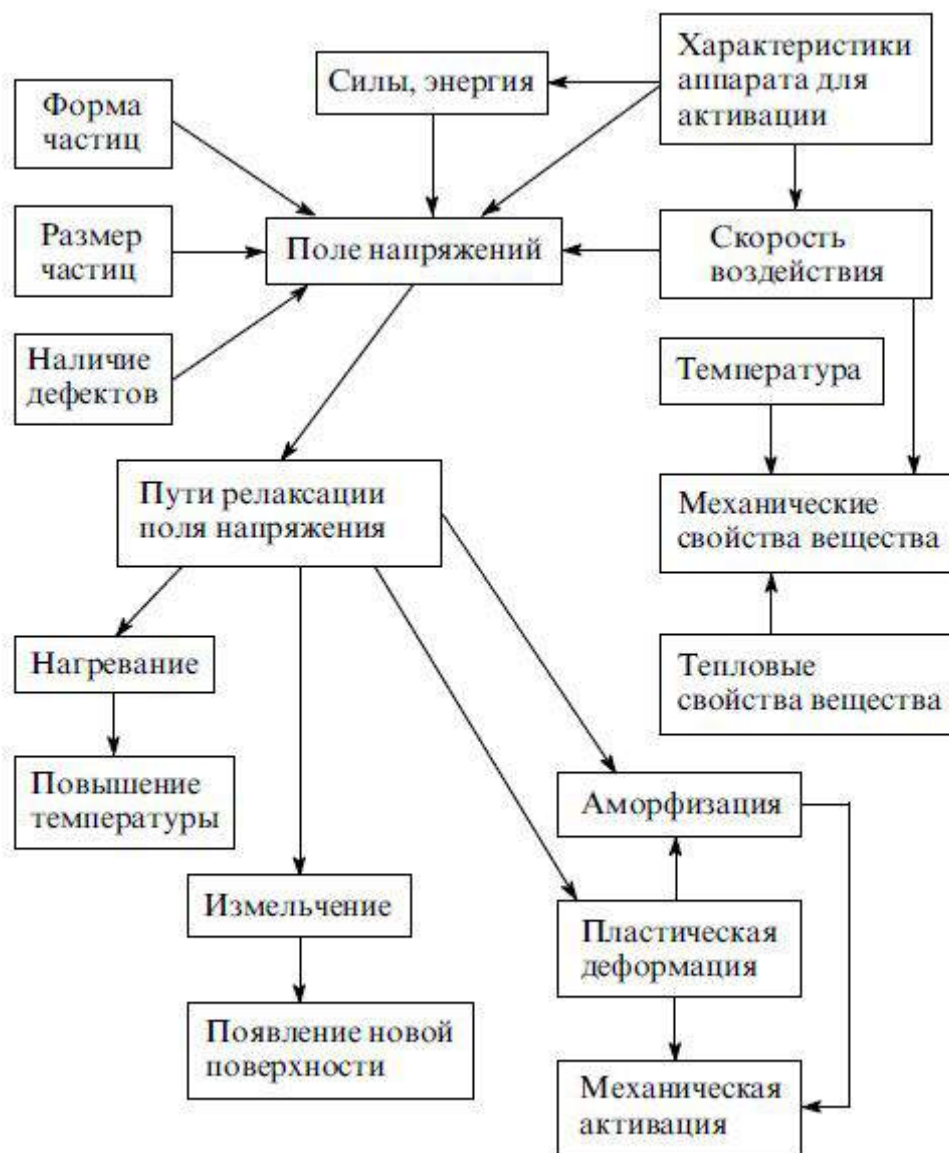


Рис.1.2 – Факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и пути релаксации поля напряжений [56]

Левая часть схемы относится к процессам измельчения, а правая – к процессам механической активации.

Измельчение проводят с целью получения максимальной поверхности порошка при минимальных затратах энергии, а активацию – с целью накопления энергии в виде

дефектов и других изменений в твердом веществе, которые позволяют снизить энергию активации его последующего химического превращения или улучшить стерические условия для протекания процесса.

Различают два случая механической активации: механохимия – продолжительность механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше продолжительности химической реакции; механическая активация – продолжительность механического воздействия и формирования поля напряжений меньше продолжительности химической реакции.

Однако проведение химического или полиморфного превращения непосредственно в аппарате-активаторе требует значительных энергетических затрат. Достижение полного превращения усложняется образованием продукта реагирования, который может выступать в роли балласта и снижать эффективность механообработки.

От указанного недостатка избавлена предварительная механоактивация, при которой в процессе механообработки материалом усваивается некоторое количество энергии достаточное для интенсификации реагирования вне активатора.

Формы запасаения энергии при механической активации могут быть разными. Обычно они сводятся к образованию в активируемых кристаллах дефектов.

Термодинамика запасаения энергии при механическом нагружении рассмотрена в работах [57,58]. Часто результатом механической обработки является пластическая деформация и связанное с ней образование линейных дефектов – дислокаций, ионных и атомных вакансий, межузельных ионов. Кроме того, углы между связями могут изменяться, а также могут появляться оборванные связи, которые в ковалентных кристаллах приводят к образованию свободных радикалов, а в молекулярных – к аморфизации.

На рис. 1.3 приведена диаграмма продолжительности релаксации различных явлений, возникающих при механоактивации [50].

Исследование влияния механической активации на реакции твердое вещество-жидкость стимулированы развитием гидрометаллургии с целью повышения эффективности и селективности выщелачивания ценных компонентов из руд и минералов подробно рассмотрено в работах [23,59].

Основной результат, который был получен в ранних работах, посвященных механической активации [60,61], - установление того факта, что изменение реакционной способности твердых веществ происходит не столько за счет увеличения поверхности при



Рис.1.3 – Диаграмма продолжительности релаксации различных явлений, возникающих при механоактивации [50]

измельчении, сколько за счет накопления в твердом теле различного рода дефектов. Наиболее важную роль в процессах растворения играют протяженные дефекты – дислокации, причем существует корреляция между изменением плотности дислокаций и скорости растворения.

Следует отметить, что в области механохимии и механической активации период первоначального накопления экспериментальных данных по механической активации простых металлических, оксидных и солевых систем заканчивается. Исследования в области механохимии сложных кислородсодержащих и комплексных соединений, в которых могут реализоваться необычные (для уже изученных веществ) пути накопления энергии – за счет изменения неравновесной концентрации линейных и точечных дефектов, формирования сдвиговых структур и т.д.

В настоящее время важнее осмыслить накопленный материал, так как различные дефекты по-разному влияют на химические процессы, поэтому необходимы дополнительные исследования последствий активации, что авторами большинства работ не сделано [56].

Широкому применению эффекта предварительной механоактивации препятствует нестабильность получаемого результата. Это вызвано значительным количеством факторов, влияющих на конечный результат: выбор активатора; режимы механообработки; условия дальнейшей обработки активированного материала. Реальный контроль за степенью активации ведется только по продолжительности механообработки. Незначительное изменение скорости вращения активатора (например при замене двигателя); изменение соотношения активируемый материал : активирующие элементы (например при износе шаров или изменении крупности активируемого материала); изменение степени загрузки активатора – могут привести к недостаточной степени активации или переактивации. В обоих случаях количество запасенной энергии оказывается ниже требуемого уровня. В первом случае материал не успевает запасти требуемое количество энергии, во втором – снижение уровня запасенной энергии является следствием частичной релаксации напряжений в активированном материале с рассеиванием запасенной энергии, или результатом какого-то химического взаимодействия в процессе механообработки. Часто действие запасенной энергии проявляется только на конечном этапе – в виде количества, или качества получаемого продукта (после реализации химического реагирования в активированном материале) [62].

Для эффективного использования предварительной механоактивации необходимы методы контроля за энергетическим состоянием обрабатываемого материала.

1.2 Методы исследования активированных материалов

Методы исследования активированных материалов достаточно подробно рассмотрены в монографии [63]. Это рентгеноструктурный анализ (РСА); дифференциально термический анализ (ДТА); инфракрасная (ИК) спектроскопия; ядерный магнитный резонанс (ЯМР); электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

РСА позволяет выявить нарушения в кристаллической решетке материала после его механообработки: изменение размеров первичных кристаллических блоков (областей когерентного рассеивания – ОКР); искажения в решетке; долю микродеформации кристаллической решетки, вызванную образованием дислокаций и различных точечных дефектов.

ДТА позволяет оценить изменение начала термических эффектов при нагреве активированных образцов по сравнению с неактивированными и в ряде случаев изменение величины термоэффектов (по сравнению площадей термоэффектов активированного и неактивированного материала). Следует отметить, что в процессе

нагрева образцов возможно рассеивание, запасенной при предварительной механообработке, энергии вследствие релаксации наведенных дефектов, что ограничивает возможности данного метода.

ИК спектроскопия позволяет оценить изменение связей в активированном образце по изменению формы кривых и изменению интенсивности соответствующих рефлексов. Например, по ИК спектрам активированного в вибромельнице монтмориллонита выявлено, что сначала в ходе механической обработки удаляется вода. Этому соответствует исчезновение адсорбционной полосы при 866 см^{-1} . Полоса при 633 см^{-1} , соответствующая колебаниям атомов в октаэдрических пустотах, постепенно ослабляется по ходу механической обработки. Это свидетельствует о первичном разрушении октаэдрических позиций монтмориллонита. Параллельно нарушается связь между октаэдрическими и тетраэдрическими слоями, чему соответствует исчезновение полосы при 522 см^{-1} . Авторами исследования сделан вывод о первичном появлении межслоевых дефектов структуры монтмориллонита. Затем появляются дефекты внутри слоя, причем октаэдрические слои разрушаются раньше, чем тетраэдрические [63].

Следует отметить, что ИК спектроскопия мало пригодна для оценки степени предварительной механоактивации, поскольку она фиксирует не напряжения в связях, а их разрушение то есть не накопление энергии, а ее превращение из одной формы в другую.

ЯМР позволяет идентифицировать атомы появляющиеся при взаимодействии активированной поверхности с газами. Например, этим методом идентифицировались атомы водорода, образующиеся при взаимодействии механически активированного кварца с водородом.

ЭПР позволяет обнаружить парамагнитные центры, а по амплитудам сигналов ЭПР можно измерить концентрацию парамагнитных центров, образующихся при механической обработке. Отмечается, что парамагнитные центры могут появляться при механической обработке так же, как и при действии облучения. Однако они не стабильны и очень легко гибнут при температурах выше температуры жидкого азота.

Из вышеизложенного следует, что для оценки степени воздействия предварительной механоактивации наиболее применимы методы РСА и ДТА, но они требуют разработки концепции связывающей степень структурных нарушений с энергетикой данных структур (для РСА) и проведения исследований в условиях, обеспечивающих минимальное рассеивание запасенной энергии при нагреве (для ДТА) [62].

1.3 Контроль за энергетическим состоянием и реакционной способностью активированного материала

Для сопоставимости получаемых результатов механоактивации ранее было введено понятие *доза*. Доза представляет собой количество энергии, прокаченной через обрабатываемый материал за все время обработки. Однако, доза прокаченной энергии, даже с учетом доли попадающей на обрабатываемый материал, не дает информации о количестве энергии усвоенной материалом и совсем не учитывает особенности самого материала.

Появление многочисленных и разнообразных активаторов вызвало проблему оценки эффективности их работы для успешного использования в качестве механохимических активаторов. Кроме того, активаторы не всегда удачно охарактеризованы (доза, мощность дозы и др.) для того, чтобы можно было сравнивать результаты, полученные разными авторами, и давать рекомендации по масштабированию экспериментов [51].

В работе [64] подчеркнуто, что обычно критерием эффективности измельчительных аппаратов является соотношение удельной поверхности порошка, его гистограммы и энергии, затраченной на измельчение. Именно с этой позиции в основном исследуются измельчительные аппараты и их параметры [65-67], несмотря на то, что процессы уменьшения размеров частиц и механическая активация – это не одно и то же. Следует отметить, что проблема универсальной оценки эффективности аппаратов, используемых в качестве механических активаторов, не решена до сих пор.

Часто о достижении требуемого количества усвоенной энергии судят по началу полиморфных или химических превращений в процессе механообработки. Между тем всякое превращение связано с подвижкой атомов в активируемом материале, а следовательно со снижением доли усвоенной энергии [68,62]. Так в работе [69] была проведена сравнительная оценка эффективности измельчения в планетарной мельнице, вибромельнице, аппарате вихревого слоя и струйной мельнице. В качестве тестовых характеристик использована реакционная способность кварца при растворении в растворе щелочи и спекании с оксидом кальция. В результате исследований показано, что наиболее эффективна с точки зрения измельчения и структурных нарушений планетарная мельница.

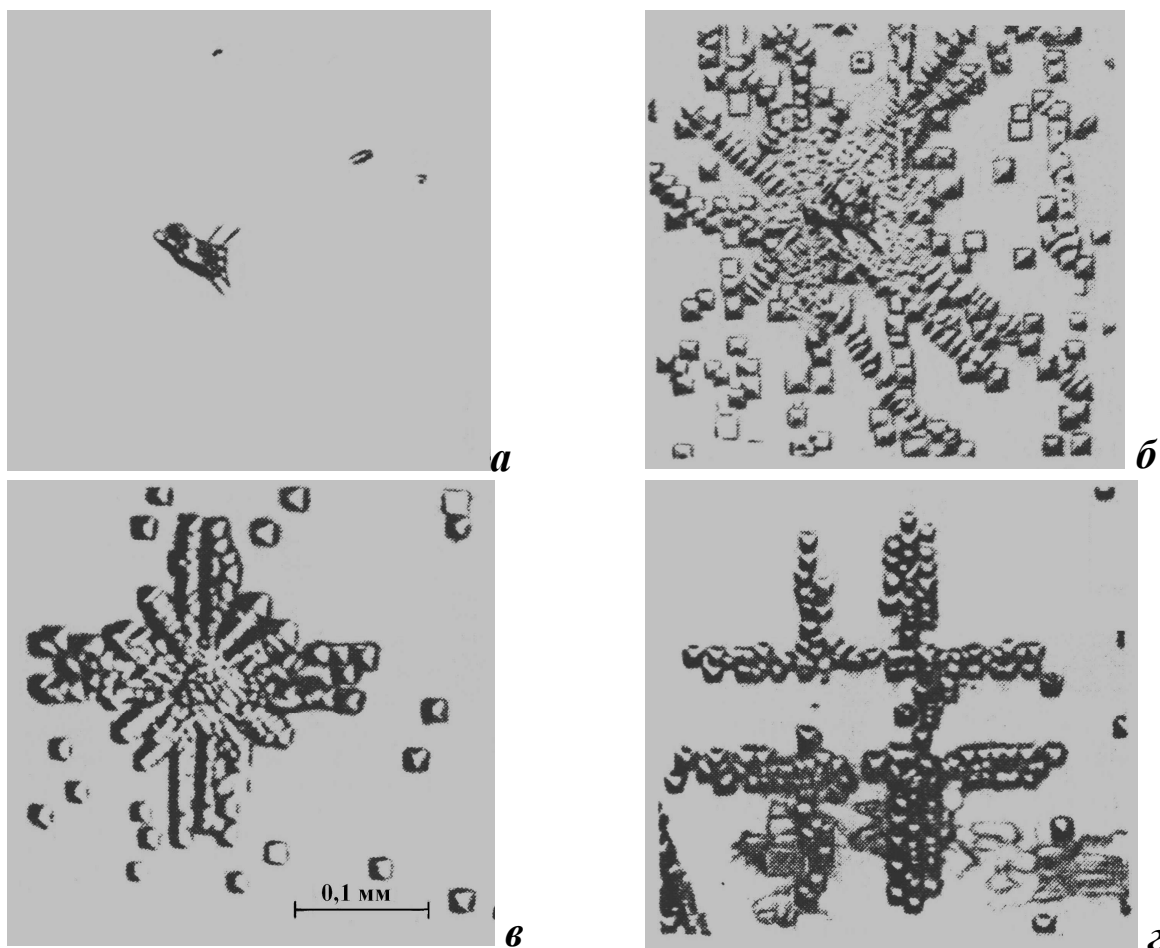
В работах [70,71] обнаружено, что в смесях активируются прежде всего крупные частицы, частицы же малых размеров активируются с большим трудом. Так морфологические исследования (на кристаллах NaCl) области удара показали, что

образуется ярко выраженная частично разупорядоченная структура. На рис. 4а видно, что размеры видимого разрушения кристалла NaCl (после одиночного удара) не превышает 50 мкм. В экспериментах по травлению было доказано, что вслед за зоной первичного возмущения следует так называемая зона вторичного возмущения и есть зона, содержащая (усвоившая) избыточную энергию, обеспечивающую более высокую реакционную способность по сравнению с неактивированным (периферийным) участком поверхности. Расчеты показывают, что одиночный удар размером 50 мкм способен активировать объем диаметром не менее 0,5 мм. Следовательно, для предварительной активации требуется на порядок меньшие энергозатраты, чем для полной аморфизации материала.

Характер травленных участков (рис. 1.4) показывает, что дислокации, мигрируют внутри кристалла по плоскостям спайности кубической структуры хлорида натрия. Таким образом, о характере и доле (количестве), запасенной в процессе механообработки энергии можно судить по изменению кристаллической решетки данного материала, а величина запасенной энергии зависит как от интенсивности механообработки, так и от структуры обрабатываемого материала. А это означает, что для каждой структуры следует подбирать свои оптимальные условия активации. Это, в свою очередь, показывает, что возможна селективная активация нужного компонента в сложных смесях (например, в рудах и минеральных концентратах), что важно при извлечении требуемого компонента из них.

Предлагаемые в литературе методы оценки эффективности воздействия механохимических активаторов на однокомпонентные системы в основном базируются на сравнении кинетических данных об изменении удельной поверхности или ширины сигнала парамагнитных центров, или области когерентного рассеяния (ОКР) или степени химического превращения в зависимости от количества затраченной энергии. Это свидетельствует о том, что «понятие «эффективность воздействия механохимических аппаратов на обрабатываемое вещество» трактуется по-разному, и в каждом конкретном случае оно приобретает качественно новый смысл. Отсюда и множественность предлагаемых критериев эффективности [51]. Некоторые из них рассмотрены ниже.

Оценка энергонапряженности для механоактиватора является важной задачей. Знание энергонапряженности не только позволяет сравнивать между собой разные режимы обработки в одном и том же активаторе и активаторы разного типа, но и оценивать примерное время обработки для получения требуемых состояний.



а – удар; *б-г* – дислокационные структуры при увеличении продолжительности травления
 Рис. 1.4 – Дислокационная структура поверхности NaCl после удара и последующего химического полирования [2]

Простейшим способом измерения энергонапряженности активатора [72] является прямое измерение мощности электродвигателя ваттметром. Схема такого эксперимента представлена на рис.1.5. Потребляемая мощность вычисляется как разность $W_V = W - W_0$, где W и W_0 – мощность, измеренная ваттметром для барабана с шарами и без шаров, соответственно.

Эта методика имеет три недостатка. Во-первых, интерес представляет мощность, прокаченная через порошок, а не затраченная на вращение барабанов с шарами. Во-вторых, полученный результат является усреднением потребляемой энергии по двум (или более) барабанам, что не позволяет выявлять причины различий в ходе процесса



Рис.1.5 – Схема эксперимента по измерению мощности электродвигателя (М - двигатель) [73] обработки между разными барабанами, подчас встречающиеся на практике.

И в-третьих, как указывают авторы [73], двигатель имеет различный коэффициент выхода в зависимости от величины потребляемой мощности, вычисляемый как:

$$\eta = \frac{P_m}{P_e}, \quad (1.1)$$

где P_e – потребляемая двигателем электрическая мощность, измеренная по схеме на рис.1.5;

P_m – механическая мощность, которую можно определить, измеряя крутящий момент на двигателе, как это показано на рис.1.6.

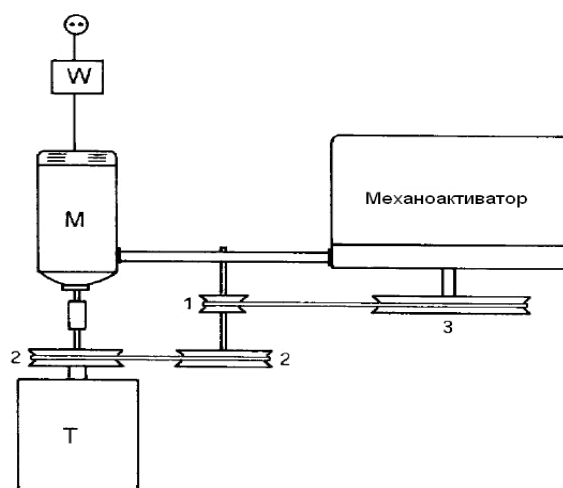


Рис.1.6 – Схема измерения крутящего момента (Т - торсиометр) [77]

Бутягиным [74] предложен калориметрический метод измерения начального роста температуры теплоизолированного барабана мельницы. Для оценки энергонапряженности механоактиватора вводится допущение, что 90÷95 % энергии преобразуется в тепловую

энергию и лишь оставшаяся ее часть расходуется на превращения в обрабатываемом материале. Выражение для расчета энергонапряженности имеет вид:

$$I = C_e M_V \frac{dT}{dt}, \quad (1.2)$$

где C_e – удельная теплоемкость материала барабана, шаров и обрабатываемого материала;

M_V – суммарная масса барабана, шаров и материала;

$\frac{dT}{dt}$ – изменение температуры во времени на начальном этапе работы мельницы.

Количеством обрабатываемого материала можно пренебречь в виду его незначительной массы, а материалы шаров и реактора известны, следовательно, может использоваться табличное значение теплоемкости. Значение C_e можно измерить экспериментально. Температура измеряется внутри и снаружи реактора для нахождения стационарного режима разогрева (линейный участок кривой изменения температуры от времени). На этом отрезке и осуществляется определение мощности подвода энергии [72].

Распространенным методом оценки энергонапряженности, который может быть использован для сравнения различных аппаратов является метод тест-объекта, в качестве которого обычно используют графит [74, 75]. Метод основан на зависимости удельной площади поверхности графита от дозы механической обработки, которая на начальной стадии помола (до достижения предела измельчения) имеет линейный характер. Выражение для энергонапряженности имеет вид:

$$I = A_S \frac{dS}{dt}, \quad (1.3)$$

где $A_S = K\gamma$, – поверхностная энергия тест-объекта;

K – безразмерный коэффициент ($K > 1$);

$\frac{dS}{dt}$ – рост поверхности со временем.

Величина $1/K$ – доля энергии удара, расходуемая на образование новой поверхности, остальная часть энергии переходит при ударе непосредственно в тепло. Для графита $\gamma \approx 5 \text{ Дж/м}^2$, $K = 4 \div 5$. Удельная поверхность S определяется по адсорбции газов. В работе [76] по методу тест-объекта проводилось определение энергонапряженности

мельниц различных типов. Полученные результаты качественно согласуются с данными работы [77].

Описанный выше метод тест-объекта, как и метод Бутягина, позволяют определить энергонапряженность для конкретного обрабатываемого материала. Энергонапряженность зависит от свойств порошка, прежде всего его твердости. При очень твердом порошке соударения шаров становятся упругими и энергонапряженность падает почти до нуля (остается лишь диссипация энергии из-за коэффициента трения при касательных ударах). При очень мягком порошке соударения шаров становятся абсолютно неупругими и это соответствует максимальным потерям энергии, т.е. максимальной энергонапряженности.

Еще одна разновидность метода тест-объекта рассмотрена в работе [78]. Для сравнения энергонапряженности разных аппаратов предлагается использование стимулированных механическим воздействием самораспространяющихся реакций, т.е. реакций, протекающих с большим экзотермическим эффектом. После введения в материал некоторой дозы механического воздействия в точке соударения шаров может происходить инициация самораспространяющейся реакции. Факт инициации можно легко устанавливается измерением либо температуры поверхности барабана [78], либо температуры охлаждающей воды на выходе [79]. Сравнивая времена воспламенения смеси, можно выполнить ранжировку различных аппаратов.

Данный метод не дает даже оценочных значений энергонапряженности, а позволяет выполнять только сравнение различных аппаратов. Из обзора [80], посвященного рассмотрению этого типа механохимических реакций, следует, что время воспламенения зависит от огромного числа различных факторов и до сих пор нет полного понимания, какие процессы должны произойти, чтобы иницировать реакцию. В [81] считается, что сначала должно пройти измельчение, перемешивание и активация, после чего начинают образовываться большие по размеру агломераты. Инициация реакции происходит в наиболее крупных агломератах, по-видимому, благодаря высокой локальной температуре, т.е. кроме энергонапряженности имеет значение и величина локального разогрева, достигаемого в данной мельнице. Преимуществом данного метода является простота определения момента инициации реакции, что выгодно отличает этот тип реакций среди других, кинетику которых можно сравнивать для оценки энергонапряженности аппаратов. [72].

В работе [82] для оценки количества энергии, запасенной материалом при МА, использовано уравнение П.А. Ребиндера, согласно которому механическое воздействие на твердые вещества определяется работой (A):

$$A = E_p + E_d, \quad (1.4)$$

где E_p – энергия, направленная на разрушение твердого вещества;

E_d – энергия, затраченная на деформацию твердого вещества.

Соотношение между этими двумя составляющими зависит от условий механообработки и характеристик активируемого вещества [82]. Запасенная энергия при разрушении (измельчении) может быть определена по изменению энергии Гиббса при образовании новой поверхности:

$$\Delta G_{\text{пов}} = E_{\text{пов}} \cdot \Delta S, \quad (1.5)$$

где $E_{\text{пов}}$ – удельная поверхностная энергия;

ΔS – изменение поверхности в результате механического воздействия.

Ранее предпринимались попытки установить взаимосвязь между усвоенной циркулом энергии при механохимической обработке со скоростью и изменением энергии активации процесса спекания активированной шихты [83]. Методика позволяет, имея данные о зависимости степени взаимодействия материалов от времени спекания для трех различных степеней активирования, связанных между собой зависимостью:

$$\tau_2 - \tau_1 = \tau_3 - \tau_2 \quad (1.6)$$

оценить константу активирования (k) и наибольшую степень активирования материала (ΔG_{∞}^*) по уравнениям:

$$k = \frac{\ln \left(\frac{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}}{\ln \frac{\Delta t_3}{\Delta t_2}} \right)}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (1.7)$$

$$\Delta G_{\infty}^* = \frac{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \cdot RT}{e^{-k\tau_2} - e^{-k\tau_1}}, \quad (1.8)$$

где t – продолжительность процесса необходимая для достижения определенной степени превращения.

По этим двум величинам по формуле (1.9) проводилась оценка количества усвоенной материалом энергии за время активирования τ :

$$\Delta G^* = \Delta G_{\infty}^* (1 - e^{-k\tau}). \quad (1.9)$$

Таким образом, выше рассмотрены различные подходы к решению проблемы оценки эффективности механохимических аппаратов. По мнению авторов работы [51], задача оценки эффективности различных механохимических активаторов не может быть решена в общем случае. Необходим набор критериев, из которых при решении каждой конкретной задачи можно выбрать один или несколько адекватно отражающих эффективность воздействия каждого из используемых активаторов.

Эффективность же предварительной механоактивации для интенсификации химических и металлургических процессов определяется в основном эмпирически. В нескольких работах были предприняты попытки установить эффективность механоактивации.

В работе [84] для улучшения эксплуатационных характеристик керамических материалов применена механоактивация глинистого сырья. Методом ядерной гамма - резонансной спектроскопии (ЯГР) были оценены: 1) степень искажения кристаллической структуры монтмориллонита, входящего в состав глинистого сырья, в процессе механоактивации в зависимости от ее длительности; 2) связь между степенью искажения кристаллической структуры монтмориллонита и механической прочностью керамических образцов. Установлено, что при механоактивации глинистого сырья происходит “переход” ионов Fe^{3+} в структуре монтмориллонитового компонента в более искаженные позиции П2, т. е. в позиции, окруженные гетеровалентными катионами и вакантными октаэдрическими комплексами, что влечет за собой упрочнение обожженных образцов. Следовательно, по заселенности позиций П2 и П1 ионами Fe^{3+} можно прогнозировать прочностные свойства изделий.

В работе [85] определен характер влияния механоактивации в различных помольных агрегатах на реакционную способность дисперсного кремнеземсодержащего сырья при формировании асфальтобетонов с высокими физко-химическими характеристиками и долговечностью. Установлена пропорциональная зависимость между количеством активных адсорбционных центров на поверхности измельченных порошков, интенсивностью их взаимодействия с битумом, прочностью и водостойкостью

асфальтобетона, которая позволила рекомендовать этот показатель в качестве интегральной характеристики оценки реакционной способностью материалов при механоактивации. Установлены закономерности изменения активности дисперсных материалов в различных условиях их хранения после помола. Показано, что количество активных центров на поверхности наполнителя наиболее интенсивно снижается в первые 30 мин пребывания на воздухе и достигает минимального значения через 1-3 часа, после чего стабилизируется.

С точки зрения величины удельной поверхности наиболее эффективными мельницами являются шаровая планетарная и центробежный помольно-смесительный агрегат (ЦПСА) (рис. 1.7).

Из представленных результатов видно, что с повышением тонкости помола происходит рост количества активных центров. Однако эта тенденция наблюдается до определенной величины удельной поверхности, после чего процесс значительно замедляется. Интенсивный рост величины удельной поверхности при диспергировании отходов ММС* в шаровой планетарной мельнице наблюдается в течение 4 ч, когда тонкость помола составляет $700 \text{ м}^2/\text{кг}$, а величина концентрации активных центров достигает своего предела уже после 2 ч измельчения, что соответствует величине удельной поверхности $500 \text{ м}^2/\text{кг}$. При этом значении на поверхности

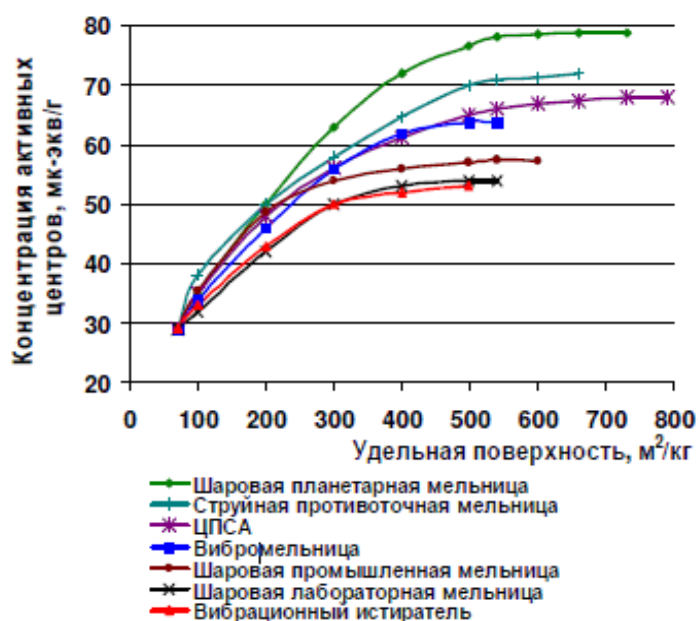


Рис. 1.7 – Зависимость концентрации активных центров от удельной поверхности отходов ММС, измельченных в различных мельницах [85]

* ММС - отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов

формируется наибольшее количество изолированных гидроксильных групп, которые и обеспечивают ей максимальную активность. Таким образом, величина удельной поверхности не является объективным показателем активности дисперсного материала [85].

Все чаще применяется механическая оттирка минеральных частиц, направленная на удаление поверхностных образований минеральной и органической природы [86]. Если следствием механохимии является, как правило, аморфизация кристаллической структуры, то при трибообработке решетка минералов может не изменяться и эффект активации устанавливается по преобразованиям электронной структуры вещества, наиболее информативным по мнению авторов работы [86] методом изучения которых служит ЭПР. Другие традиционно минералогические методы – РФА, ДТА, ИКС – значительно уступают ЭПР по возможностям количественной оценки.

Установлено [86], что трибохимическая обработка кварца и полевых шпатов приводит к повышению химической активности поверхности как за счет разрыва связей Si-O, так и за счет образования еще не разорванных, но уже деформированных кремнекислородных связей. При разрыве $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ связей в условиях вакуума образуется $n10^{16}$ спин/см² ПМЦ*. По данным [87], при напуске воздуха 80 % ПЦМ гибнет, 15 % находится в труднодоступных для газа и жидкости трещинах и не реагирует с ними и лишь 5 %, находятся в углубленных приповерхностных слоях, вступают во взаимодействие. Но и эта остаточная величина позволяет оценить изменение реакционной способности минерала [88].

В работе [89] установлено, что реакционная способность циркона, механически активированного в высоконагруженных активаторах, коррелирует с изменением степени его аморфизации и таких структурных параметров минерала, как микродеформации и размер кристаллитов.

Зависимость степени извлечения циркония из механоактивированного циркона от нормализованной интенсивности фона приведена на рис. 1.8.

Известно, что уширение пиков происходит главным образом по двум причинам: в результате микродеформаций и/или в случае малого размера кристаллитов. Разделение вклада этих характеристик сделано путем метода Гаусса. Согласно методу Гаусса, уширение (β) может быть найдено из соотношения:

$$(\beta \cos \Theta / \lambda)^2 = (1 / D_G)^2 + 16e_G^2 (\sin \Theta / \lambda)^2, \quad (1.10)$$

* ПМЦ – парамагнитные центры



Рис. 1.8 – Зависимость степени извлечения циркония из механоактивированного циркона от нормализованной интенсивности фона [89]

где Θ - угол дифракции, λ - длина волны использованного рентгеновского излучения, D_G – размер кристаллитов, e_G – микродеформация. Таким образом, наклон квадратичной зависимости определяет относительную величину микродеформации ($16e_G^2$), в то время как отсекаемый отрезок – размер кристаллитов ($1/D_G^2$).

На рис. 1.9 дан анализ уширения линий рентгеновской дифракции механоактивированных образцов циркона. Отчетливо видно, что при длительности механического воздействия менее 20 мин уширение рефлексов связано с микродеформациями, при увеличении времен возрастает вклад размеров кристаллитов и при 60-минутной активации становится доминирующим.

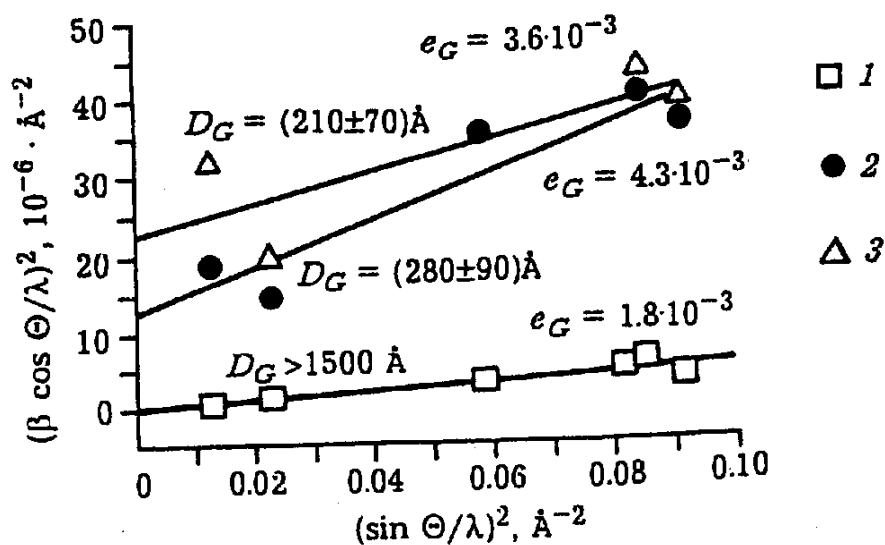


Рис. 1.9 – Анализ уширения линий рентгеновской дифракции механоактивированных образцов циркона. Продолжительность активации, мин: 20 (1), 30 (2), 60 (3) [89]

Тонкая кристаллическая структура (ТКС) является одной из основных характеристик структуры образца, определяющей его активность в реакциях (ферритообразование, растворение в кислотах и др.), то есть характеристикой неравновесного состояния вещества [90]. Элементами ТКС являются: дисперсность областей когерентного рассеяния (ОКР); величина остаточных микроискажений, связанных с локальной деформацией в кристалле; вероятность образования дефектов упаковки. ОКР – блоки совершенной структуры мозаичного кристалла.

В работе [91] для оценки реакционной способности отдельных компонентов предварительно активированных материалов (шихт, концентратов руд) предложена методика оценки энергосодержания материала после механоактивации. Как отмечено выше,

метод рентгеноструктурного анализа позволяет оценить изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, среднеквадратичную микродеформацию и размеры блоков когерентного рассеивания. Изменению каждого из этих параметров соответствует изменение энергетики кристаллической решетки обрабатываемого материала, а общая запасенная при активации энергия равна сумме изменения энергии для каждого из параметров:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (1.11)$$

где ΔE_d - доля энергии затраченная на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки активируемого материала;

ΔE_s - доля энергии запасенная в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеивания;

ΔE_{ε} - доля энергии запасенная в виде микродеформации.

Численно оценив каждую из составляющих можно определить количество запасенной при предварительной активации энергии, то есть изменение энергосодержания активированного материала, и сопоставить это изменение с реакционной способностью активированных фаз.

Для оценки энергии, запасенной в виде микродеформации предложено уравнение [92]:

$$E_{\varepsilon} = \frac{3}{2} E_{\text{ю}} \varepsilon^2, \quad (1.12)$$

где $E_{ю}$ - модуль Юнга (Па);

ε - среднеквадратичная микродеформация, в долях от единицы.

Зная величину микродеформации до и после механоактивации и величину объема кристаллической решетки (объем 1 моля), можно оценить долю энергии, запасенную в виде микродеформации, как

$$\Delta E_{\varepsilon} = \frac{3}{2} E_{ю} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2) V_{mol}, \quad (1.13)$$

где V_{mol} - мольный объем вещества, см³;

$\varepsilon_i, \varepsilon_o$ - среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала, в долях от единицы.

Доля энергии, запасенная при изменении размеров областей когерентного рассеяния, должна быть пропорциональна суммарной поверхности этих областей в 1 моле активированного материала. Соотнося поверхность одной области с количеством таковых в 1 моле вещества, получим общую суммарную поверхность блоков когерентного рассеяния на 1 моль. Пользуясь табличными значениями поверхностной энергии для данного материала, можно оценить, приращение энергии, связанное с изменением размеров блоков когерентного рассеяния. В общем виде выражение примет вид

$$\Delta E_s = 6 E_{нов} V_{mol} \left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o} \right), \quad (1.14)$$

где $E_{нов}$ - табличное значение удельной поверхностной энергии, Дж/м²;

D_o и D_i - диаметры блоков когерентного рассеяния до и после механообработки, соответственно, см.

Можно предположить, что изменение параметров кристаллической решетки пропорционально изменению энергии кристаллической решетки активируемого материала:

$$E_d = K E_{реш}, \quad (1.15)$$

где $E_{\text{реш}}$ - табличное значение энергии кристаллической решетки активируемого материала, Дж/моль;

K - коэффициент пропорциональности.

Если предположить, что коэффициент пропорциональности численно равен изменению объема элементарной ячейки кристаллической решетки (изменение межплоскостных расстояний определяет изменение объема элементарной ячейки кристаллической решетки), то становится понятным, почему различные материалы при одинаковом изменении межплоскостных расстояний способны аккумулировать значительно отличающиеся доли энергии.

Если доля запасенной в процессе механообработки энергии пропорциональна приращению объема элементарной ячейки, то материал с ее большим объемом должен запасать большую долю энергии, а материал с меньшим – меньшую.

Изменение параметров кристаллической решетки под действием механообработки может происходить как в сторону их увеличения, так и уменьшения. В обоих случаях оно сопровождается приращением энергии. Поэтому для оценки доли запасенной энергии важен не знак изменения объема, а его абсолютная величина.

Следует подчеркнуть, что коэффициент K не имеет физического смысла, он только устанавливает корреляцию между изменением объема элементарной ячейки кристаллической решетки и долей запасенной энергии. Поэтому важно выбрать критерий изменения объема данной ячейки. Анализ литературных данных показывает, что доля запасенной энергии чаще всего на порядок ниже значения энергии кристаллической решетки соответствующего вещества. Поэтому оценивать приращение объема наиболее целесообразно в величинах эквивалентных $1 \cdot 10^{-10}$ м, в этом случае расчетная доля запасенной энергии наиболее близка к экспериментальной.

Коэффициент

$$K = |V_o - V_i|, \quad (1.16)$$

является эмпирическим коэффициентом (для сохранения размерности данный коэффициент перемножается на $1 \left(\frac{\text{м}}{\text{А}} \right)^{-3}$). Так как на изменение усредненного объема кристаллической решетки была затрачена энергия, следовательно, данная энергия может выделяться при реагировании или релаксации. Поскольку кристаллическая решетка состоит из элементарных ячеек, а количество атомов в 1 моле вещества (и количество

ячеек) строго фиксировано, то изменение объема одной ячейки отражает изменение энергетики всей решетки 1 моля.

Подставив в уравнение (1.11) выражение для каждого из параметров, получим

$$\Delta E_{\Sigma} = K E_{resh} + 6E_{нов} V_{mol} \left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o} \right) + \frac{3}{2} E_{ю} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2) V_{mol}. \quad (1.17)$$

Это уравнение позволяет не только оценить общий уровень запасенной энергии, но и степень активации каждого, из составляющих шихту компонентов, что особенно важно при механообработке минералов и других многокомпонентных систем.

Однако применимость метода РСА для оценки степени механического воздействия не только для простых, но и сложных (минеральных) систем требовало экспериментального подтверждения.

1.4 Цель и задачи работы

Несмотря на многолетние исследования проблема оценки энергетического состояния неравновесных структур, получаемых различными методами (МА и др.) и прогнозирования их реакционной способности остается актуальной.

Цель работы. Разработка критериев прогнозирования реакционной способности минералов редких металлов на основе анализа их энергетического состояния после механоактивации и создание энергосберегающих технологических решений первичного вскрытия редкометалльного сырья.

Задачи работы:

- на основе системного анализа энергетических характеристик кислородсодержащих минералов выявить тенденции изменения их химической устойчивости в растворах кислот;
- для выявления взаимосвязи термодинамических и кинетических характеристик материала экспериментально исследовать характер структурных превращений в кислородсодержащих минералах РМ при различных условиях МА концентратов;
- определить критерии оценки эффективности кратковременной предварительной МА концентратов редких металлов по данным РСА для прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности целевых минералов;

- разработать практические рекомендации целенаправленного и эффективного применения кратковременной МА для интенсификации низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащих концентратов РМ;
- провести апробацию разработанных технологических решений первичного вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья.

2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристики исходных материалов

Исследования проводились с концентратами редких и редкоземельных металлов с применением реагентов характеристики, которых приведены ниже.

2.1.1 Характеристики концентратов редких и редкоземельных металлов

Фазовые составы вольфрамитовых, шеелитового, лопаритового, перовскитового, аризонитового и ильменитового концентратов и содержание элементов в них приведены в табл. 2.1. В исследованиях были использованы концентраты следующих ГОКов: Депутатского – вольфрамитовые; Тырныаузского – шеелитовый; Ловозерского – лопаритовый и перовскитовый; Вольногорского – ильменитовый, аризонитовый.

2.1.2 Характеристики реагентов

В работе концентраты подвергали низкотемпературному выщелачиванию:

- вольфрамитовые растворами NaOH;
- шеелитовые растворами Na₂CO₃;
- лопаритовые и перовскитовые растворами HNO₃;
- аризонитовые и ильменитовые растворами HCl.

Характеристики реагентов, использованные для кинетических и технологических исследований, а также колориметрического анализа продуктов выщелачивания приведены в табл.2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики реагентов

Реагент	ГОСТ, ТУ	Реагент	ГОСТ, ТУ
Аммиак	ГОСТ 3760	Кислота соляная	ГОСТ 3118
Гидроксиламина гидрохлорид	ГОСТ 5456	Кислота фтористоводородная	ГОСТ 10484
Диантипирилметан	ТУ 6-09-3835	Натрия гидроксид	ГОСТ 4328
Калий роданистый	ГОСТ 4139	Натрия карбонат	ГОСТ 83
Кислота аскорбиновая	ГОСТ 4815	Натрия ацетат	ГОСТ 199
Кислота азотная	ГОСТ 4461	Медь сернокислая	ГОСТ 4165
Кислота борная	ГОСТ 18704	Титана диоксид	ТУ 6-09-2166
Кислота винная	ГОСТ 5817	Титана хлорид	ГОСТ 311
Кислота серная	ГОСТ 4204	Арсенazo III	ТУ 6-09-4151
Кислота уксусная	ГОСТ 61	Фенантролин орто	ТУ 6-09-40-2472

Таблица 2.1 – Характеристики концентратов редких и редкоземельных металлов

Концентрат	Содержание фаз по РФА		Содержание элементов, масс. %																		
	Фазы	мас. %, %	W	Fe	Mn	Si	Sn	Al	S	Cu	Pb	Mo	P	As	Ca	Ti	PЗЭ	Nb	Na	Ta	Th
Стандартный вольфрамитовый	MnWO ₄	84,7	40,4	7,23	10,1	2,26	7,35	1,38	0,17	0,052	0,024	<0,003	1,83	<0,01							
	SiO ₂	6,8																			
	SnO ₂	8,5																			
Низкосортный вольфрамитовый	FeWO ₄	24,0	12,7	25,2	3,86	2,83	9,09	1,53	0,56	0,23	0,18	<0,003	1,79	0,31							
	SnO ₂	8,4																			
	SiO ₂	6,8																			
	FeCO ₃	60,8																			
Шеелитовый	CaWO ₄	61,7	35,6			1,23			0,46	0,16		<0,003	1,19		22,3						
	CaCO ₃	38,3																			
Лопаритовый	(Na,Ca,Ce)(Ti, Nb)O ₃	100				1,02									5,29	21,67	27,44	5,73	5,12	0,49	0,43
Перовскитовый	CaTiO ₃	91,9				1,97									25,72	28,70	2,50	0,68		0,03	0,09
	Ti ₈ O ₁₅	8,1																			
Аризонитовый	Fe ₂ Ti ₃ O ₉	57,3		18,5	0,8	0,58							1,02			28,9					
	Fe Ti O ₃	6,62																			
	Ti O ₂	8,7																			
	Si O ₂	7,4																			
Ильменитовый	Fe Ti O ₃	47,3		23,1		1,22		0,79								29,5					
	Ti O ₂	12,2																			
	Si O ₂	2,93																			
	Fe O OH	7,5																			

Примечание. Химический анализ выполнен спектрально эмиссионным методом на ИСП-спектрометре SPECTRO CYROS VISION, фазовый – на установке ДРОН-4

2.2 Оборудование и методики исследований

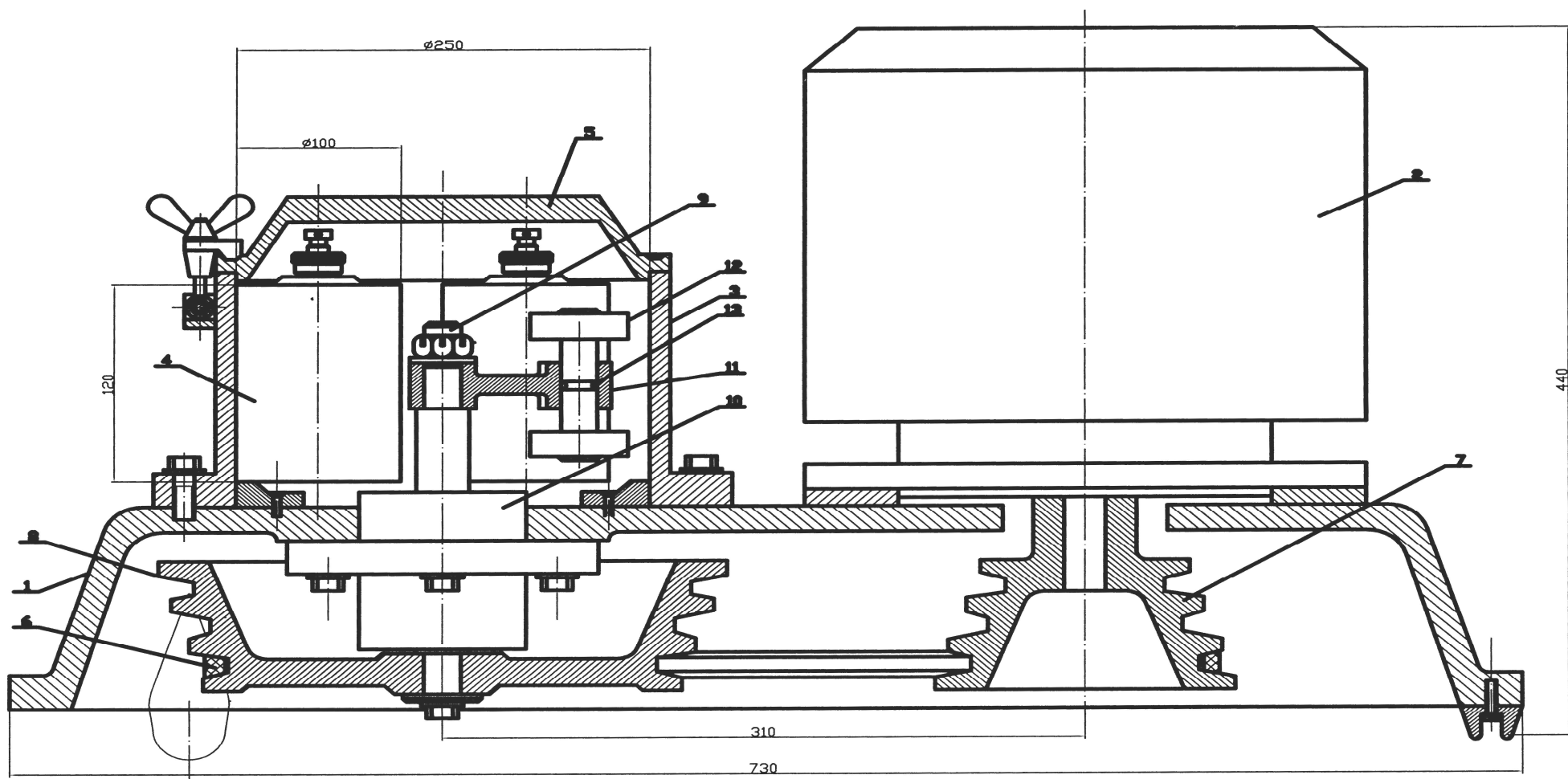
2.2.1 Предварительная механоактивация

Предварительная механоактивация образцов концентратов редких и редкоземельных металлов в основном проводилась планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки ЛАИР-0.015. Для механоактивации аризонитового концентрата применена ПЦМ марки АГО-9.

Лабораторный активатор – измельчитель роликовый ЛАИР-0.015 (рис. 2.1) предназначен для измельчения, активирования и смешения твердых материалов, обрабатываемых в сухом виде и в виде пульп различной плотности. Крупность исходного питания не более 5 мм. Характеристики активатора ЛАИР-015 представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 — Основные технические данные и характеристики активатора ЛАИР-0.015

Наименование основного параметра и размерность	Норма
1. Производительность по твердому продукту, не менее т/час	0,015
2. Количество помольных барабанов, штук	3
3. Диаметр поверхности обката, мм	250
4. Диаметр барабана наружный, мм	100
5. Рабочий объем барабана, см ³	250
6. Масса загрузки барабана, кг	0,8
7. Частота вращения водила, мин-1	548 648 735
8. Центробежное ускорение по оси барабана, м/сек ²	250 350 450
9. Частота вращения барабана, мин-1	1370 1620 1838
10. Мощность потребляемая, кВт	2,5
11. Тип электродвигателя	4AC90Z493
12. Удельный расход электроэнергии, не более кВт·час/т	167
13. Удельная масса, т·час/т не более	6,7
14. Габаритные размеры, мм не более Длина Ширина высоты	730 410 440
15. Масса, кг не более	100
16. Климатическое исполнение	УХЛ 4



1-основание; 2-электродвигатель; 3-цилиндр; 4-барабан; 5-крышка; 6-ремень; 7-шкив ведущий; 8-шкив ведомый; 9-вал водила; 10-корпус подшипников; 11-водило; 12-ролик толкающий; 13-штифт

Рис. 2.1. - Схема лабораторной планетарной центробежной мельницы ЛАИР-0.015

Устройство и принцип работы активатора и его основных частей.

Активатор состоит из следующих основных частей: основание (1), двигатель (2), цилиндр (3), барабаны (4), крышка (5), ремень (6), шкив ведущий (7), шкив ведомый (8), корпус подшипников (10), водило (11), ролики толкающие (12), штифт (13).

Активатор планетарного типа, периодического действия с жесткой фрикционной поверхностью обката.

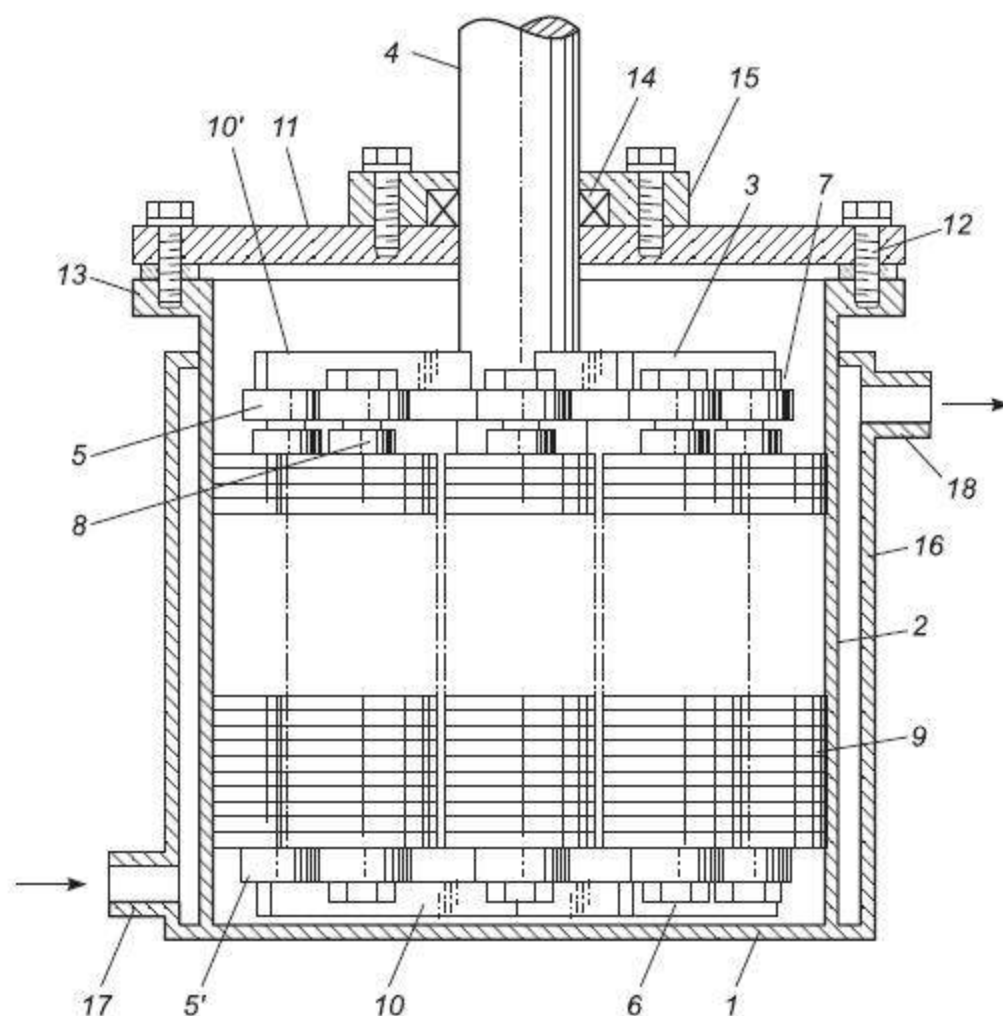
Работа планетарной центробежной мельницы. Вращающий момент от электродвигателя на вал водила передается посредством шкива ведущего, шкива ведомого и приводного ремня. Вал водила установлен в корпус подшипников, закрепленного на основании. На концах водила установлены толкающие ролики, зафиксированные от осевого смещения штифтами. При помощи фрикционного закрепления барабаны, обкатываясь по цилиндру, совершают планетарное движение. От осевого смещения барабаны удерживает крышка.

Планетарная мельница отличается от других измельчительных аппаратов барабанного типа траекторией движения загрузки, удельной силой воздействия на измельчаемые частицы и скоростью движения загрузки в рабочем аппарате. Отличия вызваны сложным движением измельчаемого материала и мелющих тел. На находящиеся в барабанах мелющие тела и измельчаемый материал действует развивающиеся при вращении мельницы центробежное ускорение, которое превышает действующую в объемной шаровой мельнице силу тяжести в 35 – 45 раз. Высокие скорости вращения как самой мельницы, так и барабанов обеспечивает высокую частоту механического воздействия на материал, поэтому центробежная планетарная мельница является энергонапряженным аппаратом, сочетающим в себе высокую силу ударного воздействия с высокой частотой нагружения.

Механоактивация проводится в стальных герметичных барабанах, помещенных в центробежную планетарную мельницу.

В работе использовалось «сухое» активирование перечисленных выше концентратов и «мокрое» для вольфрамитового концентрата при следующих условиях: соотношение массы шаров к массе концентрата $M_{ш}:M_k=80:1-5:1$, степень заполнения барабана шарами ($Z_{ш}$) 0,15-0,60, ускорение в ПЦМ составляла 25 g, длительность активации 0,5-4,0 минут. Выбор ускорения обусловлен техническими возможностями промышленных ПЦМ.

Ряд исследований по предварительной механоактивации концентратов проведены с применением центробежной дисковой мельницы непрерывного действия марки АГО-9 (ЗАО «НОВИЦ», рис.2.2). Технические характеристики активатора приведены в табл.2.4.



1- цилиндрический контейнер; 2 – внутренняя поверхность; 3 – ротационный механизм; 4 – основной вал; 5-прижимные пластины; 6 – валы для мелющих тел; 7 – гайки жесткого крепления валов к прижимным пластинам; 8 – наружный диаметр вала; 9 - внутренний диаметр вала; 10 – лопасти; 11 – верхняя крышка; 12 – болт; 13 – фланцевая часть; 14 – уплотнение; 15 – держатель уплотнения; 16 – рубашка; 17,18 –загрузочное и разгрузочное отверстие

Рис.2.2 – Лабораторная центробежная дисковая мельница непрерывного действия марки АГО-9

Таблица 2.4 — Основные технические данные и характеристики активатора АГО-9

Технические характеристики	АГО-9
Режим работы	непрерывный
Мелющие тела	диски
Диаметр мелющих тел, мм	32
Количество мелющих тел , шт	3X14
Количество валов, шт	3
Частота вращения вала с дисками, об./мин	1000
Скорость пропускания материала, г/мин	10

Исследование гранулометрического составов образцов проводилось седиментационным методом *AS 200 control (RETSCH)* и с применением лазерных анализаторов частиц марок *MicroSizer 201C* и *Analysette 22 Nano Tec Plus (FRITCSH)*. Анализ удельной поверхности некоторых концентратов до и после МА выполнен на лазерном анализаторе частиц *MicroSizer 201C*. Исследования структурных изменений в образцах после МА выполнены на дифрактометрах ДРОН-4 и *Rigaku Geigerflex* и трансмиссионном микроскопе *JEM 2100*.

2.2.2 Выщелачивание концентратов

Для выщелачивания образцов до и после МА использовался термостат жидкостной ТЖ-ТС-01 с микропроцессорным терморегулированием предназначен для поддержания заданной температуры при проведении физико-химических исследований в лаборатории.

Термостат зарегистрирован в государственном реестре средств измерения под №20444-02 и допущен к применению РФ (сертификат №13677).

Простое управление термостатом благодаря удобному интерфейсу цифрового дисплея. Модульный принцип сборки (прибор состоит из отдельных независимых блоков: термостата-циркулятора ТЖ-ТС-01, термостатируемой ванны с откидной крышкой). Система самодиагностики с выводом причин неисправности на дисплей.

Технические характеристики термостата представлены в табл. 2.5. Температура в термостате поддерживается $\pm 0,1$ °C.

Таблица 2.5 —Технические характеристики термостата ТЖ-ТС-01

Наименование основного параметра и размерность	Норма
Предельное регулирование температуры, °C	+10...+100
Стабильное поддержание температуры, °C	0,1
Объём рабочей жидкости, л	16
Габаритные размеры, мм не более	
Длина	355
Ширина	300
Высота	400
Масса без рабочей жидкости, кг	20

Опыты по изучении кинетики выщелачивания проводили в реакторе с водяной рубашкой с магнитной мешалкой при соотношении т:ж =1:100. Твердую фазу не

выводили из зоны реакции: пробы раствора отбирали пипеткой на 1 мл, общее количество выводимой жидкой фазы не превышало 5%.

Отбор проб проводился в начале через 5 мин, а затем через каждые 10 мин в течение 60 минут при температуре 99, 90, 85 и 80 °С для каждого образца концентрата.

Технологические исследования проводились в реакторе с водяной рубашкой с магнитным или механическим перемешиванием согласно режимам, указанными в соответствующих разделах главы 5*. Пульпа после выщелачивания отфильтровывалась на нутч-филтре.

Содержание целевых и сопутствующих элементов в продуктах выщелачивания определялось методами: колориметрии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, масс-спектрометрии, эмиссионной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектроскопии.

2.3 Методы исследований

Для образцов концентратов редких и редкоземельных металлов до и после МА, а также продукты выщелачивания были использованы следующие методы анализов.

2.3.1 Химические анализы

Химические анализы образцов выполнялись следующими методами: колориметрии, масс-спектрометрии, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектроскопии.

Колориметрический метод

Колориметрический анализ жидких и твердых образцов проводился согласно ГОСТ 25702.0-83-ГОСТ 25702.18-83, ГОСТ 11884.1-78. Для проведения анализов применялась мерная лабораторная стеклянная посуда не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251, ГОСТ 29227 (бюретки, пипетки) и ГОСТ 1770 (цилиндры, мензурки, колбы и пробирки), фарфоровую посуду и оборудование (тигли и др.) по ГОСТ 9147, посуду из прозрачного кварцевого стекла (тигли, колбы и др.) по ГОСТ 19908, посуду из

* масса навесок 10 г

стеклоуглерода марки СУ-2000. Приготовление растворов для колориметрического анализа проводилось согласно ГОСТ 4214. [93-100].

Эмиссионная спектроскопия

Эмиссионный спектрометр *Spectro Curo Vision* с индуктивно связанной плазмой применялся для многоэлементного количественного анализа концентратов (вольфрамитовых, ильменитового, аризонитового, шеелитового) и продуктов их переработки. Диапазон длин волн 120-800 нм, время измерений 10 с, количество одновременно анализируемых спектральных линий – более 1000, относительное среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности измерений выходного (автоматического) сигнала при 10-кратном содержании предела обнаружения элементов не более 2 % отн.

Масс-спектрометрия

ICP-MS метод масс-спектрометрического определения элементов (в т.ч. РЗМ) проводился в пробах ангидрита и продуктах его переработки при использовании в анализе квадрупольного масс-спектрометра *ELAN 9000 DRC-e* (*Perkin Elmer*, США).

О правильности проведения анализа по анализу растворов сравнения, полученным из мультиэлементного стандартного раствора растворы компании *Perkin Elmer* «*Multi-element ICP-MS Calibration Std.*» Эти же растворы использовали в качестве градуировочных. Линейность аппроксимирующих зависимостей для определяемых элементов составляла не менее 99.99 %.

Мощность плазмы 1300 – 1350 Вт, поток газа распылителя (высокоочищенный Ar, не менее 99,995 %) варьировался в пределах 0,75 – 1,0 л · мин⁻¹. Величина напряжения на ионной линзе была в среднем 6,5 – 10 В и служила косвенным признаком чистоты ионной оптики.

Спектральные наложения учитывались с использованием программного обеспечения *ELAN 9000*.

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ проб концентратов (лопаритового, перовскитового, шеелитового) и продуктов их переработки проводился на

рентгенофлуоресцентных многоканальных спектрометрах серий *ARL Optim 'X* и *ARL 9900 Workstation* (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), которые позволяли анализировать элементы в диапазоне от F (В) до U с высокой степенью точности. Спектрометры оснащены программным обеспечением OXSAS. Учет фона происходил путем измерения интенсивности фона для каждого элемента непосредственно рядом с аналитической линией элемента. Учет спектральных наложений аналитических линий производился путем измерения набора искусственных проб, содержащих мешающий элемент в широком диапазоне, и не содержащих анализируемый элемент. Данные наборы проб изготавливались из смесей чистых оксидов, имитирующих матрицу стандартных образцов, используемых при градуировке.

Учет взаимного влияния элементов и матричных эффектов производился как способом стандарта-фона (в данном варианте реализации - нормировка интенсивности аналитической линии на интенсивность комптоновского рассеяния линии материала трубки), так и применением метода фундаментальных параметров. Наилучший результат был достигнут одновременным применением этих двух методов. Диапазон измерения массовой доли компонента 0,0001...100%. Погрешность не более 1%.

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Метод атомно-эмиссионной ИСП спектроскопии на приборе *Optima 8300* (Perkin Elmer, США) применялся для многоэлементного количественного анализа концентрата (аризонитового) и продуктов его переработки. Светосильный полихроматор спектрометра использует два *SCD* детектора с полным спектральным диапазоном 163-782 нм. Разрешающая способность -0,004 нм при 200 нм. Автоматическая обработка данных дополнительно снижает электронный шум.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) с Cu-K α излучением при скорости сканирования 0,1°/мин. Полученные результаты обрабатывались с применением базы данных *ASTM* (Американского общества испытания материалов).

Фазовый анализ ряда образцов выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии *ARL 9900 Workstation* (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), в котором объединены две технологии:

- рентгенофлюоресцентная (*XRF*), позволяющая определять только элементный состав проб;
- рентгенодифракционная (*XRD*), обеспечивающая получение информации о минералогии материала.

Оптимизированная оптическая система прибора, обеспечивает точность измерений, высокую чувствительность и стабильность результатов анализа. Генератор мощностью 3600Вт подходит для большинства задач, где требуются низкие пределы обнаружения и высокие показатели. Максимальное выходное напряжение 60КВ (опция 70КВ), максимальный ток 120мА

2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

Для исследования влияния предварительной механоактивации на изменение структурных характеристик фаз концентратов редких и редкоземельных металлов – параметров кристаллической решетки, областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций использован рентгеноструктурный метод анализа. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометрах ДРОН-4 (Россия) и *Geigerflex (Rigaku, Япония)*. Образцы анализировались с применением излучения $\text{Cu-K}\alpha$ при скорости сканирования 0,1-0,3 °/мин. Экспозиция на точку съема 3-6 сек. Полученные результаты обрабатывались с применением базы данных *ASTM*.

2.3.4 Трансмиссионный электронный микроскопический анализ

Структурные исследования с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (*TEM*) проводились на микроскопе *JEM2100 (JEOL, Япония)* в режимах высокого разрешения с применением микро и нано дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ. Частицы измельченного порошка помещались на сетки из меди (20 меш) диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с дырками. На эти сетки насыпался порошок исследуемого материала, после чего избытки порошка сдувались потоком аргона. Остатки порошка, застрявшие в отверстиях углеродной пленки, и держащиеся за счет сил адгезии, подвергались электронно-микроскопическому анализу. Диапазон измерения $\times 50$ - $\times 1500000$.

2.3.5 Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ образцов концентратов до и после МА выполнялся на следующих приборах.

Лазерный анализатор размеров частиц *MicroSizer 201* (Россия) полностью автоматизированный прибор, предназначенный для быстрого и точного измерения распределения частиц по размерам в диапазоне от 0.2 до 600 мкм (модель 201С). Поскольку исследуемые частицы склонны к агломерации и достаточно быстро оседают, для получения достоверных результатов суспензию частиц диспергировали с помощью ультразвукового излучения и непрерывно прокачивали через кювету. За время эксперимента все частицы исследуемой суспензии многократно проходят через световой пучок, что обеспечивает высокую степень усреднения результатов. *MicroSizer 201С* снабжен дополнительной опцией – определение удельной поверхности порошков.

Анализатор *Analysette 22 Nano Tec Plus (FRITCSH, Германия)* применен для определения распределения частиц по размерам посредством лазерной дифракции. Область измерения прибора составляет от 0,01 до 2000 мкм. Три полупроводниковых лазера 2 х зеленый ($\lambda = 532$ нм, 7 мВт), 1 х ИК ($\lambda = 940$ нм, 9 мВт) и линейная поляризация обеспечивает высокую точность результатов.

Анализатор ситовой *AS 200 control (RETSCH, Германия)* обеспечивает трехмерный эффект просеивания, диапазон измерений от 20 мкм до 25 мм. Все параметры рассева: время, интервал, амплитуда вибрации - задаются и отображаются в цифровом виде, что гарантирует сравнимые, воспроизводимые результаты рассева.

2.3.6 Анализ удельной поверхности

Анализ удельной поверхности образцов до и после МА выполнен на автоматическом анализаторе площади удельной поверхности и пористости методом физической сорбции газов *TriStar 3000 (Micromeritics, США)*. Характеристики оборудования: площадь поверхности: 0,01 до 1500 м²/г $\pm 5\%$; объем пор: от 4·10⁻⁶ см³/г и выше; распределение мезопор от 20Å до 40мкм; измерение давления: диапазон: от 0 до 999 мм рт. ст.; разрешение: до 0.05 мм рт. ст.; точность: до 0.5%; линейность: до 0.25 %; окружающая среда: температура от 1 до 350 °С, влажность от 20 до 80%; вакуум до 20 мм рт. ст. *TriStar 3000* измеряет площадь поверхности и размер пор на основании адсорбции и десорбции газа (обычно азота) на поверхности и в порах твердого тела при температуре жидкого азота методом БЭТ (Брунауэра -Эммета-Теллера).

3 ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

Все попытки оценить стабильность минералов, основанные как на эмпирическом изучении минералов, так и на теоретических рассуждениях, приводят в лучшем случае к установлению некой “средней” стабильности. Многие разногласия в опубликованных результатах стабильности возникают из-за того, что объектами наблюдений были минералы, образовавшиеся в различных природных условиях [101].

Л. В. Зверев с сотрудниками [102] разработали ряд термодинамической реакционной способности минералов, которая для случаев взаимодействия силикатов с растворами разбавленных кислот измеряется величиной отрицательных значений стандартной свободной энергии реакции кислотного растворения силиката на 1 моль кислорода в силикате. Эту величину указанные авторы рассматривали в качестве теоретического (расчетного) показателя растворимости минералов. Как отмечает М. Г. Бергер [103], этот ряд термодинамической реакционной способности минералов, хотя и имеет некоторые общие черты с известными экспериментальными данными и химической устойчивостью минералов, содержит немало указаний на соотношения устойчивости, диаметрально противоположные реально наблюдаемым.

В работе [103] для оценки химической устойчивости при построении седиментологической системы минералов использована классификация А. Кайе и Ж. Трикара [105]. Как видно из приведенной таблицы химической устойчивости минералов (табл. 3.1), принимаемые А. Кайе и Ж. Трикаром, и М. Г. Бергером оценки величины данного параметра для многих минералов существенно разнятся [103]. Принимая ту или иную численную оценку величины устойчивости, с учетом условности и относительности этой величины, М. Г. Бергер исходил во всех случаях из необходимости того, чтобы принимаемые на основе этих оценок соотношения между минералами по их химической устойчивости в максимальной мере соответствовали наблюдаемым в природе и установленным экспериментально соотношениям. В систематике А. Кайе и Ж. Трикара это основное требование во многих случаях не выполняется.

Таблица 3.1 - Химическая устойчивость минералов [103]

Минералы	S_{ch} , усл. ед.		Минералы	S_{ch} , усл. ед.	
	1	2		1	2
Циркон	710		Апатит	220	150
Турмалин	630	600	Андалузит	220	300
Рутил	610		Гематит	200	
Лимонит	600		Альбит	170	
Платина	600		Биотит	160	100
Мусковит	600	450	Ильменит	150	300
Анатаз	550		Олигоклаз	130	
Алмаз	550		Андезит	110	
Лейкоксен	550		Эпидот	110	150
Золото	550		Плаггиоклаз средний	100	
Шпинель	550		Лабрадор	80	
Кварц	530		Кордиерит	70	
Брукит	530	400	Тремолит	70	
Корунд	500		Гипс	70	< 10
Халцедон	500		Марказит	70	< 10
Топаз	420		Пирролюзит	70	
Монацит	420	450	Циозит	70	100
Касситерит	420	450	Роговая обманка	70	
Анортоклаз	400	200	Авгит	60	
Ксенотим	400	430	Диопсид	50	
Хлорит	400		Битовнит	40	
Вольфрамит	360	300	Актинолит	40	
Барит	360		Гиперстен	40	
Ортоклаз	350	200	Анортит	30	
Силлиманит	330	400	Бронзит	15	
Гранат	310	250	Энстантит	15	
Микроклин	290	200	Пирит	10	
Флюорит	280		Оливин	10	
Титанит	280	250	Пирротин	10	
Кианит	270	400	Глауконит	10	
Магнетит	270	150	Глаукофан	10	
Ставролит	270	380			

Примечание: 1 — по А. Кайе и Ж. Трикару; 2 — по М. Г. Бергеру

По современным представлениям кристаллохимии [105] энергетическая стабильность минералов, как и неорганических кристаллов, базируется на энергии атомизации ($E_{ат}$), определяемой работой разрыва химических связей соединения с образованием свободных нейтральных составляющих атомов. Для корректного сопоставления энергий атомизации различных простых и сложных по составу минералов необходимо использовать удельные энергии атомизации, отнесенными к единице объема (см^3) минерала ($E_{атV}$) [106]. Параметр $E_{атV}$ по способу вычисления и размерности (энергия/объем) представляет собой удельную объемную концентрацию энергии химических связей вещества — энергоплотность.

В работе [106] приведено сопоставление обобщенной шкалы относительной химической устойчивости терригенных минералов по М. Г. Бергеру [103] с параметрами энергоплотности (табл. 3.2).

Таблица 3.2 - Обобщенная шкала относительной химической устойчивости терригенных минералов в сопоставлении с параметрами энергоплотности [106]

Оценка	Группа	$E_{атV}$, кДж/см ³	Эталонные минералы группы
Весьма низкая	I	84	Оливин (промежуточного состава)
Низкая	II	87	Гиперстен, роговая обманка, биотит
Средняя	III	90	Эпидот, сфен, ильменит
Высокая	IV	92	Андалузит, кианит, ставролит, ксенотим
Весьма высокая	V	97	Монацит, турмалин, циркон, рутил

На основании вышеизложенного применение энергоплотности для оценки химической устойчивости минералов более перспективно.

В табл. 3.3 приведены результаты расчетов энергий атомизации, энергоплотности и средней атомной энергии атомизации* кислородсодержащих минералов [107–110]. Оценка последней выполнена в связи с тем, что рассматриваемые минералы сильно отличаются по атомному составу. И это позволяет оценить «средний» вклад атомов минерала в энергию атомизации. Так в работе [111] отмечено, что шеелит более прочное, чем вольфрамит соединение, но кислотой вскрывается проще. Значения энергоплотности (73,8-78,9 и 76,1-85,1 кДж/см³) и средние атомные энергии атомизации (611 и 573 кДж/моль/атом), соответственно, шеелита и вольфрамит подтверждают этот ранее установленный факт. Подобный подход применен ранее Х.К. Оспановым для оценки реакционной способности минералов с применением средней атомной энергии Гиббса образования одностипных минералов (силикатов бериллия; сульфидов меди, серебра, железа, молибдена и дисульфида рения) [112-117]. Им установлено, что *в пределах одностипных реакций для прогнозирования последовательности растворения в данном выбранном реагенте минералов, относящихся к одному классу, достаточно сопоставить стандартные значения их средней атомной энергии Гиббса образования*. Расчет энтальпии образования сложных минералов проведен с применением концепции электроотрицательности [109]. Результаты расчетов приведены в приложении А.

Сопоставление значений энергоплотности минералов с их растворимостью в различных реагентах [118] выявило следующее. Минералы с $E_{атV}$ менее 80 кДж/см³, в основном, растворимы в кислотах, при $E_{атV}$ 80–90 кДж/см³ минералы реагируют с кислотами значительно хуже, а при $E_{атV}$ более 90 кДж/см³ минералы в кислотах не растворимы. Однако из установленного ряда есть исключения — касситерит, брусит, сидерит, смитсонит, периклаз, петалит, эвкриптит, литтиофосфит, анкерит, арагонит, бастнезит, магнезит, родохрозит, микроклин, пирофиллит. Это вызвало необходимость

* Средняя атомная энергия атомизации – энергия атомизации, отнесенная к числу атомов.

поиска дополнительных критериев оценки химической активности (устойчивости) минералов.

В основе минералогической систематики [119] лежат химические и структурные признаки. К первым прежде всего относятся силовые характеристики (γ) — мера кулоновского взаимодействия отрываемого электрона с ядром. В качестве силовых характеристик для атомов (γ_o) и ионов в свободном состоянии ($\gamma_{o^{n+}}$) и катионов в кристаллах с ионной связью (γ_i) используются соответственно зависимости:

$$\gamma_o = \frac{F}{r_o}, \quad (3.1)$$

$$\gamma_{o^{n+}} = \frac{I_n}{r_o^{n+}}, \quad (3.2)$$

$$\gamma_i = \frac{I_n}{r_i}, \quad (3.3)$$

где F — сродство атома к электрону; I_n — n -й потенциал ионизации; r_o — орбитальный радиус атома; r_o^{n+} — орбитальный радиус иона с валентностью n^+ ; r_i — эффективный радиус катиона с валентностью n^+ в ионном кристалле.

При выборе зависимости для расчета силовых характеристик рассматриваемых минералов (табл. 3.3) было определено состояние их связей с применением концепции электроотрицательностей [120].

Электроотрицательность (ЭО) – энергия притяжения атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами. Она характеризует силовое поле атомного ядра и зависит как от его заряда, так и от степени экранирования ядра законченными электронными слоями и отдельными электронами. Величина ЭО прежде всего зависит от валентности, проявляемой атомом в соединении, а также от строения электронной оболочки атома и его завершенности [120].

Основной составляющей ЭО всех элементов любой валентности является потенциал ионизации до соответствующего валентного состояния, отнесенный к единичной валентности (I_n/n) (табл.3.4).

Таблица 3.3 – Характеристики минералов [107-114]

№	Минерал	ρ , г/см ³	Энергия атомизации			СХ катионов А (γ)	Средняя СХ катионов А (γ)	СХ катионов В (γ)	Степень ковалентности связи %	Степень однородности связи (А)	Растворимость
			кДж/моль	кДж/моль атом	кДж/см ³						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	⁽⁶⁾ Al ₂ O ₃ (корунд)	3,9-4,4	3082	616	117,8-132,9	$\gamma_{Al}=49,7$	49,7	-	40,7	-	Не растворим в кислотах
2	⁽⁶⁾ AlOOH (диаспор)	3,3-3,5	2045	511	112,5-119,3	$\gamma_{Al}=49,7$	49,7	-	50,1	-	Не растворим в кислотах
3	⁽⁶⁾ Al ₂ [⁽⁴⁾ SiO ₄]F ₂ (топаз)	3,4-3,6	5351	595	98,9-104,7	$\gamma_{Al}=49,7$	49,7	$\gamma_{Si}=122,3$	38,5	3,0	Не растворим в кислотах
4	⁽⁶⁾ Al ₄ [⁽⁴⁾ Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ (каолин(ит))	2,6-2,7	17544	516	88,7-91,1	$\gamma_{Al}=49,7$	49,7	$\gamma_{Si}=122,3$	55,7	~3,0	Не растворим в кислотах
5	⁽⁶⁾ Al ₂ [⁽⁴⁾ SiO ₄]O (андалузит)	3,1-3,2	4947	618	94,7-97,7	$\gamma_{Al}=49,7$	49,7	$\gamma_{Si}=122,3$	45,1	3,0	Не растворим в кислотах
6	⁽⁶⁾ Al ₂ [⁽⁴⁾ Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ (пирофиллит)	2,65-2,90	11541	577	85,0-93,0	$\gamma_{Al}=49,7$	49,7	$\gamma_{Si}=122,3$	52,7	~3,0	Не растворим в кислотах
7	⁽⁹⁾ Ba ⁽³⁾ CO ₃ (витерит)	4,2-4,3	2842	568	60,6-62,0	$\gamma_{Ba}=6,76$	6,76	$\gamma_C=469,6$	46,7	44,3	Разлагается в кислотах
8	⁽¹²⁾ Ba ⁽⁴⁾ SO ₄ (барит)	4,5	2908	485	56,2	$\gamma_{Ba}=6,2$	6,2	$\gamma_S=273,8$	48,7	61,3	В кислотах кроме H ₂ SO ₄ не растворим
9	⁽⁴⁾ Be ⁽⁶⁾ Al ₂ O ₄ (хризоберилл)	3,5-4,0	4280	612	118,0-134,8	$\gamma_{Be}=56,7$	56,7	$\gamma_{Al}=49,7$	39,8	1,0	Не растворим в кислотах
10	⁽⁴⁾ Be ₃ ⁽⁶⁾ Al ₂ (⁽⁴⁾ Si ₆ O ₁₈) (берилл)	2,6-2,9	178821	617	86,6-96,6	$\gamma_{Be}=56,7$ $\gamma_{Al}=49,7$	53,9	$\gamma_{Si}=122,3$	47,2	2,5	Не растворим в кислотах , в т.ч. и HF
11	⁽⁴⁾ Be ₂ ⁽⁴⁾ SiO ₄ (фенакит)	2,9-3,0	4251	608	112,1-115,9	$\gamma_{Be}=56,7$	56,7	$\gamma_{Si}=122,3$	43,4	2,3	Не растворим в кислотах
12	⁽⁴⁾ Be ₄ [⁽⁴⁾ Si ₂ O ₇](OH) ₂ (берtrandит)	2,57-2,63	9483	558	102,4-104,8	$\gamma_{Be}=56,7$	56,7	$\gamma_{Si}=122,3$	47,5		Разлагается H ₂ SO ₄ и HF
13	⁽⁸⁾ Ca ₃ ⁽⁶⁾ Al ₂ ⁽⁴⁾ Si ₃ O ₁₂ (гроссуляр)	3,42-3,72	12236	612	93,0-101,2	$\gamma_{Ca}=10,9$ $\gamma_{Al}=49,7$	26,4	$\gamma_{Si}=122,3$	37,4	1,1	Не растворим в кислотах
14	⁽⁷⁾ Ca ₂ ⁽⁶⁾ Al ⁽⁴⁾ Al ⁽⁴⁾ Si ₃ O ₈](OH) ₂ (пренит)	2,8-3,0	11498	605	80,5-86,2	$\gamma_{Ca}=11,0$ $\gamma_{Al}=49,7$	23,9	$\gamma_{Al}=55,9$ $\gamma_{Si}=122,3$	43,8	4,9	Растворим в HCl
15	⁽⁶⁾ Ca ⁽⁴⁾ CO ₃ (кальцит)	2,6-2,8	2847	569	74,0-79,7	$\gamma_{Ca}=11,2$	11,2	$\gamma_C=454,6$	49,7	22,1	В кислотах растворим
16	⁽⁹⁾ Ca ⁽³⁾ CO ₃ (арагонит)	2,9-3,0	2846	569	82,5-85,4	$\gamma_{Ca(9)}=10,7$	10,7	$\gamma_C=469,6$	49,7	38,8	Разлагается в HCl разб
17	⁽⁶⁾ Ca ⁽⁶⁾ Fe ⁽³⁾ CO ₃) ₂ (анкерит)	2,9-3,1	5733	573	77,0-82,3	$\gamma_{Ca}=11,2$ $\gamma_{Fe}=47,3$	29,3	$\gamma_C=469,6$	52,8	13,2	В кислотах растворим
18	⁽⁸⁾ Ca ₂ ⁽⁶⁾ Mg ₅ [⁽⁴⁾ Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH) ₂ (тремолит)	2,9-3,0	23466	572	82,0-84,8	$\gamma_{Ca}=10,9$ $\gamma_{Mg}=19,4$	17,0	$\gamma_{Si}=122,3$	42,4	6,8	Не растворим в кислотах
19	⁽⁸⁾ Ca ⁽⁶⁾ Mg[⁽⁴⁾ Si ₂ O ₆] (диопсид)	3,27-3,38	5926	593	89,7-92,7	$\gamma_{Ca}=10,9$ $\gamma_{Mg}=19,4$	15,2	$\gamma_{Si}=122,3$	38,8	7,7	Не растворим в кислотах
20	⁽⁸⁾ Ca ⁽⁴⁾ MoO ₄ (повеллит)	4,2-4,5	3379	563	71,0-76,0	$\gamma_{Ca}=10,9$	10,9	$\gamma_{Mo}=123,0$	37,0	15,2	В кислотах растворим
21	⁽⁸⁾ Ca ⁽⁶⁾ Nb ₂ O ₆ (ферсмит)	4,7-4,9	6417	713	93,7-97,7	$\gamma_{Ca}=10,9$	10,9	$\gamma_{Nb}=75,2$	36,9	6,1	С трудом растворим в H ₂ SO ₄
22	⁽⁹⁾ Ca ₂ ⁽⁷⁾ Ca ₃ (⁽⁴⁾ PO ₄) ₃ F (апатит-фтор)	3,2	11786	561	74,8	$\gamma_{Ca(9)}=10,7$ $\gamma_{Ca(7)}=11,0$	10,9	$\gamma_P=196$	38,0	17,4	Разлагается в кислотах
23	⁽⁹⁾ Ca ₂ ⁽⁷⁾ Ca ₃ (⁽⁴⁾ PO ₄) ₃ (OH) (апатит-гидроксил)*	-	11950	543	74,9	$\gamma_{Ca(9)}=10,7$ $\gamma_{Ca(7)}=11,0$	10,9	$\gamma_P=196$	38,3	17,4	Разлагается в кислотах
24	⁽⁸⁾ Ca ⁽⁴⁾ SO ₄ (ангидрит)	2,3	4846	404	64,8	$\gamma_{Ca}=10,9$	10,9	$\gamma_S=273,8$	51,7	24,5	Растворим в кислотах

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
25	$^{(8)}\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)	2,32	4844	404	65,3	$\gamma_{\text{Ca}}=10,9$	10,9	$\gamma_{\text{S}}=273,8$	51,7	24,5	Растворим в HCl
26	$^{(6)}\text{Ca}^{(4)}\text{SiO}_3$	2,8-2,9	3009	602	72,6-75,2	$\gamma_{\text{Ca}}=11,2$	11,2	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	36,3	8,3	HCl, HNO ₃
27	$^{(12)}\text{Ca}^{(6)}\text{TiO}_3$ (перовскит)	3,9-4,1	3058	612	87,7-92,2	$\gamma_{\text{Ca}}=10,0$	10,0	$\gamma_{\text{Ti}}=70,9$	35,0	8,7	HF
28	$^{(7)}\text{Ca}^{(6)}\text{TiO}^{(4)}\text{SiO}_4$ (сфен)*	-	4946	618	88,8	$\gamma_{\text{Ca}}=11,0$ $\gamma_{\text{Ti}}=70,9$	41,0	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	41,3	3,6	Слабо растворим в H ₂ SO ₄
29	$^{(8)}\text{Ca}^{(4)}\text{WO}_4$ (шеелит)	5,8-6,2	3665	611	73,8-78,9	$\gamma_{\text{Ca}}=10,9$	10,9	$\gamma_{\text{W}}=95,4$	31,6	13,7	Растворим в HCl, HNO ₃
30	$^{(11)}\text{Ce}^{(3)}\text{CO}_3\text{F}$ (бастнезит)	4,9-5,2	3772	629	84,4-89,6	$\gamma_{\text{Ce}}=15,1$	15,1	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	47,7	25,8	Растворим в HCl
31	$^{(9)}\text{Ce}^{(4)}\text{PO}_4$ (монацит)	4,9-5,5	3677	613	76,6-86,6	$\gamma_{\text{Ce}}=14,8$	14,8	$\gamma_{\text{P}}=196$	46,0	14,5	Трудно растворим в кислотах
32	$^{(12)}(\text{Ce}_{0,36}\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,24})^{(6)}(\text{Ti}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{O}_3$ (лопарит)	4,6-4,9	3017	603	81,3-86,7	$\gamma_{\text{Ce}}=14,8$ $\gamma_{\text{Ca}}=10,0$ $\gamma_{\text{Nb}}=4,6$	9,6	$\gamma_{\text{Ti}}=70,9$ $\gamma_{\text{Nb}}=75,2$	34,8	6,4	В кислотах кроме HF не растворим
33	$^{(2)}\text{Cu}_2\text{O}$ (куприт)	5,8-6,2	1096	365	44,1-47,2	$\gamma_{\text{Cu}}=9,1$	9,1	-	29,3	-	Разлагается в кислотах
34	$^{(4)}\text{CuO}$ (тенорит)	5,8-6,4	743	372	53,9-59,4	$\gamma_{\text{Cu}}=30,3$	30,3	-	44,7	-	Растворим в HCl
35	$^{(4)}\text{Cu}_3(^{(3)}\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (азурит)	3,7-3,9	6498	433	69,5-73,2	$\gamma_{\text{Cu}}=30,9$	30,9	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	63,8	8,2	Разлагается в кислотах
36	$^{(6)}\text{Cu}_2(^{(3)}\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (малахит)	3,9-4,1	4120	412	75,1	$\gamma_{\text{Cu}}=29,0$	29,0	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	64,2	14,1	Растворим в HCl
37	$^{(4)}\text{Cu}^{(4)}\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (диоптаз)	3,28-3,35	3580	448	74,3-75,9	$\gamma_{\text{Cu}}=30,9$	30,9	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	49,4	3,1	В кислотах растворим
38	$^{(6)}\text{Fe}^{(3)}\text{CO}_3$ (сидерит)	3,9	2632	526	88,5	$\gamma_{\text{Fe}}=19,2$	19,2	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	56,0	16,3	Разлагается в кислотах
39	$^{(4)}\text{Fe}^{(6)}\text{FeO}_3$ (маггемит)	4,7-4,9	2405	481	70,7-73,7	$\gamma_{\text{Fe}(4)}=50,3$ $\gamma_{\text{Fe}(6)}=47,3$	48,8	-	39,4	-	Разлагается в HCl при нагреве
40	$^{(6)}(\text{Fe},\text{Mn})^{(6)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (колумбит)	5,00-6,35	5673	630	76,2-96,8	$\gamma_{\text{Fe}}=19,2$ $\gamma_{\text{Mn}}=15,9$	19,2-15,9	$\gamma_{\text{Nb}}=75,2$	40,5	3,3	В кислотах кроме HF не растворим
41	$^{(6)}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	5,3	2405	481	79,7	$\gamma_{\text{Fe}}=47,3$	47,3	-	47,4	-	Разлагается в HCl конц
42	$^{(6)}\text{FeOOH}$ (гетит)	4,3	1690	423	81,7	$\gamma_{\text{Fe}}=47,3$	47,3	-	56,7	-	Разлагается в HCl медленно
43	$^{(6)}\text{Fe}_2(^{(4)}\text{SiO}_4)$ (фаялит)*	-	3761	537	81,1	$\gamma_{\text{Fe}}=19,2$	19,2	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	38,9	6,1	Растворим в кислотах
44	$^{(6)}(\text{Fe},\text{Mn})^{(6)}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (танталит)	6,35-8,15	5799	644	71,8-92,1	$\gamma_{\text{Fe}}=19,2$ $\gamma_{\text{Mn}}=15,9$	19,2-15,9	$\gamma_{\text{Ta}}=68,2$	35,2	3,3	В кислотах кроме HF не растворим
45	$^{(6)}\text{Fe}^{(6)}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (тапиолит)	7,0-7,8	5798	644	79,0-88,0	$\gamma_{\text{Fe}(6)}=19,2$	19,2	$\gamma_{\text{Ta}}=68,2$	35,8	3,1	Не растворим в кислотах
46	$^{(6)}\text{Fe}^{(6)}\text{TiO}_3$ (ильменит)	4,6-4,8	2870	574	86,9-90,6	$\gamma_{\text{Fe}}=19,2$	19,2	$\gamma_{\text{Ti}}=70,9$	41,4	2,7	Растворяется в конц. кислотах с трудом
47	$^{(6)}\text{Fe}_2(^{(6)}\text{Ti}_3\text{O}_9)$ (аризонит)	4,55	8130	581	92,5	$\gamma_{\text{Fe}}=47,3$	47,3	$\gamma_{\text{Ti}}=70,9$	49,8	1,4	Разлагается H ₂ SO ₄ (конц)
48	$^{(6)}(\text{Fe},\text{Mn})^{(6)}\text{WO}_4$ (вольфрамит)	6,7-7,5	3451	573	76,1-85,1	$\gamma_{\text{Fe}}=19,2$	19,2	$\gamma_{\text{W}}=89,7$	37,0	7,2	Растворяется в конц. кислотах с трудом
49	$^{(12)}\text{K}^{(6)}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (алунит)	2,-2,8	11613	447	72,9-78,5	$\gamma_{\text{K}}=2,9$ $\gamma_{\text{Al}}=49,7$	38,0	$\gamma_{\text{S}}=273,8$	58,1	8,2	Растворим в HCl, H ₂ SO ₄ и KOH
50	$^{(12)}\text{K}^{(6)}\text{Al}_2[^{(6)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (мусковит)	2,76-3,10	11801	562	81,8-91,9	$\gamma_{\text{K}}=2,9$ $\gamma_{\text{Al}}=49,7$	34,1	$\gamma_{\text{Al}}=49,7$ $\gamma_{\text{Si}}=122,3$	45,0	3,9	Не растворим в кислотах

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
51	$^{(12)}\text{K}[^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6]$ (лейцит)	2,45-2,5	5834	583	65,6-66,9	$\gamma_{\text{K}}=2,9$	2,9	$\gamma_{\text{Al}}=52,9$ $\gamma_{\text{Si}}=122,3$	39,4	45,8	Растворим в HCl
52	$^{(10)}\text{K}[^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_3\text{O}_8]$ (микроклин)	2,57	7722	594	71,4	$\gamma_{\text{K}}=3,0$	3,0	$\gamma_{\text{Al}}=52,9$ $\gamma_{\text{Si}}=122,3$	42,3	41,5	Не растворим в кислотах
53	$^{(12)}\text{K}^{(6)}\text{Mg}_3[^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}$ (флогопит)	2,70-2,85	11229	562	72,2-76,2	$\gamma_{\text{K}}=2,9$ $\gamma_{\text{Mg}}=19,4$	15,3	$\gamma_{\text{Al}}=52,9$ $\gamma_{\text{Si}}=122,3$	35,4	6,7	Растворим в H ₂ SO ₄
54	$^{(12)}\text{K}^{(6)}\text{Fe}_3^{(4)}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (ярозит)	3,1-3,3	9107	434	69,7-74,2	$\gamma_{\text{K}}=2,9$ $\gamma_{\text{Fe}}=47,3$	36,2	$\gamma_{\text{S}}=273,8$	51,9	8,9	Разлагается в HCl
55	$^{(4)}\text{Li}[^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{SiO}_4]$ (эвкрипит)	2,6-2,7	4051	579	83,6-86,8	$\gamma_{\text{Li}}=7,3$	7,3	$\gamma_{\text{Al}}=52,9$ $\gamma_{\text{Si}}=122,3$	36,7	13,1	Разлагается в HCl
56	$^{(4)}\text{Li}^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (петалит)	2,4-2,5	9683	605	76,0-79,1	$\gamma_{\text{Li}}=7,3$ $\gamma_{\text{Al}}=52,9$	30,1	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	45,4	3,1	Не растворим в кислотах
57	$\alpha\text{-}^{(8)}\text{Li}^{(6)}\text{Al}[^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6]$ (α -сподумен)	3,147	5931	593	100,4	$\gamma_{\text{Li}}=6,7$ $\gamma_{\text{Al}}=49,7$	28,2	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	41,1	2,5	Не растворим в кислотах
58	$\beta\text{-}^{(8)}\text{Li}^{(6)}\text{Al}[^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6]$ (β -сподумен)	2,307	5931	593	74	$\gamma_{\text{Li}}=6,7$ $\gamma_{\text{Al}}=49,7$	28,2	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	41,1	-	Растворим в H ₂ SO ₄
59	$^{(6)}\text{Li}^{(6)}\text{Fe}^{(4)}\text{PO}_4$ (трифилит)	3,3-3,6	3456	494	72,2-78,8	$\gamma_{\text{Li}}=6,9$ $\gamma_{\text{Fe}}=19,2$	13,05	$\gamma_{\text{P}}=196$	38,0	13,4	Разлагается в кислотах
60	$^{(4)}\text{Li}_3^{(4)}\text{PO}_4$ (литиофосфит)*	-	3885	486	84,8	$\gamma_{\text{Li}}=7,3$	7,3	$\gamma_{\text{P}}=196$	28,5	24,9	Разлагается в HCl
61	$^{(4)}\text{Mg}^{(6)}\text{Al}_2\text{O}_4$ (шпинель)	3,6-4,1	3373	482	85,5-97,4	$\gamma_{\text{Mg}}=20,6$	20,6	$\gamma_{\text{Al}}=49,7$	36,7	1,2	Не растворим в кислотах
62	$^{(8)}\text{Mg}_3^{(6)}\text{Al}_2[^{(4)}\text{SiO}_4]_3$ (пироп)	3,51-3,75	117401	587	102,5-109,5	$\gamma_{\text{Mg}}=18,8$ $\gamma_{\text{Al}}=49,7$	31,2	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	41,2	5,4	Не растворим в кислотах и щелочах
63	$^{(6)}\text{Mg}_5^{(4)}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (клинохлор)	2,6-2,8	17893	497	84,0-90,4	$\gamma_{\text{Mg}}=20,1$ $\gamma_{\text{Al}}=52,9$	29,5	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	47,0	3,5	Разлагается в H ₂ SO ₄ конц. при кипячении
64	$^{(6)}\text{Mg}^{(3)}\text{CO}_3$ (магнезит)	2,9-3,1	2704	541	93,4-99,8	$\gamma_{\text{Mg}}=20,1$	20,1	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	54,7	15,5	Разлагается в кислотах
65	$^{(6)}\text{MgO}$ (периклаз)	3,6-3,9	997	499	89,7-97,2	$\gamma_{\text{Mg}}=20,1$	20,1	-	28,8	-	Разлагается в кислотах
66	$^{(6)}\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусит)	2,4	1973	395	81,7	$\gamma_{\text{Mg}}=20,1$	20,1	-	47,4	-	Разлагается в кислотах
67	$^{(6)}\text{Mg}_2^{(4)}\text{SiO}_4$ (форстерит)	3,22	3912	559	90,0	$\gamma_{\text{Mg}}=20,1$	19,4	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	37,2	5,8	Разлагается H ₂ SO ₄
68	$^{(6)}\text{Mg}_3[^{(4)}\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (талък)	2,78	11590	552	80,5-88,1	$\gamma_{\text{Mg}}=19,4$	19,4	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	46,3	5,8	Не растворим в кислотах
69	$^{(6)}\text{MnO}_2$ (пиролузит)	5,0-5,1	1301	434	74,8-76,3	$\gamma_{\text{Mn}}=102,6$	102,6	-	64,7	-	Разлагается в HCl конц, H ₂ SO ₄ конц
70	$^{(6)}\text{Mn}^{(3)}\text{CO}_3$ (родохрозит)	3,6-3,7	2638	528	82,6-84,9	$\gamma_{\text{Mn}}=15,9$	15,9	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	54,0	18,2	Разлагается в HCl
71	$^{(8)}\text{Mn}^{(6)}\text{Mn}_6\text{SiO}_{12}$ (браунит)	4,7-4,9	8617	431	66,9-69,8	-	-	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	44,7	-	Растворим в HCl
72	$^{(6)}\text{Mn}^{(4)}\text{SiO}_3$ (родонит)	3,4-3,75	2801	560	72,7-84,5	$\gamma_{\text{Mn}}=15,9$	15,9	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	40,7	6,8	В кислотах растворим
73	$^{(6)}\text{Mn}_2^{(4)}\text{SiO}_4$ (тефроит)	3,87-4,03	3742	535	71,7-74,7	$\gamma_{\text{Mn}}=15,9$	15,9	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	36,3	6,8	В кислотах растворим
74	$^{(8)}\text{Na}^{(6)}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит)	3,3-3,4	5853	585	95,6-98,5	$\gamma_{\text{Na}}=4,6$ $\gamma_{\text{Al}}=49,7$	27,2	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	40,6	5,4	Не растворим в кислотах

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	$^{(8)}\text{Na}^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{SiO}_4$ (нефелин)	2,6	3982	569	72,9	$\gamma_{\text{Na}}=4,6$	4,6	$\gamma_{\text{Al}}=52,9$ $\gamma_{\text{Si}}=122,3$	36,1	22,9	Разлагается в кислотах
76	$^{(8)}\text{Na}^{(4)}\text{Be}^{(4)}\text{PO}_4$ (бериллонит)	2,8	3560	509	78,5	$\gamma_{\text{Na}}=4,6$ $\gamma_{\text{Be}}=56,7$	30,7	$\gamma_{\text{P}}=196$	39,6	6,3	Растворяется в кислотах медленно
77	$^{(6)}\text{Na}_{12}^{(6)}\text{Ca}_6^{(4)}\text{Fe}_3^{(6)}\text{Zr}_3^{(4)}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$ $[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ (эвдиалит)	2,8-3,1	70675	561	71,0-78,6	$\gamma_{\text{Na}}=4,6$ $\gamma_{\text{Ca}}=11,2$ $\gamma_{\text{Fe}}=20,4$ $\gamma_{\text{Zr}}=40$	12,7	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	38,4	7,4	Растворяется в кислотах
78	$^{(8)}\text{Na}^{(8)}\text{Ca}^{(6)}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ (пироклор II)	3,8-5,0	6504	592	67,9-89,3	$\gamma_{\text{Na}}=5,0$ $\gamma_{\text{Ca}}=10,9$	6,5	$\gamma_{\text{Nb}}=75,2$	28,3	6,1	HF конц H_2SO_4 конц
79	$^{(8)}\text{Na}^{(6)}\text{Fe}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6$ (эгирин)	3,4-3,6	5504	550	81,0-85,8	$\gamma_{\text{Na}}=4,6$ $\gamma_{\text{Fe}}=47,3$	26,0	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	42,3	2,9	Слабо растворим в HCl
80	$^{(12)}\text{Na}^{(6)}\text{NbO}_3$ (луешит)	4,3-4,5	2901	580	76,1-79,6	$\gamma_{\text{Na}}=4,6$	4,6	$\gamma_{\text{Nb}}=75,2$	29,8	23,9	Слабо растворим в H_2SO_4
81	$^{(4)}\text{PbO}$ (глет)	9,3	663	332	27,7	$\gamma_{\text{Pb}}=12,0$	12,0	-	27,5	-	Растворим в кислотах
82	$^{(6)}\text{PbO}_2$ (платгнерит)	9,2-9,44	970	323	37,3-38,3	$\gamma_{\text{Pb}}=12,0$	12,0		47,4		Растворим в HCl
83	$^{(9)}\text{Pb}^{(3)}\text{CO}_3$ (церуссит)	6,4-6,6	2360	472	56,6-58,3	$\gamma_{\text{Pb}}=14,6$	14,6	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	54,0	38,8	Разлагается в HCl разб, HNO_3 и KOH
84	$^{(9)}\text{Pb}^{(4)}\text{CrO}_4$ (крокоит)	6,0	2503	417	46,5	$\gamma_{\text{Pb}}=10,7$	10,7	$\gamma_{\text{Cr}}=157,1$	54,0	25,0	Растворим в HCl
85	$^{(8)}\text{Pb}^{(4)}\text{MoO}_4$ (вильфенит)	6,3-7,0	2898	483	49,8-55,3	$\gamma_{\text{Pb}}=11,0$	11,0	$\gamma_{\text{Mo}}=123,0$	41,4	15,2	В кислотах растворим
86	$^{(12)}\text{Pb}^{(4)}\text{SO}_4$ (англезит)	6,1-6,4	2388	398	48,1-50,4	$\gamma_{\text{Pb}}=10,1$	10,1	$\gamma_{\text{S}}=273,8$	56,0	40,8	В кислотах растворим
87	$^{(8)}\text{Pb}^{(4)}\text{WO}_4$ (штольцит)	7,9-8,3	3185	531	55,3-58,1	$\gamma_{\text{Pb}}=14,6$	14,6	$\gamma_{\text{W}}=95,4$	36,1	13,7	Разлагается в HCl
88	$^{(4)}\text{SiO}_2$ (кварц)	2,6	1859	620	80,6	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	122,3	-	54,0	-	Растворяется в HF
89	$^{(6)}\text{SnO}_2$ (касситерит)	6,3-7,2	1380	460	57,6-65,8	$\gamma_{\text{Sn}}=55,0$	55,0	-	44,7	-	Реагирует с конц. кислотами
90	$^{(12)}\text{Sr}^{(4)}\text{SO}_4$ (целестин)	3,9-4,0	2905	484	61,6-63,2	$\gamma_{\text{Sr}}=7,6$	7,6	$\gamma_{\text{S}}=273,8$	50,1	40,8	В кислотах растворим
91	$^{(6)}\text{TiO}_2$ (рутил)	4,2-4,4	1907	636	100,1-104,9	$\gamma_{\text{Ti}}=70,9$	70,9	-	51,4	-	H_2SO_4 конц, HF
92	$^{(8)}\text{ThO}_2$ (торианит)	6,5-7,5	2300	767	56,6-65,3	$\gamma_{\text{Th}}=25,4$	25,4	-	27,5	-	Растворим в $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
93	$^{(8)}\text{Th}^{(4)}\text{SiO}_4$ (торит)	3,8-6,65	4200	700	49,3-86,2	$\gamma_{\text{Th}}=25,4$	25,4	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	40,7	5,3	Растворим в HCl
94	$^{(8)}\text{Y}^{(4)}\text{NbO}_4$ (фергусонит)	5,6-6,0	4086	681	93,0-99,7	$\gamma_{\text{Y}}=18,7$	18,7	$\gamma_{\text{Nb}}=80,0$	35,4	6,1	Разлагается в HF
95	$^{(8)}\text{Y}^{(4)}\text{PO}_4$ (ксенотим)	4,4-4,6	3559	593	85,1-89,0	$\gamma_{\text{Y}}=18,7$	18,7	$\gamma_{\text{P}}=196$	46,0	10,2	Не растворим в кислотах
96	$^{(4)}\text{Zn}^{(6)}\text{Al}_2\text{O}_4$ (ганит)	4,0-4,6	3853	550	84,2-96,9	$\gamma_{\text{Zn}}=23,1$	23,1	$\gamma_{\text{Al}}=49,7$	39,6	1,1	Не растворим в кислотах
97	$^{(6)}\text{Zn}^{(3)}\text{CO}_3$ (смитсонит)	4,1-4,5	2408	482	79,0-86,7	$\gamma_{\text{Zn}}=21,7$	21,7	$\gamma_{\text{C}}=469,6$	59,1	14,8	Разлагается в кислотах
98	$^{(4)}\text{ZnO}$ (цинкит)	5,5-5,7	729	365	48,9-50,7	$\gamma_{\text{Zn}}=23,1$	23,1	-	37,5	-	Разлагается в кислотах
99	$^{(4)}\text{Zn}_2^{(4)}\text{SiO}_4$ (виллемит)	3,9-4,2	3348	478	58,3-62,8	$\gamma_{\text{Zn}}=23,1$	23,1	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	43,1	3,2	Растворим в HCl
100	$^{(6)}\text{ZrO}_2$ (бадделейт)	5,7-6,0	2207	736	102,3-107,7	$\gamma_{\text{Zr}}=40$	40	-	35,4	-	HF конц
101	$^{(8)}\text{Zr}^{(4)}\text{SiO}_4$ (циркон)	4,7	4046	674	103,9	$\gamma_{\text{Zr}}=38,9$	38,9	$\gamma_{\text{Si}}=122,3$	44,7	4,1	Частично реагирует с HF конц

Примечание к табл.3.3 * энергоплотность рассчитана с учетом мольных объемов [110]; для сложных минералов расчет энтальпии приведен в Приложении А.

Таблица 3.4 – Значения электроотрицательности элементов, ккал/г-ат [120]

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H ⁺	312	V ⁴⁺	280	As ³⁺	220	Cd	195	Os ⁸⁺	(285)
Li	125	V ³⁺	235	Se ⁶⁺	360	In	215	Os ⁴⁺	(220)
Be	210	Cr ⁶⁺	370	Se ⁴⁺	250	Sn ⁴⁺	235	Ir ⁶⁺	(270)
B	290	Cr ³⁺	250	Br	425	Sn ²⁺	170	Ir ⁴⁺	(230)
C	370	Mn ⁷⁺	420	Rb	97	Sb ⁵⁺	270	Pt ⁴⁺	240
N	450	Mn ⁴⁺	310	Sr	125	Sb ³⁺	195	Pt ²⁺	200
O	530	Mn ³⁺	260	Y	160	Te ⁶⁺	315	Au ⁺	212
F	605	Mn ²⁺	170	Zr	200	Te ⁴⁺	220	Hg ²⁺	215
Na	118	Fe ³⁺	245	Nb ⁵⁺	240	J	375	Tl ³⁺	230
Mg	175	Fe ²⁺	185	Nb ⁴⁺	215	Cs	90	Tl ⁺	140
Al	220	Co ³⁺	260	Mo ⁶⁺	275	Ba	115	Pb ⁴⁺	245
Si	270	Co ²⁺	200	Mo ⁴⁺	235	La	150	Pb ²⁺	170
P	320	Ni ³⁺	275	Tc	(310)	Ce ⁴⁺	190	Bi ⁵⁺	275
S	385	Ni ²⁺	220	Ru ⁴⁺	270	Ce ³⁺	160	Bi ³⁺	195
Cl	460	Cu ²⁺	235	Ru ³⁺	220	Hf	(180)	Po	(310)
K	100	Cu ¹⁺	177	Rh ³⁺	240	Ta ⁵⁺	(210)	At	(350)
Ca	137	Zn	208	Rh ²⁺	210	Ta ⁴⁺	190	Fr	(85)
Sc	200	Ga	235	Pd ⁴⁺	280	W ⁶⁺	(235)	Ra	113
Ti ⁴⁺	260	Ge ⁴⁺	265	Pd ²⁺	230	W ⁴⁺	205	Th	(170)
Ti ³⁺	220	Ge ²⁺	185	Ag ²⁺	250	Re ⁷⁺	260	U ⁶⁺	(215)
V ⁵⁺	315	As ⁵⁺	310	Ag ⁺	175	Re ⁴⁺	215	U ⁴⁺	(190)

Примечание: В скобках приведены значения ЭО, полученные методом экстраполяции

В работе [120] элементы систематизированы по величинам ЭО и разбиты на пять классов, начиная от существенно электроположительных и кончая наиболее электроотрицательными (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Классификация элементов в различных валентных состояниях по ЭО* [120]

№	Класс элементов	Подкласс	Элементы (в порядке повышения ЭО)
1	Сильно электроположительные (ЭО=85-150)	85-115 115-150	Fr, Cs, Rb, K, Ra Ba, Na, Li, Sr, Ca, Tl ⁺
2	Слабо электроположительные (ЭО=150-200)	150-175 175-190 190-200	La, Y, Ce ³⁺ , Mn ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Th Mg, Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hf, Fe ²⁺ , Ge ²⁺ Ce ⁴⁺ , U ⁴⁺ , Cd, Sb ³⁺ , Bi ³⁺
3	Промежуточные (ЭО=200-260)	200-210 210-220 220-230 230-240 240-260	Sc, Co ²⁺ , Zr, Pt ²⁺ , W ⁴⁺ , Zn Be, Rh ²⁺ , Ta, Au ⁺ , Hg ²⁺ , In, Nb ⁴⁺ , Re ⁴⁺ , U ⁶⁺ Al, Ti ³⁺ , Ni ²⁺ , As ³⁺ , Ru ³⁺ , Te ⁴⁺ , Os ⁴⁺ Pd ²⁺ , Ir ⁴⁺ , Tl, V ³⁺ , Cu ²⁺ , Ga, Mo ⁴⁺ , Sn, W Nb, Rh ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Hg ⁺ , Fe ³⁺ , Pb, Cr ³⁺ , Se ⁴⁺ , Ag ²⁺ , Pd ³⁺
4	Слабо электроотрицательные (ЭО=260-350)	260-275 275-300 300-350	Ti, Mn ³⁺ , Co ³⁺ , Re, Ge, Si, Ru ⁴⁺ , Sb, Ir ⁶⁺ S ⁴⁺ , Ni ³⁺ , Mo, Bi, V ⁴⁺ , Os ⁸⁺ , B Mn ⁴⁺ , As, Tc, Po, H, V, Te, P, At
5	Сильно электроотрицательные (ЭО=350-605)	350-400 400-605	Se, C, Cr, J, S Mn, Br, N, Cl, O, F

* Символы без заряда соответствуют элементам в состоянии максимальной валентности, определяемой группой периодической системы Д.И. Менделеева

В основе метода оценки состояния химической связи в веществах лежит разность ЭО составляющих их элементов. Связь в соединениях, состоящих из предельно различных по величине ЭО элементов, является чисто ионной, а в противном случае — чисто ковалентной.

Номограмма для оценки состояния ионно-ковалентной связи от 0 до 100 % степени ковалентности (или ионности)** приведена на рис.3.1.

В минеральном мире преобладают кислородные соединения с промежуточной ионно-ковалентной связью (25–50 % ковалентности) [120]. Другую большую группу природных соединений составляют сульфиды и аналогичные вещества, характеризующиеся промежуточным состоянием химической связи с преобладанием ковалентной составляющей (60–90 % ковалентности).

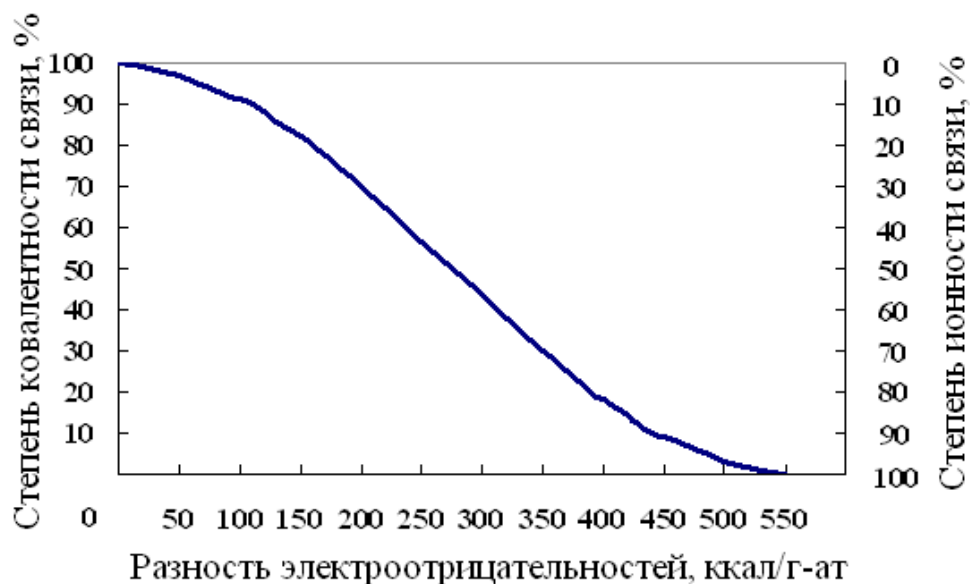


Рис. 3.1 – Номограмма для определения состояния ионно-ковалентной связи [120]

В связи с вышеизложенным для оценки силовой характеристики кислородсодержащих минералов применена зависимость (3.3). Результаты приведены в табл. 3.3.

На основании полученных результатов построены диаграммы устойчивости к кислотам (рис. 3.2а) и изменения энергоплотности (рис.3.2б) простых и сложных оксидов,

** Так как большинство минералов относится к кислородным соединениям, обладающим существенно ионной связью, удобнее говорить о степени ковалентности последней

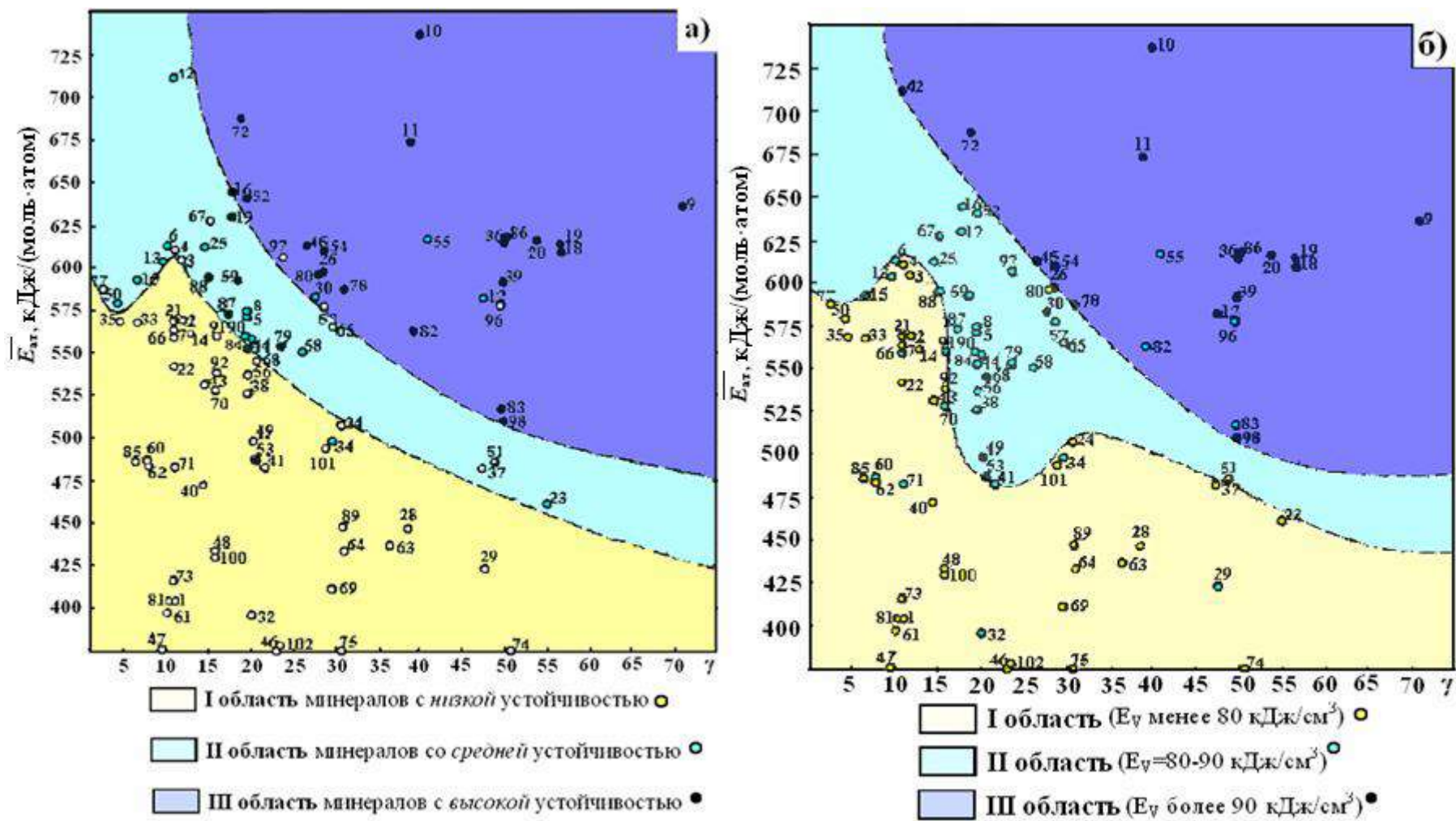


Рис. 3.2 – Диаграммы устойчивости к кислотам (а) и энергоплотности (б) простых и сложных оксидов, гидроксидов, силикатов от $\overline{E_{ат}}$ и γ_i (нумерация соответствует номеру минерала в табл.3.3) [121]

гидроксидов и силикатов в зависимости от величины средней атомной энергии атомизации ($\overline{E_{\text{ат}}}$, кДж/моль·атом) и силовой характеристики катионов (γ_i) (рис. 3.2*) [121].

Наблюдаемые различия на диаграммах (рис. 3.2) вероятно возникли из-за того, что объектами были минералы, образовавшиеся в различных природных условиях. Тем не менее, на диаграммах можно выделить три основные области минералов по устойчивости к воздействию кислот: I — область минералов с *низкой* устойчивостью ($E_{\text{атV}}$ менее 80 кДж/см³) (кальцит, шеелит, эвдиалит, апатит, β-сподумен и др.); II — область минералов со *средней* устойчивостью ($E_{\text{атV}}$ 80–90 кДж/см³) (перовскит, ильменит, вольфрамит, лопарит, пироклор, клинохлор, смитсонит и др.); III — область минералов с *высокой* устойчивостью ($E_{\text{атV}}$ более 90 кДж/см³) (бадделейт, циркон, α-сподумен, рутил, фенакит, берилл, корунд и др.).

Если минералы I области хорошо растворимы в кислотах, то минералы области II требуют активации для интенсификации процесса гидрометаллургического вскрытия, тогда как минералы области III чаще всего вскрывают только пирометаллургическими методами.

Эти сведения могут быть использованы при определении режимов селективного извлечения ценных компонентов из минерального сырья.

Большое значение на свойства минералов оказывает и степень однородности этих связей в кристалле и распределение их в пространстве между атомами.

По степени однородности связи между атомами все кристаллы делятся на две группы — *изодесмические* и *анизодесмические*. У первых относительная прочность связей между атомами одинакова или очень близка (однородна) во всех направлениях. В анизодесмических соединениях прочность связей между атомами сильно отличаются в разных направлениях [120].

Относительная прочность связи атома в любой координации может быть рассчитана по формуле (3.4):

$$\sigma = K \frac{W_k W_a}{q d^2}, \quad (3.4)$$

где σ — относительная прочность связи в условных единицах; K — коэффициент прочности связи, учитывающий степень ковалентности; W_k и W_a — эффективные валентности различных атомов; q — координационное число электроположительного атома; d — межатомное расстояние.

* Нумерация минералов на диаграммах соответствует табл.3.3

В табл. 3.6 приведены значения относительной прочности связи для наиболее распространенных в минеральном мире атомов в кислородных соединениях и различной координации.

Степень однородности (анизодесмичности) связей (A) в сложных соединениях показывают во сколько раз больше прочность связи с кислородом одного электроположительного атома по сравнению с другим [120]:

$$A = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \quad (3.5)$$

В [120] предложена следующая классификация сложных кислородных соединений по степени однородности связей: 1) изодесмические ($A = 1-3$); 2) слабо анизодесмические ($A = 3-8$); 3) умеренно анизодесмические ($A = 8-20$); 4) сильно анизодесмические ($A = 20-50$); 5) весьма сильно анизодесмические ($A > 50$).

Таблица 3.6 – Относительная прочность связи важнейших элементов в различных кислородных координациях [120]

Элемент в соответствующей кислородной координации	Относительная прочность связи (σ)	Элемент в соответствующей кислородной координации	Относительная прочность связи (σ)	Элемент в соответствующей кислородной координации	Относительная прочность связи (σ)
LiO ₆	0,07	V ³⁺ O ₆	0,35	ZrO ₆	0,41
BeO ₄	0,51	[V ⁵⁺ O ₄]	1,44	NbO ₆	0,61
[BO ₄]	1,00	Cr ³⁺ O ₆	0,37	[NbO ₄]	1,03
[BO ₃]	1,62	[Cr ⁶⁺ O ₄]	2,00	MoO ₆	0,84
[CO ₃]	3,10	Mn ²⁺ O ₆	0,17	[MoO ₄]	1,52
[NO ₃]	4,12	Mn ²⁺ O ₄	0,29	CdO ₆	0,16
NaO ₈	0,04	Mn ³⁺ O ₆	0,37	SnO ₆	0,46
NaO ₆	0,06	Mn ⁴⁺ O ₆	0,60	Sb ³⁺ O ₆	0,25
MgO ₆	0,20	Fe ²⁺ O ₆	0,19	Sb ⁵⁺ O ₆	0,68
MgO ₄	0,33	Fe ²⁺ O ₄	0,33	Te ⁴⁺ O ₆	0,38
AlO ₆	0,39	Fe ³⁺ O ₆	0,36	BaO ₁₂	0,04
AlO ₄	0,67	Fe ³⁺ O ₄	0,62	BaO ₉	0,07
[SiO ₄]	1,16	Cu ²⁺ O ₆	0,22	BaO ₆	0,10
[PO ₄]	1,74	Cu ²⁺ O ₄	0,38	CeO ₈	0,14
[SO ₄]	2,45	ZnO ₆	0,21	CeO ₆	0,18
KO ₁₂	0,02	ZnO ₄	0,36	TaO ₆	0,58
KO ₈	0,03	As ³⁺ O ₆	0,35	WO ₆	0,79
CaO ₁₂	0,06	[As ⁵⁺ O ₄]	1,50	[WO ₄]	1,37
CaO ₉	0,08	[SeO ₄]	2,04	Pb ²⁺ O ₉	0,08
CaO ₈	0,10	SrO ₉	0,08	Pb ²⁺ O ₆	0,13
CaO ₆	0,14	SrO ₆	0,12	Pb ⁴⁺ O ₆	0,42
ScO ₆	0,31	YO ₈	0,17	Bi ³⁺ O ₆	0,23
Ti ³⁺ O ₆	0,35	YO ₆	0,24	ThO ₈	0,22
Ti ⁴⁺ O ₆	0,52	ZrO ₈	0,28	UO ₈	0,24

Примечание. В скобках заключены атомно-кислородные модификации, относительная прочность связи в которых выше единицы, в сочетании с низковалентными атомами обычно выступающие как радикалы

На основании вышеизложенного, определены степени однородности сложных кислородных минералов (табл. 3.7). Анализ результатов расчетов выявил, что минералы с повышенной устойчивостью к кислотам находятся в области $E_{атV}$ более 80 кДж/см³ и A менее 8 (табл.3.3).

Следовательно, на основании сведений о $E_{атV}$, A и γ_i для кислородных соединений можно качественно прогнозировать их реакционную способность до МА, а для прогнозирования реакционной способности минералов после МА необходимо определить количество энергии, которое обеспечит их эффективное гидрометаллургическое вскрытие.

Таблица 3.7 - Классификация сложных кислородных соединений по степени однородности химической связи [120]

А	Класс	Минералы
1 – 3	Изодезмические	Группа шпинелей RR_2O_4 , хризоберилл $BeAl_2O_4$, псевдобрукит $FeTiO_5$, торолит $SnTa_2O_7$, фенакит Be_2SiO_4 , берлинит $AlPO_4$, ильменит $FeTiO_3$, дистен Al_2OSiO_4 .
3 – 8	Слабо анизодезмические	Колумбит $(Mn, Fe)(Nb, Ta)_2O_6$, синхалит $MgAlBO_4$, титанит $CaTiOSiO_4$, циркон $ZrSiO_4$, висмутотанталит $BiTaO_4$, вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$, берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, виллемит Zn_2SiO_4 , гроссуляр $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, форстерит Mg_2SiO_4 , фергусонит $Y(Nb, Ta)O_4$, бериллонит $NaBePO_4$, пухерит $BiVO_4$, мончителлит $CaMgSiO_4$
8 – 20	Умеренно анизодезмические	Котоит $Mg_3(BO_3)_2$, ларнит Ca_2SiO_4 , перовскит $CaTiO_3$, сподумен $LiAlSi_2O_6$, ксенотим YPO_4 , монацит $CePO_4$, шеелит $CaWO_4$, трифилин $Li(Fe, Mn)PO_4$, смитсонит $ZnCO_3$, повелит $CaMoO_4$, диопсид $CaMgSi_2O_6$, магнезит $MgCO_3$, волластонит $Ca_3Si_3O_9$, родохрозит $MnCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$
20 – 50	Сильно анизодезмические	Вульфенит $Pb[MoO_4]$, кальцит $Ca[CO_3]$, ангидрит $Ca[SO_4]$, крокоит $Pb[CrO_4]$, арагонит $Ca[CO_3]$, стронцианит $Sr[CO_3]$, ланаркит $Pb_2O[SO_4]$, витерит $Ba[CO_3]$, церуссит $Pb[CO_3]$
> 50	Весьма сильно анизодезмические	Англезит $Pb[SO_4]$, анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$, барит $BaSO_4$, тенардит $Na_2[SO_4]$, тарапакаит $K_2[CrO_4]$, нитронатрит $Na[NO_3]$, глазерит $K_2[SO_4]$, нитрокалит $K[NO_3]$, мусковит $K[Al_2(OH)_2AlSi_3O_{10}]$, тальк, пиррофиллит и др.

Анализ данных табл. 3.3 и рис. 3.2 показал, что $E_{атV} \sim 80$ кДж/см³ — это особая (пограничная или нулевая) точка, которая определяет границу химической активности минералов в большинстве случаев. При $E_{атV}$ менее 80 кДж/см³ эффективно кислотное вскрытие, а при $E_{атV}$ более 80 кДж/см³ оно затруднено. В связи с этим для расчета теоретически необходимого количества энергии, которое должно быть усвоено минералом при механоактивации для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия, может быть применена зависимость

$$\Delta E_{eff} = \frac{|E_{amV} - 80|}{\rho} Mr, \text{ кДж/моль} \quad (3.6)$$

где ΔE_{eff} — количество энергии, которую необходимо усвоить минералу при механоактивации для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия, кДж/моль; ρ — плотность минерала, г/см³; Mr — молекулярная масса минерала.

Числитель в зависимости (3.6) взят по модулю, так как это позволит рассчитывать ΔE_{eff} не только для интенсификации кислотного вскрытия упорных минералов, но и вскрытия щелочными реагентами хорошо разлагаемых кислотами минералов. Последнее является рациональным в ряде случаев (из-за сопутствующих минералов в руде или концентрате и т. п.) [121].

Выводы по главе 3

1. Показана эффективность применения для оценки химической устойчивости минералов зависимости энергоплотности ($E_{атV}$) минерала от величины средней атомной энергии атомизации ($\overline{E_{ат}}$, кДж/моль·атом) и силовой характеристики катионов (γ_i).

2. На основании сведений о $E_{атV}$, степени однородности связей в минерале и γ_i для кислородных соединений показана возможность качественного прогнозирования их реакционной способности до механоактивации.

3. Установлено, что минералы с повышенной устойчивостью к кислотам находятся в области $E_{атV}$ более 80 кДж/см³ и A менее 8. При этом $E_{атV} \sim 80$ кДж/см³ — это особая (пограничная или нулевая) точка, которая определяет границу химической активности минералов в большинстве случаев. При $E_{атV}$ менее 80 кДж/см³ эффективно кислотное вскрытие, а при $E_{атV}$ более 80 кДж/см³ оно затруднено.

4. Предложена зависимость для расчета количества энергии (ΔE_{eff}), которую необходимо усвоить минералу при механоактивации для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия.

4 МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В настоящее время нет четкого представления о том, каковы критерии эффективности предварительной МА. Одни исследователи связывают эффект от предварительной МА (интенсификацию скорости реагирования) с дефектами и дислокациями, другие с увеличением удельной поверхности активированного материала [122]. Однако тот факт, что отжиг активированных материалов сопровождается снижением химической активности (иногда до уровня даже ниже чем у исходного неактивированного материала [123]) при неизменности размеров частиц свидетельствует в пользу большего влияния на свойства активированного материала именно структурных изменений. Тем не менее, до сих пор, основными критериям оценки эффективности МА является продолжительность механообработки и величина удельной поверхности.

Целесообразность энергетического представления состояния активированного материала обусловлена следующими причинами [124].

1. Энергия – универсальная характеристика состояния объекта. Внешние воздействия и внутренние условия сводимы к энергетическому описанию.
2. Энергия обладает свойствами аддитивности.
3. Энергия имеет четкий физический смысл и лучше всего соответствует сущности понятий о прочности (устойчивости) как о потенциальных энергетических барьерах, препятствующих протеканию в системе кинетических процессов.

Методика оценки количества усвоенной энергии обрабатываемым в механоактиваторе материалом может не только сократить объемы исследований, но и обеспечить контроль за степенью (условиями) активации для уже разработанных процессов.

Процесс МА сопровождается образованием в активируемом материале различного вида дефектов [125-128]. Однако точно выделить работу, затраченную на образование одного типа дефектов, не представляется возможным на данном этапе [51]. При этом запасенная при активации энергия зависит не только от плотности дислокаций, но и от характера их взаимного расположения и взаимодействия с точечными дефектами [129]. Поэтому даже в упрощенной постановке задача точной оценки энергии

взаимодействия дефектов в обозримом будущем представляется маловероятной [124]. Кроме того, накопление любого вида дефектов в твердом теле не подчиняется кинетике первого порядка, а проходит через максимум. Следовательно, механическая энергия расходуется как на образование дефектов, так и на последующее разрушение этих дефектов [130].

В связи с вышеизложенным методика оценки количества энергии усвоенной материалом при МА должна учитывать энергию структурных изменений оказывающих наибольшее влияние на реакционную способность материала при последующей обработке (выщелачивание и т.п.).

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) позволяет оценить изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, среднеквадратичную микродеформацию и размеры блоков когерентного рассеивания. Изменению каждого из этих параметров соответствует изменение энергетики кристаллической решетки обрабатываемого материала. При допущении, что (удельная) поверхностная энергия* и модуль Юнга не изменяется в процессе МА, запасенная при активации энергия равна сумме изменения энергии для каждого из перечисленных выше параметров [91]:

$$\underbrace{\Delta E_{\Sigma}}_{\Delta E_d} = \underbrace{K E_{resh}}_{\Delta E_d} + \underbrace{6 E_{нов} V_{mol} \left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o} \right)}_{\Delta E_S} + \underbrace{\frac{3}{2} E_{ю} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2) V_{mol}}_{\Delta E_{\varepsilon}}, \quad (4.1)$$

где ΔE_{Σ} - количество запасенной при МА энергии, кДж/моль;

ΔE_d – количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;

ΔE_S – количество энергии, запасенное в виде свежееобразованной поверхности ОКР**, кДж/моль;

ΔE_{ε} – количество энергии, запасенное в виде микродеформации, кДж/моль.

* Допущение принято в связи с отсутствием базы данных поверхностных свойств наночастиц минералов и на основании теории вторичной структуры кристаллов, согласно которой существенное изменение свойств начинается при размере кристалла менее 10^{-5} - 10^{-6} см (Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. – Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 1997. – 102 с.)

** ОКР -область когерентного рассеяния

K – коэффициент абсолютного изменения объема элементарной ячейки $K = \left| \frac{V_i - V_o}{V_o} \right|$ (V_o, V_i – объемы элементарной ячейки до и после механообработки, соответственно, $\left(\frac{o}{A} \right)^{-1}$);

$E_{\text{реш}}$ – энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль;

$E_{\text{пов}}$ – (удельная) поверхностная энергия исходного материала, кДж/м²;

D_i и D_o – размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м;

V_{mol} – мольный объем исходного вещества, м³/моль;

$E_{\text{ю}}$ – модуль Юнга для исходного вещества, ГПа;

$\varepsilon_i, \varepsilon_o$ – среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

В работе [129] установлено, что механоактивация смешанного медного концентрата Удоканского месторождения сопровождается значительным изменением объема элементарных ячеек некоторых фаз (микроклина, дигенита, борнита), и в результате значение ΔE_d для них превышает значение их энергии кристаллической решетки. В связи с этим для учета изменения параметров кристаллической решетки минералов после МА целесообразно рассчитывать ΔE_d с использованием коэффициента относительного изменения объема элементарной ячейки K :

$$K = \left| \frac{V_i - V_o}{V_o} \right|. \quad (4.2)$$

Численно оценив каждую из составляющих уравнения (4.1) можно определить количество запасенной при предварительной активации энергии, то есть изменение энергосодержания активированного материала, и сопоставить это изменение с реакционной способностью активированных фаз.

Однако применение его затруднено в связи с ограниченностью сведений о значениях энергий кристаллических решеток сложных химических соединений. Поэтому в данной главе рассмотрена возможность оценки величины энергии кристаллической решетки по имеющимся в литературе данным.

Существует ряд методов расчета энергии кристаллической решетки – с использованием цикла Борна-Габера, уравнений Борна [132], Капустинского [133], Ферсмана [134,135].

Цикл Борна-Габера

Энергия кристаллической решетки соединения M_kX_i определяется из термохимического цикла:

$$E_{\text{реш}} = \Delta H_{298}^o(M_kX_i) + \sum \Delta H_{298}^o(M) + \sum \Delta H_{298}^o(X) + \sum IP(M) + \sum EA(X), \quad (4.3)$$

где $\Delta H_{298}^o(M_kX_i)$ – теплота образования кристаллического соединения M_kX_i из элементов при стандартных условиях;

$\sum \Delta H_{298}^o(M), \sum \Delta H_{298}^o(X)$ – сумма теплот образования k газообразных атомов M и i атомов X из элементов при стандартных термодинамических условиях;

$\sum IP(M), \sum EA(X)$ – сумма потенциалов ионизации атомов M и суммарное сродство к электрону атомов X , соответственно.

Все величины, входящие в уравнение (4.3) могут быть определены опытным путем. А так как анионов с зарядом -2 и тем более -3 в природе не существует (их $EA < 0$), то экспериментальное определение энергии кристаллической решетки оксидов, галогенидов, нитридов и т.д. невозможно. Таким образом, используя этот способ, опытным путем можно получить только значения кристаллических решеток галогенидов металлов, тогда как для соединений с поливалентными анионами значения $E_{\text{реш}}$ могут быть вычислены только теоретически [132].

Уравнение Борна

В ионном соединении имеет место кулоновское притяжение противоположно заряженных ионов с энергией A и отталкивание одноименных ионов с энергией B . Следовательно энергия решетки составит:

$$E_{\text{реш}} = A - B. \quad (4.4)$$

Первый член уравнения:

$$A = \frac{k_m \cdot N_A \cdot e^2}{d}, \quad (4.5)$$

где k_m – константа Маделунга, зависящая от типа структуры, стехиометрии соединения и заряда ионов;

N_A – число Авогадро;

d – межионное расстояние;

e – заряд электрона.

Второй член уравнения в основном определяют эмпирически.

Для определения энергии кристаллической решетки используют классические уравнения по Борну:

$$E_{\text{реш}} = -\frac{k_m \cdot z_1 \cdot z_2}{d} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (4.6)$$

$$E_{\text{реш}} = -\frac{k_m \cdot z_1 \cdot z_2}{d} \left(1 - \frac{\rho}{d}\right), \quad (4.7)$$

где n – коэффициент отталкивания, зависящий от типа электронной оболочки;

ρ – плотность;

z_1, z_2 – количество зарядов положительного и отрицательного ионов.

Расчет по этим уравнениям целесообразен, если известен тип решетки и межионное расстояние [136].

Метод Капустинского

Метод позволяет приближенно вычислять энергии кристаллических решеток соединений при неизвестной структуре и применим не только к бинарным, но и комплексным соединениям:

$$E_{\text{реш}} = 1070 \frac{m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2} \quad (4.8)$$

где m – число ионов в соединении;

z_1, z_2 – количество зарядов положительного и отрицательного ионов;

r_1, r_2 – ионные радиусы по Гольдшмидту.

Это уравнение нашло широкое применение. Позже А.Ф. Капустинским было предложено более сложное уравнение:

$$E_{\text{реш}} = 1070 \frac{m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0,0345}{r_1 + r_2} \right) \quad (4.9)$$

в котором сделана попытка учесть влияние поляризуемости [133].

Метод Ферсмана

Метод заключается в суммировании энергетических коэффициентов (*эков*) ионов, составляющих кристалл [134] :

$$E_{\text{реш}} = 1071,5 \sum \text{эк}. \quad (4.10)$$

А.Е. Ферсман предложил вычислять энергетические коэффициенты иона по его «энергетическому взносу» в кристаллическую решетку.

Для анионов и маловалентных катионов:

$$\text{эк}_{\text{ан}} = \frac{W^2}{2 \cdot R_i}, \quad (4.11)$$

где W – валентность иона;

R_i – радиусы ионов, $\text{\AA}$.

Для остальных катионов более сложная зависимость:

$$\text{эк}_{\text{кат}} = \frac{W^2}{2 \cdot R_i} \cdot 0,75(R_i + 0,2). \quad (4.12)$$

Этот метод дает ориентировочные значения $E_{\text{реш}}$ кристаллов. Однако он удобен при массовых оценках энергий кристаллических решеток и обладает тем преимуществом, что применим к соединениям любой сложности состава, не требует знания констант Маделунга, коэффициентов межионного отталкивания и других параметров существенно усложняющих процедуру расчетов [135,136].

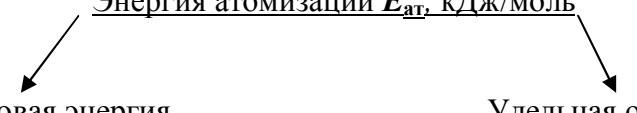
По мере того, как выяснилось, что неорганические вещества не имеют чисто ионных связей интерес к понятию энергия кристаллической решетки стал угасать. На смену ему пришло новое понятие – *энергия атомизации*. В работе [137] понятие энергии

атомизации трактуется как: «*работа разрыва химических связей соединения с образованием свободных составляющих его структуру атомов*». Эта универсальная энергетическая характеристика применима к соединениям с любым типом химических связей, включая металлические, ковалентные и др.

Вычисление энергии атомизации минерала заключается в суммировании стандартной энтальпии образования этого минерала и значений теплот образования составляющих атомов:

$$E_{\text{ат}}(M_k X_i) = -\Delta H_{298}^O(M_k X_i) + k \cdot \Delta H_{298}^O(M) + i \cdot \Delta H_{298}^O(X) \quad (4.13)$$

В работах [138,139] для корректного сопоставления энергий атомизации простых и сложных по составу минералов предлагается перейти к таким понятиям как удельная массовая энергия атомизации ($E_{\text{ат}m}$) и удельная объемная энергия атомизации ($E_{\text{ат}V}$). Переход от $E_{\text{ат}}$ к $E_{\text{ат}m}$ и $E_{\text{ат}V}$ осуществляется посредством следующих формул:

<u>Энергия атомизации $E_{\text{ат}}$, кДж/моль</u>	
 Удельная массовая энергия атомизации ($E_{\text{ат}m}$), кДж/г	Удельная объемная энергия атомизации ($E_{\text{ат}V}$), кДж/см³
$E_{\text{ат}m} = \frac{E_{\text{ат}}}{Mr} \quad (4.14)$	$E_{\text{ат}V} = \frac{E_{\text{ат}}}{Mr} \cdot \rho \quad (4.15)$

где Mr – молекулярная масса минерала, г/моль;
 ρ - плотность минерала, г/см³.

Таким образом, при объяснении свойств минералов и неорганических кристаллов сформировались два энергетических подхода: 1) основанный на понятии *энергии кристаллической решетки*; 2) основанный на понятии *энергии атомизации*.

Несмотря на появление универсальной характеристики (энергии атомизации) авторы работы [136] считают, что первый подход еще не исчерпал свои возможности и при условии некоторой модернизации (переходу к удельным массовым и удельным объемным энергиям кристаллических решеток) может рассматриваться в качестве другого эффективного подхода к объяснению разнообразных физико-химических свойств кристаллических веществ.

Таблица 4.1 – Энергии кристаллических решеток и энергии атомизации некоторых соединений [144]

Соединение (минерал)	$E_{\text{реш}}$, кДж/моль Справочные данные [143]	$E_{\text{реш}}$, кДж/моль цикл Борна- Габера	Отклонение, %	$E_{\text{реш}}$, кДж/моль метод Капустинского	Отклонение, %	$E_{\text{реш}}$, кДж/моль метод Ферсмана	Отклонение, %	$E_{\text{реш}}$ тв, кДж/г	ρ , г/см ³	$E_{\text{реш}}$ в, кДж/см ³	$E_{\text{ат}}$, кДж/моль	$E_{\text{ат}}$ тв, кДж/г	$E_{\text{ат}}$ в, кДж/см ³	Коэффициент k ($E_{\text{реш}}/E_{\text{ат}}$)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NaCl (галит)	774	776	0.3	755	2.5	847	-9.4	13.2	2.2	29.1	642	11.0	24.1	1.2
KCl (сильвин)	730	706	3.2	681	6.7	707	3.2	9.8	2.0	19.6	647	8.7	17.4	1.1
Cu ₂ O (куприт)	2720	3223	18.5	2685	1.3	2743	-0.9	19.0	5.8-6.2	110.3-117.9	1092	7.6	44.3-47.4	2.5
MgO (периклаз)	3950	3839	2.8	3827	3.1	3648	7.6	98.8	3.6-3.9	355.5-385.1	997	24.9	89.8-97.2	4.0
CaO	3530	3455	2.1	3455	2.1	3536	-0.2	63.0	3.4	214.2	1057	18.9	64.3	3.3
CuO (тенорит)	4140	4092	1.2	3947	4.7	3697	10.7	52.1	3.5-4.0	182.3-208.3	741	9.3	32.6-37.3	5.6
ZnO (цинкит)	4130	4019	2.7	3755	9.1	3622	12.3	50.7	5.6-5.7	284.1-289.2	725	8.9	49.9-50.8	5.7
CdO	3650	3747	-2.7	3491	4.4	3547	2.8	28.4	8.2	231.5	614	4.8	39.1	6.0
FeO (вюстит)	-	3868	-	3755	-	3622	-	-	5.9	-	929	12.9	76.1	3.9*
NiO (бунзенит)	-	3827	-	3827	-	3654	-	-	6.7	-	911	12.2	81.4	4.0*
CoO	-	3998	-	3769	-	3632	-	-	6.5	-	910	12.1	78.5	4.0*
Al ₂ O ₃ (корунд)	-	15262	-	15597	-	14658	-	-	3.9-4.4	-	3063	30.0	117.1- 132.1	5.0*
Fe ₂ O ₃ (маггемит)	-	15027	-	14979	-	10051	-	-	7.4-7.6	-	2388	14.9	110.5- 113.5	4.2*

Продолжение табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂ (кварц)	-	13036	-	13467	-	12987	-	-	2.7	-	1841	30.7	80.6	7.1*
TiO ₂ (рутил)	-	12291	-	12128	-	11701	-	-	4.2-4.4	-	1907	23.9	100.3- 105.0	6.1*
SnO ₂ (кассите-рит)	-	11667	-	11659	-	11422	-	-	6.3-7.2	-	1375	9.1	57.5-65.7	8.3*
Cu ₂ S (халькозин)	2580	-	-	2330	9.7	2347	3.0	16.2	5.5-5.8	89.3-94.1	1033	6.5	35.8-37.7	2.5
CuS (ковеллин)	3725	-	-	3384	9.2	3300	11.4	39.0	4.6-4.7	179.5-183.4	662	6.9	31.9-32.6	5.6
ZnS (сфалерит)	3442	-	-	3239	5.9	3225	6.3	35.3	3.9-4.1	137.8-144.9	604	6.2	24.2-25.4	5.7
CdS (гринокит)	3230	-	-	3039	5.9	3150	2.5	22.4	4.8	107.5	529	3.6	17.3	6.1
FeS (пирротин)	-	-	-	3239	-	3225	-	-	4.5-4.7	-	781	8.9	40.0-41.7	4.1*
NiS (миллерит)	-	-	-	3294	-	3257	-	-	5.3-5.7	-	789	8.7	46.1-49.6	4.1*
CoS	-	-	-	3250	-	3236	-	-	5.5	-	782	8.6	47.3	4.1*

Примечания: 1) графы "отклонение, %" соответствуют относительному отклонению рассчитанных значений от справочных данных;

2) * в последнем столбце означает, что в расчете использованы значения энергии кристаллической решетки определенные методом Ферсмана

В табл. 4.1 проведена оценка и сопоставление приведенные выше методы расчета энергии кристаллической решетки и энергии атомизации некоторых неорганических соединений* (табл. 4.1). Для расчета использованы данные [132,140-143].

Проведенный анализ показывает, что оценка энергии кристаллической решетки методами Борна-Габера, Капустинского, Ферсмана дают весьма близкие значения.

Отклонения не превышают: для галогенидов 0.3 – 9%; для оксидов 3 - 12%; для сульфидов 5-12%. Это делает возможным применение данных методов для оценки доли запасенной при механоактивации энергии.

Величина энергии атомизации отличается от энергии кристаллической решетки на сумму потенциалов ионизации катионов и сродства к электрону всех атомов, из которых построено соединение [145].

На основании вышеизложенного при массовых оценках энергий кристаллических решеток минералов более удобен метод Ферсмана.

Обычно энергию кристаллической решетки относят к единице количества вещества (моль) и выражают в кДж/моль. Однако очевидно, что для корректного сопоставления энергии решеток различных простых и сложных по составу соединений необходимо пользоваться удельными энергиями решеток, отнесенными к единице массы (1 г) или к единице объема (1 см³) вещества кристалла. Переход от $E_{\text{реш}}$ кДж/моль к удельной массовой энергии решетки $E_{\text{реш } m}$ кДж/г и удельной объемной энергии решетки $E_{\text{реш } V}$ кДж/см³ осуществляется посредством формул:

$$E_{\text{реш } m} = E_{\text{реш}} / Mr, \quad (4.16)$$

$$E_{\text{реш } V} = E_{\text{реш}} / V_{\text{моль}}. \quad (4.17)$$

Установлено [146], что на базе параметров удельных энергий кристаллических решеток имеется возможность количественного объяснения и предсказания весьма широкого спектра физико-химических свойств кристаллов (минералов), включая прочностные (механические) и упругие, теплофизические, термические, электрические (термоэмиссионные), кристаллохимические и т.д. и т.п.

Так твердость кристаллов (минералов) - относительная (H_M), модуль Юнга ($E_{\text{ю}}$, ГПа), поверхностная энергия ($E_{\text{пов}}$, Дж/м²), коэффициент трещиностойкости (K_{Ic} , МПа×м^{0.5}), эффективная энергия разрушения ($E_{\text{разр}}^{\text{эф}}$, Дж/м²) лучше коррелируются с параметрами $E_{\text{реш } V}$, нежели с параметрами $E_{\text{реш } m}$, о чем, как показали расчеты,

* Значения рассчитаны для равновесных, неактивированных соединений

свидетельствуют более высокие величины достоверности аппроксимации R^2 соответствующих зависимостей:

$$H_M = 0,364 E_{\text{реш}}^{0,48}; \quad R^2=0,997 \quad (4.18)$$

$$E_{\text{ю}} = 0,453 E_{\text{реш}}; \quad R^2=0,805 \quad (4.19)$$

$$E_{\text{пов}} = 0,0025 E_{\text{реш}} + 0,3; \quad R^2=0,891 \quad (4.20)$$

$$K_{1c} = 0,7 e^{0,0015 E_{\text{реш}}}; \quad R^2=0,861 \quad (4.21)$$

$$E_{\text{разр}}^{\text{эф}} = 0,027 E_{\text{реш}}. \quad R^2=0,891 \quad (4.22)$$

Так для минерала шеелит (CaWO_4) энергия кристаллической решетки, определенная методом Ферсмана по уравнению (4.10) при допущении, что шеелит координационный оксид составляет:

$$E_{\text{реш}} = 1071,5(1,75 + 19,35 + 4 \cdot 1,55) = 29251,95 \text{ кДж/моль}.$$

В соответствии с уравнениями (4.19, 4.20):

$$E_{\text{пов}} = 1,74 \text{ Дж/м}^2$$

$$E_{\text{ю}} = 266,82 \text{ ГПа}$$

В табл.4.2 приведены результаты расчетов $E_{\text{реш}}$, $E_{\text{пов}}$ и $E_{\text{ю}}$ по уравнениям (4.10, 4.19, 4.20) для некоторых минералов редких и редкоземельных металлов.

Разработана «Методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки минералов после механоактивации концентратов с применением рентгеноструктурного анализа» (Приложение Б).

После расчета энергии, запасенной материалом по данным РСА с применением зависимости (4.1), необходимо выявить корреляцию ΔE_{Σ} с энергией запасенной материалом после МА, определенную экспериментально.

Увеличение энергии запасенной материалом в процессе МА можно определить прямыми калориметрическими измерениями, методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [147, 148].

В работе [2] отмечается, что в зависимости от условий обработки и способов исследования (калориметрия, ДТА) значение запасенной при МА энергии может колебаться. Значительные отличия в искомой величине объясняется частичной

релаксацией наведенных в активированном материале напряжений и дефектов в процессе его нагрева [25].

Для интенсификации гидрометаллургических процессов исследование влияния предварительной МА на изменение энергии аккумулируемой материалом (концентратом, минералом и т.п.) целесообразно осуществлять по изменению энергии активации процесса выщелачивания до и после МА, т.е. косвенно [4].

Таблица 4.2 – Результаты расчетов $E_{\text{реш}}$, $E_{\text{пов}}$ и $E_{\text{ю}}$ по уравнениям (4.10,4.19,4.20) для некоторых минералов

№	Минерал	ρ , г/см ³	Энергия кристаллической решетки		$E_{\text{пов}}$, Дж/м ²	$E_{\text{ю}}$, ГПа
			кДж/моль	кДж/см ³		
1	Al ₂ O ₃ (корунд)	3,9-4,4	16340,4	624,8-704,9	1,830-2,022	283,0-319,3
2	Al ₂ [SiO ₄]F ₂ (топаз)	3,4-3,6	27644,7	510,8-540,9	1,556-1,628	231,4-245,0
3	BaCO ₃ (витерит)	4,2-4,3	20272,8	432,2-442,5	1,367-1,392	195,8-200,5
4	BeAl ₂ O ₄ (хризоберилл)	3,5-4,0	20840,7	574,4-656,4	1,581-1,905	260,2-297,4
5	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈) (берилл)	2,6-2,9	107632,2	521,1-581,3	1,581-1,725	236,1-263,3
6	Be ₂ SiO ₄ (фенакит)	2,9-3,0	21965,8	579,1-599,1	1,720-1,768	262,3-271,4
7	CaCO ₃ (кальцит)	2,6-2,8	20701,4	768,9-828,1	2,175-2,317	348,3-375,1
8	CaMoO ₄ (повеллит)	4,2-4,5	17626,2	370,2-396,6	1,219-1,282	167,7-179,7
9	CaNb ₂ O ₆ (ферсмит)	4,7-4,9	41017,0	598,7-624,2	1,767-1,828	271,2-282,8
10	Ca ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₃ F (апатит-фтор)	3,2	41842,1	436,8-574,8	1,048-1,710	197,9-260,4
11	CaSO ₄ (ангидрит)	2,3	9697,1	164,0	0,724	74,29
12	CaSiO ₃	2,8-2,9	16469,0	397,5-411,7	1,284-1,318	180,1-186,5
13	CaTiO ₃ (перовскит)	3,9-4,1	15858,2	454,8-478,1	1,422-1,477	167,7-179,7
14	CaWO ₄ (шеелит)	5,8-6,2	29251,9	589,1-629,7	1,744-1,841	266,9-285,3
15	CePO ₄ (монацит)	4,9-5,5	25480,3	531,3-596,4	1,605-1,761	240,7-270,2
16	(Ce _{0,36} Na _{0,4} Ca _{0,24})(Ti _{0,88} Nb _{0,12})O ₃ (лопарит)	4,6-4,9	16675,5	449,6-479,0	1,079-1,480	203,7-217,0
17	FeCO ₃ (сидерит)	3,9	21130,0	710,4	2,035	321,8
18	FeNb ₂ O ₆ (колумбит)	5,2-8,2	41413,5	506,1-798,1	1,545-2,245	229,3-361,5
19	Fe ₂ O ₃ (гематит)	5,3	16018,9	530,6	1,603	240,4
20	FeOОН (гетит)	4,3	10125,7	489,2	1,504	221,6
21	FeTiO ₃ (ильменит)	4,6-4,8	16286,8	492,9-514,3	1,513-1,564	223,3-233,0
22	Fe ₂ Ti ₃ O ₉ (аризонит)	4,55	52985,7	602,7	1,777	273,0
23	FeWO ₄ (ферберит)	6,7-7,5	29680,6	654,1-732,3	1,900-2,088	296,3-331,7
24	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ (клинохлор)	2,6-2,8	92256,2	433,0-466,3	1,369-1,449	196,2-211,2
25	Mg(OH) ₂ (брусит)	2,4	8250,6	341,4	1,149	154,7
26	MnWO ₄ (вольфрамит)	6,7-7,5	29466,3	651,6-729,4	1,894-2,081	295,2-330,4
27	NaAlSi ₂ O ₆ (жадеит)	3,3-3,4	35413,1	578,5-596,1	1,718-1,761	262,1-270,0
28	Na[AlSi ₃ O ₈] (нефелин)	2,6	22447,9	411,0	1,316	186,2
29	Na ₁₂ Ca ₆ Fe ₃ Zr ₃ [Si ₃ O ₉] ₂ [Si ₉ O ₂₄ (OH) ₃] ₂ (эвдиалит)	2,8-3,1	407920,1	409,8-453,7	1,314-1,419	185,6-205,5
30	NaCaNb ₂ O ₆ F (пирохлор)	3,8-5,0	41842,1	436,8-574,8	1,048-1,710	197,9-260,4
31	PbCO ₃ (церуссит)	6,4-6,6	20733,5	497,0-512,5	1,523-1,560	225,1-232,2
32	PbWO ₄ (штольцит)	7,9-8,3	2924,18	508,5-534,2	1,550-1,612	230,4-242,0
33	SiO ₂ (кварц)	2,6	12965,2	561,8	1,678	254,5
34	TiO ₂ (рутил)	4,2-4,4	12322,3	646,9-677,7	1,883-1,957	293,1-307,0
35	YPO ₄ (ксенотим)	4,4-4,6	25876,7	618,8-646,9	1,815-1,883	280,3-293,1
36	ZnCO ₃ (смитсонит)	4,1-4,5	21183,6	694,8-762,6	1,998-2,160	314,7-345,5
37	ZrO ₂ (бадделеит)	5,7-6,0	11732,9	543,7-573,3	1,635-1,704	246,3-259,7
38	ZrSiO ₄ (циркон)	4,7	24698,1	553,4	1,658	250,7

Кинетические исследования выщелачивания исходного и механически активированных образцов проводятся согласно методики [149]. На основании экспериментальных данных, строятся кинетические зависимости степени выщелачивания (α) от времени (τ) и по начальным участкам кинетических кривых рассчитываются зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ и определяются количества энергии, усвоенные материалом (минералом) по уравнению:

$$\Delta E_a = E_a - E_a^*, \quad (4.23)$$

где E_a - энергия активации процесса выщелачивания исходного образца;

E_a^* - энергия активации образца после МА

Зависимость ΔE_a от энергии структурных изменений позволит прогнозировать величину ΔE_a по данным РСА.

Минералы в большинстве случаев деформируются как упругохрупкие тела [150]. Резонно предположить, что при МА будет происходить интенсивное изменение удельной поверхности минеральных концентратов, которая и будет, в основном, определять свойства материала после МА.

Упругие свойства минералов и горных пород характеризуют: модуль Юнга; коэффициент Пуассона (ν) и др. Коэффициент Пуассона основных породообразующих минералов составляет 0,08-0,34. К группе минералов с низким значением $\nu=0,08-0,16$ относятся кварц, гематит, пирит. Наиболее многочисленная группа минералов с $\nu=0,21-0,29$ (полевые шпаты, слюды и другие силикаты). Минералы с повышенным значением $\nu=0,31-0,34$ – серпентин, гипс, циркон [151].

Прочность – важная характеристика горных пород и минералов. В работе [120] показана корреляция прочности минералов с их микротвердостью. Так магнетит – пластичный и его микротвердость по И.А. Пудовкину составляет $HV=412-724$ кгс/мм² для различных нагрузок; ильменит – хрупкий и его $HV=430-717$ кгс/мм²; кварц – весьма хрупкий, $HV=925-1057$ кгс/мм².

С применением уравнения В.В. Зуева (4.24):

$$HV = 0,2152E_v^2 - 5,2444E_v \quad (4.24)$$

рассчитаны значения микротвердости (HV , кгс/мм²) некоторых кислородсодержащих минералов и сопоставлены со значениями коэффициента Пуассона. Результаты расчета приведены на рис. 4.1 и определены области значений μ для минералов: *I* – низкие (весьма хрупкие минералы); *II* – средние (хрупкие); *III* – повышенные.

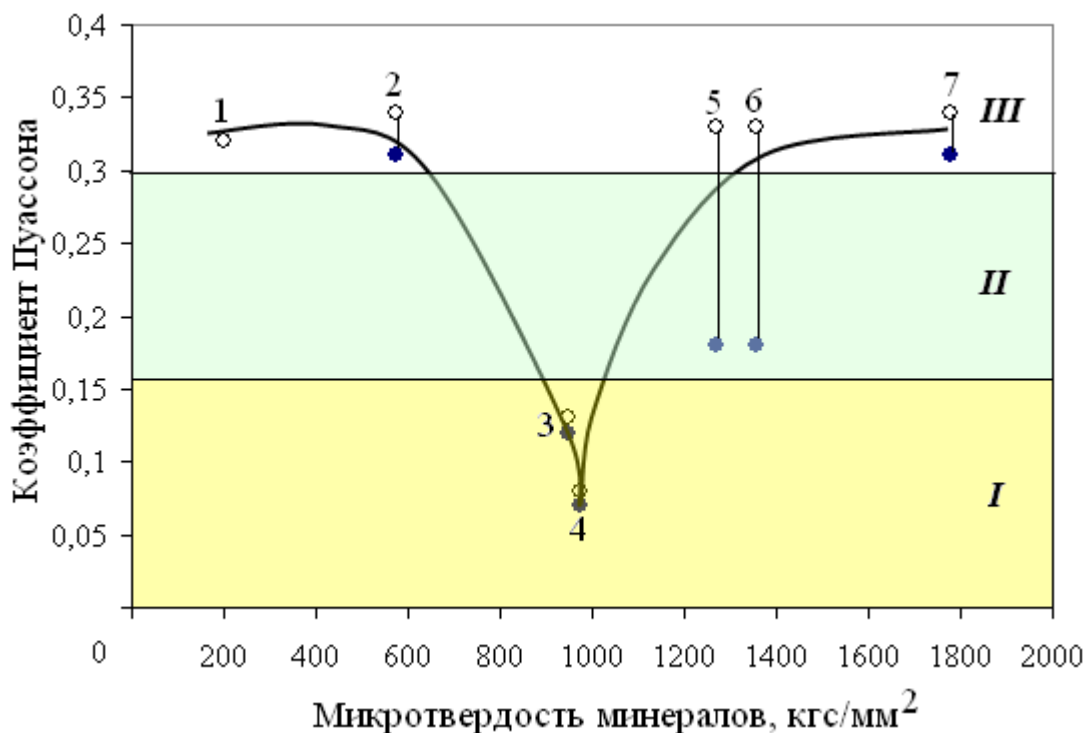


Рис. 4.1 – Зависимость коэффициента Пуассона минералов от микротвердости: 1 – куприт [152]; 2 – гипс; 3 – гематит; 4 – кварц [151]; 5 – ильменит; 6 – перовскит [153]; 7 – циркон [151]. Области значений μ : *I* – низкие; *II* – средние; *III* – повышенные.

По В.С. Федорову, хрупкость, а значит и пластичность, следует рассматривать, как состояние тела, а не как свойство материала (горной породы) [150]. К понятию состояния горных пород относится: структура, дефекты и искажения, относящиеся к самим зернам, их поверхности и к веществу, связывающему зерна; продолжительность и интенсивность механического воздействия. При определенных сочетаниях этих факторов горные породы могут вести себя как хрупкие или как пластичные тела.

У всех минералов, даже кристаллизующихся в кубической сингонии, резко выражена анизотропия показателей механических свойств, то есть упругие, пластические и прочностные показатели зависят от ориентации вырезанного для испытания образца в кристалле. Анизотропия может проявляться не только в виде различия механических характеристик, но и в виде различного характера разрушения (в одном направлении

кристалл разрушается хрупко, а в другом разрушению предшествует большая пластическая деформация).

Разрушение твердых тел сопровождается пластической деформацией. В работе [154,155] отмечается, что отличительной чертой хрупких тел можно считать не отсутствие, а лишь сравнительно очень малую величину пластического деформирования сосредоточенного в области максимальных напряжений. Явления, которые можно объяснить только эффектом пластического деформирования были обнаружены при измельчении хрупких материалов таких как: алмаз, кварц, корунд. Пластическое деформирование таких материалов не существенно при разрушении крупных образцов, но в процессах измельчения его роль становится более значительной.

Наиболее эффективным критерием реакционной способности вещества в активированном состоянии считается их поведение в конкретных технологических процессах [23]. В связи с этим для прогнозирования реакционной способности целевых фаз минеральных концентратов необходимо выявить взаимосвязь между степенью выщелачивания целевого компонента, изменением энергии активации и энергией структурных изменений, определенных по данным РСА, и влияние механообработки на изменение удельной поверхности концентрата.

Если исходным веществам сообщена дополнительная энергия ΔE_a , то энергия активации изменится на эту же величину, что приводит к изменению константы скорости [149]:

$$K(T)^* = A \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT} + \frac{\Delta E_a}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right) ,$$

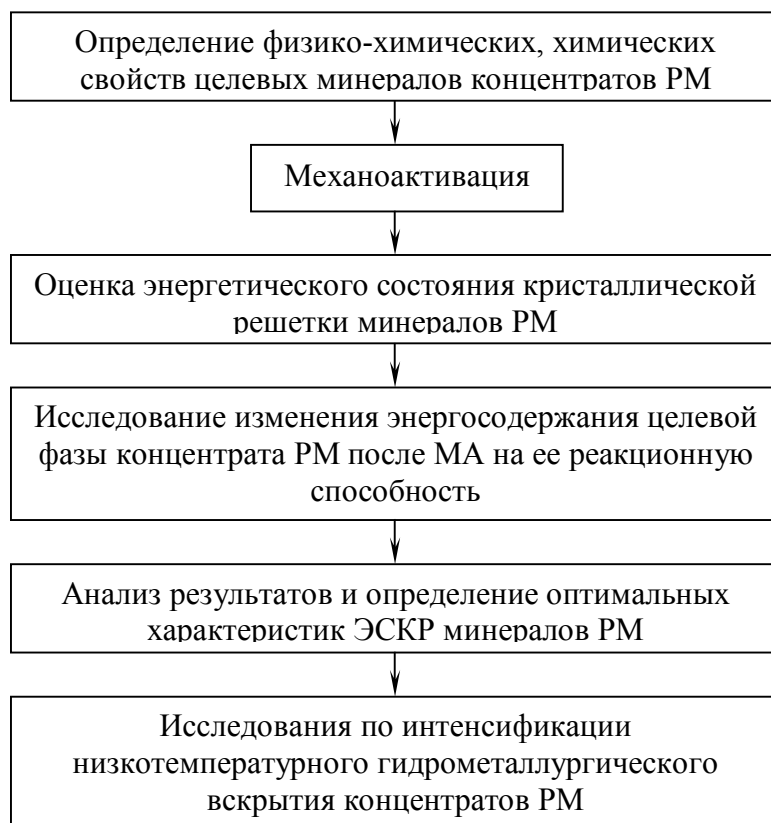
откуда:

$$K(T)^* = K \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right). \quad (4.25)$$

В связи с этим реакционная способность материала (α) зависит от константы скорости реакции и режимов выщелачивания:

$$\alpha = f(K(T)^* ; C; \tau; \text{ж} : \text{т}). \quad (4.26)$$

Принципиальная схема разработанной методологии приведена ниже.



Однако применимость методологии и прямого метода оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) минералов для прогнозирования поведения как простых, так и сложных минеральных систем после МА, при последующей низкотемпературной переработке требовало экспериментального подтверждения.

Выводы по главе 4

1. Уточнена зависимость для оценки количества энергии, усвоенной материалом при механоактивации по данным рентгеноструктурного анализа.
2. Проанализированы методы расчета энергий кристаллических решеток минералов и выбран метод А.Е. Ферсмана для оценки энергий кристаллических решеток минералов редких и редкоземельных металлов.
3. Для минералов редких и редкоземельных металлов до механоактивации рассчитаны значения энергий кристаллических решеток, объемных энергий кристаллических решеток и по формулам В.В. Зуева величины поверхностных энергий и модулей Юнга.

4. Проведен анализ величин микротвердости минералов, рассчитанных с применением уравнений В.В. Зуева, и значений коэффициентов Пуассона и построена диаграмма их взаимосвязи.

5. Разработана методология и методика оценки ЭСКР целевых минералов после МА концентратов для прогнозирования свойств минералов при последующей гидрометаллургической обработке.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Применение методики оценки ЭСКР (см. Приложение Б) активированного материала может не только сократить объемы исследований, но и целенаправленно рекомендовать эффективные условия предварительной механоактивации.

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) позволяет оценить изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, среднеквадратичную микродеформацию и размеры блоков когерентного рассеивания. Изменению каждого из этих параметров соответствует изменение энергетики кристаллической решетки обрабатываемого материала, а запасенная при активации энергия равна сумме изменения энергии для каждого из параметров:

$$\Delta E_{\Sigma} = \underbrace{K E_{\text{реш}}}_{\Delta E_d} + \underbrace{6E_{\text{нов}}V_{\text{mol}}\left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o}\right)}_{\Delta E_S} + \underbrace{\frac{3}{2}E_{\text{ю}}(\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2)V_{\text{mol}}}_{\Delta E_{\varepsilon}}, \quad (5.1)$$

где ΔE_{Σ} - количество запасенной при МА энергии, кДж/моль;

ΔE_d - количество энергии затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;

ΔE_S - количество энергии запасенное в виде свежееобразованной поверхности ОКР*, кДж/моль;

ΔE_{ε} - количество энергии запасенное в виде микродеформации, кДж/моль.

K - коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки

$$K = \left| \frac{V_i - V_o}{V_o} \right| \quad (V_o, V_i - \text{объемы элементарной ячейки до и после механообработки,}$$

соответственно, $\left(\frac{o}{A}\right)^3$);

$E_{\text{реш}}$ - энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль;

* ОКР -область когерентного рассеивания

$E_{\text{пов}}$ – удельная поверхностная энергия исходного материала, кДж/м²;

D_i и D_o – размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м;

$V_{\text{моль}}$ – мольный объем исходного вещества, м³/моль;

$E_{\text{ю}}$ – модуль Юнга для исходного вещества, ГПа;

ε_i , ε_o – среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

Однако применимость этого прямого метода прогнозирования поведения как простых, так и сложных систем после МА, при последующей низкотемпературной переработке требовало экспериментального подтверждения

Предварительная механоактивация применялась для интенсификации последующего низкотемпературного ($t \leq 99$ °С) выщелачивания следующих минеральных концентратов: низкосортного и стандартного вольфрамитовых; шеелитового; лопаритового; перовскитового; аризонитового и ильменитового.

5.1 Исследования по применению механоактивации для интенсификации вскрытия вольфрамитовых концентратов

Вольфрамит относится к достаточно трудновскрываемым минералам, что определяет многообразие способов переработки вольфрамитовых концентратов. Традиционные способы вскрытия вольфрамитовых концентратов (спекание с содой и селитрой при $t=800-900$ °С и автоклавно-содовое выщелачивание при $t=200-225$ °С) применимы для концентратов различной сортности, но являются энергоемкими. Известен также способ разложения вольфрамитовых концентратов растворами гидроксида натрия [156-160]. Процесс проводят в стальных реакторах с мешалкой и паровой рубашке при температуре 110-120 °С, 25-40 %-ным раствором NaOH в течение 4-10 часов в зависимости от состава и крупности концентрата, температуры и концентрации щелочи. Недостатками данного способа являются: применимость для переработки богатых стандартных вольфрамитовых концентратов необходимость тонкого измельчения концентрата (менее 40 мкм) для его полного разложения (98-99 %); высокая продолжительность процесса. В работе [161] рассмотрен способ щелочного разложения вольфрамитовых концентратов с высоким содержанием кальция с применением механоактивации. Предварительная механообработка вольфрамитовых концентратов в активаторе в растворе гидроксида натрия в течение 4-5 часов обеспечивает 99 %-ное

извлечение вольфрама в раствор при последующем выщелачивании при температуре 150-160 °С за 2 часа. Однако высокая продолжительность МА приводит к повышенным энергетическим затратам при активации и технологически осложняет процесс разделения фаз пульпы после выщелачивания.

В связи с этим оценка эффективности предварительной механоактивации вольфрамитовых концентратов различной сортности еще до выщелачивания растворами щелочи является актуальной.

Цель исследований – установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой фазой вольфрамита низкосортного и стандартного вольфрамитовых концентратов при МА, реакционной способностью вольфрамита и показателями рентгеноструктурного анализа (РСА) материала.

5.1.1 Низкосортный вольфрамитовый концентрат

Механоактивации подвергали исходный и измельченный низкосортный вольфрамитовый концентрат, содержащего, в %: 12,7 W; Fe 25,2; Mn 3,86; Si 2,83; Sn 9,09; Al 1,53; S 0,56; Cu 0,23; Pb 0,18; Mo<0,003; P 1,79; As 0,31^{*}. Гранулометрический состав исходного и измельченного вольфрамитового концентрата приведены табл. 5.1 и рис.5.1

Таблица 5.1 - Гранулометрический состав исходного низкосортного вольфрамитового концентрата

Класс крупности, мм	+2,00	-2,00+1,00	-1,00+0,28	-0,28+0,18	-0,18+0,10	-0,10+0,071	-0,071+0,056	-0,056
Доля фракции, %	0,09	2,54	10,91	19,25	46,36	14,73	0,25	5,86

В процессе механоактивации помимо активации происходит изменение гранулометрического состава измельчаемого материала. В связи с этим проведены исследования влияния режимов МА на изменения гранулометрического состава концентрата. Результаты гранулометрического анализа исходного и измельченного концентрата активированного в «сухом» режиме в течение 0,5-2,5 мин приведены на рис.5.2. Анализ показал, что доля частиц крупностью менее 11 мкм возрастает при

^{*} Химический анализ выполнен спектрально эмиссионным методом на ИСП-спектрометре SPECTRO CYROS VISION

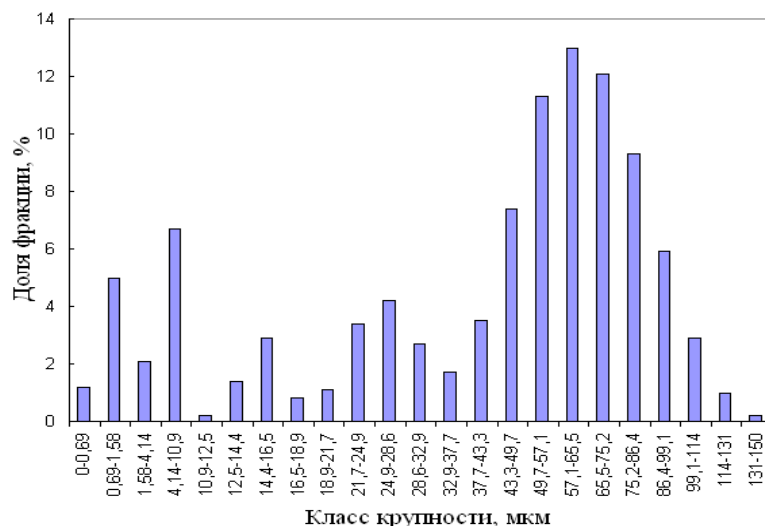
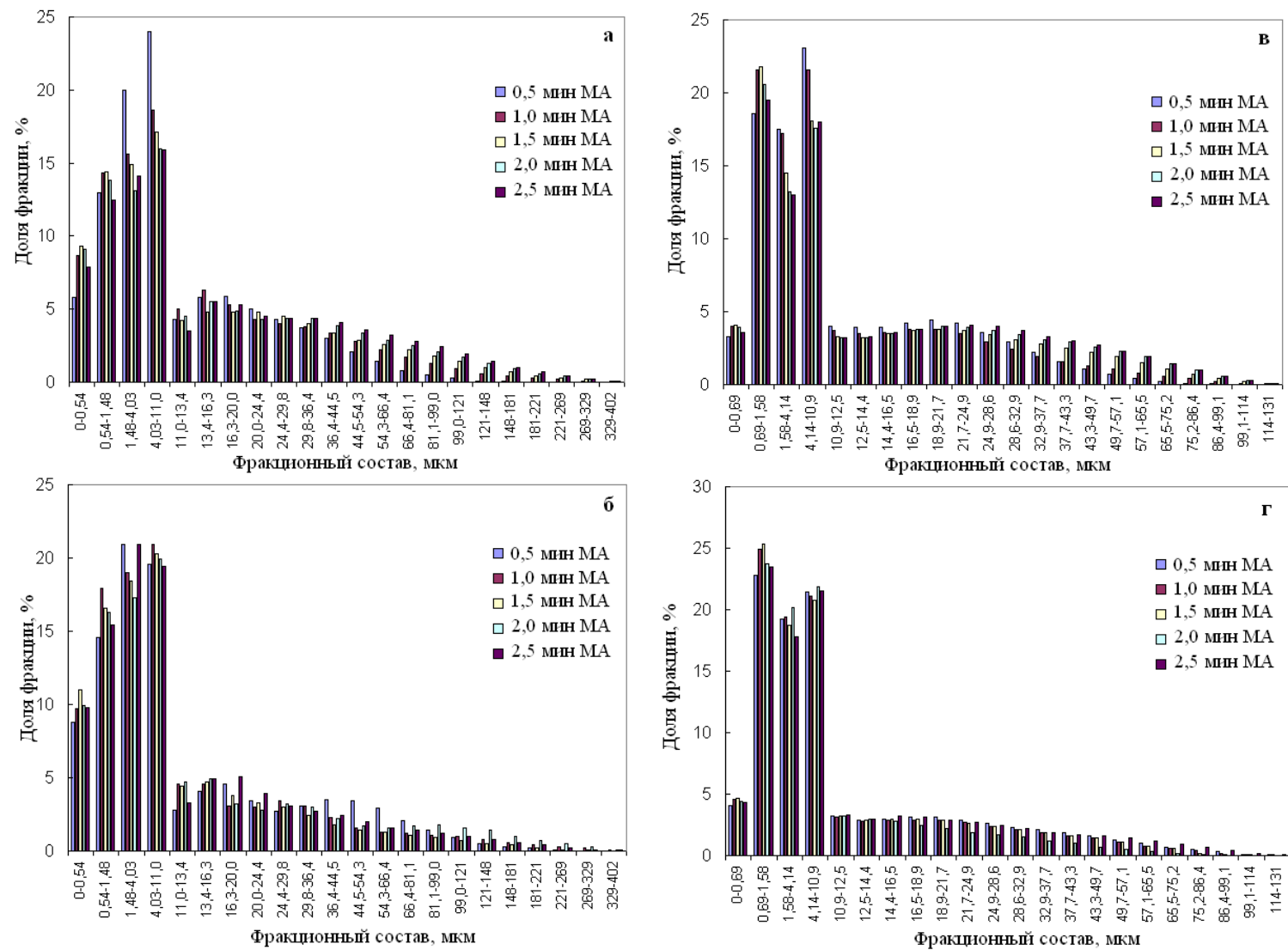


Рис. 5.1 – Гранулометрический состав измельченного низкосортного вольфамитового концентрата

увеличении продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин для: исходного концентрата при соотношении масс шаров и концентрата в мельнице $M_{ш}:M_{к}=200:10$ до 62,8-50,4 % и при $M_{ш}:M_{к}=800:10$ до 63,9-65,5 %; измельченного концентрата при $M_{ш}:M_{к}=200:10$ с 15 % до 62,5-54,1 % и при $M_{ш}:M_{к}=800:10$ с 15 % до 67,5-70,2 %. Следует отметить, что доля фракции 44,5-99 мкм при $M_{ш}:M_{к}=200:10$ возрастает при МА исходного концентрата в течение 0,5-2,5 мин с 4,8 до 12 %, а измельченного концентрата с 2,6 до 9,9 % при одновременном снижении доли фракции крупностью менее 11 мкм, что возможно связано с частичной агломерацией частиц при ударном режиме (т.е. $M_{ш}:M_{к}=200:10$). Однако увеличение продолжительности МА мало влияет на характер гистограмм распределения частиц по крупности у рассматриваемых образцов (рис. 5.2).

Влияние продолжительности МА исходного и измельченного концентрата на удельную поверхность ($S_{уд}$) активированного материала приведена на рис.5.3.

Установлено, что как для исходного, так и измельченного концентрат активирование при $M_{ш}:M_{к}=200:1$ (ударный режим) сопровождается снижением $S_{уд}$ с увеличением продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин (с 4,41 до 4,15 м²/г и с 3,46 до 3,15 м²/г, соответственно), а при $M_{ш}:M_{к}=800:1$ (истирающий режим) зависимости выходят на плато (~4,6 и ~3,8 м²/г, соответственно). Кроме того, активирование исходного (крупного) концентрата сопровождается увеличением $S_{уд}$ в ~1,3 раза по сравнению с МА предварительно измельченного концентрата, что позволит исключить операцию измельчения в технологической схеме для концентратов аналогичного фракционного состава и сократит затраты на передел.



а - исходный концентрат $M_{ш}:M_k=200:10$; *б* - исходный концентрат $M_{ш}:M_k=800:10$;
в - измельченный концентрат $M_{ш}:M_k=200:10$; *г* - измельченный концентрат $M_{ш}:M_k=800:10$

Рис.5.2 – Гистограммы гранулометрических составов низкосортного вольфрамитового концентрата после МА в «сухом» режиме.



Рис. 5.3 – Изменение удельной поверхности низкосортного вольфрамитового концентрата после МА в «сухом» режиме

Количество энергии ($\Delta G_{пов}$), запасенное низкосортным вольфрамитовым концентратом, при разрушении в процессе МА в «сухом» режиме рассчитано по уравнению (1.5) с учетом фазового состава. Результаты расчета приведены в табл.5.2.

Таблица 5.2 - Количество энергии ($\Delta G_{пов}$, кДж/моль), запасенное низкосортным вольфрамитовым концентратом, при разрушении в процессе МА в «сухом» режиме

Продолжительность МА, мин	Изменение энергии Гиббса при образовании новой поверхности, кДж/моль			
	исходный концентрат $M_{ш}:M_k=200:10$	исходный концентрат $M_{ш}:M_k=800:10$	измельченный концентрат $M_{ш}:M_k=200:10$	измельченный концентрат $M_{ш}:M_k=800:10$
0,5	1,17	1,23	0,78	0,88
1,0	1,17	1,26	0,79	0,89
1,5	1,12	1,24	0,78	0,88
2,0	1,11	1,23	0,64	0,86
2,5	1,10	1,23	0,57	0,79

Из табл. 5.2 видно, что количество энергии, запасенное в виде новой поверхности, не превышает 1,23 кДж/моль.

Результаты гранулометрического анализа измельченного концентрата активированного в «мокром» режиме в течение 0,5 и 2,5 мин, показаны на рис.5.4. Характер гистограмм значительно отличается от гистограмм, полученных при «сухом» режиме МА (рис.5.2). Установлено, что с увеличением продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин сопровождается увеличением доли частиц крупностью менее 10 мкм с ~55 % до 100 %.

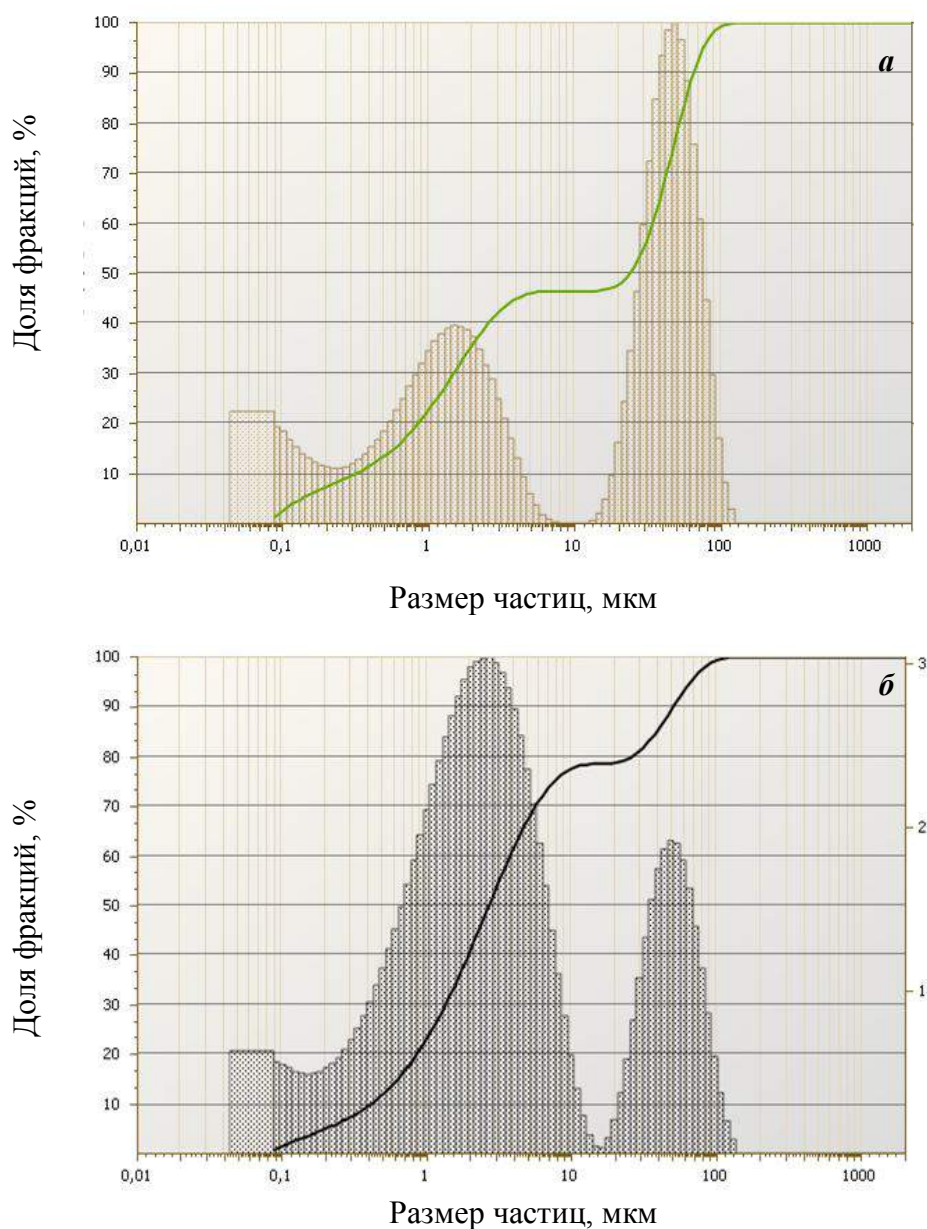


Рис. 5.4 – Гранулометрический состав концентрата после МА в «мокром» режиме при:
a - $M_{ш} : M_{в} : M_{к} = 200:10:10$, $\tau_{МА} = 0,5$ мин; *б* - $M_{ш} : M_{в} : M_{к} = 200:10:10$, $\tau_{МА} = 2,5$ мин

Вышеизложенное подтверждает установленный ранее факт, что при МА в «мокром» режиме запасенная энергия в основном расходуется на измельчение обрабатываемого материала, что объясняется действием эффекта Ребиндера.

Количество энергии ($\Delta G_{пов}$), запасенное низкосортным вольфрамитовым концентратом, при разрушении в процессе МА в «мокром» режиме рассчитано по уравнению (1.5) с учетом фазового состава. Результаты расчета приведены в табл.5.3.

Таблица 5.3 - Величина удельной поверхности и количество энергии ($\Delta G_{\text{пов}}$, кДж/моль), запасенное измельченным низкосортным вольфрамитовым концентратом, при разрушении в процессе МА в «мокром» режиме

Режимы МА и характеристики концентрата	Показатели							
	200:10:10		200:30:10		800:10:10		800:30:10	
$M_{\text{ш}}:M_{\text{в}}:M_{\text{к}}$ при МА								
Продолжительность МА, мин	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5	2,5
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	4,84	5,41	4,06	5,00	5,32	5,41	4,93	5,39
$\Delta G_{\text{пов}}$, кДж/моль	1,18	1,35	0,95	1,23	1,32	1,35	1,21	1,34

Примечание к табл.5.3: $M_{\text{ш}}:M_{\text{в}}:M_{\text{к}}$ – соотношение масс шаров, воды и концентрата в барабане мельницы.

Из табл. 5.3 видно, что количество энергии, запасенное в виде новой поверхности, не превышает 1,35 кДж/моль за 2,5 мин МА в «мокром» режиме, что на ~10 % выше, чем при МА в «сухом» режиме.

Для оценки изменения энергосодержания и реакционной способности фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата использована зависимость (5.1).

В табл. 5.4 и на рис. 5.5-5.7 приведены результаты РСА образцов исходного, измельченного и после МА низкосортного вольфрамитового концентрата и результаты расчета количества запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} .

Зависимости изменения величины различных видов усвоенной энергии (ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e , ΔE_{Σ}) от продолжительности механообработки в интервале 0,5-2,5 минут представлены на рис. 5.8. Изменение каждого из видов энергии во времени имеет волновой характер.

При увеличении энергонагружения в 4 раза при МА исходного концентрата ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$ с 200:10 до 800:10) период колебаний ΔE_{Σ} и ΔE_d увеличивается в 1,5 раза (рис. 5.8 а,б), а амплитуда колебания уменьшается в ~2,2 и 5,5 раз, соответственно. Величина ΔE_s с увеличением продолжительности МА растет интенсивней для образцов неизмельченного концентрата активированного при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$ 800:10 (рис. 5.8 в). Однако за 2,5 мин МА рассматриваемых образцов величина ΔE_s достигает значения ~17 кДж/моль. Энергия микродеформации при увеличении энергонагружения растет интенсивней для образца активированного при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$ 200:10. Тем не менее, как и в случае с зависимостью ΔE_s от

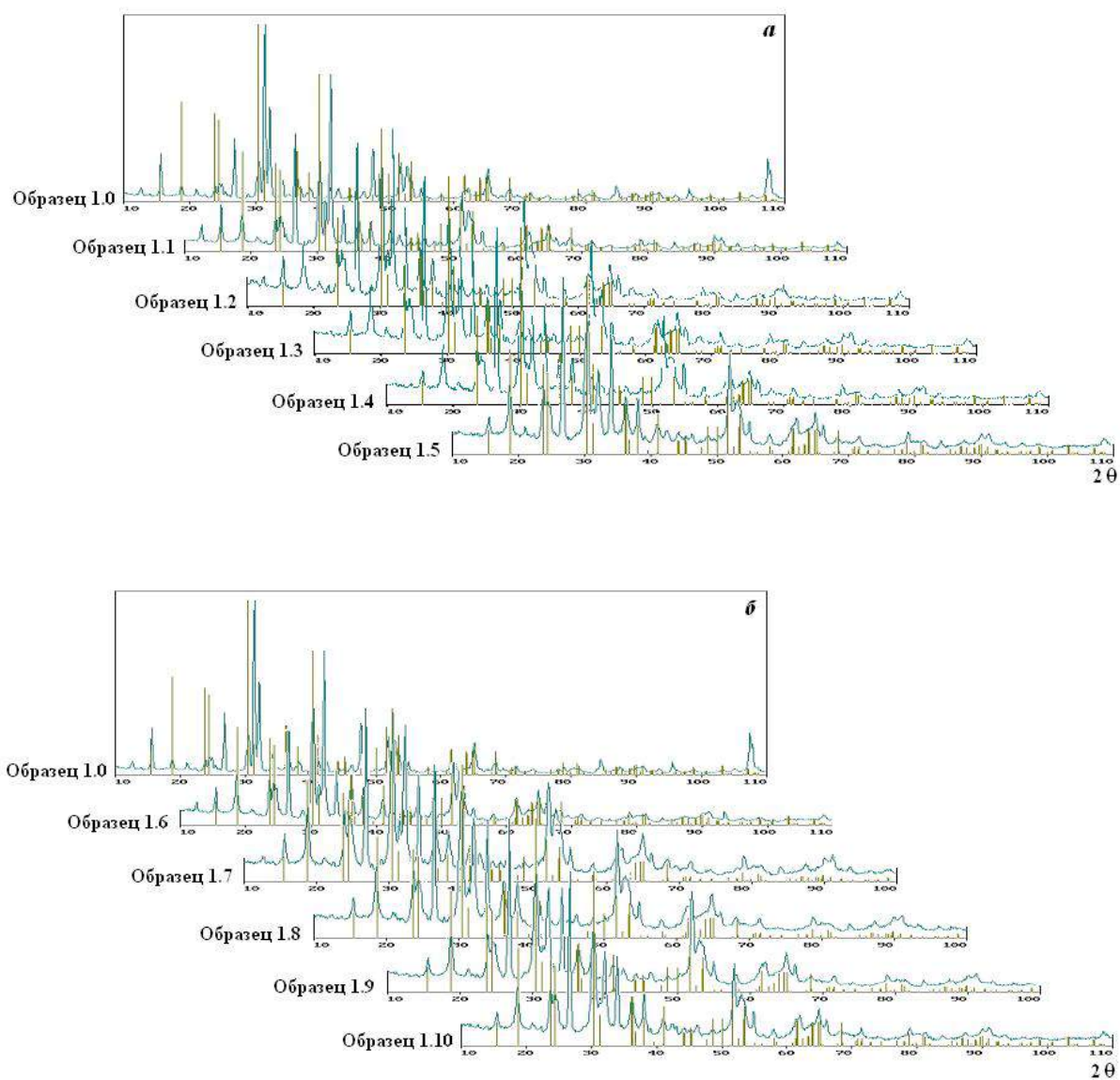


Рис. 5.5 – Дифрактограммы исходных и активированных в «сухом» режиме образцов неизмельченного низкосортного вольфрамитового концентрата при: *a* - $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$; *б* - $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$ (показаны линии фазы вольфрамита)

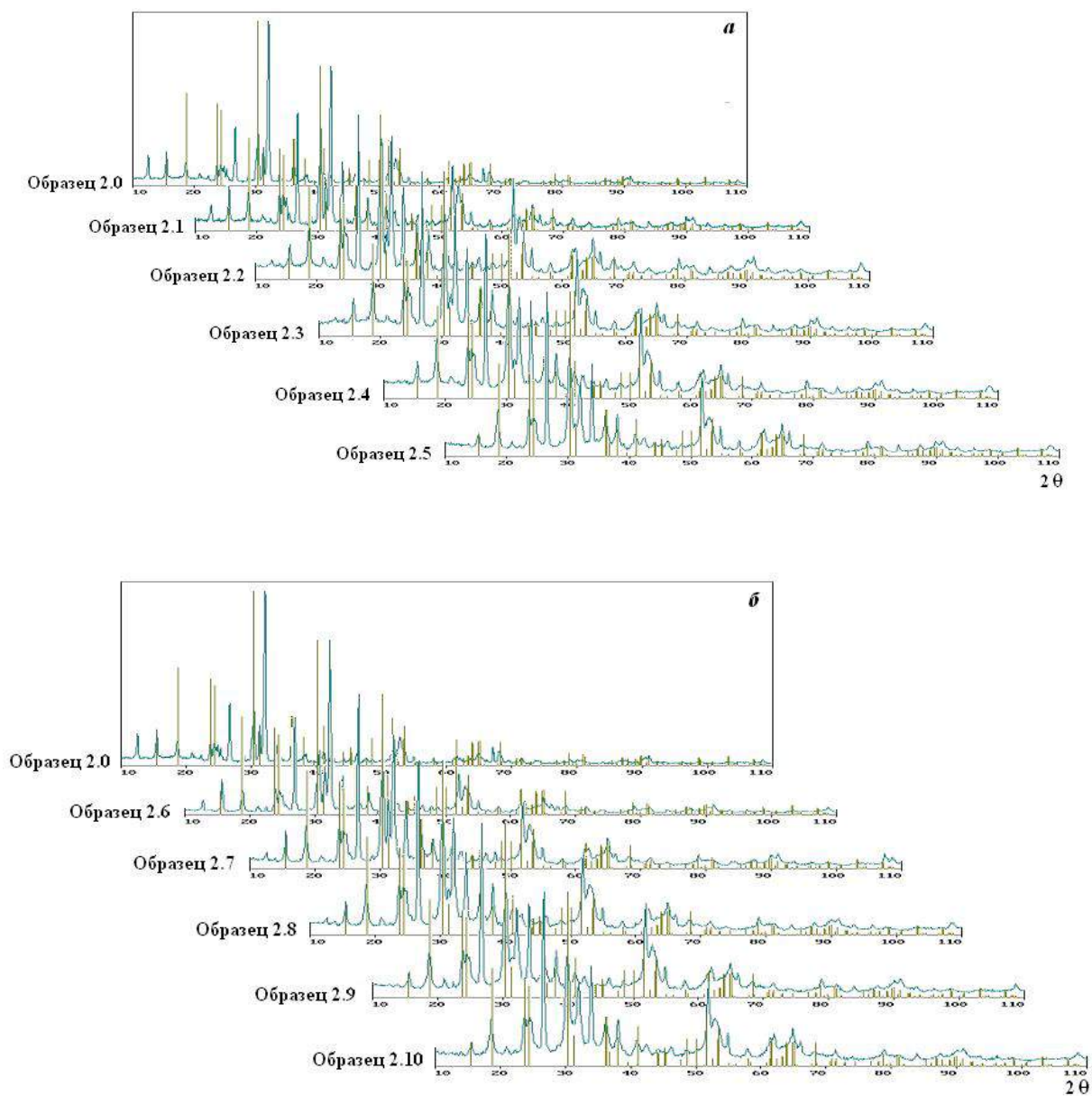


Рис.5.6 – Дифрактограммы исходных и активированных в «сухом» режиме образцов измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата при: *a* - $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$; *б* - $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$ (показаны линии фазы вольфрамита)

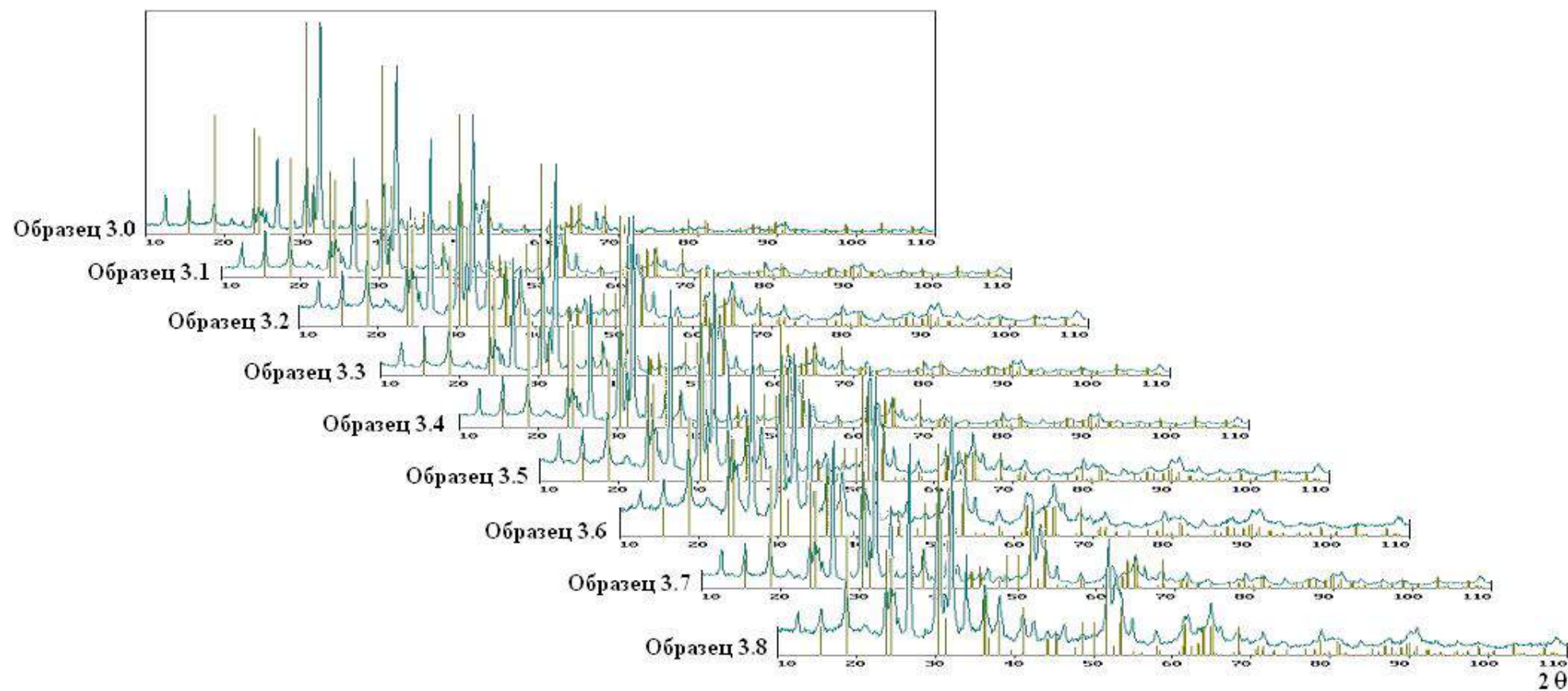


Рис.5.7- Дифрактограммы исходных и активированных в «мокро» режиме образцов измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата (показаны линии фазы вольфрамита)

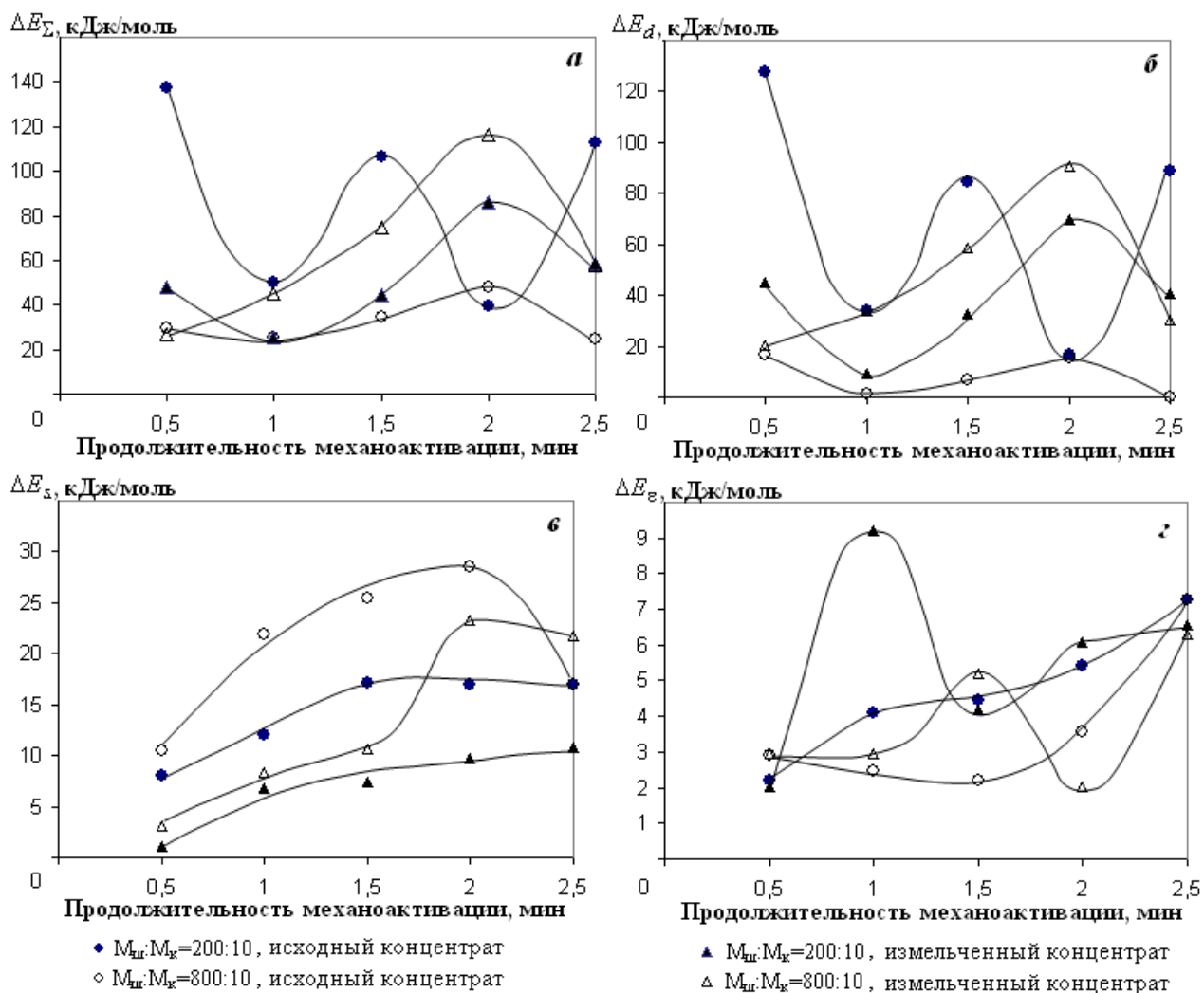
Таблица 5.4 -Режимы МА-обработки*, результаты РСА фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата и изменения энергии активации процесса выщелачивания

№	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микроде-формация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$	$\Delta E_a^{\text{ур.5.5-5.7}}$
		А			кДж/моль					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Механоактивация в «сухом» режиме исходного низкосортного вольфрамитового концентрата										
1.0	Исходный	$a=4,764; b=5,721$ $c=4,972; \beta=90,459$	>5000	-	-	-	-	-	-	-
1.1	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15;$ $\tau_a=0,5$ мин	$a=4,750; b=5,720$ $c=4,966; \beta=90,376$	640 ± 100	0.33 ± 0.1	127,64	7,96	2,19	137,79	11,83	9,87
1.2	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15;$ $\tau_a=1,0$ мин	$a=4,769; b=5,718$ $c=4,975; \beta=90,391$	426 ± 20	0.45 ± 0.02	33,66	11,96	4,08	49,70	45,35	38,76
1.3	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15;$ $\tau_a=1,5$ мин	$a=4,772; b=5,722$ $c=4,977; \beta=90,432$	299 ± 20	0.47 ± 0.02	84,80	17,05	4,45	106,30	19,33	22,61
1.4	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15;$ $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,760; b=5,725$ $c=4,970; \beta=90,601$	301 ± 20	0.52 ± 0.02	16,83	16,93	5,44	39,20	30,89	46,87
1.5	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15;$ $\tau_a=2,5$ мин	$a=4,768; b=5,729$ $c=4,976; \beta=90,717$	300 ± 50	0.60 ± 0.1	88,73	16,99	7,25	112,97	18,96	21,75
1.6	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60;$ $\tau_a=0,5$ мин	$a=4,760; b=5,718$ $c=4,976; \beta=90,421$	485 ± 50	0.38 ± 0.04	16,39	10,51	2,91	29,81	35,21	36,06
1.7	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60;$ $\tau_a=1,0$ мин	$a=4,766; b=5,721$ $c=4,970; \beta=90,255$	232 ± 15	0.35 ± 0.02	1,09	21,93	2,47	25,49	63,15	45,46
1.8	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60;$ $\tau_a=1,5$ мин	$a=4,759; b=5,726$ $c=4,974; \beta=90,490$	200 ± 15	0.33 ± 0.02	6,56	25,44	2,19	34,19	58,89	53,07
1.9	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60;$ $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,766; b=5,718$ $c=4,975; \beta=90,20$	178 ± 10	0.42 ± 0.02	15,52	28,58	3,55	47,65	48,77	58,90
1.10	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60;$ $\tau_a=2,5$ мин	$a=4,758; b=5,726$ $c=4,974; \beta=90,510$	300 ± 50	0.60 ± 0.1	0,22	16,99	7,25	24,46	36,58	44,60
Механоактивация в «сухом» режиме измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата										
2.0	Исходный	$a=4,765; b=5,726$ $c=4,974; \beta=90,484$	~1000	~0.15	-	-	-	-	-	-
2.1	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15;$ $\tau_a=0,5$ мин	$a=4,762; b=5,722$ $c=4,973; \beta=90,410$	817 ± 100	0.35 ± 0.02	44,97	1,14	2,01	48,12	42,98	38,72

* $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$ – соотношение масс шаров и концентрата в барабане мельницы; $M_{\text{ш}}:M_{\text{в}}:M_{\text{к}}$ – соотношение масс шаров, воды и концентрата в барабане мельницы; $Z_{\text{ш}}$ – степень заполнения барабана мельницы шарами

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2.2	$M_{ш}:M_k=200:10; Z_{ш}=0,15;$ $\tau_a=1,0$ мин	$a=4,769; b=5,723$ $c=4,974; \beta=90,467$	431 ± 25	0.37 ± 0.02	9,41	6,72	9,21	25,34	45,56	58,16
2.3	$M_{ш}:M_k=200:10; Z_{ш}=0,15;$ $\tau_a=1,5$ мин	$a=4,769; b=5,723$ $c=4,978; \beta=90,529$	408 ± 35	0.48 ± 0.02	32,95	7,38	4,18	44,51	44,86	45,88
2.4	$M_{ш}:M_k=200:10; Z_{ш}=0,15;$ $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,759; b=5,722$ $c=4,972; \beta=90,500$	344 ± 50	0.57 ± 0.05	69,91	9,70	6,09	85,70	42,18	47,37
2.5	$M_{ш}:M_k=200:10; Z_{ш}=0,15;$ $\tau_a=2,5$ мин	$a=4,766; b=5,727$ $c=4,979; \beta=90,534$	320 ± 50	0.59 ± 0.05	40,94	10,81	6,55	58,30	42,17	50,63
2.6	$M_{ш}:M_k=800:10; Z_{ш}=0,60;$ $\tau_a=0,5$ мин	$a=4,765; b=5,723$ $c=4,973; \beta=90,205$	625 ± 55	0.41 ± 0.02	20,60	3,05	2,93	26,58	43,83	38,54
2.7	$M_{ш}:M_k=800:10; Z_{ш}=0,60;$ $\tau_a=1,0$ мин	$a=4,763; b=5,723$ $c=4,973; \beta=90,476$	381 ± 25	0.41 ± 0.02	33,86	8,27	2,93	45,06	55,39	45,48
2.8	$M_{ш}:M_k=800:10; Z_{ш}=0,60;$ $\tau_a=1,5$ мин	$a=4,758; b=5,723$ $c=4,974; \beta=90,439$	324 ± 100	0.53 ± 0.10	58,82	10,61	5,20	74,63	54,61	47,92
2.9	$M_{ш}:M_k=800:10; Z_{ш}=0,60;$ $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,752; b=5,730$ $c=4,969; \beta=90,674$	179 ± 100	0.35 ± 0.10	90,87	23,33	2,01	116,21	51,64	50,86
2.10	$M_{ш}:M_k=800:10; Z_{ш}=0,60;$ $\tau_a=2,5$ мин	$a=4,760; b=5,724$ $c=4,976; \beta=90,593$	190 ± 100	0.58 ± 0.06	30,05	21,69	6,32	58,06	39,94	64,21
Механоактивация в «мокрое» режиме исходного низкосортного вольфрамитового концентрата										
3.0 (2.0)	Исходный	$a=4,765; b=5,726$ $c=4,974; \beta=90,484$	~ 1000	~ 0.15	-	-	-	-	-	-
3.1	$M_{ш}:M_b:M_k=200:10:10;$ $Z_{ш}=0,15; \tau_a=0,5$ мин	$a=4,768; b=5,719$ $c=4,969; \beta=90,496$	867 ± 90	0.36 ± 0.01	47,39	0,78	2,16	50,33	28,61	31,21
3.2	$M_{ш}:M_b:M_k=200:10:10;$ $Z_{ш}=0,15; \tau_a=2,5$ мин	$a=4,760; b=5,722$ $c=4,973; \beta=90,419$	618 ± 100	0.33 ± 0.03	57,42	3,14	1,74	62,30	40,98	33,14
3.3	$M_{ш}:M_b:M_k=200:30:10;$ $Z_{ш}=0,15; \tau_a=0,5$ мин	$a=4,770; b=5,722$ $c=4,969; \beta=90,329$	646 ± 50	0.30 ± 0.01	18,85	2,79	1,36	23,00	25,12	27,05
3.4	$M_{ш}:M_b:M_k=200:30:10;$ $Z_{ш}=0,15; \tau_a=2,5$ мин	$a=4,766; b=5,722$ $c=4,976; \beta=90,341$	839 ± 200	0.35 ± 0.04	2,04	0,98	2,01	5,03	16,77	12,53
3.5	$M_{ш}:M_b:M_k=800:10:10;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=0,5$ мин	$a=4,767; b=5,720$ $c=4,970; \beta=90,479$	521 ± 100	0.33 ± 0.03	42,40	4,68	1,74	48,82	31,2	33,01
3.6	$M_{ш}:M_b:M_k=800:10:10;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=2,5$ мин	$a=4,752; b=5,720$ $c=4,963; \beta=90,310$	296 ± 50	0.39 ± 0.04	176,38	12,10	2,61	191,09	38,53	37,79
3.7	$M_{ш}:M_b:M_k=800:30:10;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=0,5$ мин	$a=4,758; b=5,719$ $c=4,969; \beta=90,352$	588 ± 100	0.32 ± 0.03	108,86	3,56	1,61	114,03	31,44	35,05
3.8	$M_{ш}:M_b:M_k=800:30:10;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=2,5$ мин	$a=4,754; b=5,718$ $c=4,970; \beta=90,378$	311 ± 60	0.40 ± 0.04	132,97	11,27	2,77	147,01	38,56	37,72

Примечание к табл. 5.4: фаза вольфрамит имеет $E_{реш}=29616,26$ кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что вольфрамит – координационный оксид), $E_{пов}=2,04$ Дж/м² [136], $E_{ю}=322,83$ ГПа [136], $V_{mol}=41,56$ см³/моль. При расчете $E_{реш}$, $E_{пов}$, $E_{ю}$, V_{mol} учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите стандартного концентрата составляет 30 % (определено по кристаллохимическому параметру a) [162].



a - ΔE_Σ , *б* - ΔE_d , *в* - ΔE_s , *г* - ΔE_ε

Рис. 5.8 - Зависимости изменения количеств энергии, усвоенных фазой вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата от продолжительности механоактивации

продолжительности МА, за 2,5 мин МА значения ΔE_ε принимают одинаковые значения ~7,3 кДж/моль.

Увеличение энергонагружения в 4 раза при МА измельченного концентрата (Mш:Мк с 200:10 до 800:10) период колебаний ΔE_Σ и ΔE_d, как и в случае с неизмельченным концентратом, увеличивается в 1,5 раза (рис. 5.8 *a,б*). Однако в отличие от исходного концентрата амплитуда колебания увеличивается в ~1,4 и 1,3 раз, соответственно. Величина ΔE_s начинает расти интенсивней для образцов измельченного концентрата активированного при Mш:Мк 800:10 после 1,5 мин МА с 10,6 до 23,3 кДж/моль (рис. 5.8 *в*), но не достигает значений полученных для исходного концентрата 28,6 кДж/моль. При сопоставимых условиях значения ΔE_s для образцов исходного концентрата в ~1,2-1,7 раз выше, чем для образцов измельченного концентрата.

Увеличение энергонагружения ($M_{ш}:M_k$ с 200:10 до 800:10) не изменяет период колебаний ΔE_ϵ , но уменьшает амплитуду колебания в $\sim 1,8$ раз и как в предыдущем случае за 2,5 мин МА происходит выравнивание значений ΔE_ϵ ($\sim 6,3$ кДж/моль).

Такой сложный характер изменения количества усвоенной энергии объясняет высокую нестабильность результатов применения механоактивации. В связи с тем, что процесс усвоения подведенной при МА энергии имеет волновой характер, то *наиболее эффективно начало механообработки.*

Исследование характера структурных нарушений (по РСА) при механоактивации выявило следующее:

1. Изменение энергии ΔE_d - *первично*;
2. Изменение энергии ΔE_s - *вторично*;
3. Трансформации ΔE_d в ΔE_s соответствует максимальное значение доли микродеформации ΔE_ϵ , что вполне объяснимо – перед превращением напряжение наибольшее.

Это хорошо видно на графиках изменения долей запасенных видов энергии, рассчитанных по уравнению (5.1) (рис.5.9).

При этом 1 этап процесса МА связан с образованием новой поверхности (рис.5.3) и существенным изменением ближнего порядка кристаллической решетки минерала, т.е ΔE_d (20-140 кДж/моль). На 2 этапе происходит частичная релаксация внутренних напряжений, что сопровождается полной или частичной трансформацией энергии ΔE_d в энергию свежесформированной поверхности ОКР - ΔE_s (до 5-21 кДж/моль) и энергию микродеформаций - ΔE_ϵ (до 2-9 кДж/моль). Удельная поверхность материала остается практически стабильной (рис.5.3). На 3 этапе происходит вторичная деформация кристаллической решетки минерала, т.е рост ΔE_d до 20-80 кДж/моль. На определенной стадии механической обработки вещество уже не «удерживает» подводимую энергию, что сопровождается частичной гибелью возникших структурных дефектов (рис. 5.8в).

Кроме того, при активации неизмельченного концентрата при $M_{ш}:M_k=800:10$ в ΔE_Σ преобладает доля энергии ΔE_s , тогда как в остальных случаях преобладает доля энергии ΔE_d .

Установлен линейный характер зависимостей ΔE_Σ от ΔE_d для всех серий опытов (табл.5.4, рис.5.10):

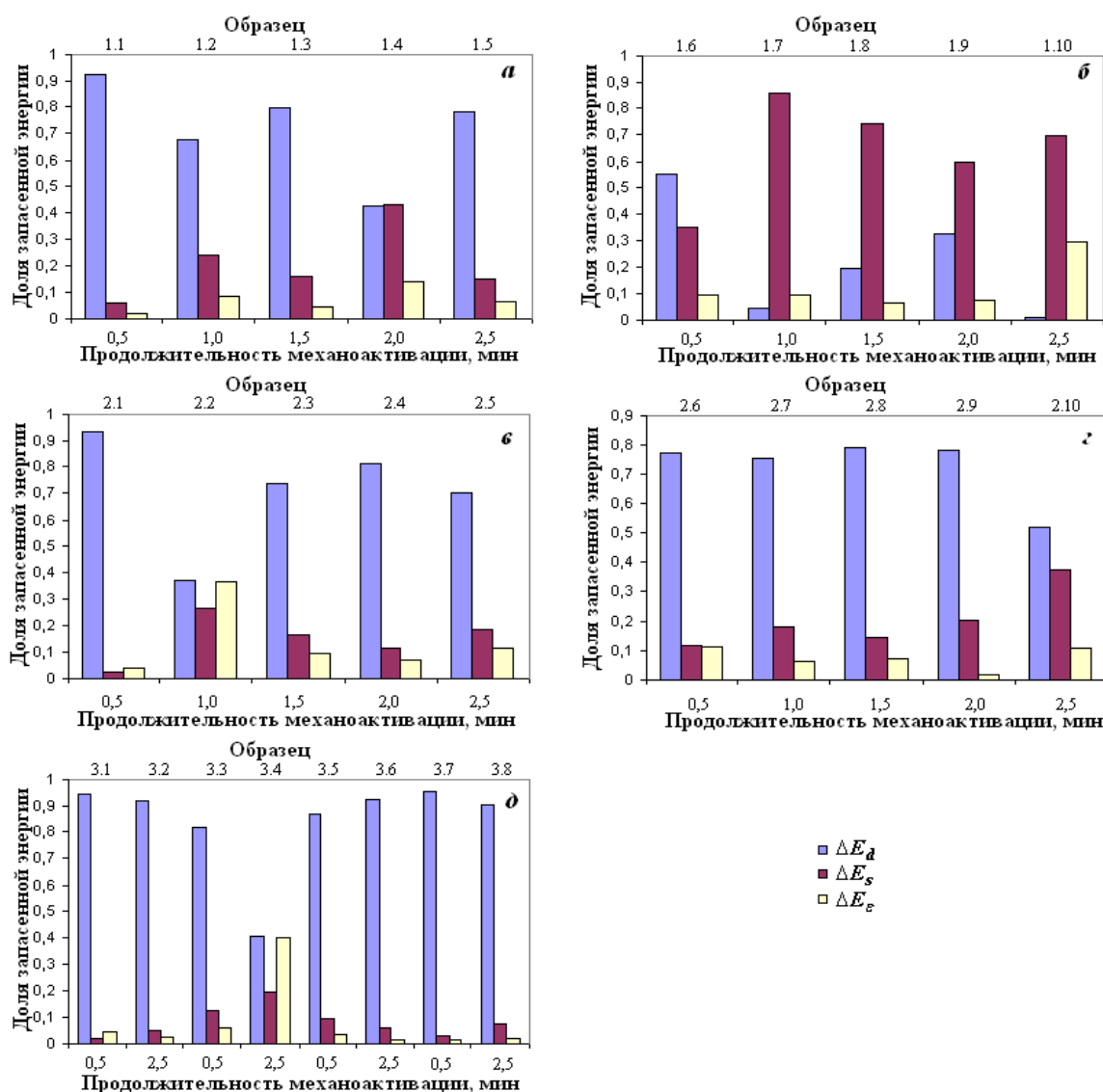


Рис.5.9 – Оценка соотношений энергий $\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_\varepsilon$ в ΔE_Σ для фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл.5.4): а – «сухой» режим МА исходного концентрата, $M_{ш}:M_k=200:10$; б – «сухой» режим МА исходного концентрата, $M_{ш}:M_k=800:10$; в – «сухой» режим МА измельченного концентрата, $M_{ш}:M_k=200:10$; г – «сухой» режим МА измельченного концентрата, $M_{ш}:M_k=800:10$; д – «мокрый» режим МА измельченного концентрата

- неизмельченный концентрат, «сухая» МА

$$\Delta E_\Sigma = 0,9223 \Delta E_d + 22,408; \quad R^2 = 0,9729; \quad (5.2)$$

- измельченный концентрат, «сухая» МА

$$\Delta E_\Sigma = 1,1089 \Delta E_d + 10,304; \quad R^2 = 0,9323; \quad (5.3)$$

- измельченный концентрат, «мокрая» МА

$$\Delta E_{\Sigma} = 1,0689 \Delta E_d + 1,8648; \quad R^2 = 0,9987. \quad (5.4)$$

Предположительно свободный член этих уравнений характеризует способность вольфрамита накапливать структурные дефекты, влияющие на изменение суммы энергий ΔE_{Σ} и ΔE_{ε} . Так для исходного и измельченного вольфрамита активированного в «сухом» режиме и измельченного вольфрамита активированного в «мокром» режиме величина свободного члена уравнений (5.2-5.4) составляет ~22,4; ~10,3 и ~1,9 кДж/моль, соответственно. Резонно предположить, что на величину свободного члена влияют как гранулометрический состав материала, так и режим МА.

По данным табл. 5.1 в исходном концентрате доля фракции ≥ 56 мкм составляет ~94%, тогда как для измельченного концентрата доля этой фракции ~44 %. На данном этапе исследований соотношением доли фракции более и менее 56 мкм можно объяснить уменьшение свободного члена в уравнении (5.3) по сравнению с уравнением (5.2) практически в 2 раза*. С эффектом Ребиндера связано уменьшение способности измельченного концентрата активированного в «мокром» режиме накапливать дефекты структуры (т.к. подведенная энергия в основном расходуется на измельчение) по сравнению с активацией в «сухом» режиме измельченного и исходного концентрата, соответственно, в ~5 и ~12 раз.

На рис. 5.10 приведены зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d , построенные по уравнениям (5.2-5.4). Анализ зависимостей выявил большее изменение ΔE_{Σ} от ΔE_d для концентрата активированного в «сухом» режиме. Причем в интервале ΔE_d от 0 до ~70 кДж/моль наибольший эффект достигается для исходного концентрата, тогда как при ΔE_d более 70 кДж/моль интенсивное изменение ΔE_{Σ} наблюдается для измельченного концентрата активированного в «сухом» режиме. Это свидетельствует о том, что на начальном этапе активации более эффективное накопление структурных нарушений в виде ОКР и микродеформаций ΔE_{Σ} и ΔE_{ε} происходит у крупного (исходного) образца.

Из табл.5.4 видно, что в каждой серии опытов только образцы 1.1, 2.9 и 3.6 обладают максимальной энергией ΔE_d – 127,64; 90,87 и 176,38 кДж/моль и ΔE_{Σ} – 137,79; 116,21 и 191,09 кДж/моль, соответственно, что достигается за: 0,5 мин обработки

* Основная доля концентрата (~60 %) представлена фазой сидерита FeCO_3 характеризующейся энергией кристаллической решетки 21130 кДж/моль.

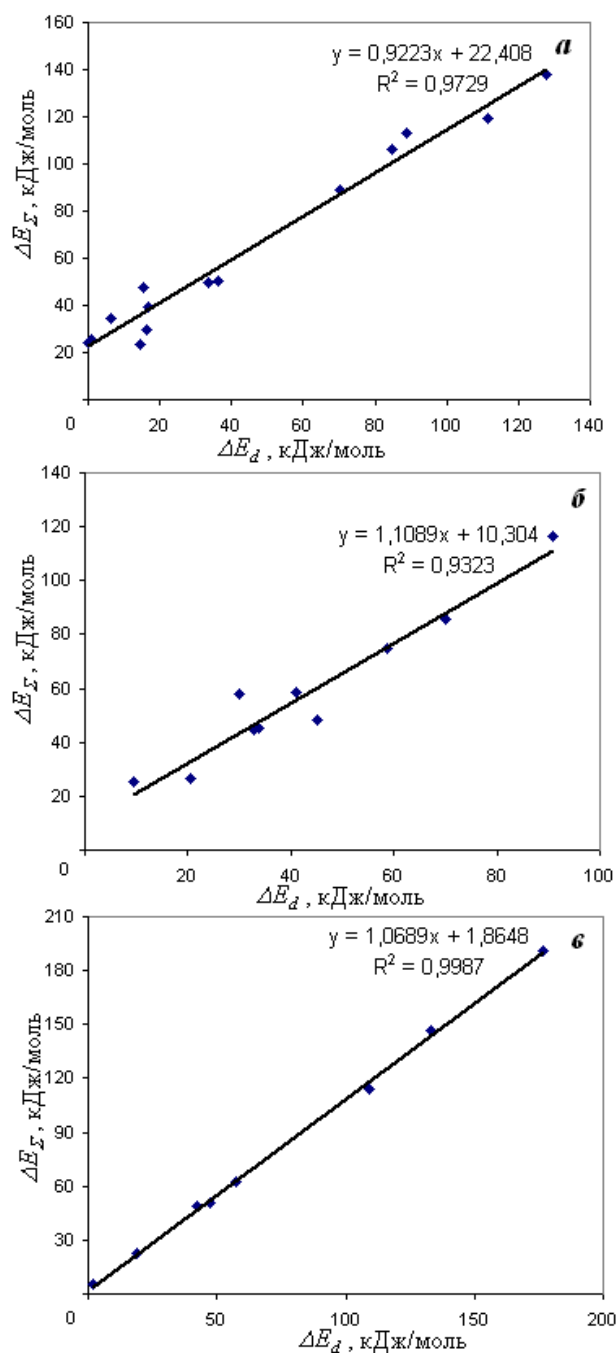


Рис. 5.10 – Зависимости изменения ΔE_Σ от ΔE_d для фазы вольфрамита: *a* – исходного концентрата, активированного в «сухом» режиме; *б* – измельченного концентрата активированного в «сухом» режиме; *в* – измельченного концентрата активированного в «мокром» режиме

исходного концентрата в «сухом» ударном режиме; 2,0 мин МА измельченного концентрата в «сухом» истирающем режиме и 2,5 мин МА измельченного концентрата в «мокром» истирающем режиме. Образцы 1.3-1.5; 1.7-1.10; 2.9-2.10; 3.6 и 3.8, характеризуются следующими значениями $(\Delta E_s + \Delta E_e)$: 21,5-24,24; 24,4-32,13; 25,34-

28,01; 14,71 и 14,04 кДж/моль, соответственно. Следует отметить, что МА исходного (неизмельченного) концентрата в «сухом» режиме позволяет достичь высоких значений ($\Delta E_s + \Delta E_e$) за более короткое время ($\geq 1-1,5$ мин) по сравнению с активацией предварительно измельченного концентрата как в «сухом» (≥ 2 мин), так и в «мокром» (2,5 мин) режимах, что согласуется с предположением сделанном на основании величин свободных членов в уравнениях (5.2-5.4).

Для определения взаимосвязи данных РСА активированных образцов с изменением энергосодержания и реакционной способности фазы вольфрамит активированного концентрата и установления зависимостей между расчетными и экспериментальными значениями количества запасенной при МА энергии проведены кинетические и технологические исследования.

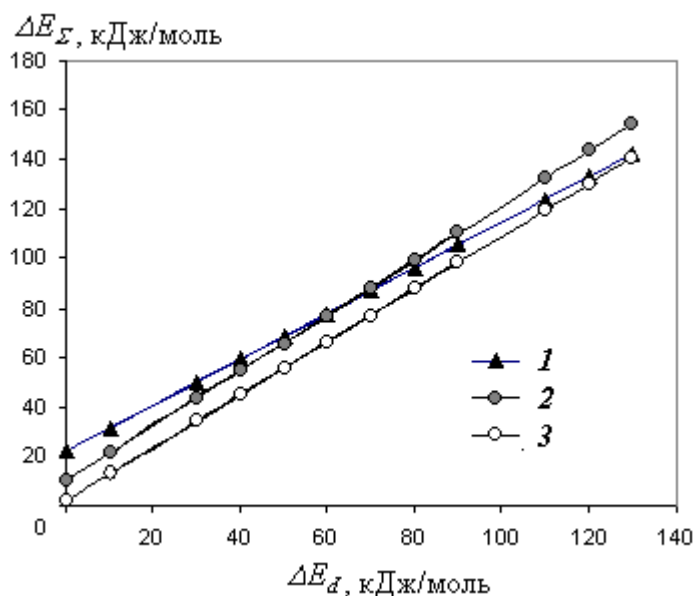


Рис. 5.11 – Зависимости изменения ΔE_Σ от ΔE_d для фазы вольфрамит низкосортного вольфрамитового концентрата: 1- исходного концентрата, активированного в «сухом» режиме; 2 – измельченного концентрата активированного в «сухом» режиме; 3 – измельченного концентрата активированного в «мокром» режиме

Кинетические исследования выщелачивания* исходного и измельченного вольфрамитового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методики, изложенной в [149]. На основании экспериментальных данных, построены зависимости степени выщелачивания (α) от времени (τ) и по начальным

* Режимы кинетических исследований т:ж=1:100; $t=80-99$ °C; [NaOH]=10 %

участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ (рис.5.12) и определены количества энергии, усвоенные вольфрамитом, по изменению энергии активации процесса щелочного выщелачивания исходного и активированного материала ($\Delta E_a = E_a^{\text{исх}} - E_a^*$) (табл.5.4).

Исследование зависимостей $\frac{\Delta E_\Sigma}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для низкосортного вольфрамитового концентрата при различных режимах МА выявило экспоненциальную зависимость для исходного концентрата активированного в «сухом» режиме и линейные зависимости для измельченного концентрата как для «сухого», так и «мокрого» режима МА (рис.5.13)

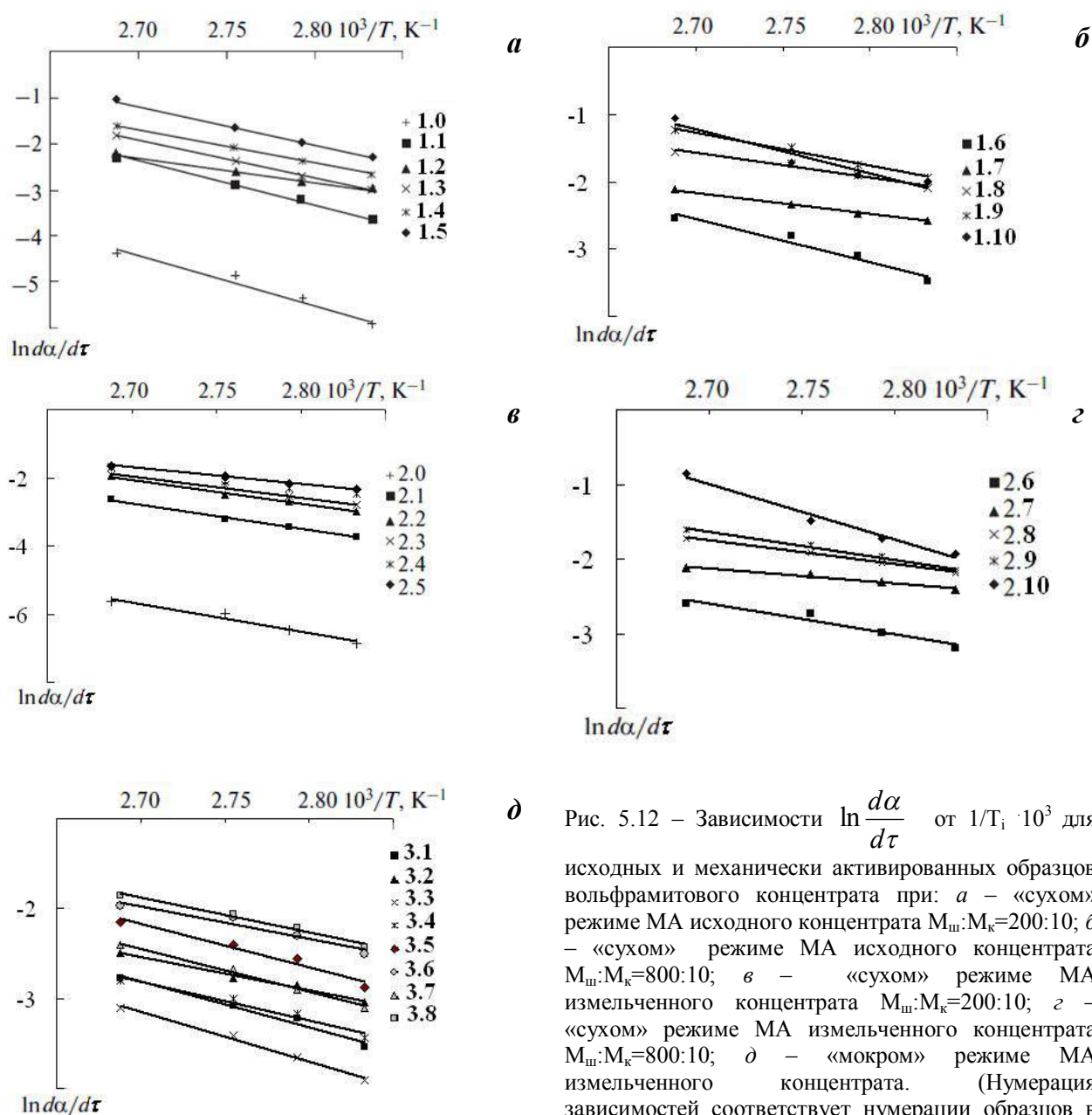


Рис. 5.12 – Зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходных и механически активированных образцов вольфрамитового концентрата при: *a* – «сухом» режиме МА исходного концентрата $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$; *б* – «сухом» режиме МА исходного концентрата $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$; *в* – «сухом» режиме МА измельченного концентрата $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$; *г* – «сухом» режиме МА измельченного концентрата $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$; *д* – «мокром» режиме МА измельченного концентрата. (Нумерация зависимостей соответствует нумерации образцов в табл.5.4 данного раздела)

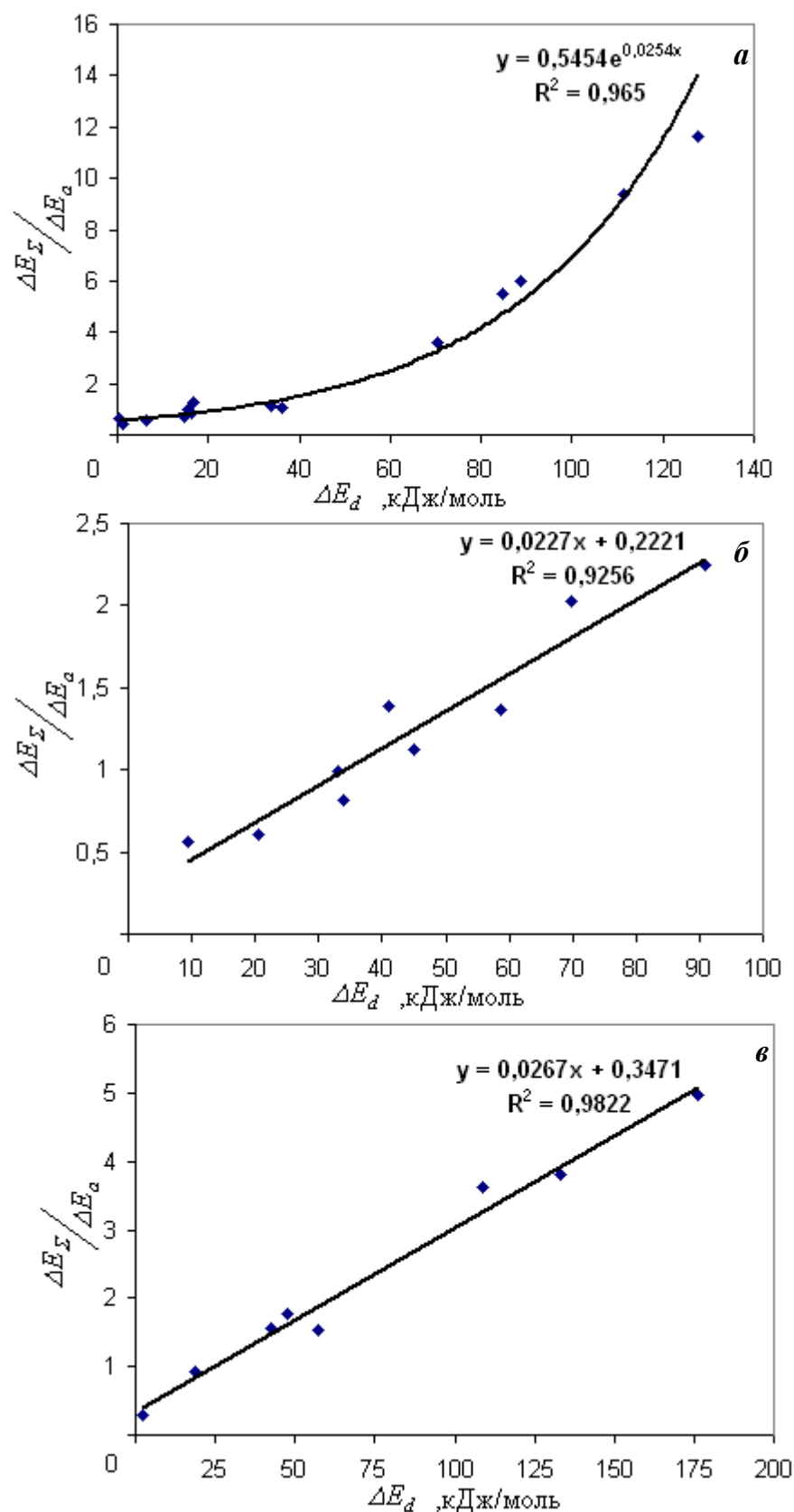


Рис.5.13 – Зависимость изменения $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_{\alpha}$ от ΔE_d для фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата: а- исходный концентрат после МА в «сухом» режиме; б- измельченный концентрат после МА в «сухом» режиме; в- измельченный концентрат после МА в «мокром» режиме

На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного щелочного выщелачивания низкосортного вольфрамитового концентрата по данным РСА. Так, для:

-вольфрамита после МА исходного низкосортного концентрата в «сухом» режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,5454e^{0,0254\Delta E_d}}, \quad (5.5)$$

-вольфрамита после МА измельченного низкосортного концентрата в «сухом» режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,0227\Delta E_d + 0,2221}, \quad (5.6)$$

- вольфрамита после МА измельченного низкосортного концентрата в «мокроем» режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,0267\Delta E_d + 0,3471}. \quad (5.7)$$

На рис. 5.14 приведены зависимости изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений ΔE_d фазы вольфрамита, полученные экспериментально и расчетным путем с применением зависимостей (5.2-5.7). Видно, что зависимость ΔE_a от ΔE_d для исходного концентрата активированного в «сухом» режиме (рис. 5.14а) носит экстремальный характер. Максимум изменения энергии активации, т.е. количества аккумулированной при МА энергии, соответствует $\Delta E_d \sim 20$ кДж/моль. Для измельченного концентрата активированного в «сухом» режиме (рис. 5.14б) изменение энергии активации во всем интервале значений ΔE_d от 0 до 100 кДж/моль составляет 47-48 кДж/моль. Для измельченного концентрата активированного в «мокроем» режиме в интервале ΔE_d от 0 до 60 кДж/моль изменение энергии активации возрастает с 10 до 35 кДж/моль, а затем асимптотически приближается к значению 36 кДж/моль при дальнейшем увеличении ΔE_d .

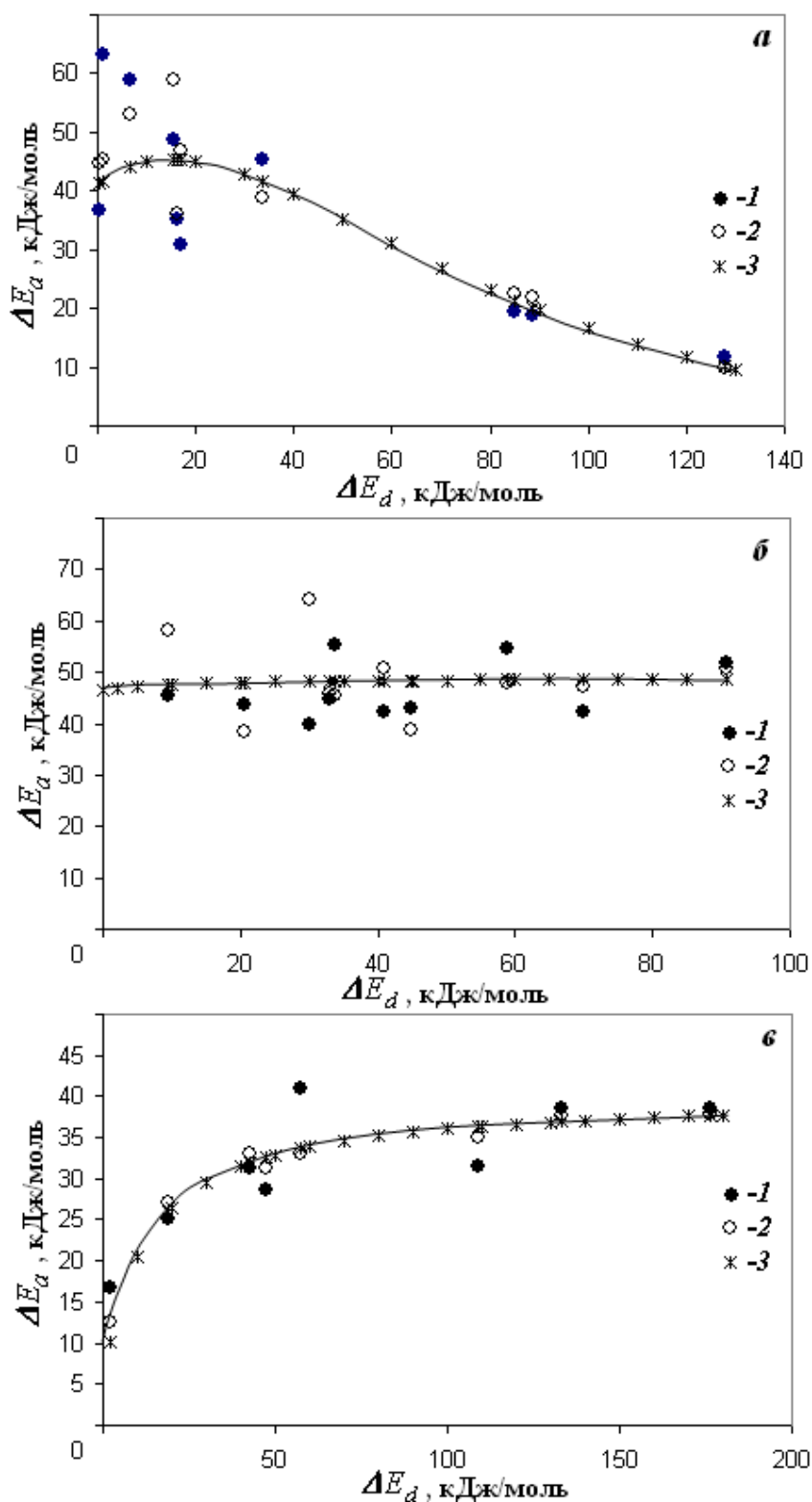


Рис.5.14 - Зависимости изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания низкосортного вольфрамитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений ΔE_d фазы вольфрамита для исходного концентрата после МА в «сухом» режиме (*a*), измельченного концентрата после МА в «сухом» режиме (*б*), измельченного концентрата после МА в «мокро» режиме (*в*): 1- эксперимент; 2- расчет по уравнениям (5.5-5.7); 3 - расчет с применением уравнений (5.2-5.4) и (5.5-5.7)

Следовательно крупность исходного концентрата и режим МА оказывают влияние на характер изменения энергии активации процесса щелочного низкотемпературного выщелачивания.

Зависимости, полученные с применением уравнений (5.2-5.4) и (5.5-5.7) не отражают характера изменения энергии активации для процесса щелочного выщелачивания исходного и измельченного вольфрамитового концентрата активированного в «сухом» режиме (рис. 5.14 *а, б*).

По всей видимости, для понимания характера изменения энергии активации от энергии структурных изменений необходимо учитывать вклад не только энергии ΔE_d , но и ΔE_s и ΔE_ϵ (зависимость 5.1).

Поверхности отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания вольфрамита (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) после МА исходного и измельченного концентрата «сухом» режиме и измельченного концентрата в «мокром» режиме приведены на рис.5.15

Из рис. 5.15*а* видно, что для исходного концентрата, активированного в «сухом» режиме зависимость изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания до и после механоактивации от энергии структурных изменений в вольфрамите низкосортного вольфрамитового концентрата носит экстремальный характер и область максимальных значений ΔE_a соответствует области, когда ΔE_d принимает значения до 60 кДж/моль, а ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) – более 16 кДж/моль.

Вид поверхностей отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания вольфрамита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$)) после МА измельченного концентрата в «сухом» и «мокром» режимах (рис.5.15*б, в*) отличается от приведенной на рис.5.15*а*. Они асимптотически приближаются к значениям 45-55 и 35-40 кДж/моль, соответственно. Из рис.5.15*б* видно, в области $\Delta E_d \leq 65$ кДж/моль и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) $\leq 8,5$ кДж/моль наблюдается рост количества запасенной при МА энергии (ΔE_a) с 20 до 40 кДж/моль. Две значительные области поверхности характеризуются практически постоянными значениями ΔE_a (40-50 и 50-60 кДж/моль). Максимальные значения ΔE_a достигаются при ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) более 15 кДж/моль.

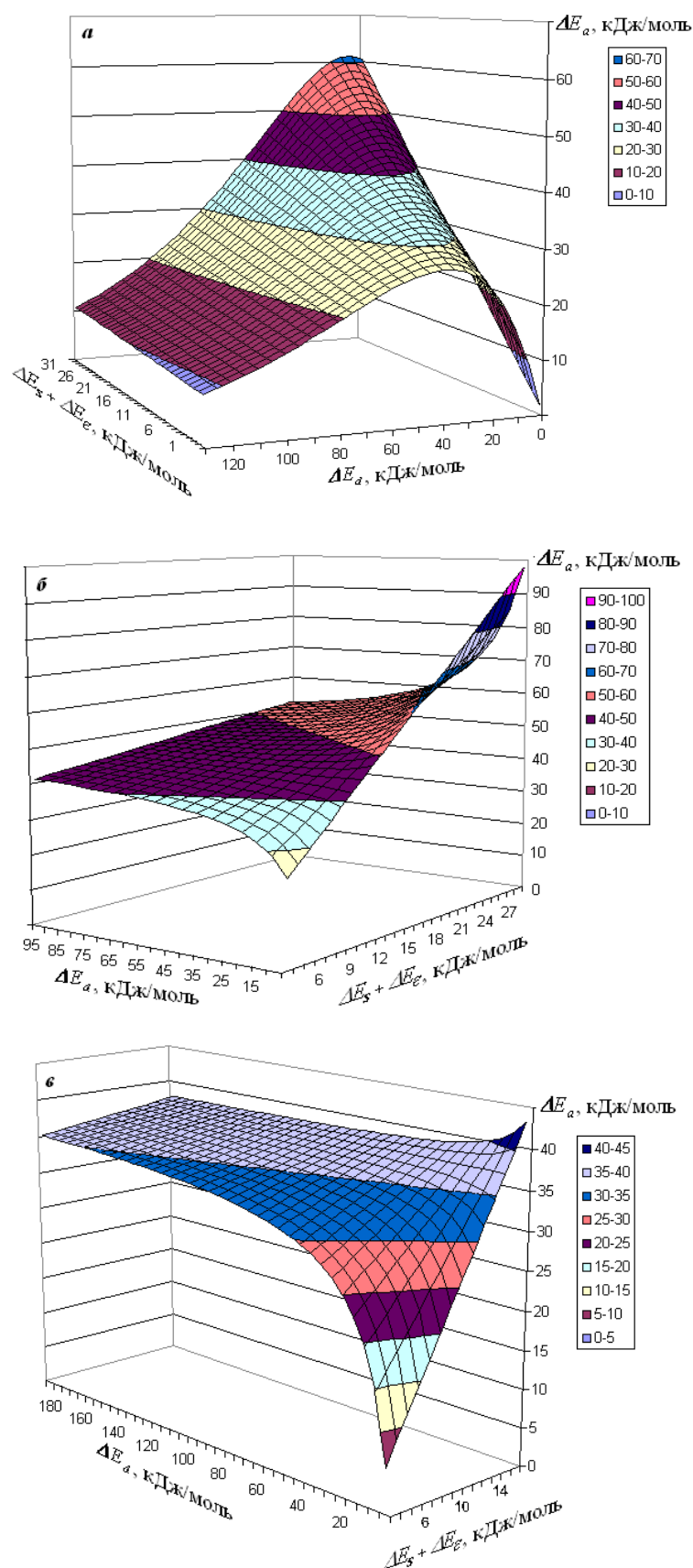


Рис.5.15 – Поверхности отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_e$)) после МА: *a* – исходного концентрата в «сухом» режиме; *b* – измельченного концентрата в «сухом» режиме; *c* – измельченного концентрата в «мокрым» режиме

Из рис. 5.15 в видно, в области $\Delta E_d \leq 40$ кДж/моль и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon) \leq 10$ кДж/моль наблюдается рост количества запасенной при МА энергии (ΔE_a) с 5 до 30 кДж/моль. Две значительные области поверхности характеризуются практически постоянными значениями ΔE_a (30-35 и 35-40 кДж/моль). Максимальные значения ΔE_a достигаются при $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ более 14 кДж/моль.

Таким образом, на основании данных РСА вольфрамита до и после МА возможно контролировать изменение энергетического состояния активированного минерала.

Однако, результаты технологических исследований (табл.5.5), показали большее влияние суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) на реакционную способность вольфрамита после МА при последующем низкотемпературном щелочном выщелачивании (рис.5.16). Наибольшее влияние этих видов энергии на показатели процесса низкотемпературного выщелачивания (менее 100 °С), возможно, связано с тем, что температуры недостаточно для эффективной реализации энергии запасенной в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки ΔE_d . Это свидетельствует о большем влиянии диффузионной составляющей на процесс низкотемпературного щелочного выщелачивания низкосортного вольфрамитового концентрата.

Таблица 5.5 - Результаты технологических исследований (т:ж=1:6; $t=99$ °С; [NaOH]=20 %)

Образец	Продолжительность выщелачивания, ч	Извлечение вольфрама в раствор, %	Образец	Продолжительность выщелачивания, ч	Извлечение вольфрама в раствор, %
Механоактивация в «сухом» режиме исходного вольфрамитового концентрата					
1.0	3	18,51			
1.1	3	69,83	1.6	3	70,57
1.2	3	83,45	1.7	3	82,29
1.3	3	97,13	1.8	3	94,69
1.4	3	98,21	1.9	3	96,75
1.5	3	99,92	1.10	3	99,99
Механоактивация в «сухом» режиме измельченного вольфрамитового концентрата					
2.0	3	25,20			
2.1	3	58,42	2.6	3	92,74
2.2	3	85,52	2.7	3	95,00
2.3	3	94,72	2.8	3	97,23
2.4	3	98,89	2.9	3	97,39
2.5	3	99,91	2.10	3	99,99
Механоактивация в «мокро» режиме исходного вольфрамитового концентрата					
3.1	2	75,96	3.5	2	88,74
	3	93,01		3	93,58
3.2	2	95,69	3.6	2	94,67
	3	99,85		3	99,90
3.3	2	69,36	3.7	2	81,49
	3	89,82		3	-
3.4	2	79,34			
	3	93,12			

Установлено, что приемлемое для производства извлечение вольфрама в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании ($\tau:\text{ж}=1:6$; $[\text{NaOH}]=20\%$; $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau=3\text{ ч}$) низкосортного вольфрамитового концентрата после МА в «сухом» или «мокроем» режимах и характеризующиеся значением $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ более 16 кДж/моль, соответственно.

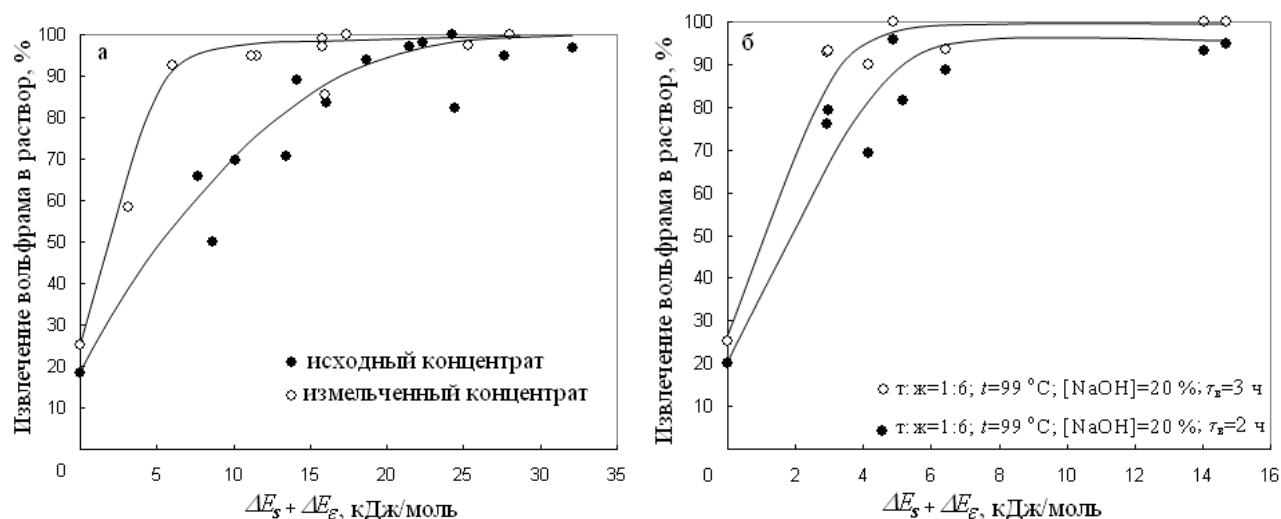


Рис. 5.16- Зависимость извлечения вольфрама в раствор при выщелачивании исходного и измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «сухом» (а) и измельченного в «мокроем» (б) режимах

Так для режимов выщелачивания $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{ж}:\tau=6$; $[\text{NaOH}]=20\%$; $\tau=3\text{ ч}$:

- при переработке активированного исходного низкосортного вольфрамитового концентрата в «сухом» режиме при соотношении $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$ и $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,2292e^{\frac{1,1515 \cdot (\text{ж}:\tau) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.8)$$

где α_W – степень выщелачивания вольфрама в раствор, в дол. от 1

- при переработке активированного измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «сухом» режиме при соотношении $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$ и $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,3821e^{\frac{2,300 \cdot (\text{ж}:\tau) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.9)$$

- при переработке активированного измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «мокром» режиме:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -1,5916e^{\frac{0,8252 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}. \quad (5.10)$$

Так для режимов выщелачивания $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=2$ ч при переработке активированного измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «мокром» режиме:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -1,4200e^{\frac{0,8252 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}. \quad (5.11)$$

На основании вышеизложенного, общая зависимость реакционной способности фазы вольфрамит низкосортного вольфрамитового концентрата при низкотемпературном щелочном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -a_1 \cdot e^{\frac{b_1 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.12)$$

где a_1, b_1 – коэффициенты.

Анализ зависимостей реакционной способности фазы вольфрамит низкосортного вольфрамитового концентрата (5.8-5.13) свидетельствует о том, что при режимах выщелачивания $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=3$ ч на значение коэффициента a_1 влияют:

- крупность исходного концентрата,
- режим МА («сухой», «мокрый»).

Так при «сухом» режиме МА исходного концентрата при $M_{ш}:M_k=200:10$ и $800:10$ $a_1=0,2292$, а для измельченного концентрата при $M_{ш}:M_k=200:10$ и $M_{ш}:M_k=800:10$ $a_1=0,3821$, что в $\sim 1,5-1,7$ раз превышает значение a_1 для исходного концентрата. При «мокром» режиме МА измельченного концентрата $a_1=1,4200-1,5916$.

На коэффициент b_1 влияют те же факторы, что и на коэффициент a_1 .

Корреляция результатов эксперимента по выщелачиванию активированных образцов концентрата и расчета по уравнениям (5.8-5.11) показана на рис.5.17.

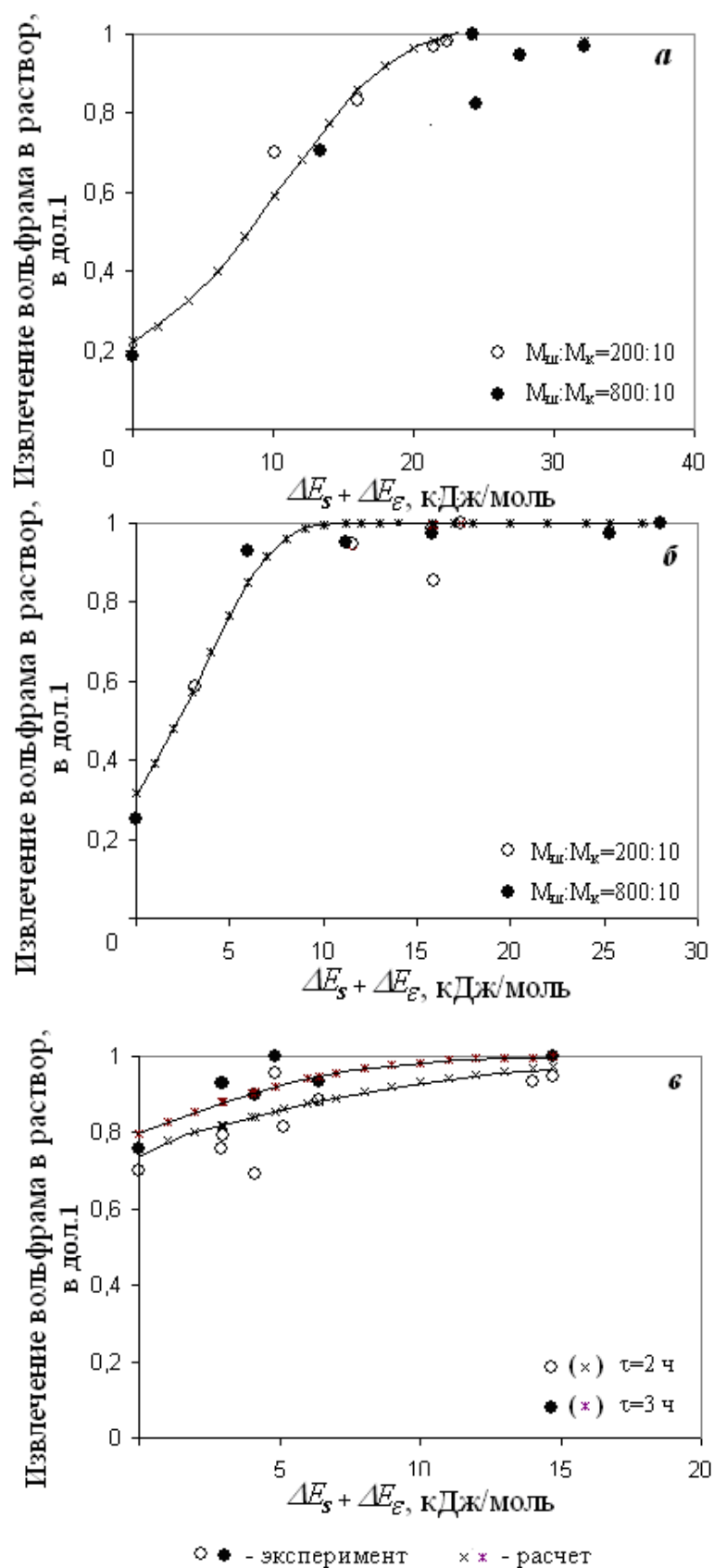


Рис. 5.17 – Зависимость извлечения вольфрама в раствор от $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$ после МА исходного и измельченного концентрата в «сухом» режиме (а,б) и измельченного концентрата в «мокрое» режиме за 2 и 3 часа (в) (Режимы выщелачивания т:ж=1:6; [NaOH]=20 %; $t=99$ °C; $\tau=3$ ч)

В основном наблюдается удовлетворительная корреляция экспериментальных и расчетных данных. В виду того, что коэффициенты a_1 и b_1 в уравнении (5.12) зависят от одних и тех же факторов, представляло интерес поиска иного варианта математического описания экспериментальных зависимостей.

Так для режимов выщелачивания $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=3$ ч:

- при переработке активированного исходного низкосортного вольфрамитового концентрата в «сухом» режиме при соотношении $M_{ш}:M_{к}=200:10$ и $M_{ш}:M_{к}=800:10$:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -1,9750 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,4(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}], \quad (5.13)$$

где α_W – степень выщелачивания вольфрама в раствор, в дол. от 1

- при переработке активированного измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «сухом» режиме при соотношении $M_{ш}:M_{к}=200:10$ и $M_{ш}:M_{к}=800:10$:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -2,8337 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,55(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}], \quad (5.14)$$

- при переработке активированного измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «мокром» режиме:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -9,8751 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,4(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}]. \quad (5.15)$$

Так для режимов выщелачивания $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=2$ ч при переработке активированного измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «мокром» режиме:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -10,3044 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,4(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}]. \quad (5.16)$$

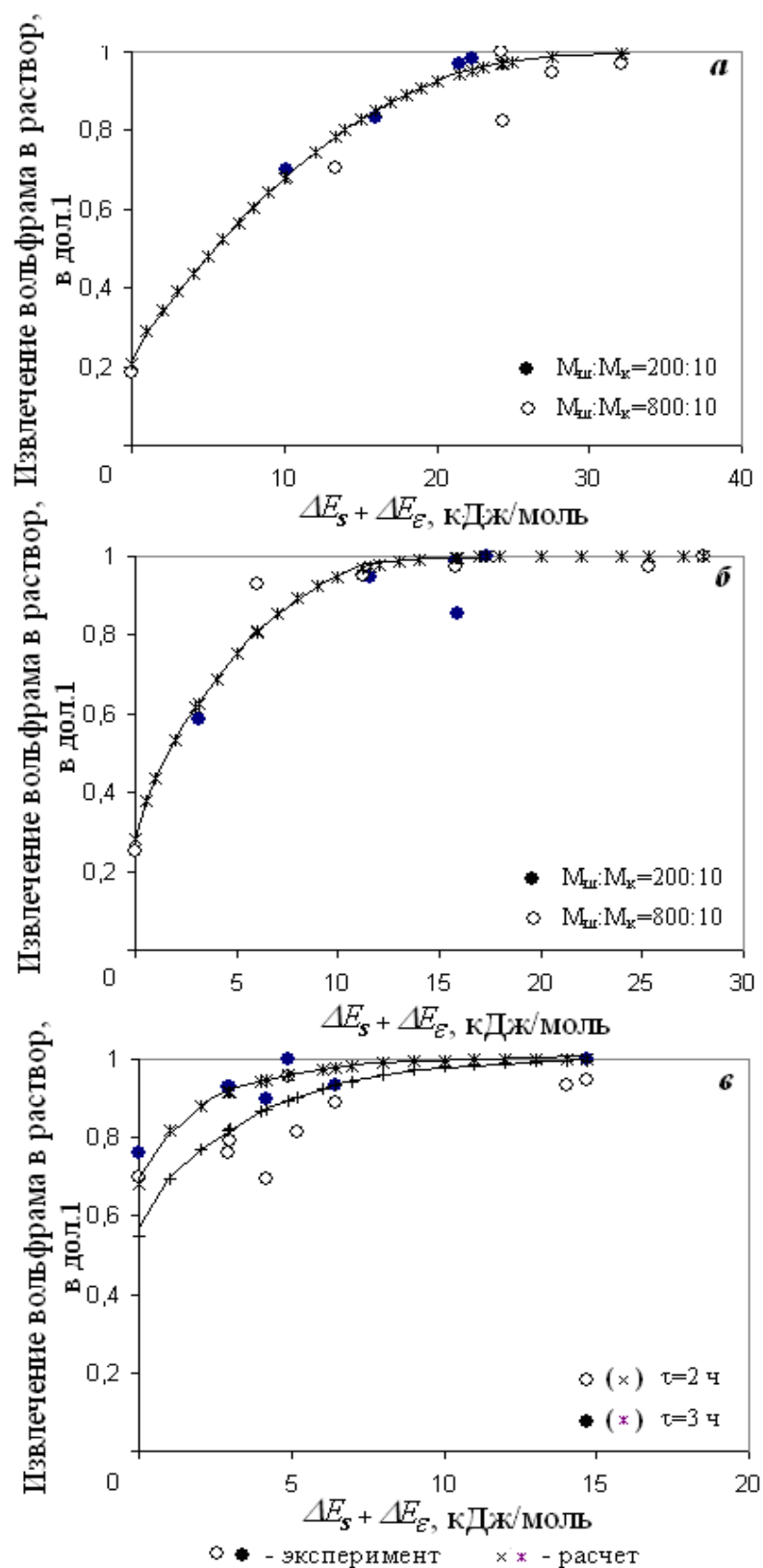


Рис. 5.18 – Зависимость извлечения вольфрама в раствор от $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ после МА исходного и измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в «сухом» режиме (а, б) и измельченного концентрата в «мокром» режиме за 2 и 3 часа (в) (Режимы выщелачивания т:ж=1:6; [NaOH]=20 %; $t=99^\circ\text{C}$; $\tau=3 \text{ ч}$)

На основании вышеизложенного, общая зависимость реакционной способности фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата при низкотемпературном щелочном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -a_2 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[b_2 (\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}], \quad (5.17)$$

где a_2, b_2 – коэффициенты.

Для этого варианта математической обработки коэффициент b_2 принимает значения 0,4 для образцов исходного концентрата активированного в «сухом» режиме и измельченного концентрата активированного в «мокром» режиме. Для образцов измельченного концентрата активированного в «сухом» режиме $b_2=0,55$.

Установлено, что большей реакционной способностью при низкотемпературной гидрометаллургической переработкой обладают образцы низкосортного вольфрамитового концентрата с максимальной суммарной энергией $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$. Вероятно это связано с тем, что при низкотемпературном вскрытии минералов температуры недостаточно для обеспечения подвижности атомов для высвобождения энергии запасенной в виде ΔE_d . Увеличение же энергий $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$ способствует интенсификации диффузионных процессов.

5.1.2 Стандартный вольфрамитовый концентрат

Механоактивации подвергали стандартный вольфрамитовый концентрат содержащего в %: 40,4 W; 7,23 Fe; 10,1 Mn; 2,26 Si; 7,35 Sn; 1,38 Al; 0,17 S; 0,052 Cu; 0,024 Pb; <0,003 Mo; 1,83 P; <0,01 As*. Гранулометрические составы образцов концентрата: (-0,071+0,056)мм, (-0,125+0,106) мм, (-0,080) мм и (+0,080) мм (рис.5.18, табл.5.6).

* Химический анализ выполнен спектрально эмиссионным методом на ИСП-спектрометре SPECTRO CYROS VISION

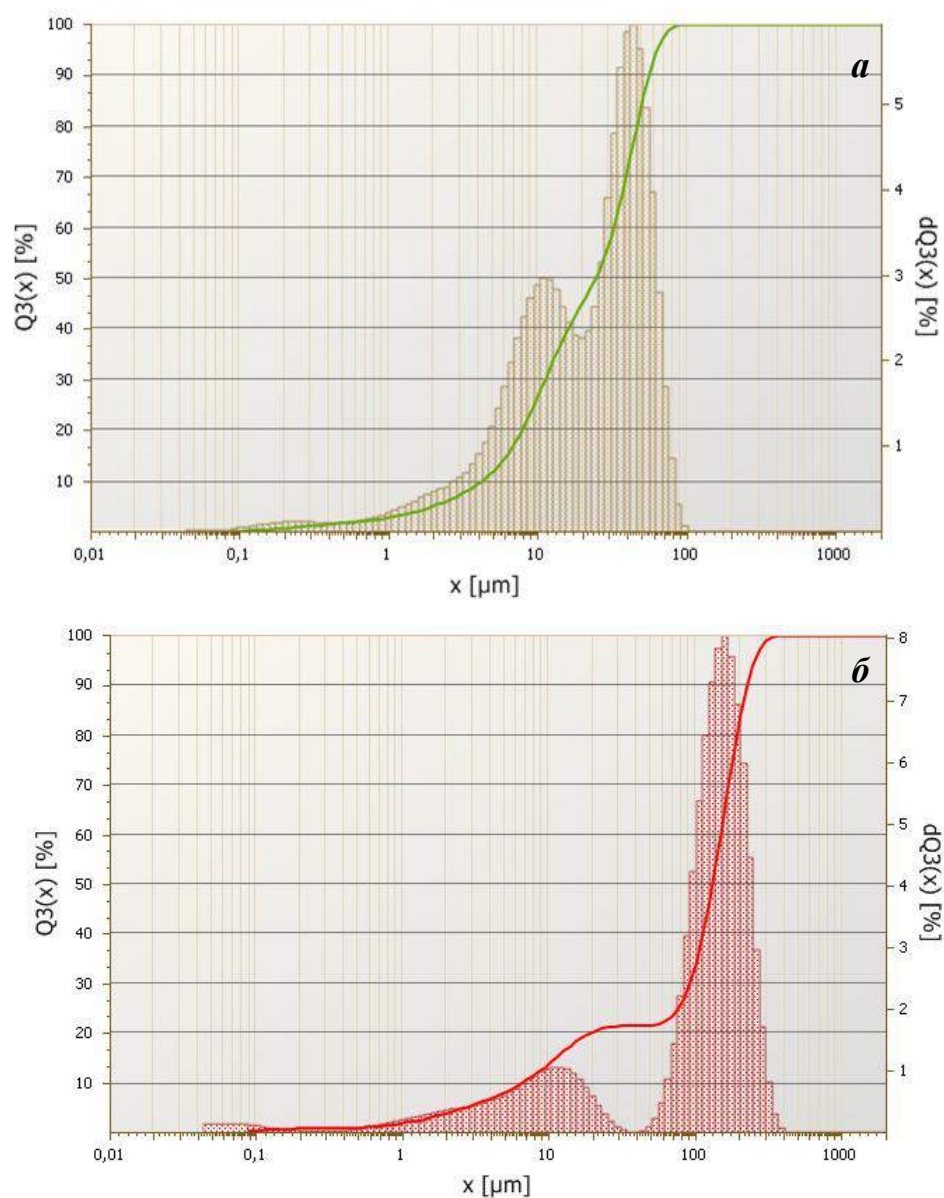


Рис.5.19 - Гранулометрические составы образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью: *а* - (-0,080) мм; *б* - (+0,080) мм

Таблица 5.6 - Гранулометрические составы образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (-0,080) и (+0,080) мм

Доля фракции, %	Фракция, мкм	
	Образец (-0,080) мм	Образец (+0,080) мм
0	0,1	0,1
10	3,6	6,7
20	6,8	19,6
30	9,7	92,9
40	13,3	114,1
50	18,8	132,3
60	25,8	150,5
70	34,5	170,5
80	43,5	195
90	54,4	228,5
100	102,5	411,9

Влияние продолжительности МА измельченного стандартного вольфрамитового концентрата на гранулометрический состав показано на рис. 5.20, на удельную поверхность ($S_{уд}$) приведено в табл. 5.8. Там же приведены значения количества энергии ($\Delta G_{пов}$), запасенного концентратом, при разрушении в процессе МА в «сухом» режиме рассчитано по уравнению (1.5) с учетом фазового состава.

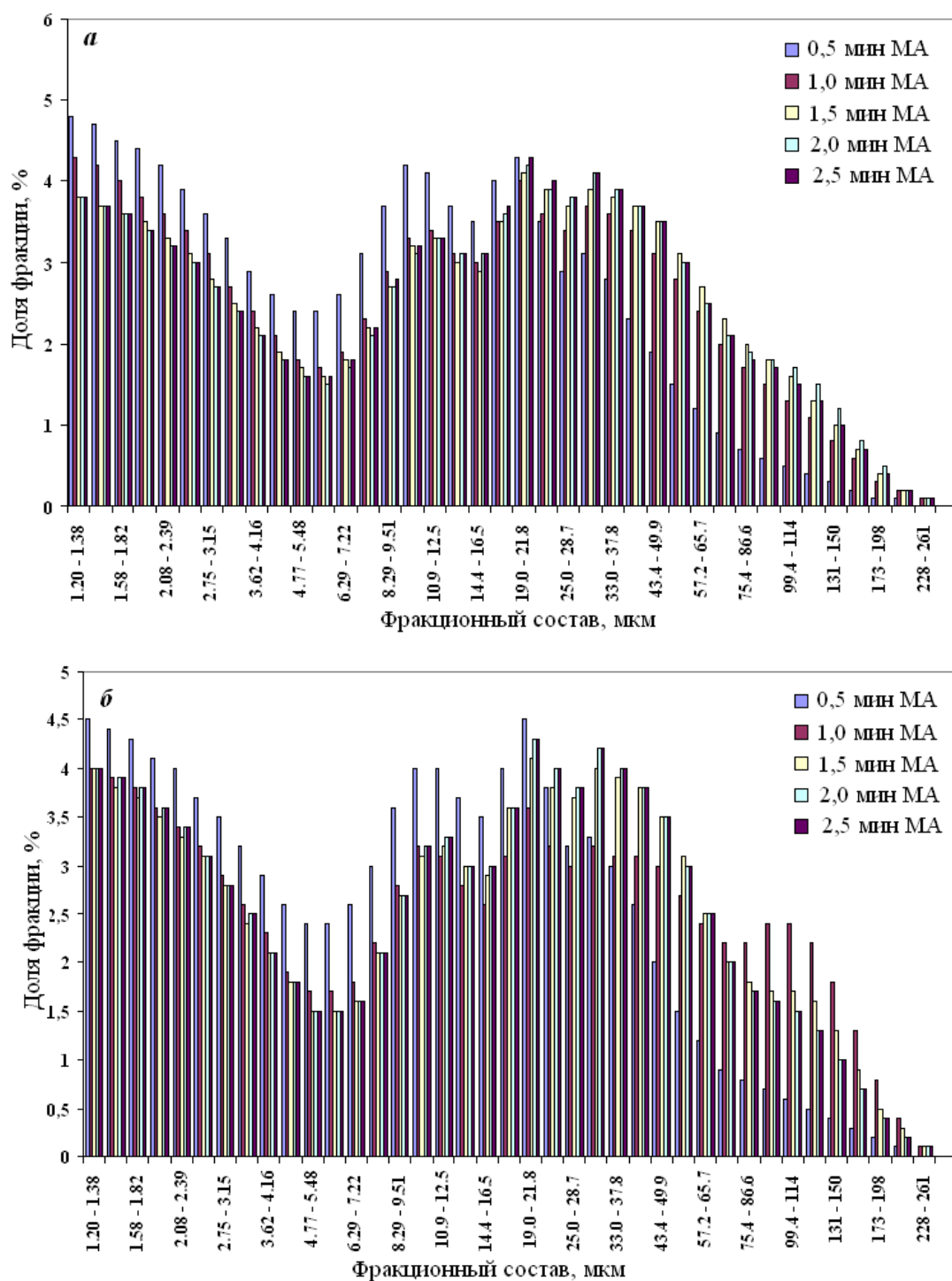


Рис. 5.20 – Гистограммы гранулометрических составов стандартного вольфрамитового концентрата после МА в «сухом» режиме $M_{ш}:M_{к}=200:10$: а – образец крупностью (-0,08) мм; б – образец крупностью (+0,08) мм

Из рис. 5.20 видно, что основное изменение гранулометрического состава образцов происходит в первые 0,5 мин МА, затем практически не меняется.

Таблица 5.8 - Изменение величины удельной поверхности и количества энергии, запасенное стандартным вольфрамитовым концентратом, при разрушении в процессе МА в «сухом» режиме ($M_{ш}:M_{к}=200:10$) от продолжительности механообработки

Характеристики	Образец (-0,08) мм						Образец (+0,08) мм					
Продолжительность МА, мин	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$S_{уд}, м^2/г$	0,53	1,37	1,17	1,09	1,06	1,07	0,16	1,33	1,11	1,08	1,10	1,05
$\Delta G_{пов}, кДж/моль$	-	0,44	0,33	0,29	0,27	0,28	-	0,61	0,49	0,48	0,49	0,46

Установлено, что для образцов фракции (-0,08) мм и (+0,08) мм активирование при $M_{ш}:M_{к}=200:1$ (ударный режим) сопровождается снижением $S_{уд}$ с увеличением продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин (с 1,37 до 1,07 $м^2/г$ и с 1,33 до 1,05 $м^2/г$, соответственно). Как и в случае с низкосортным вольфрамитовым концентратом основное изменение удельной поверхности происходит в первые 0,5 мин механообработки. Изменение $\Delta G_{пов}$ не превышает 0,44 и 0,61 кДж/моль для соответствующих фракций.

Для оценки изменения энергосодержания и реакционной способности фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата использована зависимость (5.1).

В табл. 5.7 и на рис. 5.21 приведены результаты РСА образцов измельченного и после МА стандартного вольфрамитового концентрата и результаты расчета количества запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} .

Результаты расчетов (табл. 5.7) выявили экстремальный характер зависимости ΔE_{Σ} от продолжительности МА для стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (-0,125+0,106) мм и синусоидальную зависимость для образцов крупностью (-0,080) мм и (+0,080) мм. Зависимости изменения величины различных видов усвоенной энергии ($\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_e, \Delta E_{\Sigma}$) от продолжительности механообработки в интервале 0,5-2,5 минут представлены на рис. 5.22.

Фаза вольфрамита образца стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (+0,080) мм усваивает за 1,5 мин МА (при одинаковых условиях механообработки) в ~9,9-15,9 раз больше энергии, чем образцы более мелкого стандартного вольфрамитового концентрата (-0,125+0,106) мм и (-0,080) мм. Поскольку часть усвоенной энергии переходит из одного вида в другой (рис.5.22) часть энергии неизбежно рассеивается в виде тепла и релаксации напряжений. Чем мельче обрабатываемый материал, тем большая часть энергии (ударной волны) проходит через частицу и рассеивается вне обрабатываемого материала. Увеличение продолжительности

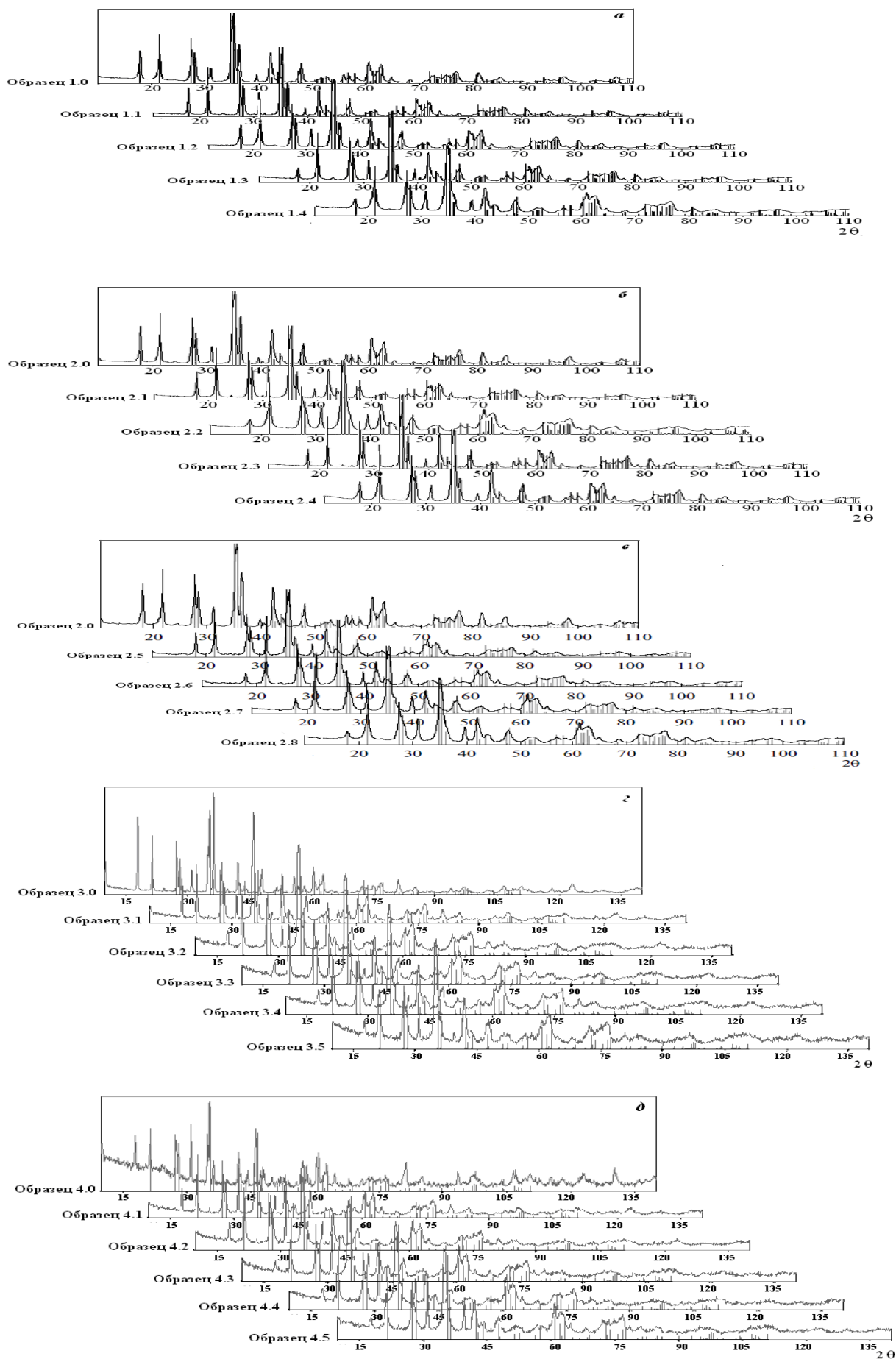


Рис. 5.21 – Дифрактограммы неактивированного и активированного при различных режимах образцов стандартного вольфрамитового концентрата (показаны линии фазы вольфрамит, нумерации образцов соответствует табл.5.7)

Таблица 5.7 –Режимы МА-обработки*, результаты РСА фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата и изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания

№	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микроре- формация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$	$\Delta E_a^{\text{уп.5.15-5.17}}$
		Å			кДж/моль					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Механоактивация в «сухом» режиме измельченного стандартного вольфрамитового концентрата										
1.0	Измельченный (-0,07+0,056)мм	$a=4,795; b=5,736$ $c=4,987; \beta=90,827$	530±50	0,20±0,01	-	-	-	-	-	-
1.1	М _к :М _ш =40:800; Z _ш =0,60; τ _а =0,5 мин	$a=4,796; b=5,738$ $c=4,986; \beta=90,830$	454 ± 10	0,26 ± 0,01	10,55	1,61	0,55	12,72	28,3	33,7
1.2	М _к :М _ш =10:200; Z _ш =0,15; τ _а =0,5 мин	$a=4,795; b=5,737$ $c=4,988; \beta=90,831$	310±10	0,25±0,01	10,98	6,84	0,45	18,27	63,8	47,9
1.3	М _к :М _ш =40:200; Z _ш =0,15; τ _а =2,5 мин	$a=4,796; b=5,739$ $c=4,987; \beta=90,843$	309 ± 10	0,32 ± 0,01	21,54	6,89	1,25	29,69	57,8	61,4
1.4	М _к :М _ш =10:800; Z _ш =0,60; τ _а =2,5 мин	$a=4,790; b=5,739$ $c=4,990; \beta=90,851$	170±50	0,42±0,01	2,15	20,41	2,74	25,30	71,3	80,8
2.0	Измельченный (-0,125+0,106) мм	$a=4,794; b=5,737$ $c=4,988; \beta=90,789$	700 ± 50	0,17±0,01	-	-	-	-	-	-
2.1	М _к :М _ш =40:800; Z _ш =0,60; τ _а =2,5 мин	$a=4,796; b=5,739$ $c=4,988; \beta=90,857$	369 ± 10	0,38 ± 0,01	22,18	6,55	2,32	31,05	78,7	63,3
2.2	М _к :М _ш =10:200; Z _ш =0,15; τ _а =2,5 мин	$a=4,792; b=5,737$ $c=4,988; \beta=90,885$	160±50	0,35±0,01	13,14	24,63	1,88	39,65	98,0	99,0
2.3	М _к :М _ш =40:200; Z _ш =0,15; τ _а =0,5 мин	$a=4,795; b=5,737$ $c=4,988; \beta=90,831$	360±50	0,25±0,01	5,38	6,89	0,67	12,95	41,1	38,5
2.4	М _к :М _ш =10:800; Z _ш =0,60; τ _а =0,5 мин	$a=4,794; b=5,735$ $c=4,985; \beta=90,826$	330 ± 50	0,24±0,01	28,42	8,18	0,35	36,96	82,4	65,5
2.5	М _к :М _ш =10:200; Z _ш =0,15; τ _а =1,0 мин	$a=4,800; b=5,742$ $c=4,991; \beta=90,866$	450±20	0,37 ± 0,01	79,89	4,06	2,17	86,11	65,8	48,2
2.6	М _к :М _ш =10:200; Z _ш =0,15; τ _а =1,5 мин	$a=4,797; b=5,743$ $c=4,990; \beta=90,858$	277±10	0,38 ± 0,01	60,72	11,15	2,32	74,19	37,6	63,8

* М_к:М_ш – соотношение масс концентрата и шаров в барабане; М_к:М_в:М_ш – соотношение масс концентрата, воды и шаров в барабане мельницы; Z_ш – степень заполнения барабана мельницы шарами

Продолжение табл. 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2.7	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,794$; $b=5,740$ $c=4,989$; $\beta=90,880$	266 ± 10	$0,45\pm 0,01$	20,67	11,91	3,48	36,06	60,8	76,1
3.0	Измельченный (-0,080) мм	$a=4,793$; $b=5,735$ $c=4,984$; $\beta=90,806$	$536,4\pm 10,7$	$0,17\pm 0,04$	-	-	-	-	-	-
3.1	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=0,5$ мин	$a=4,795$; $b=5,737$ $c=4,985$; $\beta=90,842$	$348,8\pm 15,7$	$0,29\pm 0,05$	28,25	5,11	1,11	34,47	16,45	14,26
3.2	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=1,0$ мин	$a=4,796$; $b=5,741$ $c=4,988$; $\beta=90,861$	$231,2\pm 4,5$	$0,41\pm 0,05$	72,66	12,58	2,80	88,04	9,73	15,43
3.3	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=1,5$ мин	$a=4,797$; $b=5,742$ $c=4,991$; $\beta=90,907$	$214,1\pm 4,6$	$0,44\pm 0,03$	101,56	14,33	3,31	119,20	15,14	15,20
3.4	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,803$; $b=5,735$ $c=4,984$; $\beta=90,866$	$183,7\pm 7,6$	$0,44\pm 0,06$	61,24	18,38	3,31	82,93	16,81	17,07
3.5	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=2,5$ мин	$a=4,808$; $b=5,753$ $c=5,002$; $\beta=90,887$	$172,8\pm 4,3$	$0,40\pm 0,05$	292,17	20,16	2,63	314,96	14,83	14,35
Механоактивация в «сухом» режиме исходного стандартного вольфрамитового концентрата										
4.0	Исходный (+0,080) мм	$a=4,800$; $b=5,742$ $c=4,991$; $\beta=90,866$	>5000	$0,10\pm 0,04$	-	-	-	-	-	-
4.1	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=0,5$ мин	$a=4,815$; $b=5,755$ $c=4,999$; $\beta=90,786$	$284,8\pm 15,7$	$0,36\pm 0,05$	207,66	17,92	2,40	227,98	70,48	49,06
4.2	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=1,0$ мин	$a=4,782$; $b=5,725$ $c=4,976$; $\beta=90,898$	$281,8\pm 8,5$	$0,49\pm 0,05$	286,26	18,11	4,62	308,99	72,66	55,49
4.3	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=1,5$ мин	$a=4,877$; $b=5,822$ $c=5,033$; $\beta=90,998$	$235,8\pm 10,6$	$0,51\pm 0,03$	1146,96	21,64	5,02	1173,62	23,43	29,11
4.4	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=2,0$ мин	$a=4,801$; $b=5,750$ $c=4,993$; $\beta=90,833$	$198,1\pm 7,6$	$0,65\pm 0,06$	59,49	25,79	8,28	93,56	40,52	28,31
4.5	$M_K:M_{\text{ш}}=10:200$; $Z_{\text{ш}}=0,15$; $\tau_a=2,5$ мин	$a=4,864$; $b=5,804$ $c=5,027$; $\beta=91,097$	$281,0\pm 8,3$	$0,39\pm 0,05$	938,65	18,17	2,85	959,67	48,09	38,44

Примечание к табл.5.7: фаза вольфрамит стандартного вольфрамитового концентрата имеет $E_{\text{реш}}=29536,97$ кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что вольфрамит – координационный оксид), $E_{\text{пов}}=1,97$ Дж/м² [136], $E_{\text{ю}}=309,86$ ГПа [136], $V_{\text{mol}}=43,20$ см³/моль. При расчете $E_{\text{реш}}$, $E_{\text{пов}}$, $E_{\text{ю}}$, V_{mol} учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите низкосортного концентрата составляет 67 % (определено по кристаллохимическому параметру a [162])

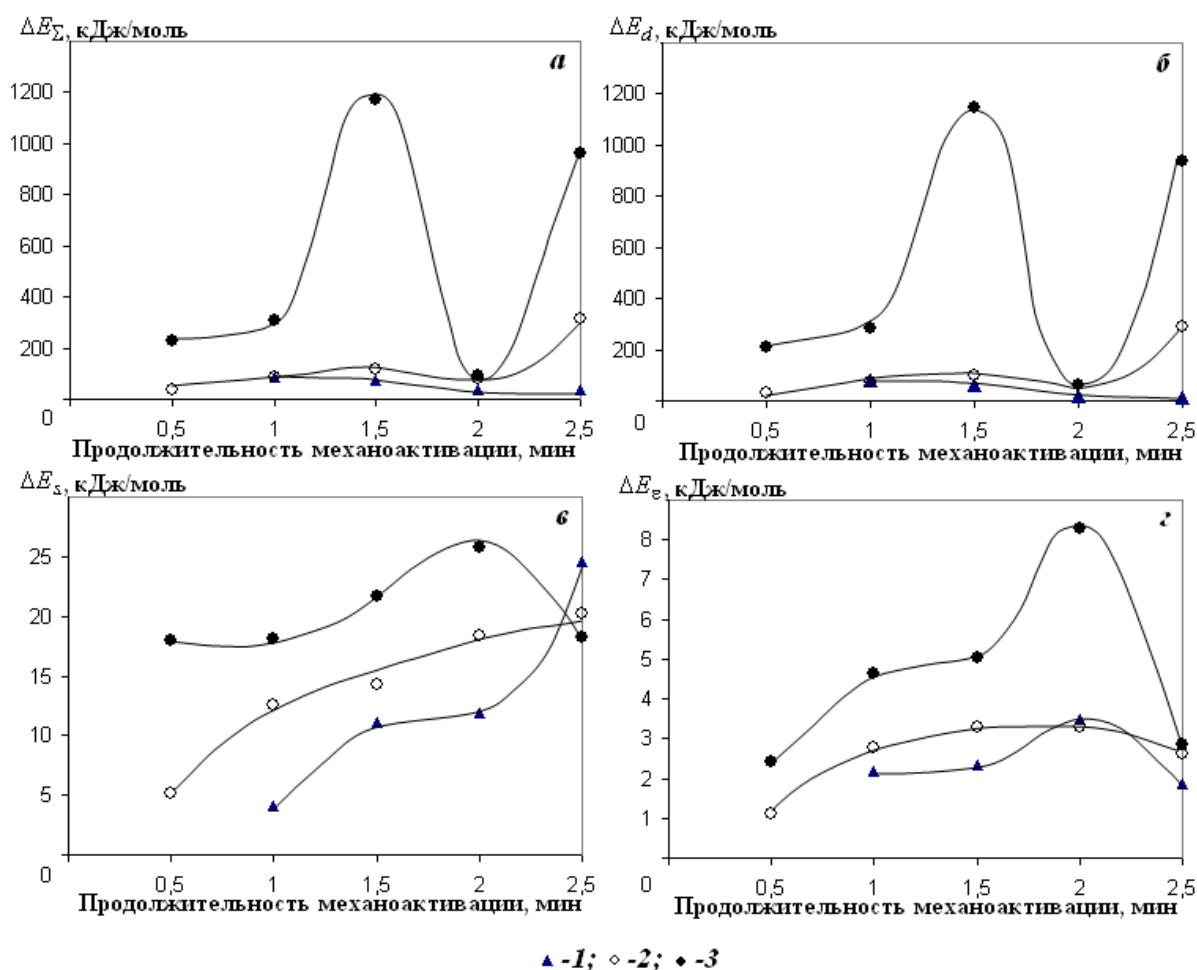


Рис. 5.22 - Зависимости изменения количеств энергии (а - ΔE_{Σ} , б - ΔE_d , в - ΔE_s , г - ΔE_{ϵ}) усвоенных фазой вольфрамит стандартного вольфрамитового концентрата от продолжительности механоактивации для: 1-«сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,125+0,106) мм, $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$; 2 – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,080) мм, $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$; 3- «сухой» режим МА исходного концентрата (+0,080) мм, $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10$

МА сопровождается измельчением материала и в результате эффективность воздействия снижается. Так при МА в течение 0,5-2 мин изменение ΔE_s для образца (+0,080) мм в 1,5-2 раза больше, чем для образцов крупностью (-0,080) мм и (-0,125+0,106)

мм, однако за 2,5 мин МА для всех образцов ΔE_s становится примерно одинаковым 18-24 кДж/моль. Тоже самое происходит и с энергией запасенной в виде микродеформаций ΔE_ε . Так за 2 мин МА ΔE_ε образца крупностью (+0,080) мм в 2,4-2,5 раза выше, чем у более мелких образцов, но за 2,5 мин МА для всех образцов ΔE_ε приближается к значению 2-2,6 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что как и в случае с низкосортным вольфрамитовым концентратом *наиболее эффективно начало механообработки*, когда энергия структурных изменений значительна.

Стремление к росту всех видов энергии позволит получить положительный эффект от применения механообработки при высокой её продолжительности, однако снизит экономические показатели механоактивации.

Следует отметить, что значения ΔE_d и ΔE_Σ для фазы вольфрамита как стандартного концентрата крупностью (+0,080) мм активированного при $M_{ш}:M_k=200:10$ (при $\tau_a = 1,5$ мин) в несколько раз выше тех же показателей для фазы вольфрамита активированного исходного низкосортного концентрата.

Возможно, эти факты обусловлены:

- 1) меньшей долей фазы вольфрамита в низкосортном концентрате по сравнению со стандартным при аналогичных условиях механообработки;
- 2) большей неоднородностью гранулометрического состава низкосортного вольфрамитового концентрата;
- 3) способностью кристаллической решетки, релаксировавшей в результате переактивации, вновь запастись энергией.

Исследования с низкосортным вольфрамитовым концентратом показали, что изменение ΔE_d в фазе вольфрамита первично, а ΔE_s - вторично, причем максимальное значение изменения энергии ΔE_ε - соответствует трансформации энергии ΔE_d в ΔE_s и большей реакционной способностью при низкотемпературной гидрометаллургической переработкой обладают образцы с максимальной энергией суммарной энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$). Поскольку скорость гидрометаллургических процессов, как правило, определяется условиями контакта реагента с извлекаемым материалом и скоростью диффузии по границам зерен, то это и объясняет большее влияние на реакционную способность фазы вольфрамита именно суммарной энергии ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$). В случае с вольфрамитом стандартного концентрата порядок трансформации видов энергии подтверждается (см. рис. 5.22 а). Наибольшее количество энергии аккумулировано образцами 1.4 и 2.2. Причем только эти образцы характеризуются максимальной долей

составляющей ΔE_S (см. рис.5.23).

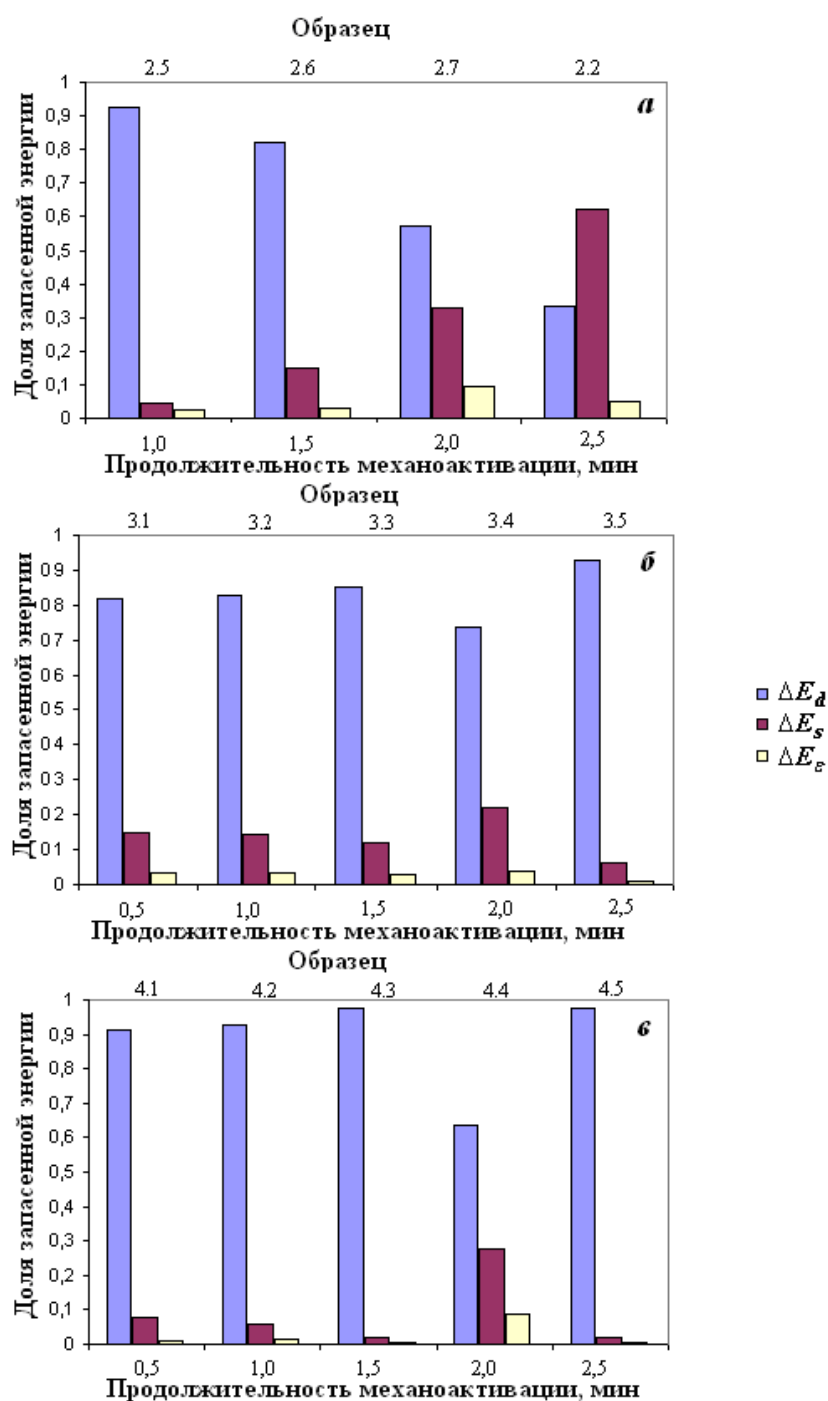


Рис.5.23 – Оценка соотношений энергий $\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_\epsilon$ в ΔE_Σ для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл.5): *а* – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,125+0,106) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; *б* – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,080) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; *в* – «сухой» режим МА исходного концентрата (+0,080) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$

Анализ результатов расчетов (табл. 5.7) выявил линейный характер зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d и для вольфрамита стандартного концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5.24):

- для фракций (-0,07+0,056)мм и (-0,125+0,106) мм

$$\Delta E_{\Sigma} = 0,9308 \Delta E_d + 13,309. \quad R^2=0,9049 \quad (5.18)$$

- для фракции (-0,080) мм

$$\Delta E_{\Sigma} = 1,0404 \Delta E_d + 12,249. \quad R^2=0,9978 \quad (5.19)$$

- для фракции (+0,080) мм

$$\Delta E_{\Sigma} = 0,9970 \Delta E_d + 26,550. \quad R^2=0,9999 \quad (5.20)$$

Свободный член уравнений (5.18-5.20), как и в случае с фазой вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата (зависимости 5.2-5.4), характеризует способность вольфрамита накапливать структурные дефекты, влияющие на изменение ΔE_{Σ} и ΔE_{ϵ} . Так для образцов вольфрамита крупностью (-0,125+0,056) мм, (-0,080) мм и (+0,080) мм активированных в «сухом» режиме величина свободного члена уравнений (5.18-5.20) составляет ~13,3; ~12,3 и ~26,6 кДж/моль, соответственно.

По данным табл. 5.6 в образце крупностью (-0,080) мм доля фракции менее 56 мкм составляет ~90 %, тогда как для концентрата крупностью (+0,080) мм доля фракции (+0,056-411) мм ~77 %. На данном этапе исследований соотношением доли фракции более и менее 56 мкм можно объяснить увеличение свободного члена (C) в уравнении (5.20) по сравнению с уравнениями (5.18, 5.19) с 12,3-13,3 до 26,6.

На рис. 5.25 приведены зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d , построенные по уравнениям (5.18-5.20). Анализ зависимостей выявил более интенсивное изменение ΔE_{Σ} от ΔE_d для образца концентрата крупностью (+0,080)мм активированного в «сухом» режиме в интервале ΔE_d от 0 до ~350 кДж/моль, тогда как при ΔE_d более 350 кДж/моль интенсивное изменение ΔE_{Σ} наблюдается для измельченного образца концентрата крупностью (-0,080) мм активированного в «сухом» режиме. Это свидетельствует о том, что на начальном этапе активации более эффективное накопление структурных нарушений типа ΔE_{Σ} и ΔE_{ϵ} в фазе вольфрамита у стандартного, как и для низкосортного, концентрата происходит у образца большей крупности.

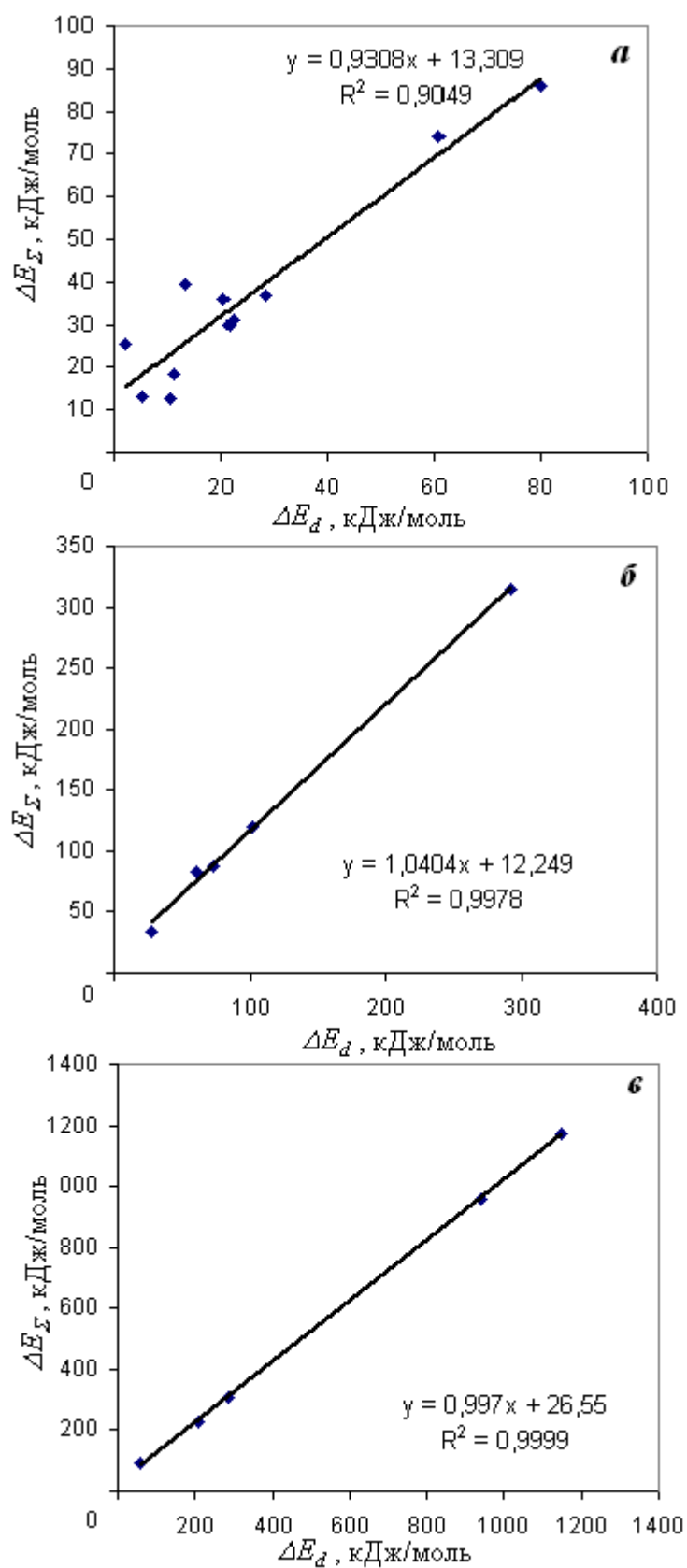


Рис. 5.24– Зависимости изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата: а – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,07+0,056)мм и (-0,125+0,106) мм; б – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,080) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; в- «сухой» режим МА исходного концентрата (+0,080) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$

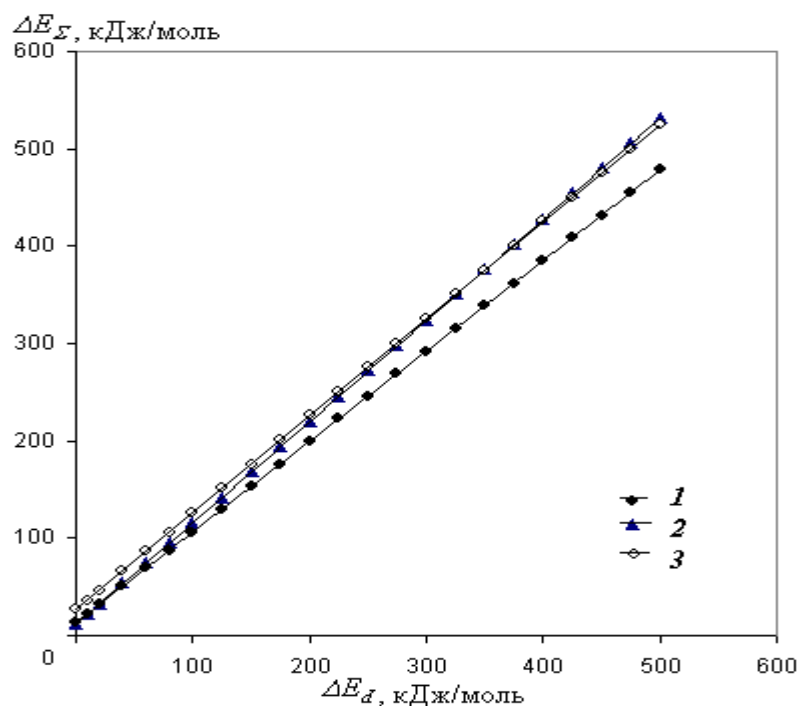


Рис. 5.25 – Зависимости изменения ΔE_Σ от ΔE_d для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата: 1– «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,07+0,056)$ мм и $(-0,125+0,106)$ мм; 2 – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; 3- «сухой» режим МА исходного концентрата $(+0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$

Кроме того, как для фазы вольфрамита низкосортного и стандартного вольфрамитового концентрата (зависимости 5.2-5.4 и 5.18-5.20), преобладание фракции менее 56 мкм определяет в зависимостях $\Delta E_\Sigma = f(\Delta E_d)$ значения угловых коэффициентов $k > 1$ (1,04-1,1), а преобладание фракции более 56 мкм характеризуется коэффициентом $k < 1$ (0,93-0,99) (рис.5.26).

Таким образом, установлена взаимосвязь между гранулометрическим составом вольфрамитовых концентратов и количеством энергии структурных нарушений в фазе вольфрамита, что позволит оптимизировать технологические режимы процесса МА для достижения требуемого эффекта (например, регулирование аккумуляции определенного типа дефектов структуры).

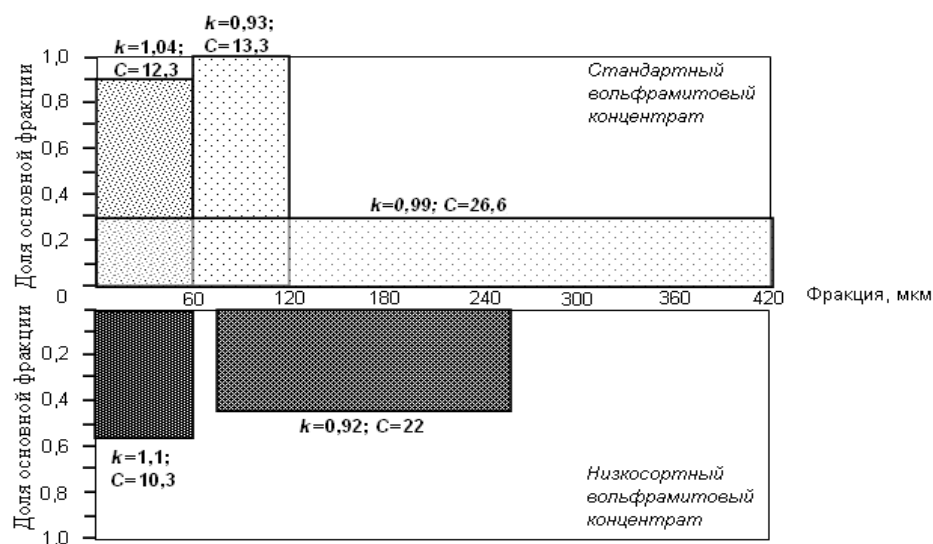


Рис.5.26 – Гистограммы влияния гранулометрического состава вольфрамитовых концентратов на характеристики k и C

Для определения взаимосвязи данных РСА активированных образцов с изменением энергосодержания и реакционной способности фазы вольфрамита активированного концентрата и установления зависимостей между расчетными и экспериментальными значениями количества запасенной при МА энергии проведены кинетические и технологические исследования.

Кинетические исследования выщелачивания (рис.5.27,5.28)* стандартного вольфрамитового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методики [149]. На основании экспериментальных данных, построены кинетические зависимости степени выщелачивания (α) от времени (τ) и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ и определены количества энергии, усвоенные вольфрамитом, по изменению энергии активации процесса щелочного выщелачивания исходного и активированного материала ($\Delta E_a = E_a^{\text{исх}} - E_a^*$) (табл.5.7).

Исследование зависимостей $\frac{\Delta E_{\Sigma}}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для стандартного вольфрамитового концентрата при различных режимах МА выявило экспоненциальные зависимости для активированных в «сухом» режиме образцов концентрата крупностью $(-0,07+0,056)$ мм, $(-0,125+0,106)$ мм и $(+0,080)$ мм и линейную для образца крупностью $(-0,08)$ мм (рис.5.29).

* Режимы кинетических исследований Т:Ж=1:100; $t=80-99$ °C; $[\text{NaOH}]=10\%$

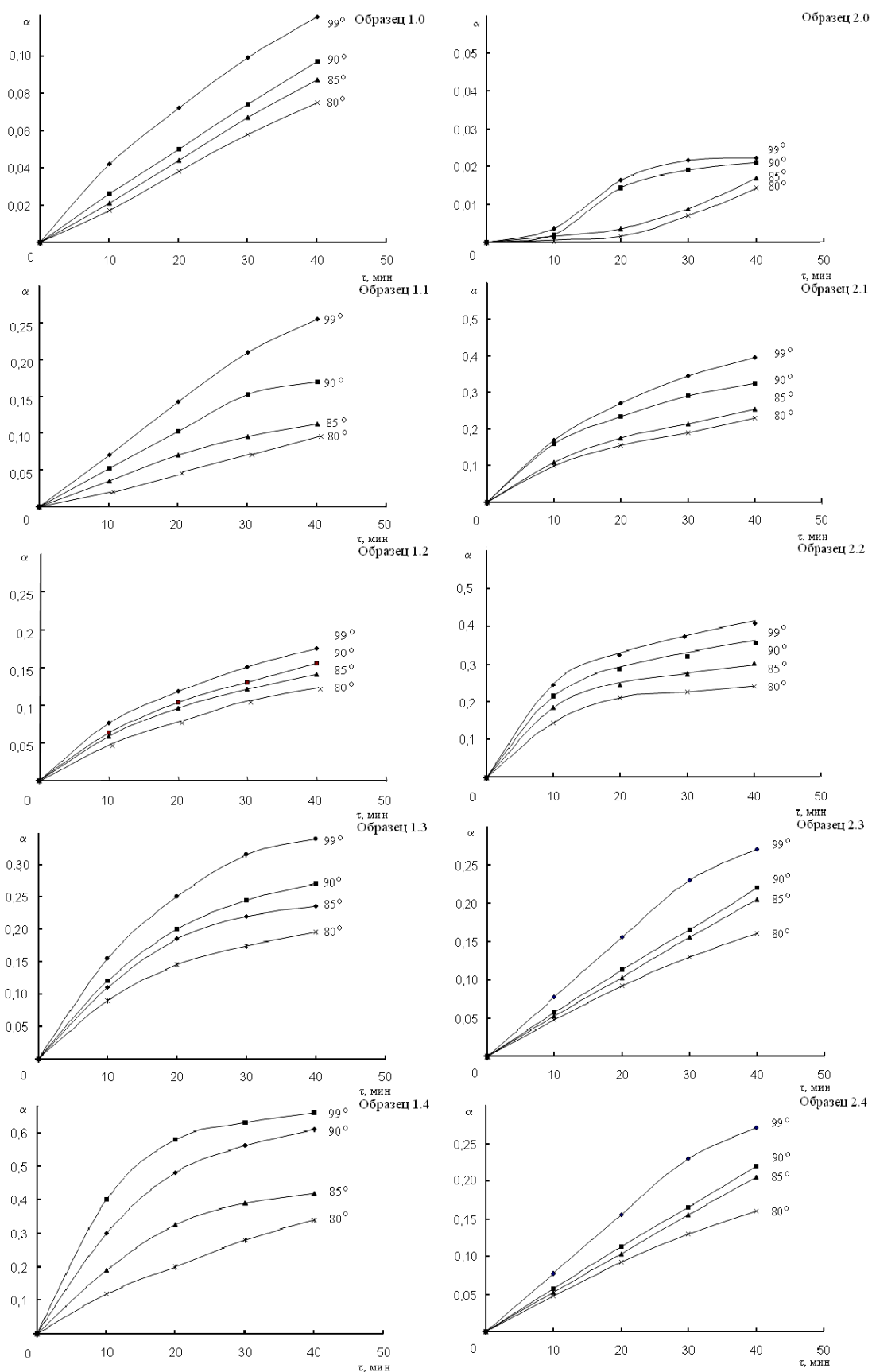


Рис. 5.27 – Результаты кинетических исследований неактивированного и активированных при различных режимах образцов (1.0-1.4; 2.0-2.4, табл. 5.7) стандартного вольфрамитового концентрата

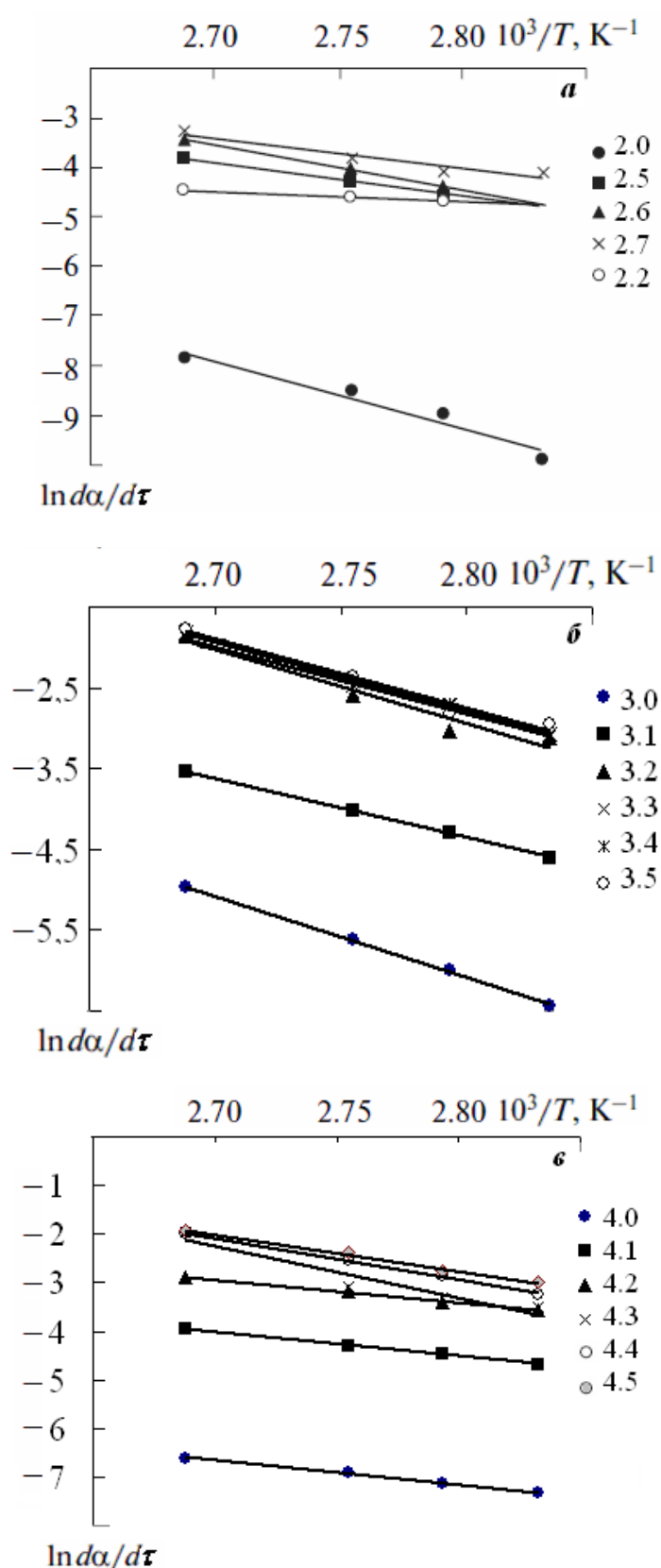


Рис. 5.28 – Зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходных и механически активированных образцов стандартного вольфрамитового концентрата : *a* – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,125 \pm 0,106)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; *б* – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; *в* – «сухой» режим МА исходного концентрата $(+0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$. Нумерация образцов соответствует нумерации в табл.5.7

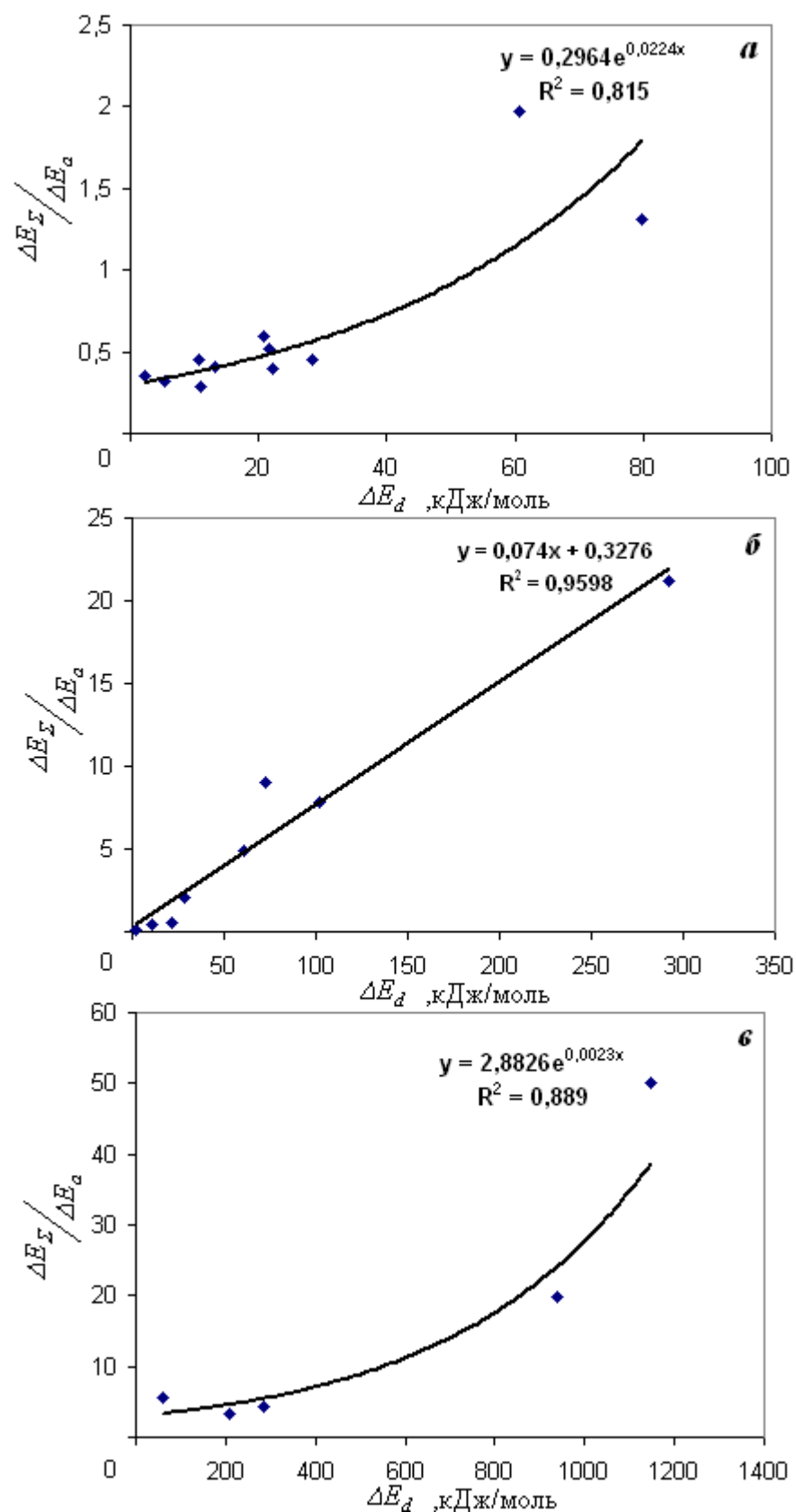


Рис.5.29 - Зависимости изменения $\frac{\Delta E_{\Sigma}}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для фазы вольфрамита стандартного концентрата: *а* – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,07+0,056)мм и (-0,125+0,106) мм; *б* – «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,080) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; *в*- «сухой» режим МА исходного концентрата (+0,080) мм, $M_{ш}:M_k=200:10$

На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного щелочного выщелачивания стандартного вольфрамитового концентрата по данным РСА с применением зависимости (5.1). Так, для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата после МА:

- в «сухом» режиме измельченного концентрата (-0,07+0,056)мм и (-0,125+0,106) мм:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,2964e^{0,0224\Delta E_d}}, \quad (5.21)$$

- в «сухом» режиме измельченного концентрата (-0,080) мм, $M_{ш}:M_{к}=200:10$:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,0740\Delta E_d + 0,3276}, \quad (5.22)$$

- «сухом» режиме МА исходного концентрата (+0,080) мм, $M_{ш}:M_{к}=200:10$

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{2,8826e^{0,0023\Delta E_d}}. \quad (5.23)$$

В табл.5.7 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнениям (5.21-5.23).

Поверхность отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания стандартного вольфрамитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}$)) после МА концентрата «сухом» режиме приведены на рис.5.30.

Характер зависимостей ΔE_a от ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}$) для фазы вольфрамита стандартного концентрата различной крупности аналогичен зависимостям для вольфрамита низкосортного концентрата (рис. 5.15).

Из рис.5.30а,в видно, что для образцов концентрата крупностью (-0,07+0,056)мм; (-0,125+0,106) мм и (+0,080) мм, активированных в «сухом» режиме зависимости изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания до и после механоактивации от энергетики структурных изменений в вольфрамите стандартного вольфрамитового концентрата носит экстремальный характер и область максимальных значений для первого образца соответствует области $\Delta E_a=80-100$ кДж/моль,

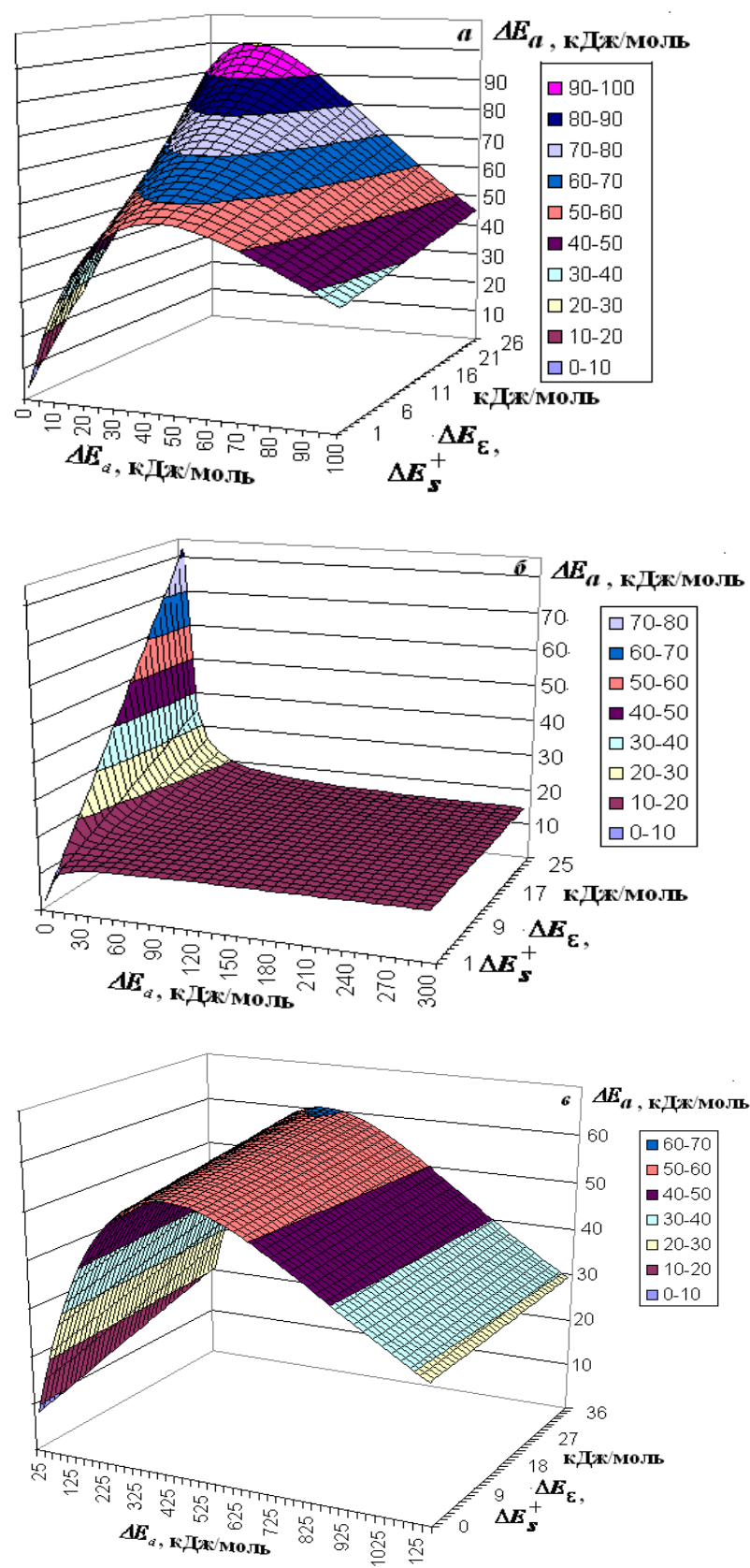


Рис. 5.30 – Поверхности отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания вольфрамитового стандартного вольфрамитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon)$): а – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,07+0,056)$ мм и $(-0,125+0,106)$ мм; б – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; в- «сухой» режим МА исходного концентрата $(+0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$

когда ΔE_d принимает значения до 55 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ – более 17 кДж/моль, а для второго образца $\Delta E_d = 60-70$ кДж/моль, когда ΔE_d принимает значения 350-450 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ – более 34 кДж/моль.

Вид поверхности отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания вольфрамита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных РСА ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ после МА в «сухом» режиме измельченного концентрата крупностью (-0,080)мм (рис. 5.30б) отличается от приведенных на рис. 5.30а,в. Она асимптотически приближаются к значениям 10-20. Из рис. 5.30б видно, в области $\Delta E_d \leq 40$ кДж/моль и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon) = 7-27$ кДж/моль наблюдается рост количества запасенной при МА энергии (ΔE_a) с 20 до 80 кДж/моль. Максимальные значения ΔE_a достигаются при $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ более 16 кДж/моль.

. Технологические исследования (табл. 5.9) подтвердили ранее обнаруженный факт зависимость степени извлечения не от суммарного количества аккумулированной энергии, а от ее вида - $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$, где ΔE_s – энергия внутренних межкристаллитных границ, а не характеристика общей поверхности материала. Причем при при низкотемпературном выщелачивании (т:ж=1:6; [NaOH]=20 %; $t=99$ °C; $\tau=3$ ч) стандартного вольфрамитового концентрата после МА в «сухом» режиме максимальные извлечения вольфрама в раствор для рассматриваемых образцов достигается при $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon) > 15-20$ кДж/моль (рис.5.31), что соответствует максимальным значениям изменения энергии активации.

Таблица 5.9 - Результаты выщелачивания активированного и неактивированного стандартного вольфрамитового концентрата (т:ж=1:6, $t = 99$ °C, $\tau = 3$ ч)

Образец	[NaOH],%	Извлечение WO ₃ в раствор, %	Образец	[NaOH],%	Извлечение WO ₃ в раствор, %	Образец	[NaOH],%	Извлечение WO ₃ в раствор, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.0.	10 20	12,36 41,23	3.0.	10 15 25	35,36 60,59 96,83	4.0.	9 15 20 25	6,78 21,02 22,54 49,01
1.4.	10 15 20	60,24 78,25 99,58	3.1.	10 15 25	65,80 87,84 99,21	4.1.	9 15 20 25	58,84 69,25 89,50 94,79
2.0.	10 15 20	10,95 27,67 38,26	3.2.	10 15 25	92,79 98,99 99,32	4.2.	9 15 20 25	61,88 96,65 98,54 98,05

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.2.	10 15 20	44,48 71,94 98,92	3.3.	10 15 25	97,28 99,15 99,42	4.3.	9 15 20 25	71,40 99,15 99,21 99,32
2.1. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7.	20 20 20 20 20	60,28 72,98 57,13 70,81 80,31	3.4.	10 15 25	99,71 99,45 99,73	4.4.	9 15 20 25	86,13 99,10 99,10 99,20
			3.5.	10 15 25	99,83 99,78 99,56	4.5.	9 15 20 25	- 99,23 99,31 99,43

Режимы МА и количества усвоенной вольфрамитом энергии представлены в табл.5.7.

В сопоставимых режимах выщелачивания ($t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; $ж:т=6$; $[\text{NaOH}]=20\%$; $\tau=3\text{ ч}$) при переработке активированного стандартного вольфрамитового концентрата (крупностью $(-0,07+0,056)\text{ мм}$ и $(-0,125+0,106)\text{ мм}$) в «сухом» режиме зависимость степени выщелачивания от режимов выщелачивания и энергии структурных изменений совпадает с зависимостью (5.8) для исходного низкосортного концентрата активированного в «сухом» режиме:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,4850e^{\frac{0,7033 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}. \quad (5.24)$$

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью $(-0,080)\text{ мм}$ получены следующие зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.25-5.27) при следующих режимах выщелачивания:

$-t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; $ж:т=6$; $[\text{NaOH}]=10\%$; $\tau=3\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,6048e^{\frac{1,7895 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.25)$$

$-t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; $ж:т=6$; $[\text{NaOH}]=15\%$; $\tau=3\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,6591e^{\frac{1,2171 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.26)$$

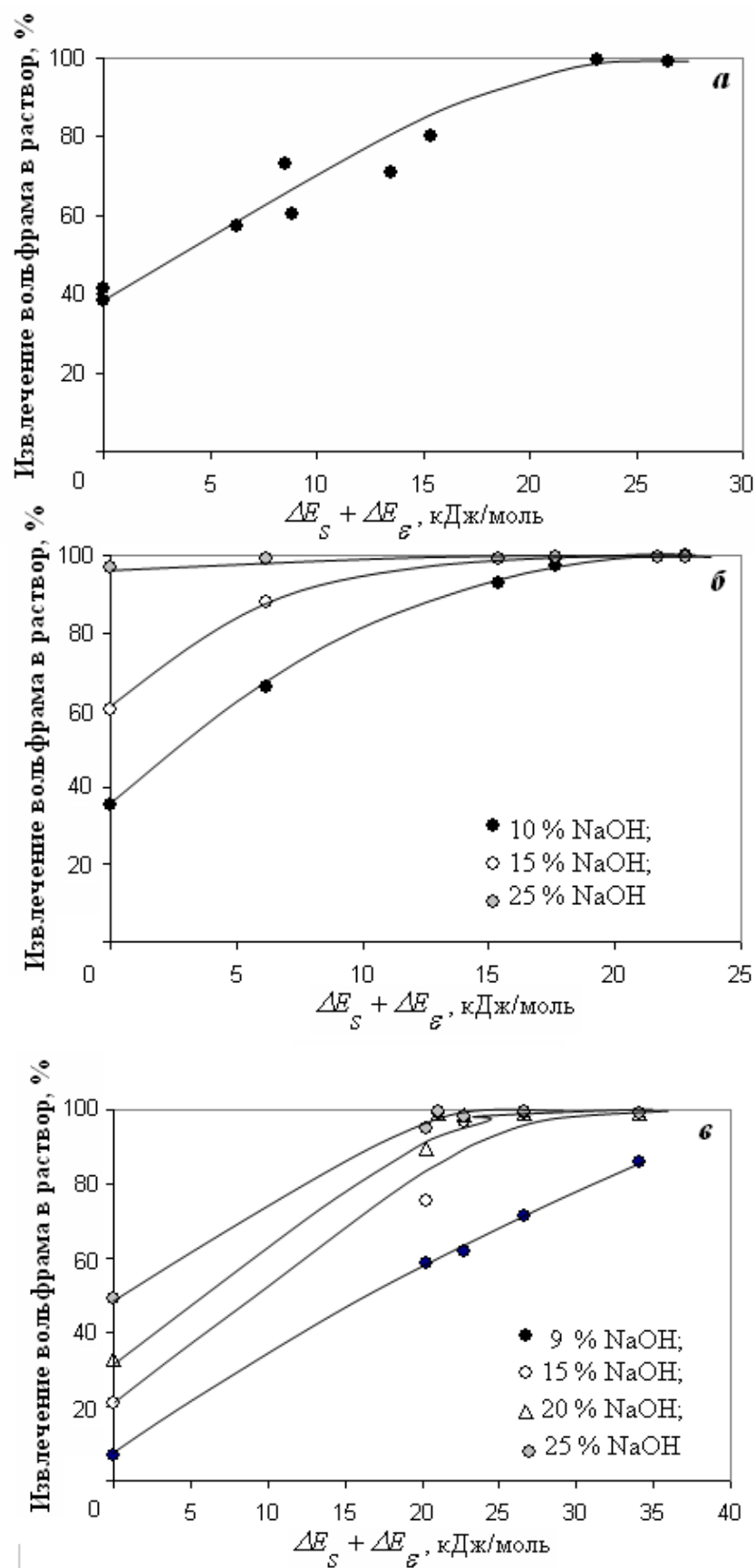


Рис. 5.31- Зависимость извлечения вольфрама в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon)$ при выщелачивании стандартного вольфрамитового концентрата: *a* – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,07+0,056)$ мм и $(-0,125+0,106)$ мм раствором 20 % NaOH; *б* – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; *в*- «сухой» режим МА исходного концентрата $(+0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$ (Режимы выщелачивания т:ж=1:6; $t=99^\circ\text{C}$; $\tau=3$ ч)

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=25 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -3,7827e^{\frac{0,1271 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}. \quad (5.27)$$

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (+0,080) мм получены следующие зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.22-5.25) при следующих режимах выщелачивания:

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=9 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,1075e^{\frac{1,8071 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.28)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=15 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,2916e^{\frac{1,1037 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.29)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,3598e^{\frac{0,8089 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.30)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=25 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,8425e^{\frac{0,4355 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}. \quad (5.31)$$

Таким образом, общая зависимость реакционной способности фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата при низкотемпературном щелочном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -a_2 \cdot e^{\frac{b_2 \cdot (\text{ж.т}) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)}{RT}}, \quad (5.32)$$

где a_2 , b_2 – коэффициенты.

Зависимости коэффициентов a_2 и b_2 от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (-0,080) мм и (+0,080) мм приведены на рис. 5.32 и 5.33.

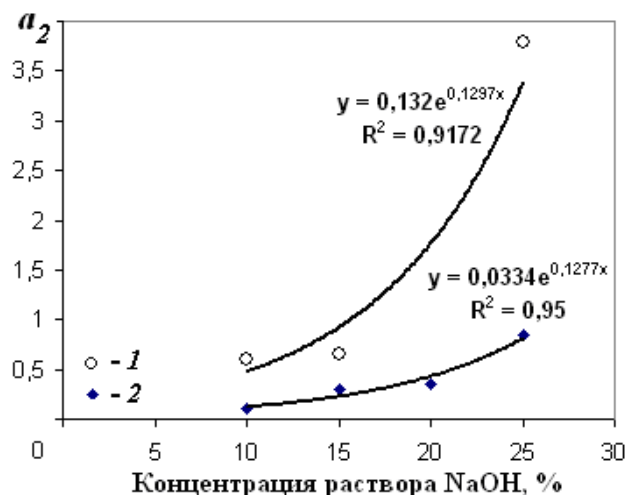


Рис. 5.32 - Зависимость коэффициента a_2 от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью: 1 – (-0,080) мм; 2 – (+0,080) мм

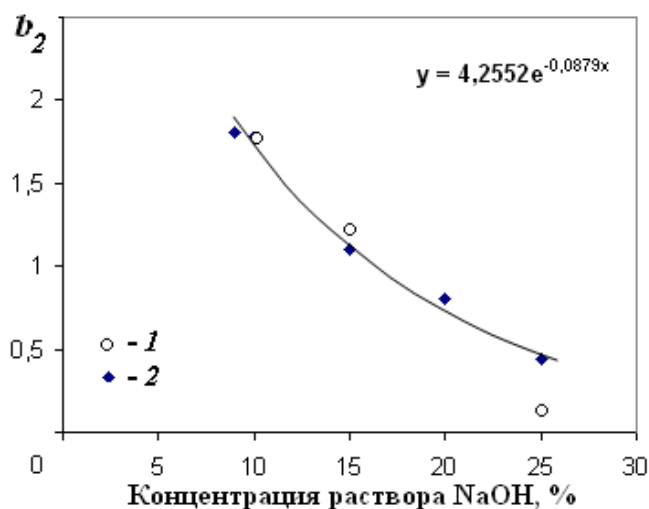


Рис. 5.33 – Зависимость коэффициента b_2 от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью: 1 – (-0,080) мм; 2 – (+0,080) мм

Из рис. 5.32 видно, что на коэффициент a_2 помимо концентрации раствора щелочи при выщелачивании активированного концентрата влияет крупность концентрата до МА, т.е. предистория образца. На данном этапе исследований для режимов выщелачивания $t=99$ °C, ж:т=6, $\tau=3$ ч расчет коэффициента a_2 возможен по зависимости (5.33):

$$a_2 = 0,147 \cdot X \cdot e^{0,13 \cdot C_{\text{NaOH}}}, \quad (5.33)$$

где X – доля фракции (-0,056) мм в концентрате до МА.

Коэффициент b_2 для режимов выщелачивания $t=99$ °C, ж:т=6, $\tau=3$ ч для образцов концентрата крупностью (-0,080) мм и (+0,080) мм зависит от концентрации раствора NaOH (уравнение 5.34):

$$b_2 = 4,255e^{-0,09 \cdot C_{\text{NaOH}}}. \quad (5.34)$$

С применением вышеприведенных зависимостей (5.32-5.34) описаны результаты технологических исследований стандартного вольфрамитового концентрата после МА по данным РСА*. На рис. 5.34 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

В основном наблюдается удовлетворительная корреляция экспериментальных и расчетных данных, но теоретическая зависимость для образца концентрата крупностью (+0,080) мм при выщелачивании 9 % раствором NaOH (рис. 5.34 в) несколько завышена. Это послужило причиной поиска более удовлетворительного математического описания экспериментальных зависимостей.

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (-0,07+0,056) мм и (-0,125+0,106) мм получены следующие зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.35) при следующих режимах выщелачивания:

$-t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -2,7478 \frac{(ж:т) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \tau}{RT} \exp[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}]. \quad (5.35)$$

* для образцов крупностью (-0,080) мм $X \sim 90$ %; (+0,080) мм $X \sim 23$ %

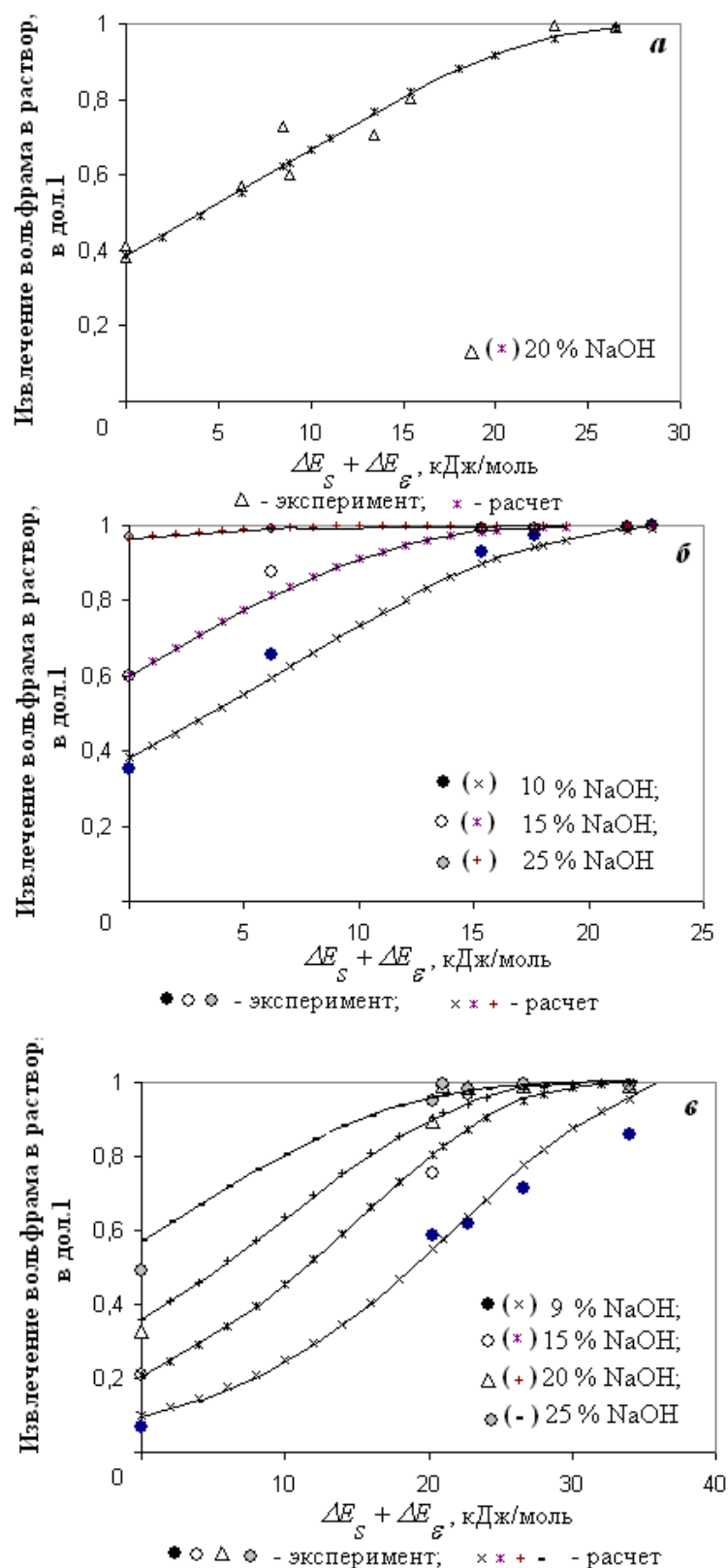


Рис. 5.34 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины $(\Delta E_S + \Delta E_E)$ при выщелачивании стандартного вольфрамитового концентрата: *а* – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,07 \pm 0,056)$ мм и $(-0,125 \pm 0,106)$ мм раствором 20 % NaOH; *б* – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,080)$ мм, $M_{ш}:M_{к}=200:10$; *в* – «сухой» режим МА исходного концентрата $(+0,080)$ мм, $M_{ш}:M_{к}=200:10$ (Режимы выщелачивания $t:ж=1:6$; $t=99$ °C; $\tau=3$ ч)

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (-0,080) мм получены следующие зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.30-5.32) при следующих режимах выщелачивания:

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=10 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -6,8696 \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp \left[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6} \right], \quad (5.36)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=15 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -9,1595 \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp \left[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6} \right], \quad (5.37)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=25 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -17,1740 \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp \left[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6} \right]. \quad (5.38)$$

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью (+0,080) мм получены следующие зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.39-5.42) при следующих режимах выщелачивания:

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=9 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -1,6220 \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp \left[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6} \right], \quad (5.39)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=15 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -2,8623 \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp \left[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6} \right], \quad (5.40)$$

- $t=99$ °C; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -2,5761 \frac{(ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}], \quad (5.41)$$

$-t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; $ж:т=6$; $[NaOH]=25\%$; $\tau=3\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -5,1522 \frac{(ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}]. \quad (5.42)$$

Таким образом, общая зависимость реакционной способности фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата при низкотемпературном щелочном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -a_3 \frac{(ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,6}], \quad (5.43)$$

где a_3 — коэффициенты.

Значения коэффициента a_3 зависят от концентрации раствора реагента и крупности концентрата. Так для концентрата крупностью $(-0,080)$ мм изменение концентрации NaOH с 10 до 25 % приводит к изменению значения коэффициента a_3 с 6,8696 до 17,1740, а для концентрата крупностью $(+0,080)$ мм изменение концентрации NaOH с 9 до 25 % приводит к изменению значения коэффициента a_3 с 1,6220 до 5,1522.

Зависимости коэффициентов a_3 от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью $(-0,080)$ мм и $(+0,080)$ мм приведены на рис. 5.35.

На данном этапе исследований для режимов выщелачивания $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$, $ж:т=6$, $\tau=3\text{ ч}$ расчет коэффициента a_3 возможен по зависимости (5.38):

$$a_3 = 4,102 \cdot X \cdot \exp[0,0611 \cdot X^{-0,027} \cdot C_{NaOH}], \quad (5.44)$$

где X — доля фракции $(-0,056)$ мм в концентрате до МА;

C_{NaOH} — концентрация раствора NaOH, %.

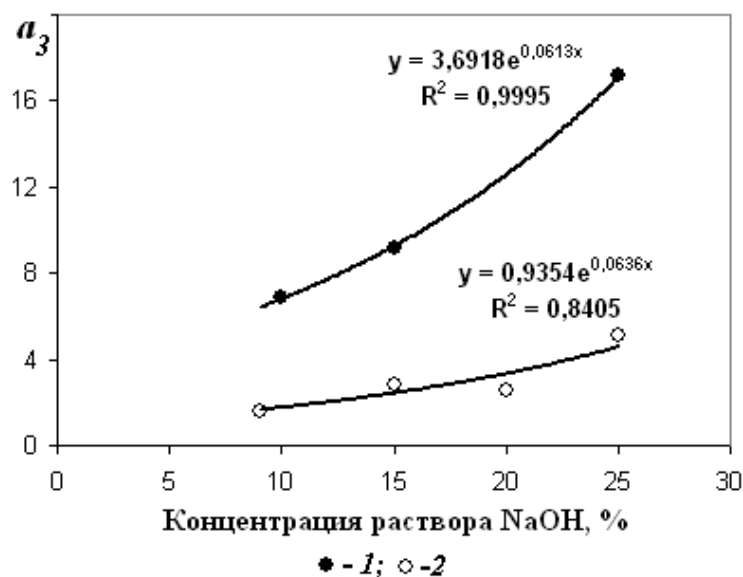


Рис. 5.35 - Зависимость коэффициента a_3 от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью: 1– (-0,080) мм; 2– (+0,080) мм

С применением вышеприведенных зависимостей (5.29-5.38) описаны результаты технологических исследований стандартного вольфрамитового концентрата после МА по данным РСА. На рис.5.36 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

Математическое описание экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 5.36 более удовлетворительное, чем на рис.5.29. Таким образом, для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата зависимость реакционной способности от энергии структурных изменений имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_w) = -4,102 \cdot X \cdot \exp[0,0611 \cdot X^{-0,027} \cdot C_{NaOH}] \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau}{RT} \exp[0,36(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)^{0,6}]. \quad (5.45)$$

На основании вышеизложенного, запатентован способ вскрытия вольфрамитовых концентратов растворами NaOH, включающий предварительную механообработку исходного сырья и последующую обработку активированного материала указанными растворами, отличающийся тем, что предварительную обработку проводят до достижения суммарного количества энергии усвоенной в виде поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций не менее 22-23 кДж/моль вольфрамита, а последующую обработку растворами 20 % NaOH проводят при температуре 99 °С в течение 3 часов [163].

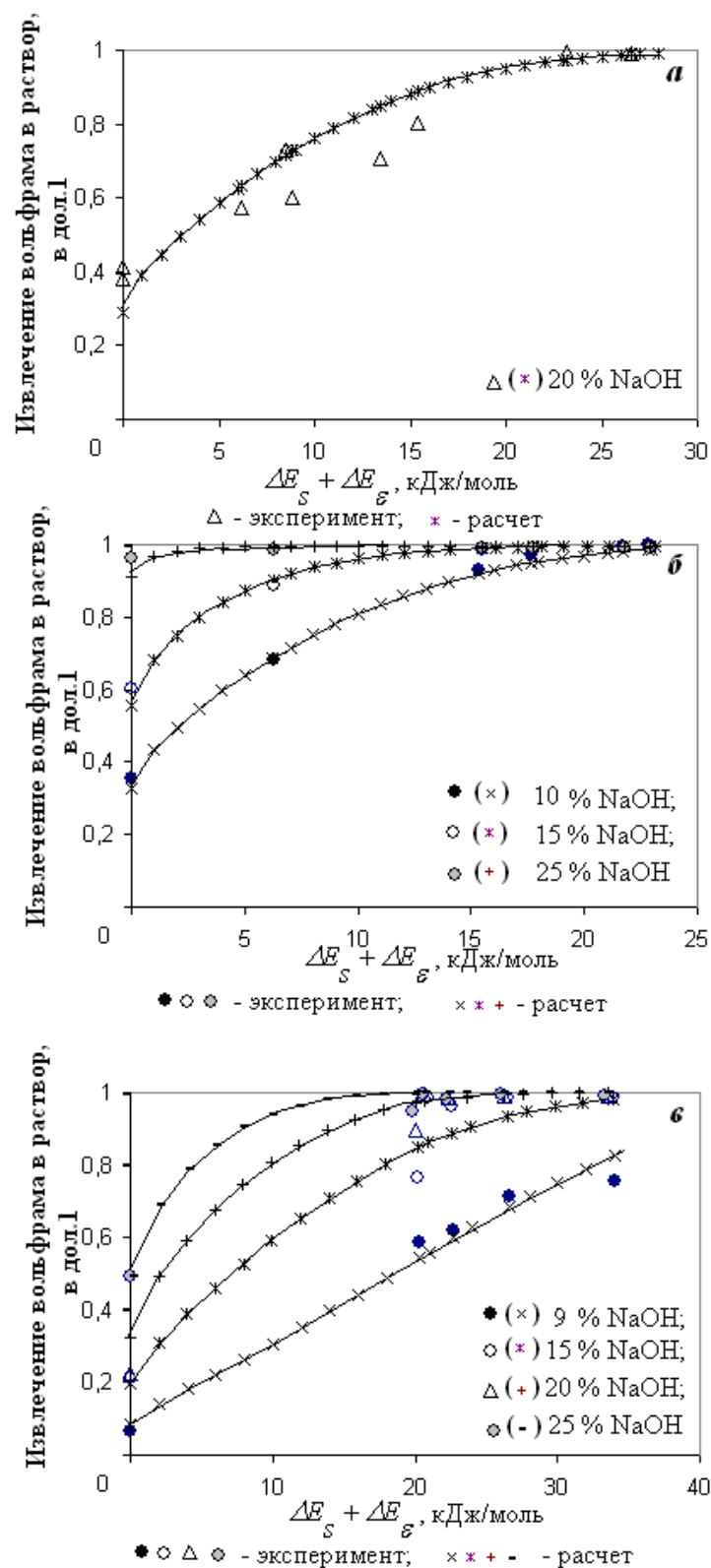


Рис. 5.36 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon)$ при выщелачивании стандартного вольфрамитового концентрата: а – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,07 \pm 0,056)$ мм и $(-0,125 \pm 0,106)$ мм раствором 20 % NaOH; б – «сухой» режим МА измельченного концентрата $(-0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$; в- «сухой» режим МА исходного концентрата $(+0,080)$ мм, $M_{ш}:M_k=200:10$ (Режимы выщелачивания т:ж=1:6; $t=99^\circ\text{C}$; $\tau=3$ ч)

Технологические исследования показали большее влияния на реакционную способность фазы вольфрамита низкосортного и стандартного концентратов суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$). Причем для одинаковых режимов выщелачивания ($t=99\text{ }^\circ\text{C}$; ж:т=6; $[\text{NaOH}]=20\text{ }\%$; $\tau=3\text{ ч}$) для фазы вольфрамита как низкосортного, так и стандартного вольфрамитового концентратов зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины энергии структурных изменений ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) практически идентичны. Различие наблюдается только на начальном участке, что может свидетельствовать о влиянии на процесс содержания фазы вольфрамита в концентрате (рис.5.37).

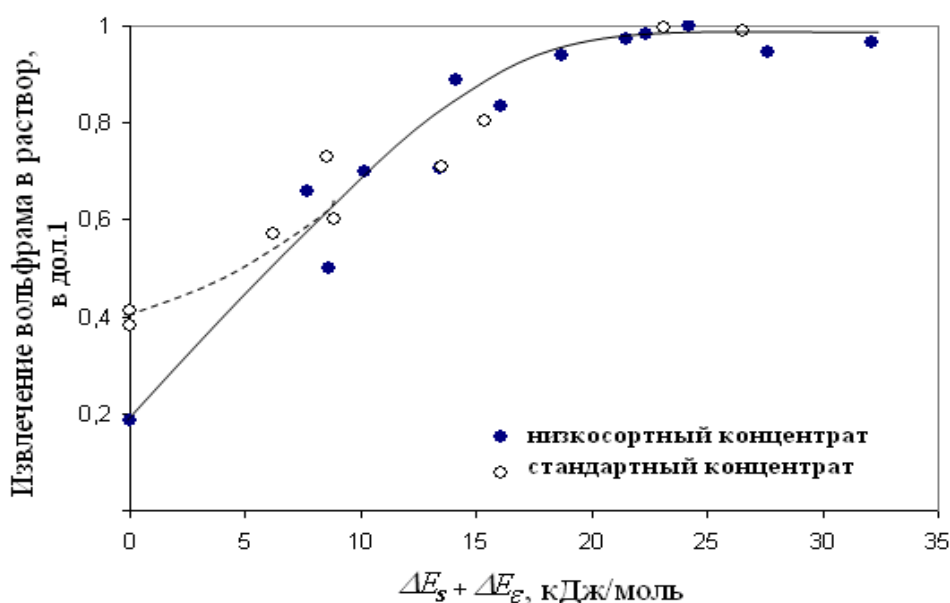


Рис. 5.37 - Зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) при выщелачивании низкосортного и стандартного вольфрамитовых концентратов при $t=99\text{ }^\circ\text{C}$; ж:т=6; $[\text{NaOH}]=20\text{ }\%$; $\tau=3\text{ ч}$

Следовательно, с помощью РСА с достаточной степенью точности возможно оценивать ЭСКР целевой фазы при различных содержаниях ее в концентратах.

Таким образом, показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процесса щелочного низкотемпературного выщелачивания и реакционной способности фазы вольфрамита стандартного и низкосортного вольфрамитовых концентратов по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала.

5.2 Исследования по применению механоактивации для интенсификации вскрытия шеелитового концентрата

Традиционные способы вскрытия шеелитовых концентратов (спекание с содой при $t=800-900^{\circ}\text{C}$ и автоклавно-содовое выщелачивание при $t=200-225^{\circ}\text{C}$) применимы для концентратов различной сортности, но являются энергоемкими. Вскрытие кислотами позволяет снизить температуру процесса до $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Кислотные способы разложения шеелитовых концентратов отличаются от щелочных меньшим числом операций технологической схемы. Однако при переработке концентратов с содержанием WO_3 менее 55-60 % при значительном содержании примесей для получения кондиционного паравольфрамата аммония необходимо проведение 2-3 аммиачных перечисток вольфрамовой кислоты, что неэкономично. Поэтому разложение кислотами применяют большей частью для переработки богатых и чистых шеелитовых концентратов, но применимо и для концентратов с низким содержанием карбонатов.

Следует отметить, что в работе [4] показана возможность существенного изменения реакционной способности стандартного шеелитового концентрата на стадии автоклавно-содового выщелачивания после механоактивации в течение не менее 9 мин. Однако сведения об эффективном низкотемпературном содовом выщелачивании шеелитовых концентратов отсутствуют. В связи с этим совершенствование способа вскрытия шеелитовых концентратов растворами соды является актуальным.

Цель исследований – установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой фазой шеелитового концентрата при МА, реакционной способностью шеелита и показателями рентгеноструктурного анализа (РСА) активированного материала.

Объектом исследования выбран шеелитовый концентрат, имеющий 99 % фракций ($-0,056$) мм (рис. 5.38, табл.5.10) и содержащий, в %: 35,6 W; 22,3 Ca; 1,23 Si; 0,46 S; 0,16 Cu; $<0,003$ Mo; 1,19 P *.

Таблица 5.10 - Гранулометрический состав шеелитового концентрата

Фракция, мкм	0,1	5	7,5	9,8	12,1	14,6	17,6	21,2	26,2	34,4	91,2
Доля фракции, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

* Химический анализ выполнен спектрально эмиссионным методом на ИСП-спектрометре SPECTRO CYROS VISION

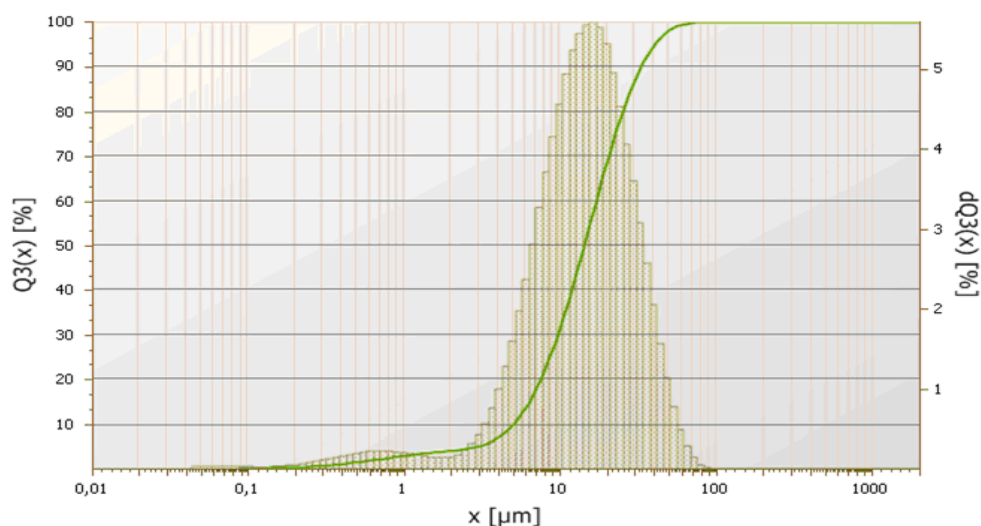


Рис.5.38 – Гранулометрический состав исходного шеелитового концентрата

Влияние условий МА шеелитового концентрата на изменение его гранулометрического состава показано на рис. 5.39, на удельную поверхность приведено в табл. 5.11. Там же приведены значения количества энергии ($\Delta G_{\text{пов}}$), запасенного концентратом, при разрушении в процессе МА в «сухом» режиме рассчитано по уравнению (1.5) с учетом фазового состава.

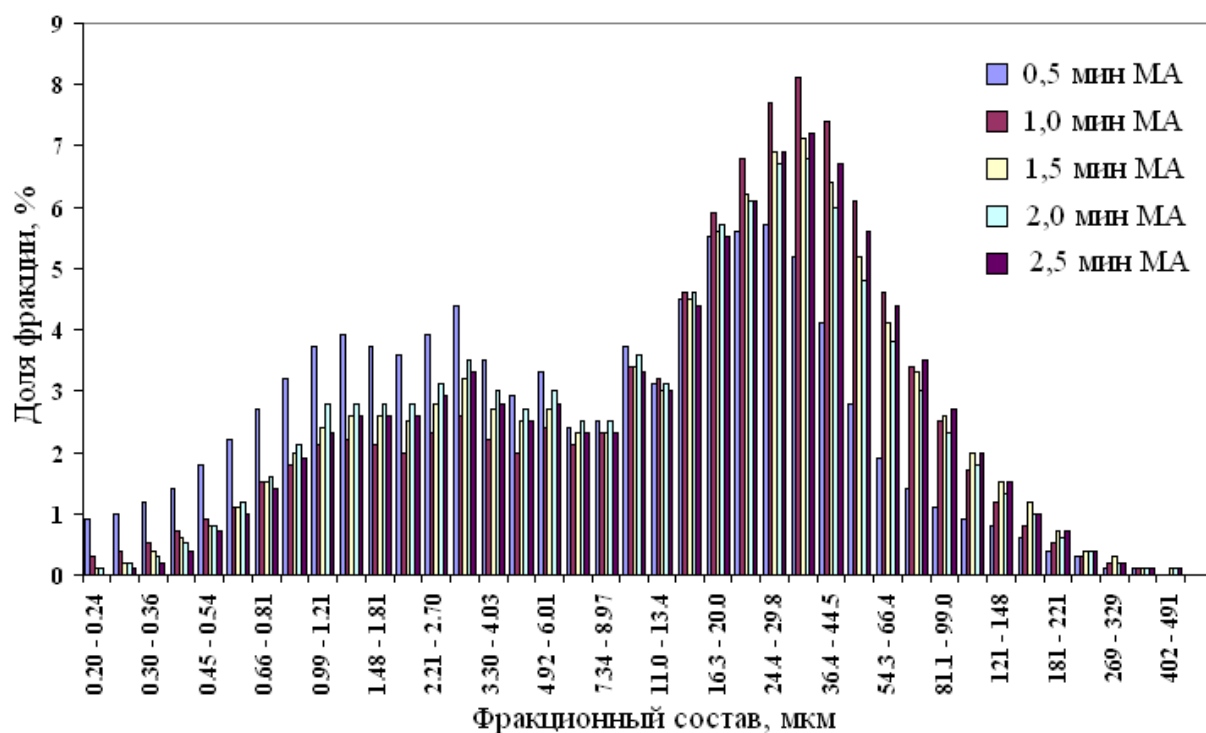


Рис. 5.39 – Гистограммы гранулометрических составов шеелитового концентрата после МА в «сухом» режиме при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$

Из рис. 5.39 видно, что основное изменение гранулометрического состава образцов происходит в первые 0,5 мин МА, затем практически не меняется.

Таблица 5.11 - Изменение величины удельной поверхности и количества энергии, запасенное шеелитовым концентратом, при разрушении в процессе МА в «сухом» режиме

Характеристики	Показатели														
М _ш :М _к	Исх	200:10		800:10		200:40		800:40		800:10					
Продолжительность МА, мин	-	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0
S _{уд} , м ² /г	0,05	3,63	1,93	3,65	2,84	3,34	3,87	3,76	4,15	3,55	3,10	2,96	3,07	2,92	2,46
ΔG _{пов} , кДж/моль	-	1,49	0,78	1,49	1,16	1,36	1,58	1,54	1,70	1,45	1,27	1,21	1,25	1,19	1,00

Установлено, что для образцов шеелитового концентрата $S_{уд}$ снижается с увеличением продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин. Как и в случае с вольфрамитовыми концентратами основное изменение удельной поверхности происходит в первые 0,5 мин механообработки. Изменение $\Delta G_{пов}$ не превышает 1,70 кДж/моль.

В табл.5.12 приведены режимы МА шеелитового концентрата, результаты РСА* (рис.5.40)) исходного и активированного концентрата и результаты расчета количество запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} по уравнению (5.1).

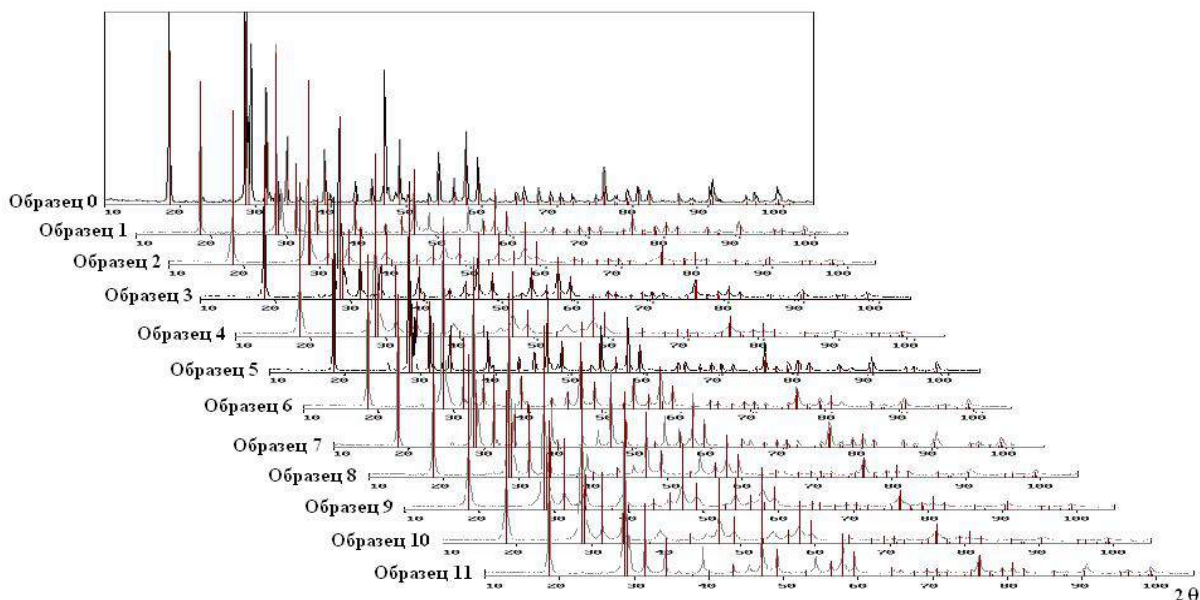


Рис.5.40 – Дифрактограммы неактивированного и активированного при различных режимах образцов шеелитового концентрата (показаны линии фазы шеелита)

* Съемка производилась на Geigerflex фирмы RIGAKU. Излучение $K\alpha_{Cu}$ с применением графитового монохроматора. Шаг 0,1, выдержка 3с

Таблица 5.12 - Результаты МА-обработки и результаты РСА шеелитового концентрата

№	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микроде- формация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$	$\Delta E_a^{yp.5.42}$
		Å								
0	Исходный	$a=5,224; c=11,361$	806±5	0,007±0,005	-	-	-	-	-	-
1	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=0,5 \text{ мин}$	$a=5,239; c=11,361$	643±4	0,033±0,006	168,22	1,63	0,03	169,88	14,16	17,85
2	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=2,5 \text{ мин}$	$a=5,224; c=11,306$	174±2	0,183±0,015	141,62	23,41	0,68	165,71	27,30	23,84
3	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=0,5 \text{ мин}$	$a=5,228; c=11,327$	366±3	0,204±0,005	42,93	7,75	0,83	51,51	27,46	23,74
4	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,5 \text{ мин}$	$a=5,324; c=11,338$	144±1	0,321±0,016	52,65	29,63	2,05	84,33	32,58	34,66
5	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:40; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=0,5 \text{ мин}$	$a=5,239; c=11,361$	683±4	0±0,006	168,22	1,16	0	169,38	14,29	17,86
6	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:40; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=2,5 \text{ мин}$	$a=5,239; c=11,359$	409±3	0,109±0,005	163,03	6,26	0,24	169,53	27,30	18,94
7	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:40; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=0,5 \text{ мин}$	$a=5,245; c=11,374$	590±4	0,044±0,005	269,36	2,38	0,04	271,78	7,60	8,66
8	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:40; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,5 \text{ мин}$	$a=5,243; c=11,367$	362±3	0,150±0,005	228,70	7,95	0,45	237,10	13,37	12,21
9	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=1,0 \text{ мин}$	$a=5,238; c=11,355$	306,8±2,2	0,069±0,013	141,43	10,49	0,09	152,01	22,35	21,91
10	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=1,5 \text{ мин}$	$a=5,235; c=11,336$	163,3±1,3	0,387±0,011	58,68	25,37	2,98	87,03	24,10	33,31
11	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,0 \text{ мин}$	$a=5,235; c=11,338$	156,7±1,2	0,340±0,012	63,78	26,71	2,30	92,79	39,15	33,44
12	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=3,0 \text{ мин}$	$a=5,2384; c=11,357$	132,9±1,7	0,118±0,034	146,62	32,62	0,28	179,52	21,38	24,34
13	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=3,5 \text{ мин}$	$a=5,236; c=11,364$	135,6±1,7	0,198±0,042	142,28	31,76	0,78	174,82	26,17	24,95
14	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=4,0 \text{ мин}$	$a=5,241; c=11,374$	133,8±1,6	0,068±0,059	224,36	32,33	0,09	256,78	14,88	13,91

Примечание к табл.5.12: шеелит имеет энергию кристаллической решетки $E_{\text{реш}}=29251,95$ кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что

шеелит– координационный оксид), $E_{\text{пов}}=1,74$ Дж/м² [136], $E_{\text{ю}}=266,82$ ГПа [136], $V_{\text{мол}}=49,66$ см³/моль.

Результаты расчетов (табл. 5.12) также выявили волновой характер зависимости ΔE_{Σ} от продолжительности МА для шеелитового концентрата активированного в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=800:10$ (рис.5.40) и значительный вклад составляющей ΔE_d в ΔE_{Σ} . Причем с 0,5 до 2,5 мин МА амплитуда колебаний характеристик ΔE_d и ΔE_{Σ} уменьшается, а дальнейшее увеличение продолжительности МА сопровождается резким увеличением амплитуды колебаний. Увеличение продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин приводит к росту энергии ΔE_s с $\sim 7,8$ до $\sim 29,6$ кДж/моль. Дальнейшее увеличении продолжительности МА с 2,5 до 4,0 мин не сопровождается изменением величины ΔE_s .

Следует отметить, что в указанном интервале времени аккумуляция энергии в виде ΔE_s у фазы шеелита происходит интенсивнее, чем у фазы вольфрамита измельченных стандартного (с $\sim 5,1$ до $20,2$ кДж/моль при $M_{ш}:M_{к}=200:10$, табл.5.7) и низкосортного вольфрамитовых концентратов (с $\sim 3,1$ до $\sim 21,7$ кДж/моль при $M_{ш}:M_{к}=800:10$ и с $\sim 1,1$ до $\sim 10,8$ кДж/моль, табл.5.4), что возможно связано с различием в твердости минералов шеелита (4,5) и вольфрамита (4,5-5,5) [108]. Однако энергия запасенная фазой шеелита в виде ΔE_e за 2,5 мин МА не превышает 2-3 кДж/моль, тогда как для фазы вольфрамита измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в сопоставимых условиях она достигает $\sim 6,3$ кДж/моль. В интервале 2,5-4,0 мин МА наблюдается резкое уменьшение величины энергии ΔE_e на фоне значительного роста ΔE_d . Также как у фаз вольфрамита, у фазы шеелита наблюдается сложный характер изменения количества усвоенной энергии (рис.5.41), что объясняет высокую нестабильность результатов применения механоактивации.

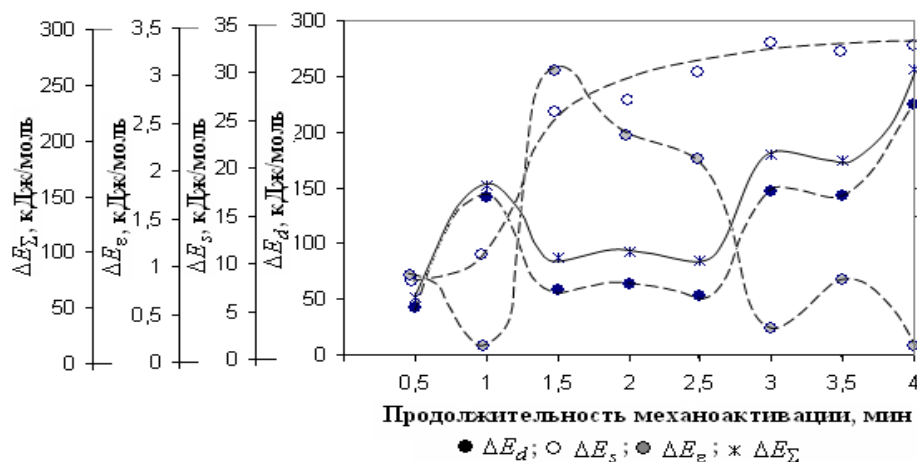


Рис.5.41 - Зависимости изменения количеств энергии, усвоенных фазой шеелита шеелитового концентрата от продолжительности механоактивации в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=800:10$

Наибольшее количество энергии ΔE_{Σ} аккумулировано образцами шеелитового концентрата 7 и 14, полученных в истирающем режимах при $M_{ш}:M_k=800:40$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=0,5$ мин и $M_{ш}:M_k=800:10$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=4,0$ мин. Для них ΔE_{Σ} составило 271,8 и 256,8 кДж/моль, соответственно. Причем только образцы 11 ($M_{ш}:M_k=800:10$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=3,0$ мин) и 14 характеризуются максимальным количеством энергии ΔE_s 32,6 и 32,3 кДж/моль, соответственно, но низкими значениями энергии $\Delta E_e \sim 0,3$ и $0,1$ кДж/моль. Однако образец 4 ($M_{ш}:M_k=800:10$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=2,5$ мин) обладает сочетанием высоких значений энергий $\Delta E_s=29,63$ кДж/моль и $\Delta E_e=2,05$ кДж/моль.

Оценка вклада энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e в ΔE_{Σ} приведена на рис.5.42. Установлено, что увеличение продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин сопровождается увеличением доли энергии ΔE_s в ΔE_{Σ} для образцов 1-11. Причем наибольшей долей ΔE_s в $\Delta E_{\Sigma} \sim 35\%$ характеризуется образец 4, полученный при истирающем «сухом» режиме МА: $M_{ш}:M_k=800:10$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=2,5$ мин. Дальнейшее увеличение продолжительности МА сопровождается уменьшением доли энергии ΔE_s и ростом доли ΔE_d в ΔE_{Σ} . Таким образом, и для фазы шеелита наблюдается волновой характер изменения вклада энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e в ΔE_{Σ} и переход одного вида энергии в другой.

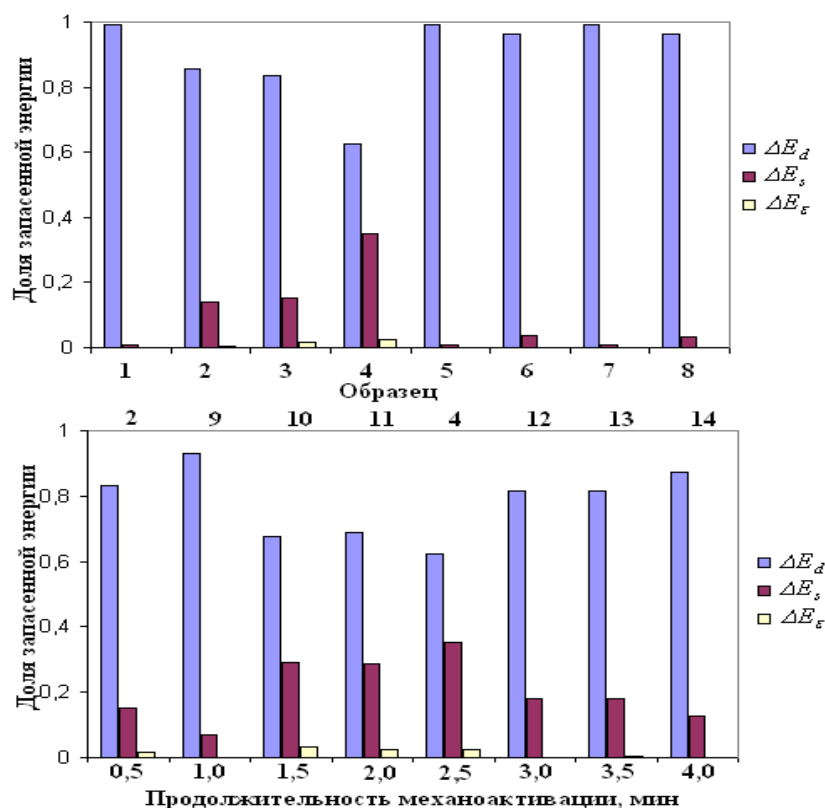


Рис. 5.42 – Распределение запасенной при МА энергии фазой шеелита шеелитового концентрата между ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e

Анализ результатов расчетов (табл.5.12) как и в случае с вольфрамитовыми концентратами выявил линейный характер зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы шеелита шеелитового концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5. 43):

$$\Delta E_{\Sigma} = 0,8894 \Delta E_d + 28,932. \quad R^2=0,9836 \quad (5.46)$$

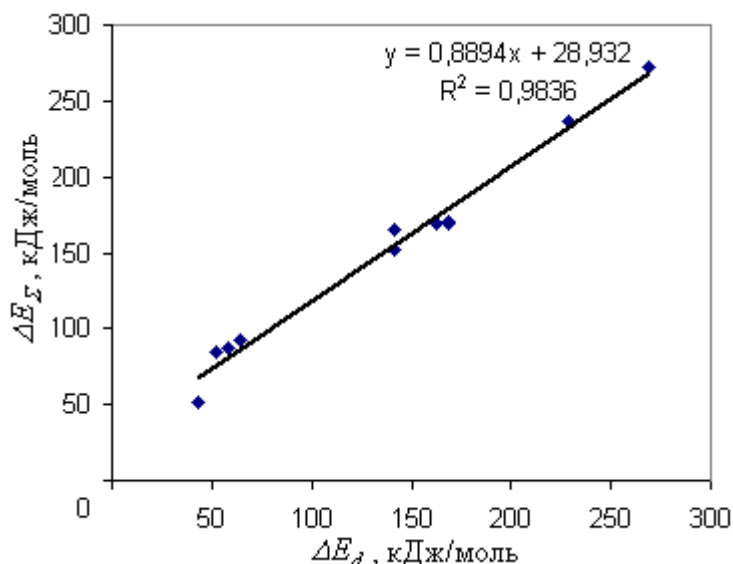


Рис. 5.43 – Зависимости изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата активированного в «сухом» режиме (образцы 1-11)

На основании предыдущих исследований с вольфрамитовым концентратом можно предположить, что образцы 4, 11, 14 и будет обладать максимальной реакционной способностью при последующей низкотемпературной гидрометаллургической переработке.

Для проверки выдвинутого предположения и установления взаимосвязи между расчетными и экспериментальными значениями количества запасенной при МА энергии проведены кинетические и технологические исследования.

Кинетические исследования выщелачивания* исходного шеелитового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методики [149]. На основании экспериментальных данных, построены кинетические зависимости степени выщелачивания (α) от времени (τ) и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_1 \cdot 10^3$ (рис.5.44) и определены количества энергии, усвоенные шеелитом, по изменению энергии активации процесса содового выщелачивания исходного и активированного материала (табл.5.12).

* Режимы кинетических исследований Т:Ж=1:100; t=80-99 °C; [Na₂CO₃]=200 г/л

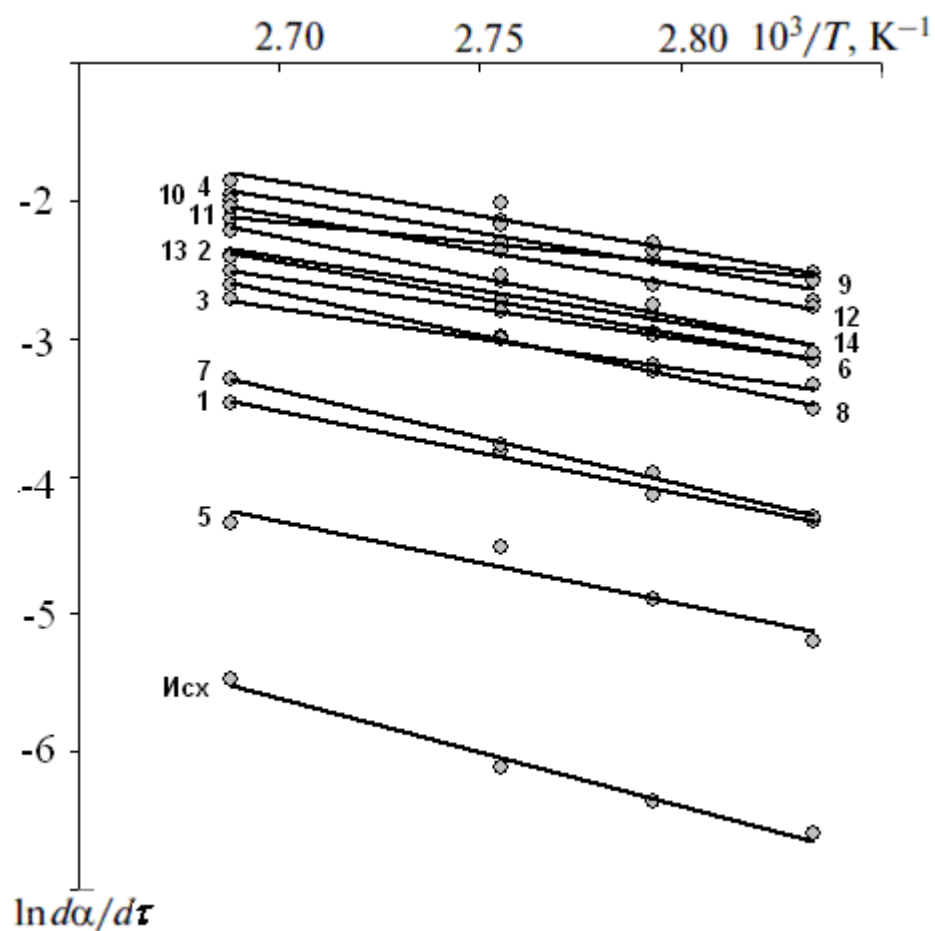


Рис.5.44 – Зависимость $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходного шеелитового концентрата и механически активированного при различных режимах (образцы 1-14). Нумерация образцов соответствует нумерации образцов табл. 5.12

Исследование зависимостей $\frac{\Delta E_{\Sigma}}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для шеелитового концентрата при различных режимах МА выявило экспоненциальную зависимость для концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5.45).

На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного содового выщелачивания шеелитового концентрата по данным РСА с применением зависимости (5.1) Так, для шеелита после МА шеелитового концентрата в «сухом» режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{1,3073 \cdot e^{0,0118 \Delta E_d}}. \quad (5.47)$$

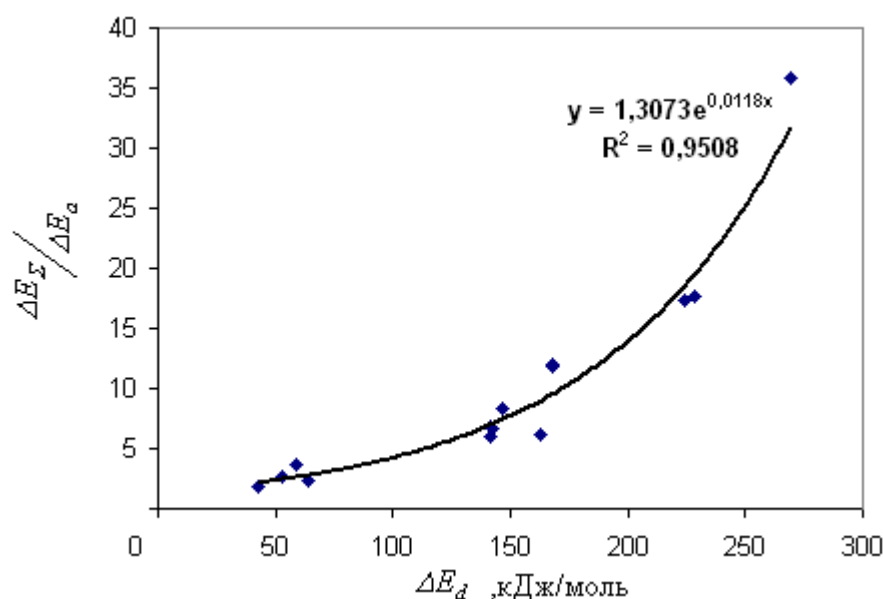


Рис.5.45 - Зависимости изменения $\Delta E_s / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы шеелита шеелитового концентрата («сухая МА»)

В табл.5.12 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнению (5.47), а на рис.5.46 поверхность отклика изменения энергии активации процесса содового выщелачивания шеелита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_e)$) после МА в «сухом» режиме.

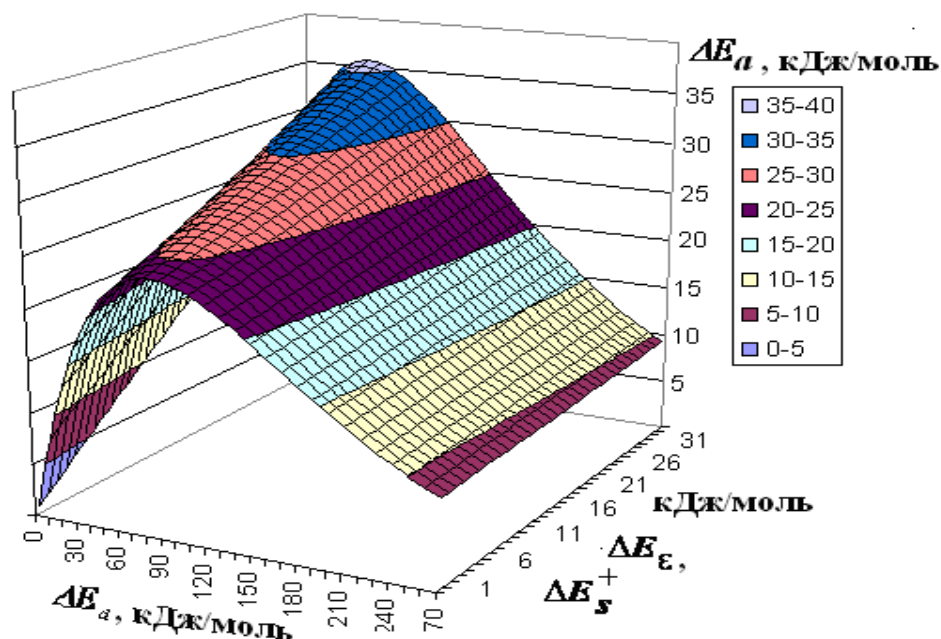


Рис. 5.46 – Поверхности отклика изменения энергии активации процесса содового низкотемпературного выщелачивания шеелита шеелитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_e)$)

Из рис. 5.46 видно, что для шеелитового концентрата активированного в «сухом» режиме зависимости изменения энергии активации процесса содового выщелачивания до и после механоактивации от энергетики структурных изменений в фазе шеелита носит экстремальный характер и область максимальных значений соответствует области $\Delta E_a = 30-40$ кДж/моль, когда ΔE_d принимает значения до 100 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ – более 19 кДж/моль.

Результаты технологических исследований, режимы и результаты которых приведены в табл.5.13, как и с фазой вольфрамитом показали большее влияние на реакционную способность фазы шеелита после МА шеелитового концентрата при последующем низкотемпературном содовом выщелачивании суммы энергий $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$, полученных при различных режимах МА. Соответствующие зависимости приведены на рис. 5.47.

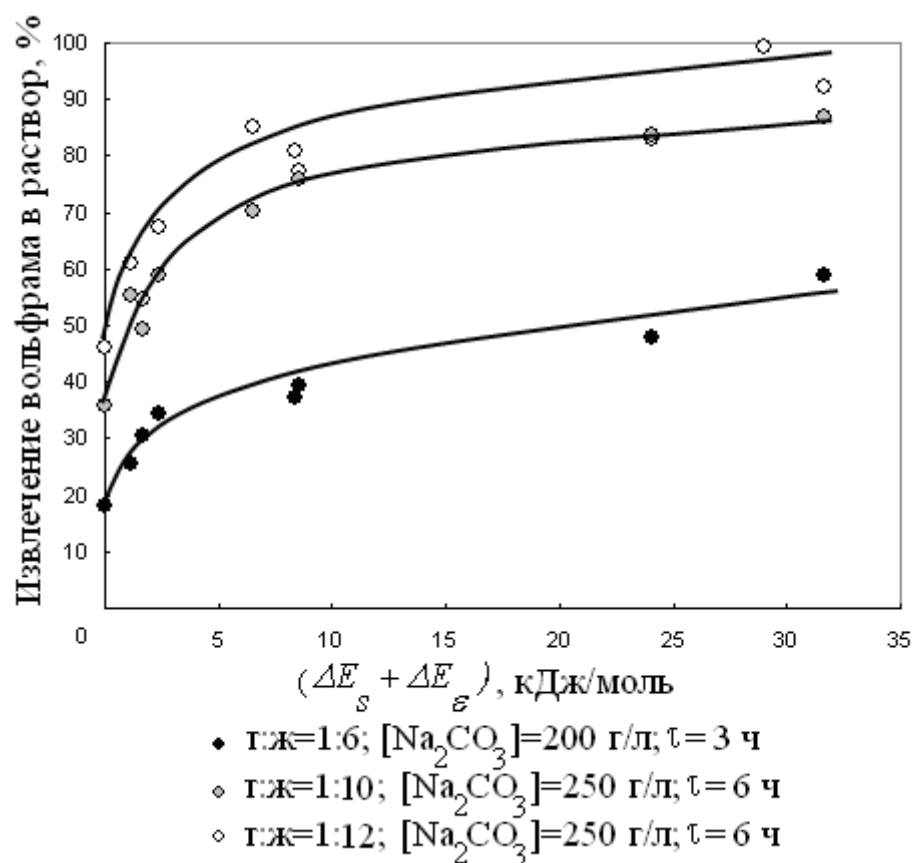


Рис.5.47 – Зависимость извлечения вольфрама в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ при содовом выщелачивании активированного шеелитового концентрата ($\tau_{\text{МА}} \leq 2,5$ мин)

Установлено, что приемлемое для производства извлечение вольфрама в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании (т:ж=1:12; $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=250$ г/л; $t=99$ °C; $\tau=6$ ч) шеелитового концентрата активированного в течение 1,5- 2,5 мин [164].

Таблица 5.13 - Результаты технологических исследований выщелачивания активированного и неактивированного шеелитового концентрата ($t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Образец	Режимы выщелачивания			Извлечение вольфрама в раствор, %
	Т:Ж	τ , ч	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$, г/л	
0 (исходный)	1:6	3	200	18,11
	1:12	6	250	46,19
	1:10	6	250	35,95
1	1:6	3	200	30,55
	1:12	6	250	54,48
	1:10	6	250	49,21
2	1:6	3	200	47,83
	1:12	6	250	83,13
	1:10	6	250	83,73
3	1:6	3	200	39,32
	1:12	6	250	77,18
	1:10	6	250	75,79
4	1:6	3	200	58,98
	1:12	6	250	92,03
	1:10	6	250	86,73
5	1:6	3	200	25,58
	1:12	6	250	60,97
	1:10	6	250	55,37
6	1:12	6	250	85,22
	1:10	6	250	70,13
7	1:6	3	200	34,48
	1:12	6	250	67,27
	1:10	6	250	58,77
8	1:6	3	200	37,26
	1:12	6	250	80,75
9	1:12	6	250	99,18
	1:6	6	250	70,24
10	1:12	6	250	96,98
	1:6	6	250	74,16
11	1:12	6	250	90,25
	1:6	6	250	64,31
12	1:12	6	250	88,75
13	1:12	6	250	91,30
14	1:12	6	250	88,50

Дальнейшее повышение продолжительности МА приводит к снижению извлечения вольфрама в раствор несмотря на высокие значения энергии ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$)- более 32 кДж/моль.

Для образцов шеелитового концентрата ($\tau_{\text{МА}} \leq 2,5$ мин) получены зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.48-5.51) при следующих режимах выщелачивания:

- $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; ж:т=6; $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=200$ г/л; $\tau=3$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,1503 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{Na_2CO_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,51(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,35}], \quad (5.48)$$

$-t=99^\circ\text{C}$; ж:т=6; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,0962 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{Na_2CO_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,51(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,35}], \quad (5.49)$$

$-t=99^\circ\text{C}$; ж:т=10; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,0866 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{Na_2CO_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,51(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,35}], \quad (5.50)$$

$-t=99^\circ\text{C}$; ж:т=12; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,1030 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{Na_2CO_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,51(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,35}]. \quad (5.51)$$

Таким образом, общая зависимость реакционной способности фазы шеелита активированного шеелитового концентрата ($\tau_{МА} \leq 2,5$ мин) при низкотемпературном содовом выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_W) = -a_4 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{Na_2CO_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,51(\Delta E_S + \Delta E_d)^{0,35}], \quad (5.52)$$

где a_4 – коэффициент.

Для режимов выщелачивания $t=99^\circ\text{C}$, $C_{Na_2CO_3}=250$ г/л, $\tau=6$ ч активированного шеелитового концентрата указанной крупности (табл.1) коэффициент a_4 принимает значения $\sim 0,09-0,10$ и $a_4=0,15$ для режимов $t=99^\circ\text{C}$, $C_{Na_2CO_3}=200$ г/л, $\tau=3$ ч.

С применением вышеприведенных зависимостей (5.48-5.51) описаны результаты технологических исследований шеелитового концентрата после МА ($\tau_{МА} \leq 2,5$ мин) по данным РСА. На рис. 5.48 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

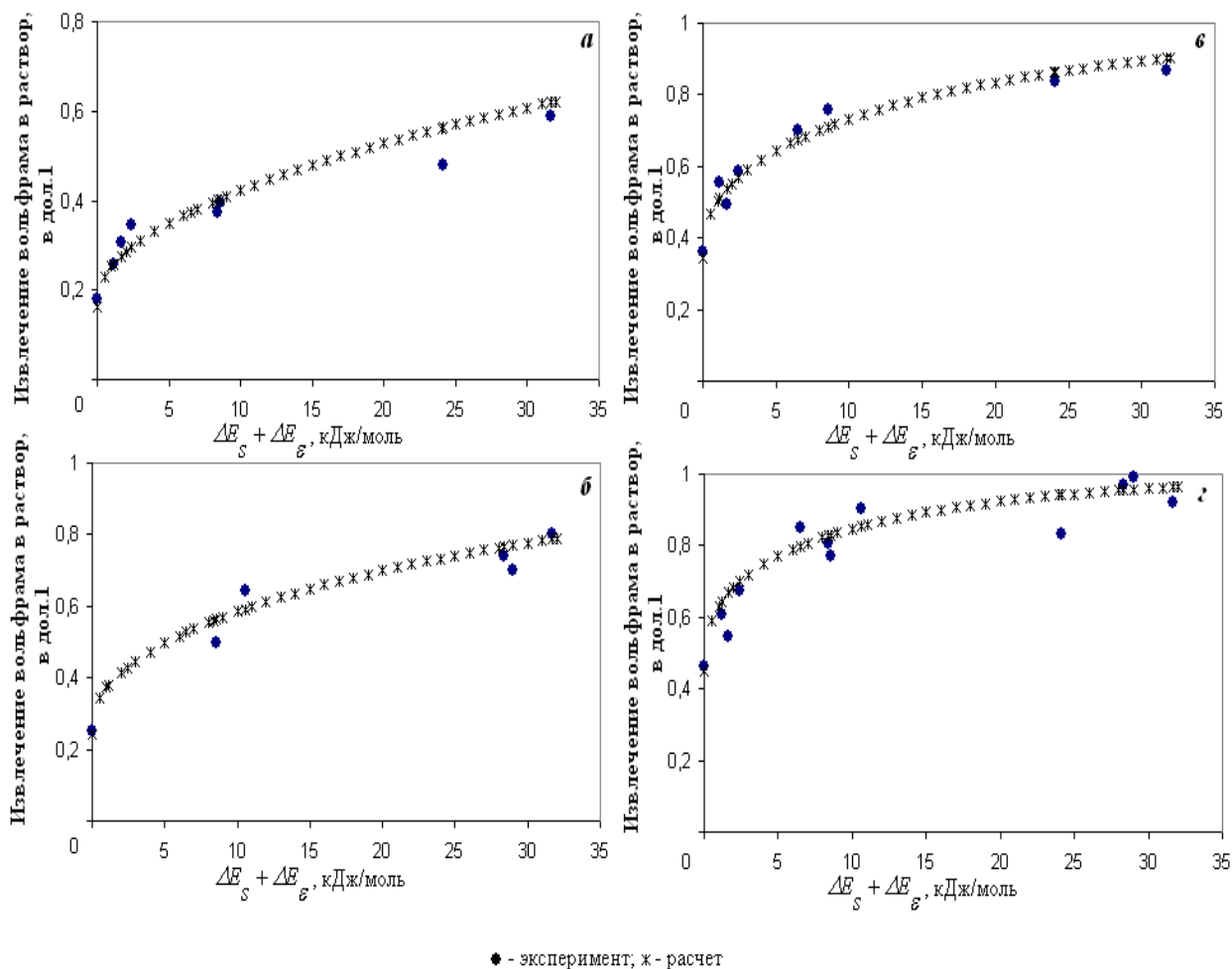


Рис. 5.48 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ при выщелачивании активированного шеелитового концентрата ($\tau_{МА} \leq 2,5$ мин): а – $t=99$ °С; ж: $t=6$; $[Na_2CO_3]=200$ г/л; $\tau=3$ ч; б – $t=99$ °С; ж: $t=6$; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч; в – $t=99$ °С; ж: $t=10$; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч; г – $t=99$ °С; ж: $t=12$; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч

Для выяснения причин снижения извлечения вольфрама в раствор при $\tau_{МА} > 2,5$ мин проанализирована диаграмма изменения энергосодержания фазы шеелита от энергии структурных изменений (рис.5.46). Установлено, что образцы 12-14, характеризующиеся высокими значениями $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ более 32 кДж/моль, попадают в области изменения энергосодержания 20-25; 20-25 и 10-15 кДж/моль (рис.5.46), соответственно, т.е не в область максимального количества запасенной энергии. Резонно предположить, что при достижении оптимальных значений энергий $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ дальнейшая МА приводит к перераспределению влияния энергий структурных изменений и в зависимостях по оценки реакционной способности от энергии структурных изменений необходимо учитывать составляющую ΔE_d (т.е. ΔE_a). Так, для режимов выщелачивания $t=99$ °С; ж: $t=12$; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч зависимость реакционной способности фазы шеелита от энергии структурных изменений имеет вид

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0,1116 \cdot \frac{(ж : т) \cdot C_{Na_2CO_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,017 \Delta E_a (\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,35}], \quad (5.53)$$

где ΔE_a рассчитано по уравнению (5.47).

Поверхность отклика реакционной способности фазы шеелита при выщелачивании активированного шеелитового концентрата раствором соды от энергии структурных изменений в минерале приведен на рис.5.49.

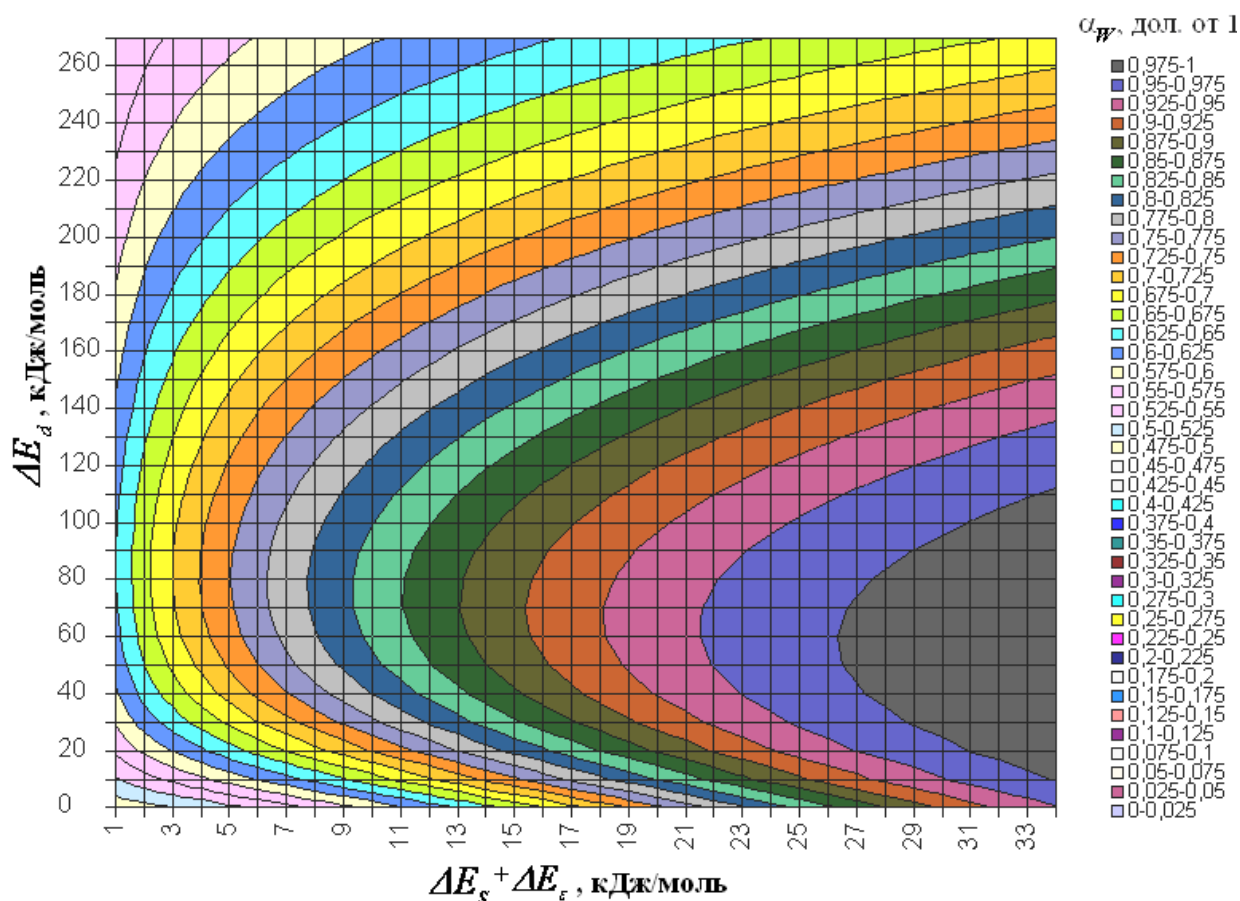


Рис. 5.49 - Поверхность отклика изменения реакционной способности фазы шеелита в процесса содового низкотемпературного выщелачивания шеелитового концентрата (α , дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$). Режимы выщелачивания: $t=99$ °С; ж:т=12; $[Na_2CO_3]=250$ г/л; $\tau=6$ ч

Область максимальных значений степени выщелачивания вольфрама в раствор соответствует области, когда энергия ΔE_d принимает значения 10-110 кДж/моль, а $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$ более 26,5 кДж/моль. Результаты расчета удовлетворительно описывают экспериментальные результаты.

Поскольку энергия, вносимая при изменении размеров ОКР является основной при гидрометаллургических переделах, а указанные размеры ОКР являются величиной не только расчётной, но и усреднённой, то проверка расчётных данных, полученных методом РСА и сопоставление их с результатами прямого трансмиссионного электронно-микроскопического анализа размеров ассоциаций (конгломератов) и отдельных наноструктур является необходимым.

Структурные исследования с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) проводились на микроскопе JEM2100 фирмы JEOL (Япония) в режимах высокого разрешения с применением микро и нано дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ*.

Внешний вид исследуемых частиц шеелитового концентрата приведен на рис. 5.50. Они представляют агломераты (рис. 5.50а). Каждый агломерат (рис. 5.50б) состоит из частиц округлой формы и имеющих свой центр – ядро или керн более тёмный, чем периферия частицы.

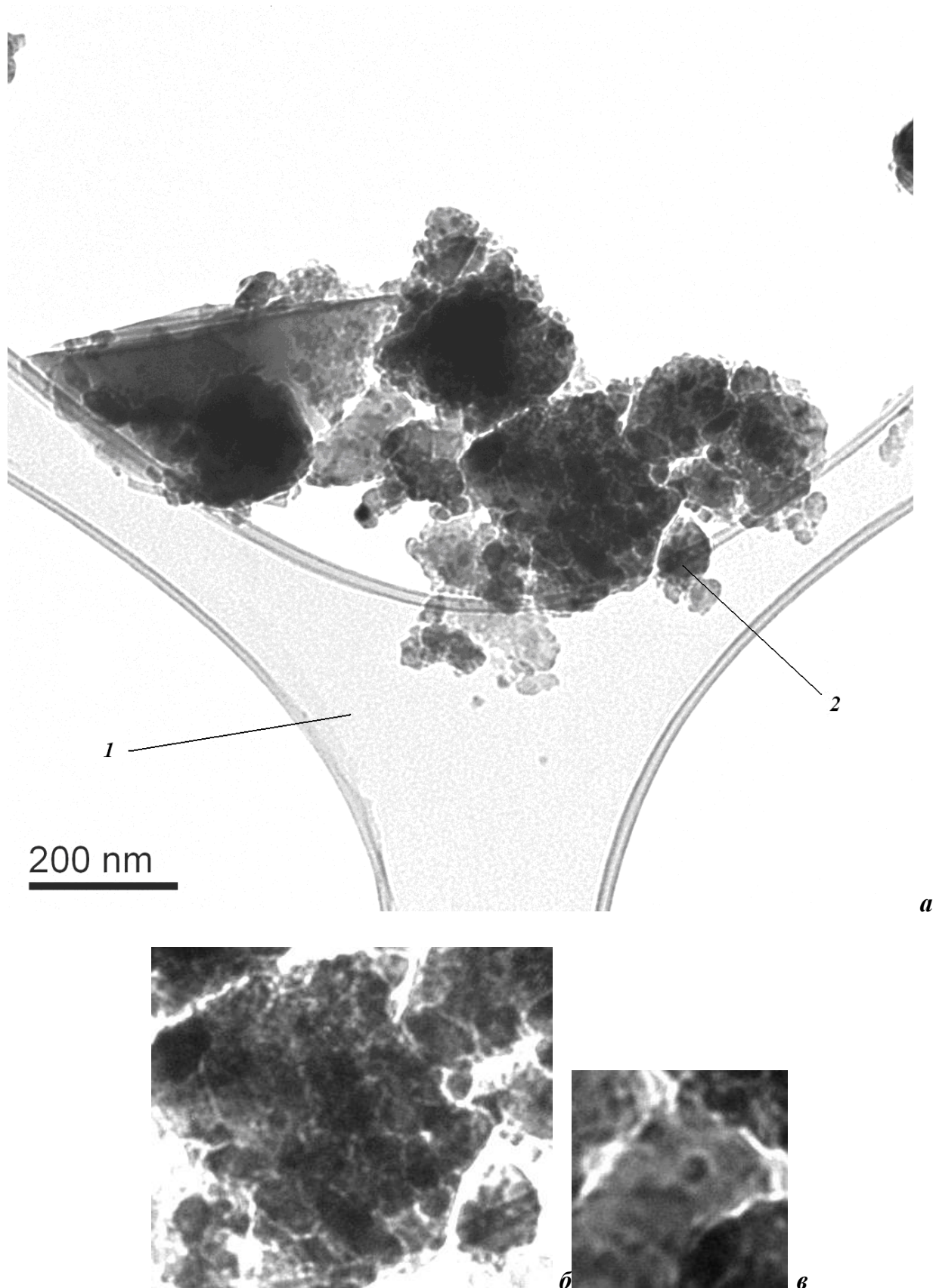
При попадании плоской электронной волны на агломерат (рис. 5.50а,б) происходит ее рассеивание на каждом из атомов (W, Ca, Si, P, S, Cu) входящих в структуру. Каждый атом имеет свой атомный фактор рассеяния, чем больше атомный вес, тем больше атомный фактор рассеяния. Чем выше концентрация атомов с большим атомным весом (например, W), тем темнее на снимке такая область (рис. 5.50в) - эффект сорбционного контраста.

Микродифракция с конгломерата, состоящего из частиц округлой формы (нанообластей) показаны на рис. 5.51. Дифрактограммы имеют кольцевое строение. По сложности и обилию дифракционных колец можно сделать следующие выводы. Отдельный конгломерат представляет собой поликристалл, состоящий из наночастиц, разориентированных произвольно относительно друг друга. Поэтому кольца почти сплошные.

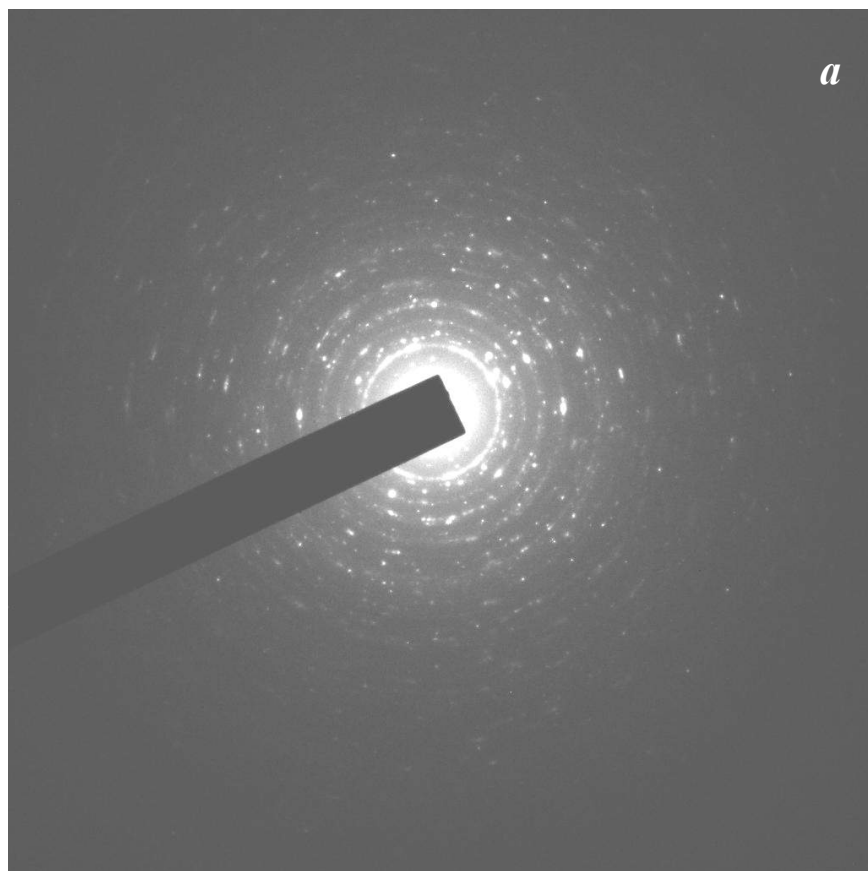
Часть этих частиц имеет определенно кристаллическое строение. Другая часть имеет некоторое размытие линий, что может интерпретироваться как частичная аморфизация объёма, сопровождаемая наличием упругих искажений, как в единичной частице, так и в виде дальнедействующего поля напряжений в самом агломерате, о чём свидетельствует смещение отражений отдельных рефлексов с дифракционной линии.

Интенсивность дифракционных рефлексов на дифракционном кольце сильно различается (на рис. 5.51 б очень мощные интерференционные максимумы), что указывает

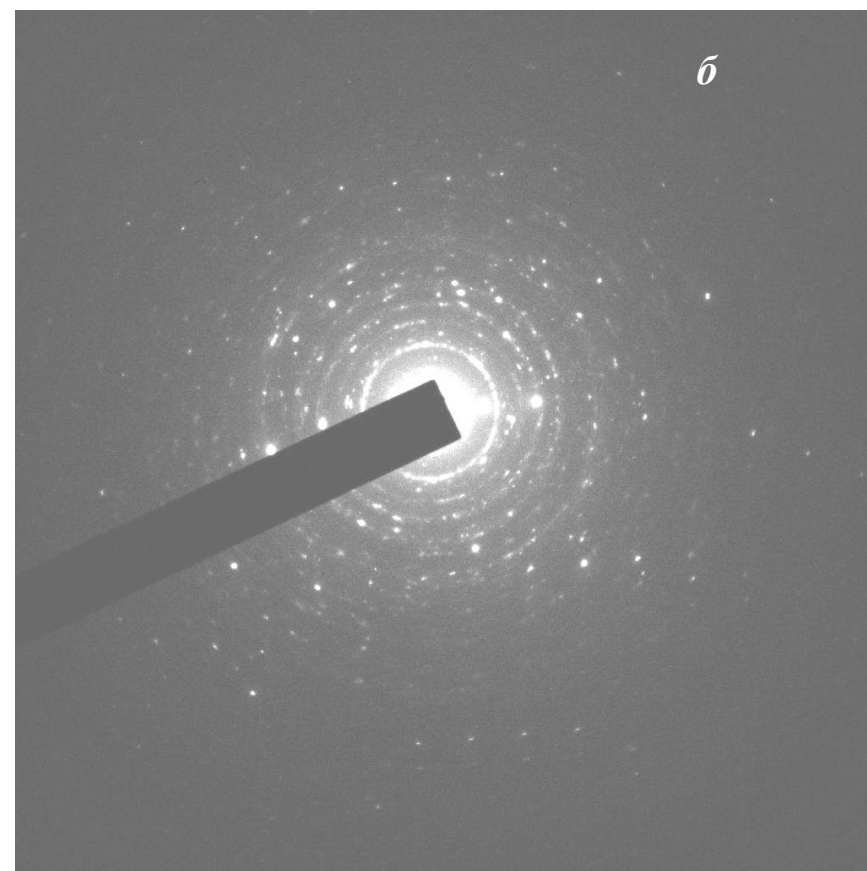
* Исследования проведены В.В. Истоминым-Костровским, в.н.с. НИТУ (МИСИС), МГИУ Центр коллективного пользования "Полупроводниковые материалы и Металлургия"



1 – углеродная сетка – подложка; *2* - агломераты шеелита после механоактивации
 Рис. 5.50 – Внешний вид и фрагменты глобулярной структуры активированного шеелитового концентрата (образец 11, см. табл.5.12)



2 MKD



1 MKD

Рис. 5.51 – Микро-дифракция с нанобластей конгломератов активированного шеелитового концентрата (образец 11, см. табл.5.12).

на наличие достаточно большого совершенного кристалла в конгломерате, не подвергшегося фрагментации до среднего значения.

На рис. 5.52 показано изменение средней интенсивности почернения дифракционных колец (см. рис. 5.51а, б) по радиусу на микродифракционной картине 1 MKD. Пики интенсивностей связаны с межплоскостными расстояниями рассеивающих кристаллов. Темнопольный анализ конгломератов (рис. 5.53) показал, что средний размер частиц, имеющих кристаллическое строение, лежит в интервале 10-35 нм. Наиболее совершенную кристаллическую структуру имеет ядро (кern) малых округлых частиц. Яркость керна прямо пропорциональна размеру. КERN окружён размытыми областями, имеющими диффузионный контраст.

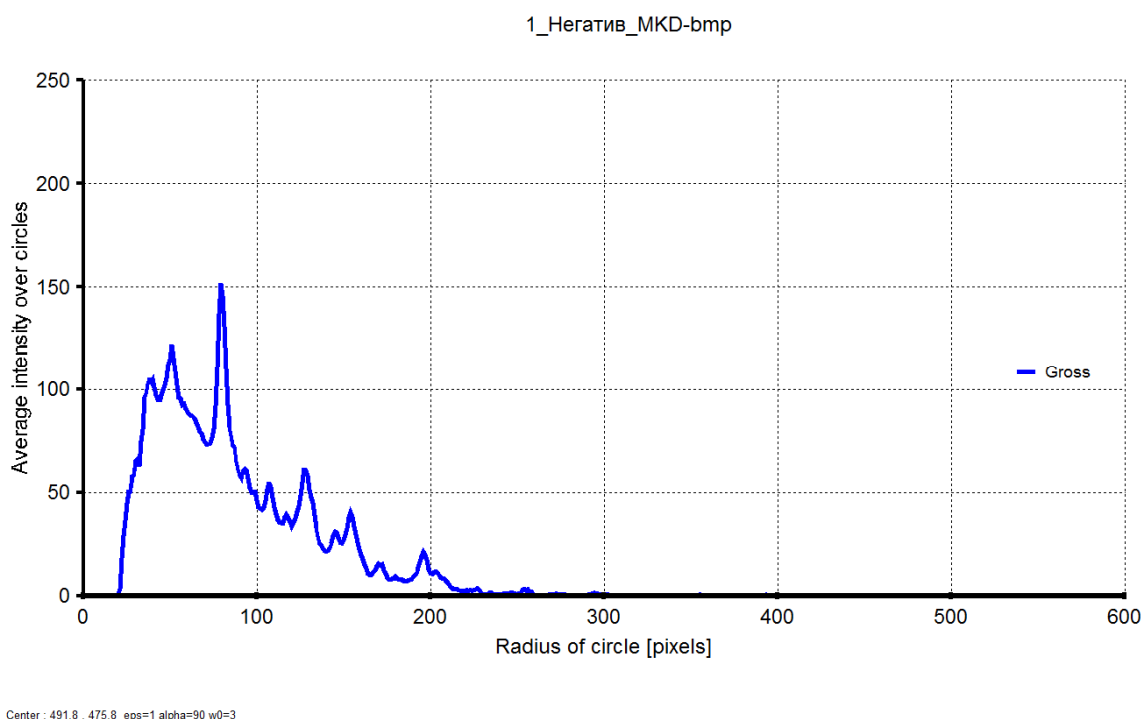


Рис.5.52 – Изменение средней интенсивности почернения дифракционных колец (см. рис. 5.51 а,б) по радиусу на микродифракционной картине 1 MKD

Результаты электронно-микроскопического анализа с высоким разрешением представлены на рис. 5.54. На рис. 5.54а показан темный конгломерат, имеющий всего две частицы в своём объеме. Характерной особенностью частиц, входящих в конгломерат, является зональная структура с центральной симметрией. Структура состоит из трёх частей: 1- центральная часть, где меняется основной мотив периода кристаллической структуры(кern диаметром около 7 нм); 2 – слой с менее совершенной периодической структурой (ширина около 6 нм); 3 – периферийный слой, имеющий аморфную структуру (около 6 нм).

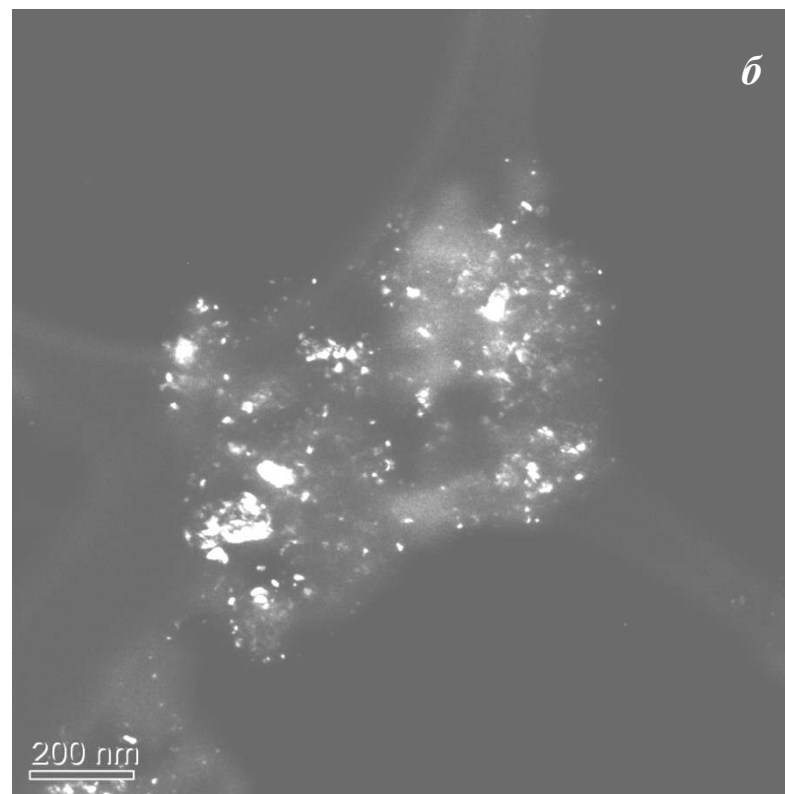
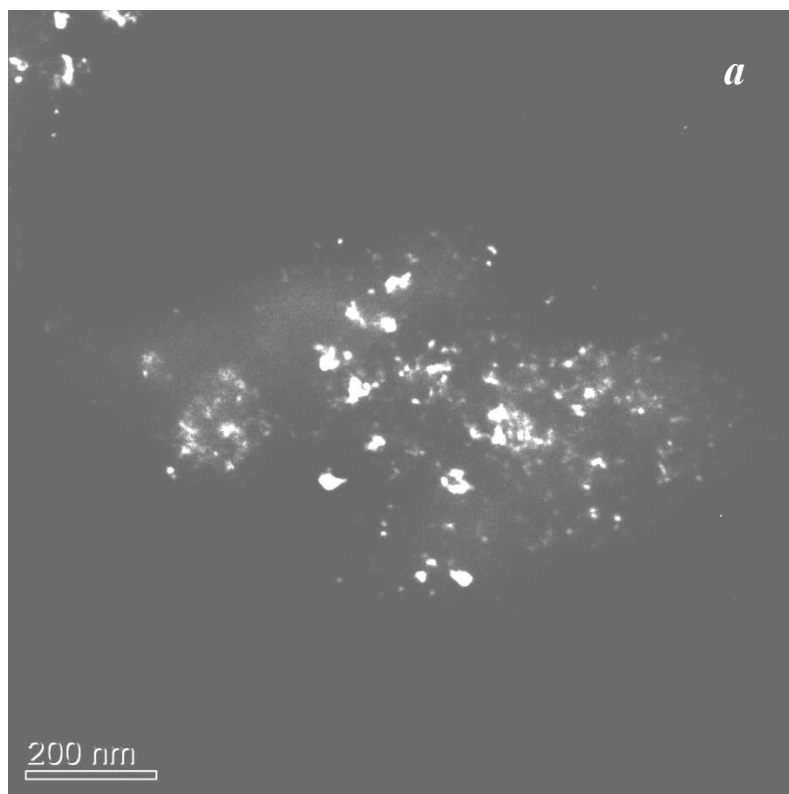
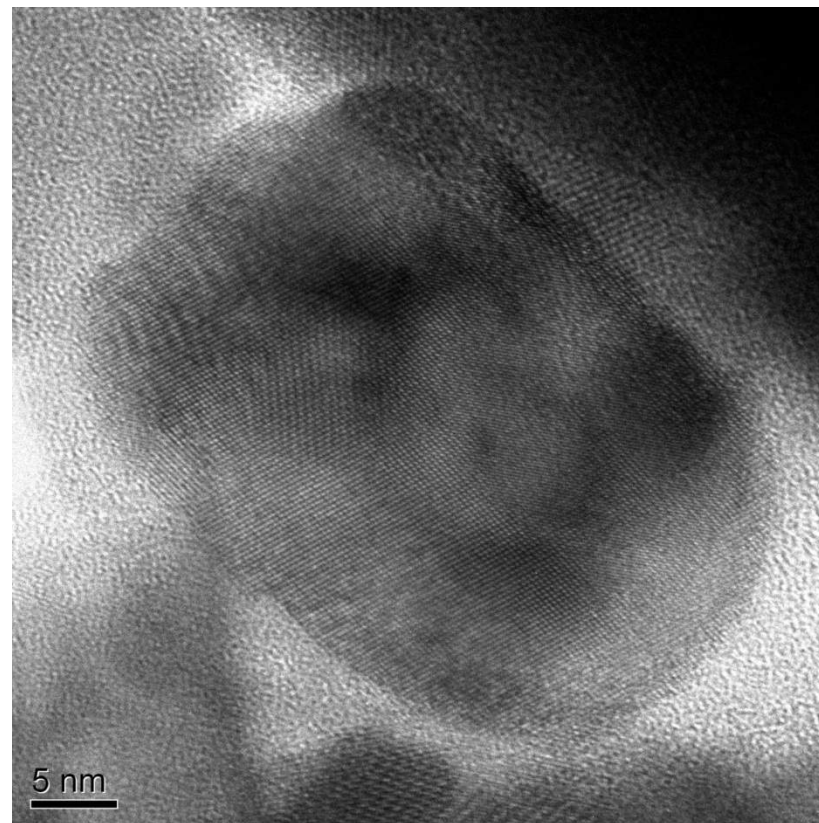
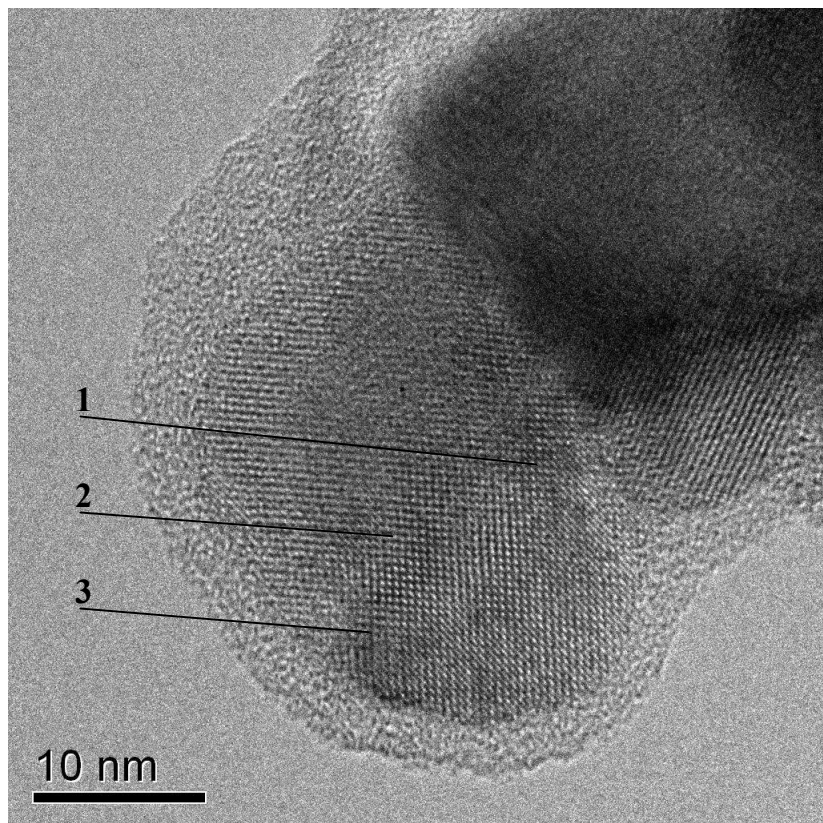


Рис.5.53 – Темнопольное изображение двух различных конгломератов активированного шеелитового концентрата (образец 11 , см. табл.5.12).



- 1 – ядро с практически исходной кристаллической структурой;
 2 – промежуточная область с частично деформированной кристаллической структурой;
 3 – периферийный слой с аморфизированной кристаллической структурой

Рис.5.54 – Типичная структура двойного конгломерата малого размера (а) и одиночной наночастицы (б) из агломерата предварительно активированного шеелитового концентрата (образец 11, см. табл. 5.12)

Из вышеизложенного следует, что метод ТЭМ визуально подтверждает нарушение в кристаллической решетке, определяет размер наночастиц 10-35 нм. Выявленные размеры наночастиц практически совпадают с усреднёнными размерами ОКР (см. табл. 5.12 образец 11). На рис.5.54б представлена одиночная частица, имеющая аналогичную структуру.

Исследования с помощью ТЭМ подтвердили, ранее высказанное предположение об аккумуляровании энергии при МА, в трёх структурных компонентах, обозначенные как: ΔE_d , ΔE_s и ΔE_e .

Выявлены как структурные нарушения в кристаллической решётке активированного материала (шеелита), так и образование новой поверхности и, наконец, наличие упругих микроискажений. Степень деформации кристаллической решётки изменяется от практически исходной (в центре частицы) до искаженной (в средней части) и аморфизированной (в периферийной части наночастиц).

Сложный, многоступенчатый характер искажений, выявленный с помощью ТЭМ, не исключает возможности аккумулярования подведённой энергии в иных пока не учтённых, видах.

Предварительные выводы, сделанные на основе рентгеноструктурного анализа, подтверждены с помощью трансмиссионной электронной микроскопии. Как величина, так и соотношения видов усвоенной энергии может меняться в процессе механообработки. Интенсивная пластическая деформация вплоть до разрушения осуществляется по вихревому механизму.

1. Вихревой механизм деформации приводит к образованию на его периферии аморфного состояния шеелита с размерами областей около 6 нм.
2. Силы электромагнитного взаимодействия при интенсивной деформации и разрушения приводят к образованию объемных агломератов с размерами, лежащими в интервале 10-35 нм.
3. Показано, что материал шеелита после МА в компактной форме имеет меньшую плотность, чем исходный материал за счет пор и несплошностей между отдельными вихрями и прекурсорами. Это способствует быстрому прониканию реагентов при выщелачивании за счет капиллярных эффектов.

На основании вышеизложенного, получен патент [165] на способ вскрытия шеелитовых концентратов растворами Na_2CO_3 , включающий предварительную механообработку исходного сырья и последующую обработку активированного материала указанными растворами, отличающийся тем, что предварительную обработку проводят до

достижения количеств энергий усвоенных в виде поверхности областей когерентного рассеивания равной 25-27 кДж/моль шеелита и микродеформаций не менее 2,3 кДж/моль шеелита, а последующую обработку растворами Na_2CO_3 проводят при температуре 99 °С.

Шеелит согласно данным рис. 3.2 и табл.3.3 главы 3 (№29), обладает большей, чем вольфрамит средней атомной энергией атомизации, чем вольфрамит 629 и 573 кДж/моль·атом, соответственно. На диаграмме устойчивости к кислотам (рис. 3.2 а, глава 3) он находится на вершине пика границы между областями минералов с низкой и средней устойчивостью к кислотам. Любое изменение силовой характеристики γ_i сдвигает его в область минералов со средней устойчивостью.

Согласно уравнению (3.3, глава 3) силовая характеристика γ_i обратно пропорциональна ионному радиусу (r_i). Увеличение количества энергии ΔE_d неизбежно связано с изменением параметров кристаллической решетки, и, следовательно, с изменением ионных радиусов, что приводит к сдвигу шеелита в область с большей устойчивостью, а это влечет за собой снижение степени его вскрытия.

Оптимальные характеристики активированного шеелита, обеспечивающие эффективное низкотемпературное гидрометаллургическое разложения шеелита – максимальные значения ΔE_s при минимальных ΔE_d . Снижение ΔE_d происходит при высоких значениях ΔE_ε , что и отражено в патенте [165]. Не исключено, что снижение ΔE_d возможно в процессе гидрометаллургической обработки.

Таким образом, показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процесса содового низкотемпературного выщелачивания и реакционной способности фазы шеелита шеелитового концентрата по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала.

5.3 Исследования по применению механоактивации для интенсификации вскрытия титанового и редкоземельного сырья

По запасам титанового и редкоземельного сырья Россия входит в число наиболее обеспеченных стран. Вместе с тем внутренний рынок испытывает дефицит многих традиционных сырьевых материалов (ильменит, рутил, колумбит, танталит, пирохлор, микролит). Значительная часть запасов титанового и редкоземельного сырья в России приходится на Кольский полуостров. Структура отечественного сырья отличается

большой долей нетрадиционных источников, практически не имеющих аналогов в других регионах [166,167]. Оно в большинстве случаев одновременно является и титаносодержащим, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья – ильменитовому и рутиловому концентратам. Химический состав титанового и редкоземельного сырья Кольского полуострова приведен в табл.5.14.

Таблица 5.14 - Химический состав титановых и редкоземельного минералов Кольского полуострова, масс. %

Компо- ненты	Лопарит	Перовскит		Луешит	Пирохлор	Гатчеттолит	Сфен	Титаномagnetит
	Ловозеро	Африканда	Вуориярви	Ковдор	Вуориярви	Вуориярви	Хибинны	Хибинны
Nb ₂ O ₅	7.93-15.4	0.64-2.50	0.70-8.88	49.7-65.2	32.5-63.1	32.5-41.1	0.32-0.98	
Ta ₂ O ₅	0.58-0.92			0.55-2.76	0.20-12.6	9.30-12.6		
TiO ₂	36.3-40.1	50.8-56.8	41.4-51.5	4.90-17.5	2.45-9.0	6.56-9.39	36.7-39.1	15.9-17.6
SiO ₂	0.53-1.27	0.12-1.93	0.88-1.30	до 1.47	0.33-2.46	0.67-2.46	28.7-30.0	1.62-7.29
ZrO ₂	0.11-0.38	до 0.06	-	-	до 11.0	до 11.0	-	-
Al ₂ O ₃	0.10-0.70	0.15-1.30	3.48-3.76	0.79-0.92			0.38-0.64	до 1.02
Fe ₂ O ₃	0.20-1.15	0.43-2.00	1.80-3.92	0.63	0.54-2.32	1.83-2.32	0.34-1.60	35.2-44.0
FeO	-	до 1.44	до 0.30				0.12-0.33	31.7-39.1
Ln ₂ O ₃	28.3-34.7	2.18-10.7	4.0-5.1	до 3.61	0.59-5.18	0.59-1.52	0.37-0.70	-
MnO	до 0.03	-	-	-	-	-	0.03-0.09	1.45-1.85
MgO	-	до 0.30	0.41-0.60	-	0.04-0.11	-	0.03-0.16	0.41-0.79
CaO	3.86-4.43	26.3-38.1	33.2-33.4	4.37-6.67	5.69-16.2	5.69-8.99	23.9-27.7	0.68-1.68
SrO	0.63-9.29	до 2.10	-	0.18-0.22	0.08-3.35		0.18-3.62	-
Na ₂ O	6.96-9.29		2.32-3.36	10.6-14.3				до 1.27
		0.10-2.35			0.20-7.20	0.20-3.10	0.37-0.68	
K ₂ O	0.28-0.55		0.32-0.44	1.81-2.15			0.05-0.24	до 0.46
F	до 0.51	до 0.01	-		0.48-3.80		0.17-0.74	-
H ₂ O	до 0.88	до 0.70			0.52-8.03	5.00-8.03	до 0.68	-
ThO ₂	до 0.70	0.07-0.14	до 0.06	3.19-3.27	до 6.02	0.01	-	-
U ₃ O ₈		0.02-0.03			до 1.86	19.7	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.36-0.54
п. п. п.	до 0.75	до 0.70					0.18-0.60	-

Лопарит, перовскит и луешит входят в одну из наиболее распространенных групп титанониобатов - перовскита, объединяющих 8 минеральных видов, а пирохлор и гатчеттолит входят в группу пирохлора [168].

Характерной особенностью в России как эксплуатируемых в настоящее время месторождений (Ловозерское – лопаритовые руды, Хибинские – апатито-нефелиновые руды), так и новых (Африкандское и Вуориярвинское – перовскитовые и пирохлоровые руды) является сложный многокомпонентный состав нетрадиционного титанового и редкоземельного сырья. Это предопределяет необходимость его комплексной переработки с извлечением всех ценных компонентов и получением ниобия, тантала, ванадия, титана, РЗЭ и их соединений (оксиды металлов, пигменты и наполнители для лакокрасочных материалов, дубители для кож, коагулянты, флокулянты и другие соединения).

Существенные различия в составе традиционного и нового сырья и меньшие концентрации полезных компонентов в последнем делают малоэффективным использование мирового опыта для переработки нетрадиционного сырья. Научные основы переработки нетрадиционного сырья разрабатывались в ИХТРЭМС, Гиредмет, ВНИИХТ, ВИМС и др. организациях. Обобщающие результаты приведены в работах [166, 167,169-

172]. Главным практическим успехом является создание производств по переработке лопаритового концентрата в Соликамске (ОАО «СМЗ») и Силламяэ (ГАО Силмет). Первое продолжает работать (мощность снизилась с 12 тыс.т/год до ~10 тыс.т/год), второе (мощность - 15 тыс.т/год) в 1992 г. перешло на другое сырье.

В табл. 5.15 приведено относительное распределение индивидуальных оксидов РЗМ в их сумме в минеральных концентратах России и зарубежья [179]. Так в наиболее богатом по оксидам РЗМ отечественном сырье – лопарите (30-32 %) относительное содержание РЗМ цериевой группы (Ln_{Ce}) -97,7 %, иттриевой группы (Ln_Y) – 2,3 %, в перовските и апатите соотношение Ln_{Ce} : Ln_Y приблизительно равно 90:10. По сравнению с лопаритовым соотношением между отдельными РЗМ в перовскитовом концентрате в большей степени соответствует потребностям рынка России в настоящее время.

Таблица 5.15 - Относительное распределение индивидуальных оксидов РЗМ в их сумме в минеральных концентратах России и зарубежья, % [175-176]

Компонент	Россия					Зарубежье		
	перовскит (Африканда)	лопарит (Ловозеро)	эвдиалит (Ловозеро)	апатит (Хибины)	руда (Томтор)	бастнезит (США)	монацит (Австралия)	ксенотим (Малайзия)
Y_2O_3	0,83	0,05	30,0	3,90	6,37	0,10	2,000	60,00
La_2O_3	22,30	25,20	9,8	27,20	23,31	32,00	23,000	0,50
Ce_2O_3	49,30	54,60	26,0	43,55	42,68	49,50	46,500	5,10
Pr_2O_3	5,28	5,40	4,0	5,80	4,14	4,20	5,100	0,80
Nd_2O_3	16,55	13,80	12,0	14,30	16,72	13,00	18,400	4,20
Sm_2O_3	1,77	0,68	4,2	1,90	2,46	0,80	2,300	1,20
Eu_2O_3	0,39	0,06	0,6	0,50	0,79	0,11	0,070	0,01
Gd_2O_3	0,90	0,16	4,2	1,80	1,67	0,15	1,700	3,60
Tb_2O_3	0,08	0,01	0,6	0,20	-	-	0,160	1,00
Dy_2O_3	0,44	0,04	3,3	0,70	0,83	-	0,520	7,50
Ho_2O_3	0,06	-	6,0	-	0,15	-	0,090	2,00
Er_2O_3	-	-	2,5	0,15	0,57	-	0,130	6,20
Tm_2O_3	-	-	0,4	-	0,06	-	0,013	1,27
Yb_2O_3	-	-	1,8	-	0,24	0,015	0,061	6,00
Lu_2O_3	-	-	0,3	-	-	-	0,006	0,63
ΣLn_2O_3 , %(масс.)	-	32,38	2,0	0,98	13,67	72,50	55,000	48,00

Лопарит в настоящее время - единственный рудный материал в России, из которого в промышленном масштабе методом прямого хлорирования извлекаются РЗМ легкой группы. Наиболее значимым элементом легкой группы РЗЭ является неодим, который является важным элементом конструкции автомобилей с гибридными двигателями и устройств альтернативной энергетики [166,167].

Прямому хлорированию наряду с высокими технологическими показателями присущи следующие недостатки:

- хлор, расходуемый на хлорирование оксидов редкоземельных металлов, переходит в плав, а затем в сточные воды после извлечения РЗМ;

- из-за наличия в лопаритовом концентрате оксидов РЗМ температуру хлорирования необходимо поддерживать на уровне 950-1050 °С, что приводит к повышенной энергоемкости производства, значительному уменьшению срока службы хлоратора и увеличению количества отработанной футеровки, загрязненной радиоактивными продуктами, подлежащими захоронению в спецхранилищах [174] .

Более перспективной при расширении объемов производства РЗМ из лопарита и более экологически чистой является кислотно-хлоридная технология. При азотнокислотном разложении лопарита решается основная задача – отделение титана, тантала и ниобия (твердая фаза) от кальция, РЗМ и тория (жидкая фаза). Однако приемлемые для производства показатели по извлечению РЗМ в азотнокислый раствор при температурах ~100 °С с применением низкоконцентрированных растворов азотной кислоты (не более 30 %) обеспечивает предварительная механоактивация (МА) лопаритового концентрата [4].

Следует отметить, что кислотно-хлоридная технология с применением механоактивации универсальна и может быть перспективна для переработки не только лопаритового, но и перовскитового концентрата, что расширит номенклатуру исходного минерального сырья РЗМ действующего предприятия России – ОАО «СМЗ»

5.3.1 Лопаритовый концентрат

Запатентован азотнокислотный способ переработки лопаритовых концентратов [177] согласно которому лопаритовый концентрат измельченный до крупности по меньшей мере 95 % частиц не более 0,075 мм вскрывается раствором азотной кислоты концентрацией 650-700 г/л при температуре 115-118 °С и атмосферным давлением. Для увеличения продолжительности пребывания частиц лопарита в азотной кислоте до 40 часов и увеличения вероятности их вскрытия обработка осуществляется в каскаде аппаратов. В результате такой переработки в раствор переходят соединения РЗМ и радиоактивных примесей. Тантал, титан и ниобий полностью остаются в составе гидратированных оксидов в осадке. Реализация способа позволяет сократить сброс хлор-иона со сточными водами; снизить температуру последующего хлорирования осадка выщелачивания до 800 °С; уменьшить расходы реагентов (кокса и хлора). Недостатками данного способа является; значительный расход реагента и высокая продолжительность процесса.

Описан способ азотнокислотного вскрытия лопаритового концентрата с применением предварительной механоактивации в центробежной планетарной мельнице

[4] предполагающий проведение предварительной механообработки лопаритового концентрата в планетарной мельнице с развиваемым ускорением 25g в течение 15 мин в «сухом» режиме. После механообработки лопаритовый концентрат подвергается обработке 25-56 %-ными растворами азотной кислоты при температуре 90-100 °С, Т:Ж=1:(3...4) и продолжительности 6 часов. В результате извлекалось в азотнокислый раствор: без активации ~9 % РЗМ, после 15 мин. активации 98-99 % РЗМ. Недостатками данного способа являются: высокая продолжительность механоактивации; применение концентрированных растворов азотной кислоты. Степень активации определяется только по продолжительности механообработки, что при изменении параметров активации или активатора не даёт возможности практического применения данного способа ввиду отсутствия методов контроля степени деформации кристаллических решеток фаз концентрата.

Объект исследования лопаритовый концентрат крупностью 89,9 % фракции* (-0,100+0,010) мм, содержащего, %(масс.): 36,12 TiO₂, 32,14 РЗЭ₂O₃, 8,20 Nb₂O₅, 0,60 Ta₂O₅, 7,40 CaO, 6,90 Na₂O, 2,19 SiO₂, 1,72 Fe₂O₃, 0,49 ThO₂, 0,08 ZrO₂, 4,16 прочих.

Поскольку кристаллическая структура лопарита *не является* механической смесью, составляющих минерал, оксидов необходимы методики оценки суммарной энергии сложной кристаллической структуры.

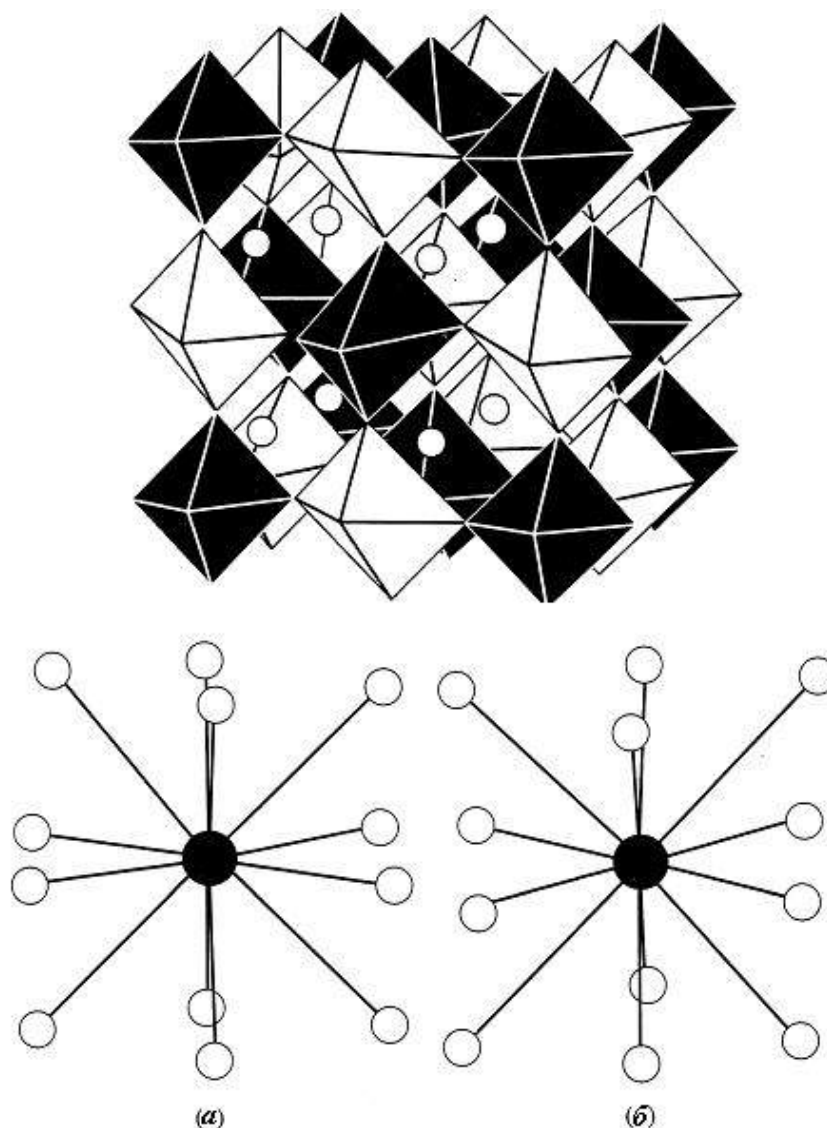
С целью упрощения расчетов принимаем следующие допущения: сумма оксидов РЗЭ представлена церием, ниобия и тантала – ниобием, а содержанием ThO₂, ZrO₂ и прочих пренебрегаем. Тогда с учетом содержания компонентов % (ат.) формула лопарита примет вид: (Ce_{0,36} Na_{0,40} Ca_{0,24})(Ti_{0,88} Nb_{0,12})O₃.

Структура лопарита такова, что каркас образован связанными по вершинам Ti- и (Ti, Nb)- октаэдрами. Эти октаэдры расположены в структуре в шахматном порядке. В кубооктаэдрических пустотах каркаса находятся катионы Ca=(Ca_x+(Na,РЗЭ)_(1-x)) и Na=(Na_y+РЗЭ_(1-y)) (рис. 5.55)[178].

Для сложных по составу веществ $E_{\text{реш}}$ может быть рассчитана по уравнению Ферсмана [136] или определена как сумма энергий кристаллических решеток нейтральных групп (в данном случае оксидов) [179]. Так для (Ce_{0,36} Na_{0,40} Ca_{0,24})(Ti_{0,88} Nb_{0,12})O₃ :

$$E_{\text{реш}}(\text{лопарит}) = 0,18 \cdot E_{\text{реш}}(\text{Ce}_2\text{O}_3) + 0,20 \cdot E_{\text{реш}}(\text{Na}_2\text{O}) + 0,24 \cdot E_{\text{реш}}(\text{CaO}) + 0,88 \cdot E_{\text{реш}}(\text{TiO}_2) + 0,06 \cdot E_{\text{реш}}(\text{Nb}_2\text{O}_5), \quad (5.54)$$

* определен седиментацией



a - первая координационная сфера атомов Са; *б*- первая координационная сфера атомов Na
 Рис. 5.55 - Структура лопарита (черным цветом изображены Ti-октаэды, белым – Ti, Nb – октаэды)

Энергия кристаллических решеток оксидов могут быть определены по уточненному уравнению Капустинского (4.9) [180].

Расчет энергии атомизации лопарита предполагает наличие сведений об энтальпии его образования. Для простоты расчетов энтальпии образования лопарита принято, что этот минерал - смесь титанатов и ниобатов натрия, кальция и церия. В работе [179] приведен расчет энтальпий образования перечисленных соединений, исходя из цикла Борна-Габера (табл. 5.16). Эти значения использованы для расчета энтальпии образования лопарита при различных соотношениях Na_2TiO_3 : NaNbO_3 и CaTiO_3 : $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ (см. рис. 5.56). Установлено, что

$$\Delta H^{\circ}(\text{Ce}_{0,36}\text{Na}_{0,40}\text{Ca}_{0,24})(\text{Ti}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{O}_3 \approx -1668 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 5.16 -Теплоты образования титанатов и ниобатов натрия, кальция и церия [179]

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
Na_2TiO_3	1567,5	NaNbO_3	1346,0
CaTiO_3	1684,5	$\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$	2813,1
$\text{Ce}_2(\text{TiO}_3)_3$	5250,0	$\text{Ce}(\text{NbO}_3)_3$	4322,1

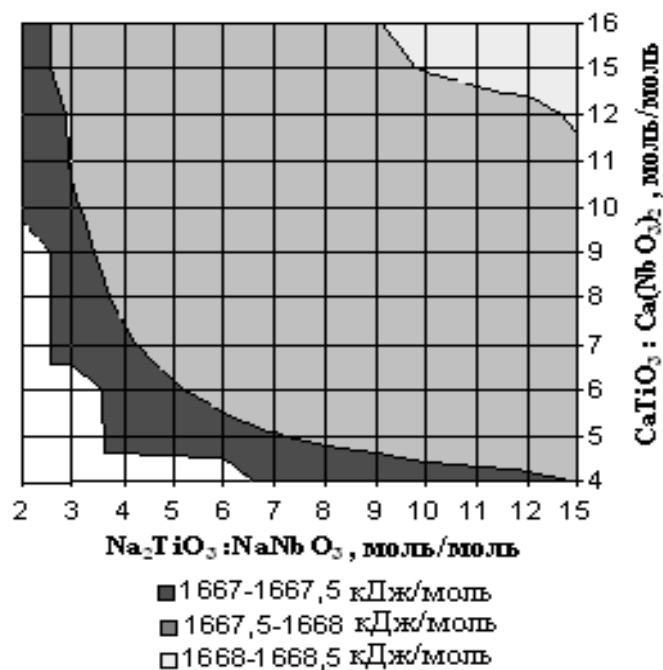


Рис. 5.56 - Диаграмма энтальпий образования лопарита состава $(\text{Ce}_{0,36}\text{Na}_{0,40}\text{Ca}_{0,24})(\text{Ti}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{O}_3$ при различных соотношениях $\text{Na}_2\text{TiO}_3:\text{NaNbO}_3$ и $\text{CaTiO}_3:\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$

Существует и другой метод расчета энтальпии образования сложных соединений - с применением концепции электроотрицательности [181], по которому для соединения типа $(M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2} \dots (M_n)_{k_n} A_m$ энтальпия образования равна:

$$\Delta H^{\circ}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2} \dots (M_n)_{k_n} A_m) = \underbrace{\sum_{n=1}^n [x_n \cdot \Delta H^{\circ}((M_n)_{y_n} A_{z_n})]}_{\text{Суммарная энтальпия простых составляющих}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{i=n-1} \left[k_i \sum_{j=i+1}^{j=n} \Delta(M_i - M_j) \right]}_{\text{Энергия взаимного влияния катионов}}, \quad (5.55)$$

где $k_n = x_n \cdot y_n$, $\sum_{n=1}^n z_n = m$

i, j – индексы менее и более электроотрицательных (в парах) катионов, связанных в структуре минерала анионными мостиками, соответственно;

$$\Delta(M_i - M_j) = \left(\frac{\Delta \chi_{\text{ок}}}{0,102} \right)^2 - \text{энергия взаимного влияния катионов, кДж/моль};$$

$\Delta \chi_{\text{ок}}$ – разность электроотрицательностей катионов [182];

k_i – коэффициент менее электроотрицательного (в паре) катиона.

Суммарная энтальпия простых составляющих лопарита ($0,18\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0,20\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,24\text{CaO} \cdot 0,88\text{TiO}_2 \cdot 0,06\text{Ta}_2\text{O}_5$) равна $-1486,1$ кДж/моль [183]. В соответствии со структурой лопарита приведенной на рис.5.55 схема взаимного влияния катионов будет иметь вид, показанный на рис. 5.57:

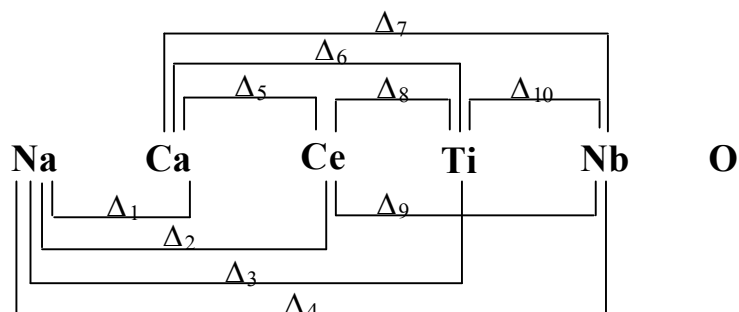


Рис. 5.57 - Схема взаимного влияния катионов лопарита

Следовательно, энергия взаимного влияния катионов составит $44,6$ кДж/моль, тогда расчетная величина $\Delta H^0(\text{Ce}_{0,36}\text{Na}_{0,40}\text{Ca}_{0,24})(\text{Ti}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{O}_3 = -1530,7$ кДж/моль.

На основании вышеизложенного проведена оценка энергии кристаллической решетки и энергии атомизации лопарита (табл.5.17).

Таблица 5.17 - Энергия кристаллической решетки и энергия атомизации лопарита

Способ расчета	$E_{\text{реш}}$, кДж/моль	$E_{\text{ат}}$, кДж/моль
Метод Ферсмана	16675,5	-
Суммирование энергий кристаллических решеток нейтральных групп (оксидов)	16413,1	-
С учетом энтальпий образования соединений, входящих в состав более сложного	-	3154,3
С применением концепции электроотрицательности	-	3017,0

По данным табл. 5.17 отклонение значений $E_{\text{реш}}$ не превышают 2%, а $E_{\text{ат}}$ - 5 %. Это делает возможным применение приведенных способов определения $E_{\text{реш}}$ и $E_{\text{ат}}$ для

оценки количества аккумулируемой при МА энергии. Однако расчет $E_{\text{реш}}$ по методу Ферсмана и $E_{\text{ат}}$ с применением концепции электроотрицательности более удобны при массовых оценках и обладают тем преимуществом, что применимы к соединениям любой сложности состава, не требуют знания констант Маделунга, коэффициентов межионного отталкивания и других параметров, существенно усложняющих процедуру расчетов.

Результаты рентгенофазового анализа лопаритового концентрата, приведенные на рис.5.58, свидетельствуют о содержании фазы лопарита в концентрате на уровне ~100%.

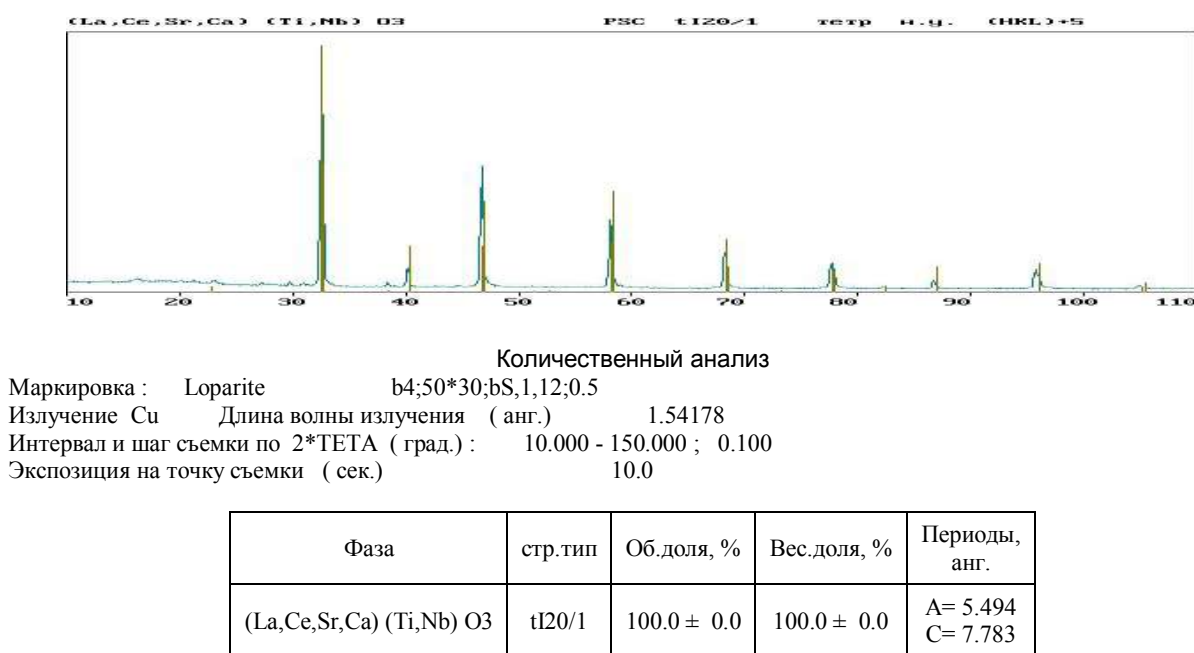


Рис. 5.58 –Результаты рентгенофазового анализа лопаритового концентрата (ДРОН-4)

Гранулометрический анализ лопаритового концентрат двух серий приведен на рис.5.59. Видно, что для лопарита серии 1 характерно бимодальное распределение. Содержание фракций менее среднего диаметра менее 4,79 мкм составляет 7,9 %, при содержании фракции менее 56 мкм 48,3 %. Для образца серии 2 наблюдается нормальное Гауссовское распределение частиц и содержание фракции менее 56 мкм составляет 99,4%.

Активацию проводили в «сухом» режиме в центробежной планетарной мельнице марки ЛАИР-0.015 с развиваемым ускорением 25 g; мелющие тела – стальные шары диаметром 5-8 мм. Режимы МА рассматриваемых концентратов приведены в табл.5.18. В работе предпринята попытка достичь максимальной эффективности выщелачивания при минимальной продолжительности МА в «сухом» режиме.

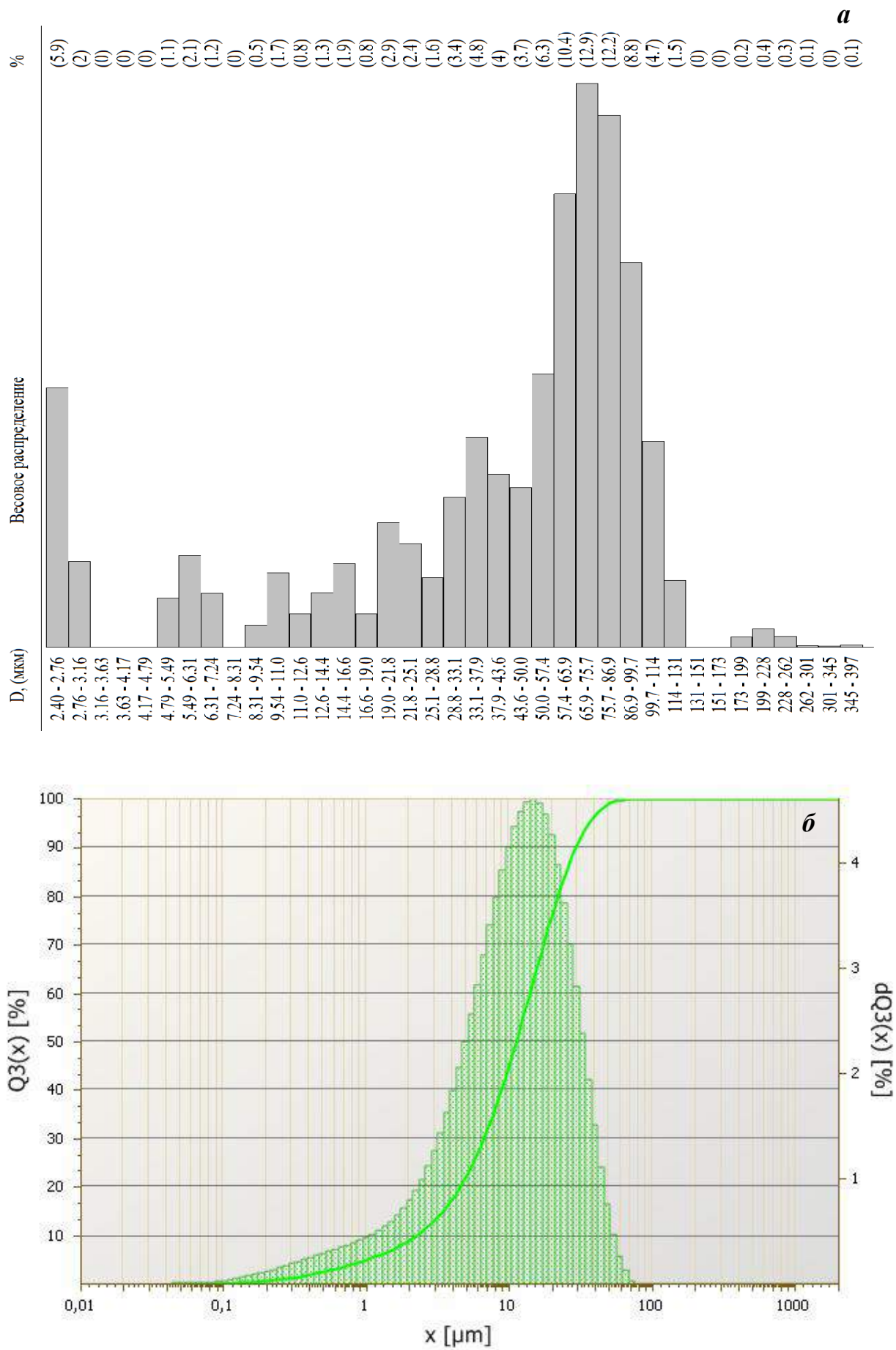


Рис. 5.59 – Результаты гранулометрического анализа образцов лопаритового концентрата:
 а – серия 1; б – серия 2

Таблица 5.18- Режимы МА-обработки и результаты РСА лопаритового концентрата

№	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микроде-формация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$	$\Delta E_a^{\text{уп.5.58-5.59}}$
		Å			кДж/моль					
1.0	Исходный (48,3 % фракции (-0,056) мм)	$a=5,494; c=7,783$	>5000	0,10	-	-	-	-	-	-
1.1	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=0,5$ мин	$a=5,495; c=7,772$	3510 ± 100	0,11	17,46	0,90	0,02	18,38	48,75	49,92
1.2	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:10; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=2,5$ мин	$a=5,484; c=7,777$	633 ± 30	0,28	73,40	4,98	0,78	79,16	67,09	66,81
1.3	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=0,5$ мин	$a=5,495; c=7,782$	1093 ± 60	0,14	3,98	2,88	0,11	6,97	55,72	40,44
1.4	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,5$ мин	$a=5,486; c=7,771$	381 ± 20	0,39	74,11	8,28	1,61	84,00	71,31	70,28
1.5	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:40; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=0,5$ мин	$a=5,497; c=7,773$	2099 ± 160	0,10	3,19	1,50	0	4,69	35,73	29,34
1.6	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=200:40; Z_{\text{ш}}=0,15; \tau_a=2,5$ мин	$a=5,493; c=7,780$	1571 ± 80	0,14	12,49	2,01	0,11	14,61	53,75	49,42
1.7	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:40; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=0,5$ мин	$a=5,494; c=7,777$	1157 ± 65	0,12	12,85	2,73	0,05	15,63	41,95	51,94
1.8	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:40; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,5$ мин	$a=5,493; c=7,776$	857 ± 50	0,17	21,01	3,68	0,21	24,90	54,76	59,28
2.0	Исходный (99 % фракции (-0,056) мм)	$a=5,491; c=7,728$	~ 2600	0,12	-	-	-	-	-	-
2.1	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=0,5$ мин	$a=5,489; c=7,784$	600 ± 100	0,05	108,57	4,05	0,14	112,76	66,23	65,74
2.2	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=1,0$ мин	$a=5,487; c=7,777$	480 ± 20	0,07	26,34	5,37	0,11	31,82	54,14	43,27
2.3	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=1,5$ мин	$a=5,493; c=7,764$	350 ± 20	0,11	89,89	7,88	0,03	97,80	61,79	69,12
2.4	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,0$ мин	$a=5,492; c=7,775$	300 ± 20	0,17	107,46	9,32	0,16	116,94	75,85	68,96
2.5	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=2,5$ мин	$a=5,498; c=7,729$	240 ± 20	0,23	44,66	11,96	0,44	57,06	63,14	64,26
2.6	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=3,0$ мин	$a=5,487; c=7,753$	240 ± 20	0,30	29,56	11,96	0,86	42,38	40,45	55,75
2.7	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10; Z_{\text{ш}}=0,60; \tau_a=3,5$ мин	$a=5,486; c=7,750$	200 ± 20	0,37	17,03	14,59	1,39	33,01	54,83	49,41

Примечание к табл.5.18: Для расчета приняты следующие значения: $E_{\text{реш}}=16675,5$ кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что лопарит – координационный оксид), $E_{\text{пов}}=1,39$ Дж/м² [136], $E_{\text{ю}}=199,26$ ГПа [136], $V_{\text{мол}}=37,91$ см³/моль

Структурные характеристики фаз концентратов редких металлов определяли методом РСА на установке ДРОН-4 с компьютерной расшифровкой дифрактограмм с помощью данных ASTM (рис. 5.60, табл. 5.18) [184].

Исследование изменения фракционного состава лопаритового концентрата серии I и сравнение результатов с фракционным составом низкосортного вольфрамитового концентрата активированных в «сухом» режиме выявил следующее. С увеличением продолжительности МА фракционный состав вольфрамита меняется незначительно в ударном ($M_{ш} : M_{к} = 200:10$) и истирающем режимах ($M_{ш} : M_{к} = 800:10$) (рис. раздел 5.1.1), тогда как для лопарита характерно увеличение количества мелких фракций в несколько раз при ударном режиме ($M_{ш} : M_{к} = 200:10$, $M_{ш} : M_{к} = 200:40$) и истирающем ($M_{ш} : M_{к} = 800:40$), (рис. 5.61 а, в, г). Только в истирающем режиме при $M_{ш} : M_{к} = 800:10$ (рис. 5.61 б) лопаритовый концентрат ведет себя аналогично вольфрамитовому, т.е. изменение фракционного состава концентрата с увеличением продолжительности МА меняется незначительно, но именно при этом режиме МА достигаются наиболее значительные структурные изменения в лопарите. Следовательно, *удельная поверхность (крупность) материала после МА оказывает в меньшей степени влияние на количество энергии аккумулированной материалами при МА и в дальнейшем на его реакционную способность.*

Величина удельной поверхности образцов лопаритового концентрата 1.0-1.8 (см. табл. 5.18) составила, в m^2/g : 0,73; 1,53; 2,53; 2,37; 2,54; 1,31; 2,56; 1,48 и 2,38, соответственно. Величина удельной поверхности образцов лопаритового концентрата 2.0-2.7 (см. табл. 5.18) составила, в m^2/g : 0,95; 2,61; 2,73; 2,82; 2,90; 2,95; 2,99; 2,94, соответственно. При этом изменение поверхностной энергии лопарита при кратковременной МА не превысило 0,5 кДж/моль.

Резонно предположить, что различие в гранулометрических составах лопаритового и вольфрамитового концентратов после МА (в ударном режиме) связано с различием в свойствах минералов и способности минералов аккумулировать дефекты при механоактивации. Свойства минералов, а, следовательно, и поведение минералов при МА зависит от энергии кристаллической решетки минералов. Энергии кристаллических решеток фаз низкосортного вольфрамитового концентрата вольфрамит ($E_{реш} = 29616,26$ кДж/моль) и основной породы сидерита ($E_{реш} = 21129,98$ кДж/моль) значительно превышают энергию кристаллической решетки лопарита ($E_{реш} = 16675,5$ кДж/моль). В связи с этим, для лопарита, вольфрамит стандартного и вольфрамит низкосортного концентратов эффективная энергия разрушения составляет (в Дж/м²): 11,88; 18,84 и 19,25, соответственно [146], т.е. минералы с большей энергией кристаллической решетки

аккумулируют дефектов больше. При МА минералов с меньшей энергией кристаллической решетки запасенная энергия расходуется в основном на измельчение обрабатываемого материала. Однако это справедливо только для “сухого” режима МА.

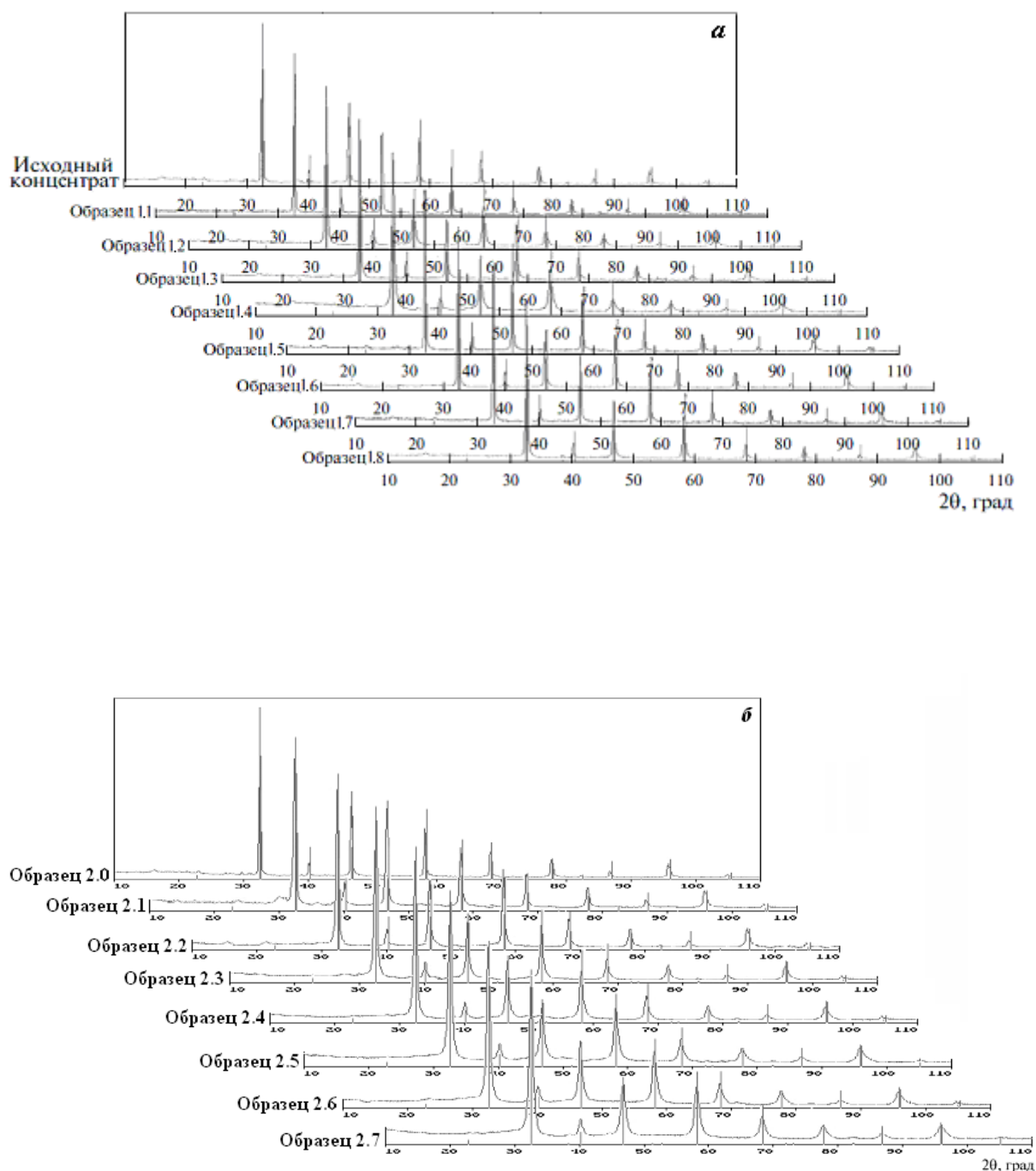


Рис.5.60 - Дифрактограммы исходного и активированного в различных режимах лопаритового концентрата: а - серия 1; б - серия 2 (на спектрах показаны линии фазы лопарита)

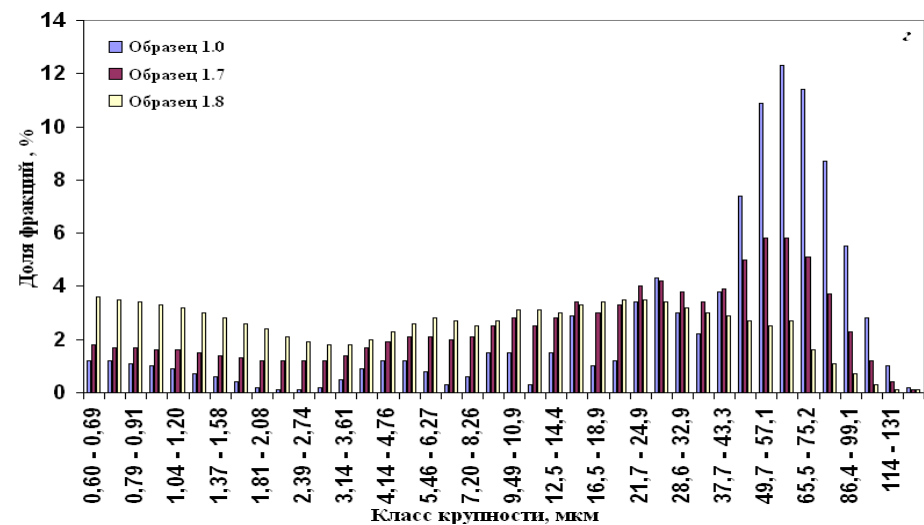
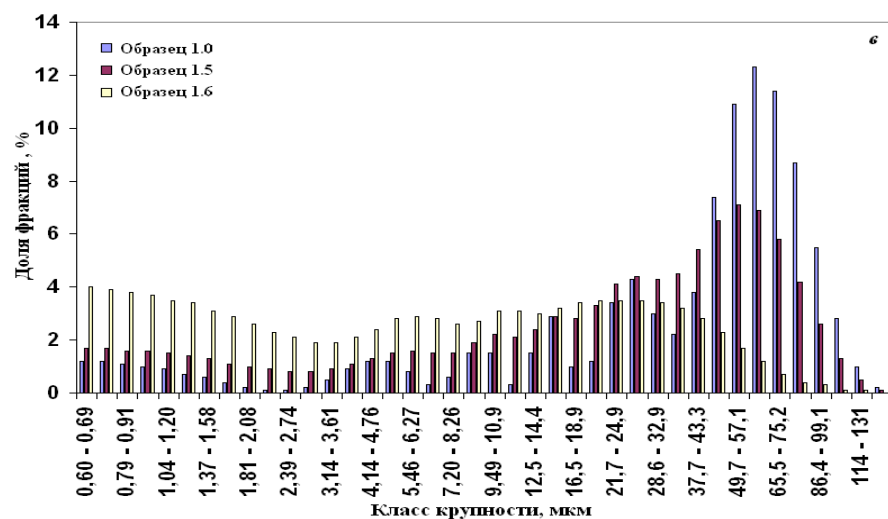
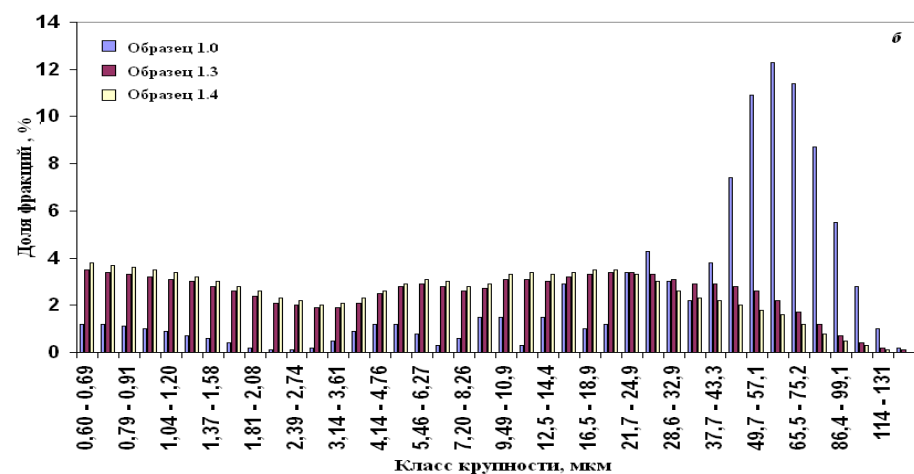
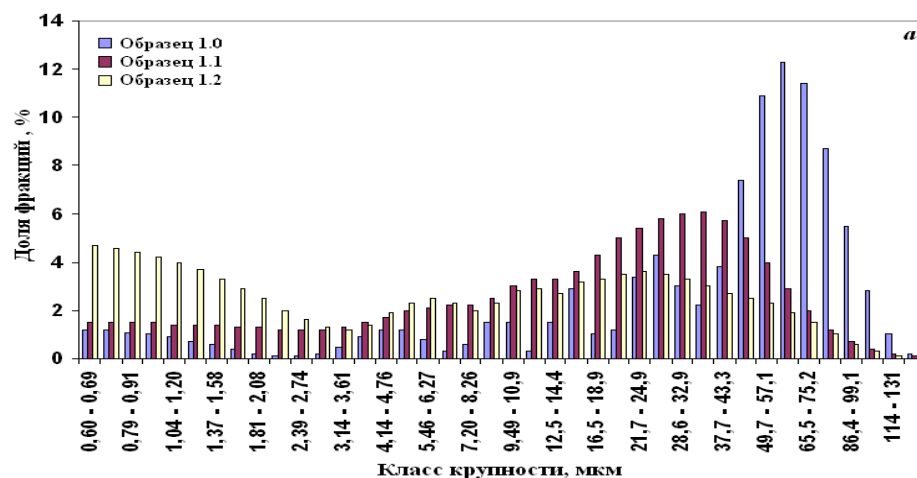


Рис. 5.61 - Изменение гранулометрического состава исходного и лопаритового концентрата после МА для образцов: а) исходный концентрат и после МА при $M_{ш}:M_k=200:10$; б) исходный концентрат и после МА при $M_{ш}:M_k=800:10$; в) исходный концентрат и после МА при $M_{ш}:M_k=200:40$; г) исходный концентрат и после МА при $M_{ш}:M_k=800:40$; (см. табл.5.18)

Результаты расчетов (табл. 5.18), как и в предыдущих случаях, выявили волновой характер зависимости ΔE_{Σ} от продолжительности МА для фазы лопарита лопаритового концентрата активированного в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=800:10$ (рис.5.62) и значительный вклад составляющей ΔE_d в ΔE_{Σ} . Увеличение продолжительности МА с 0,5 до 3,5 мин приводит к росту энергии ΔE_s с $\sim 4,1$ до $\sim 14,6$ кДж/моль. Следует отметить, что в указанном интервале времени аккумуляция энергии в виде ΔE_s у фазы лопарита происходит менее интенсивно, чем у фаз вольфрамит и шеелита, что вероятно связано с различием в строении и свойствах минералов. Не смотря на то, что с увеличением продолжительности МА происходит рост количества энергии запасенной в виде ΔE_e , однако запас этого вида энергии даже за 3,5 мин МА не превышает 1,4 кДж/моль, тогда как для фазы вольфрамита измельченного низкосортного вольфрамитового концентрата в сопоставимых условиях она достигает $\sim 6,3$ кДж/моль.

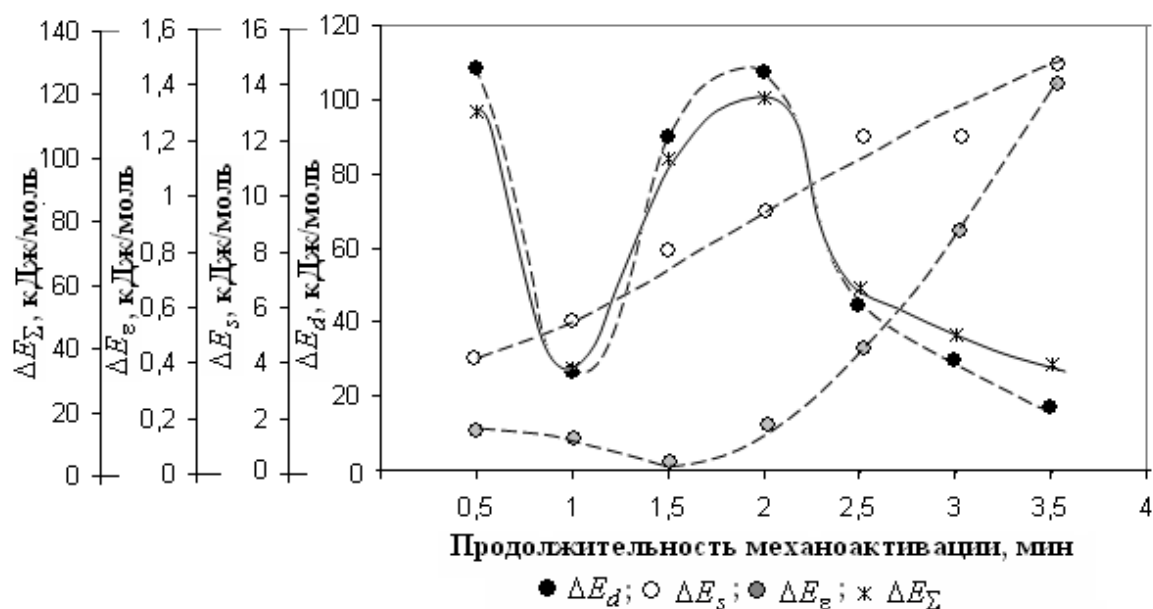


Рис. 5.62 – Зависимости изменения количеств энергии, усвоенных фазой лопарита лопаритового концентрата от продолжительности механоактивации в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=800:10$

Оценка вклада энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e в ΔE_{Σ} приведена на рис.5.63. Изменение ΔE_d с увеличением продолжительности МА – первично, а изменение ΔE_s – вторично. Установлено, что увеличение продолжительности МА с 2,0 до 3,5 мин сопровождается значительным изменением доли энергии ΔE_s в ΔE_{Σ} . Причем наибольшей долей ΔE_s в ΔE_{Σ} $\sim 44\%$ характеризуется образец 2.7, полученный при истирающем «сухом» режиме

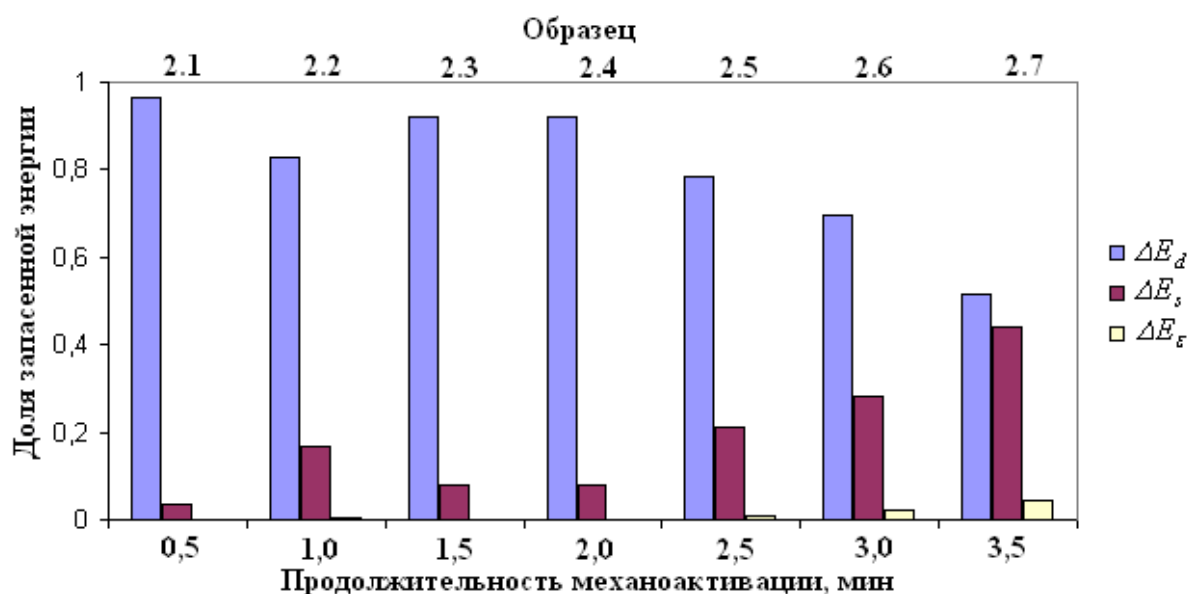


Рис.5.63 – Оценка соотношений энергий $\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_\epsilon$ в ΔE_Σ для фазы лопарита лопаритового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл.5.18)

МА: $M_{ш}:M_k=800:10$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=3,5$ мин. Вероятно, что образец 2.7 и будет иметь наибольшую реакционную способность. Как и в предыдущих случаях (с вольфрамитом, шеелитом и др.) трансформации ΔE_d в ΔE_s соответствует максимальное значение доли микродеформации ΔE_ϵ .

Анализ результатов расчетов (табл.5.18) как и с другими концентратами выявил линейный характер зависимости ΔE_Σ от ΔE_d для фазы лопарита лопаритового концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5.64):

-серия 1

$$\Delta E_\Sigma = 1,0861 \Delta E_d + 1,3795, \quad R^2=0,998, \quad (5.56)$$

-серия 2

$$\Delta E_\Sigma = 0,9382 \Delta E_d + 13,49, \quad R^2=0,9917. \quad (5.57)$$

В уравнении (5.59) свободный член находится в корреляции с крупностью концентрата и его энергией кристаллической решетки. В отличие от вольфрамита для

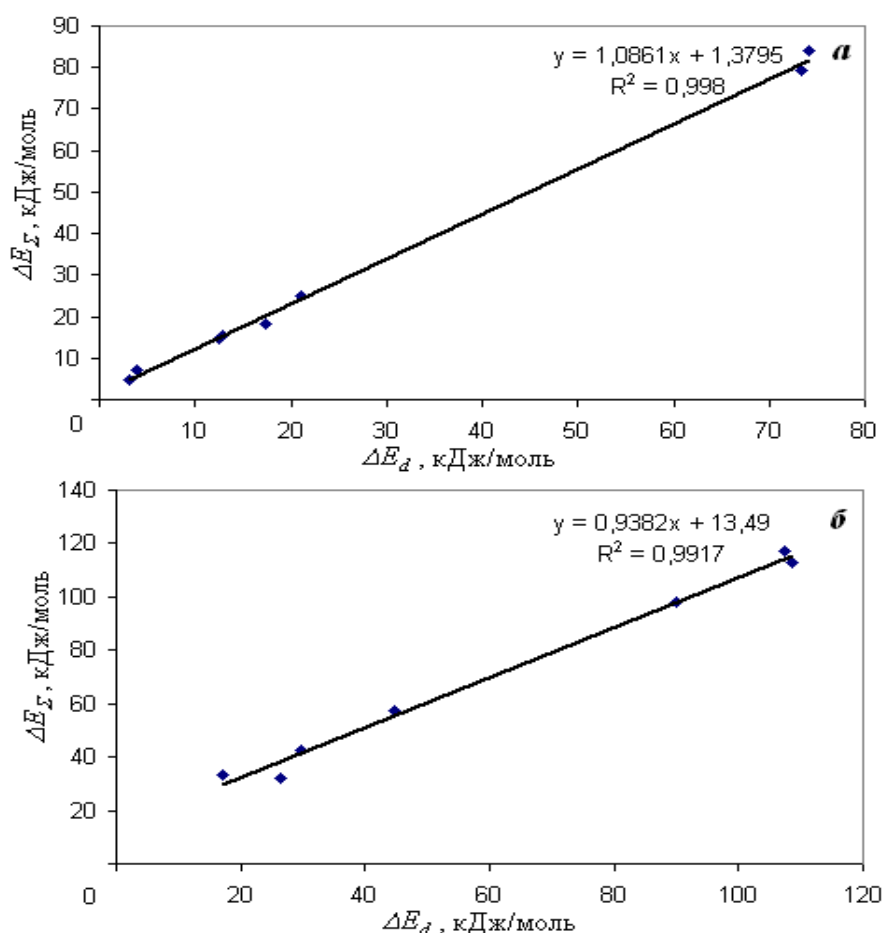


Рис. 5.64 – Зависимости изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы лопарита активированного в «сухом» режиме лопаритового концентрата: а – серия 1; б – серия 2

лопарита структурные дефекты, влияющие на изменение ΔE_s и ΔE_e , эффективней будут накапливаться при МА в истирающем режиме более мелкого материала (серия 2).

Из табл.5.18 видно, что образцы лопаритового концентрата из 1 серии 1.2 и 1.4 обладают максимальным количеством энергии ΔE_{Σ} - 79 и 84 кДж/моль, соответственно, и только образец 1.4 имеет наибольшее значение энергии ΔE_s - 8,28 кДж/моль. Из 2 серии образцы 2.1 и 2.4 обладают максимальным количеством ΔE_{Σ} ~113 и 117 кДж/моль, и только образцы 2.4-2.7 характеризуются энергией ΔE_s 9,32-14,59 кДж/моль. На основании предыдущих исследований с вольфрамитовыми и шеелитовым концентратами [164, 185] можно предположить, что именно образцы с наибольшим значением ΔE_s будут обладать максимальной реакционной способностью.

Как и в предыдущих исследованиях для проверки выдвинутого предположения и установления взаимосвязи между расчетными и экспериментальными значениями

количества запасенной при МА энергии проведены кинетические и технологические исследования.

Кинетические исследования выщелачивания* исходного лопаритового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методики [149]. На основании экспериментальных данных, построены кинетические зависимости степени выщелачивания (α) от времени (τ) и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_1 \cdot 10^3$ (рис.5.65) и определены количества энергии, усвоенные лопаритом, по изменению энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания исходного и активированного материала ($\Delta E_a = E_a^{\text{исх}} - E_a^*$) (табл.5.18).

Установлено, что наибольшим изменением энергии активации 71,3 и 75,9 кДж/моль характеризуются образцы 1.4 и 2.4, соответственно. Причем у этих образцов величина суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) составляет более 9 кДж/моль.

Исследование зависимостей $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы лопарита лопаритового концентрата при различных режимах МА выявило линейную зависимость для концентрата серии 1 и экспоненциальную для серии 2 (рис.5.64).

На основании полученных результатов предложена зависимость для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания лопаритового концентрата по данным РСА с применением зависимости (5.1). Так, для лопарита после МА в «сухом» режиме лопаритового концентрата серии 1 крупностью 48,3 % фракции (-0,056) мм зависимость имеет вид:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,0146 \cdot \Delta E_d + 0,1137}, \quad (5.58)$$

а для концентрата серии 2 крупностью 99 % фракции (-0,056) мм

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,5606 \cdot e^{0,0103 \cdot \Delta E_d}}. \quad (5.59)$$

* Режимы кинетических исследований Т:Ж=1:100; t=80-99 °C; [HNO₃]=30 %

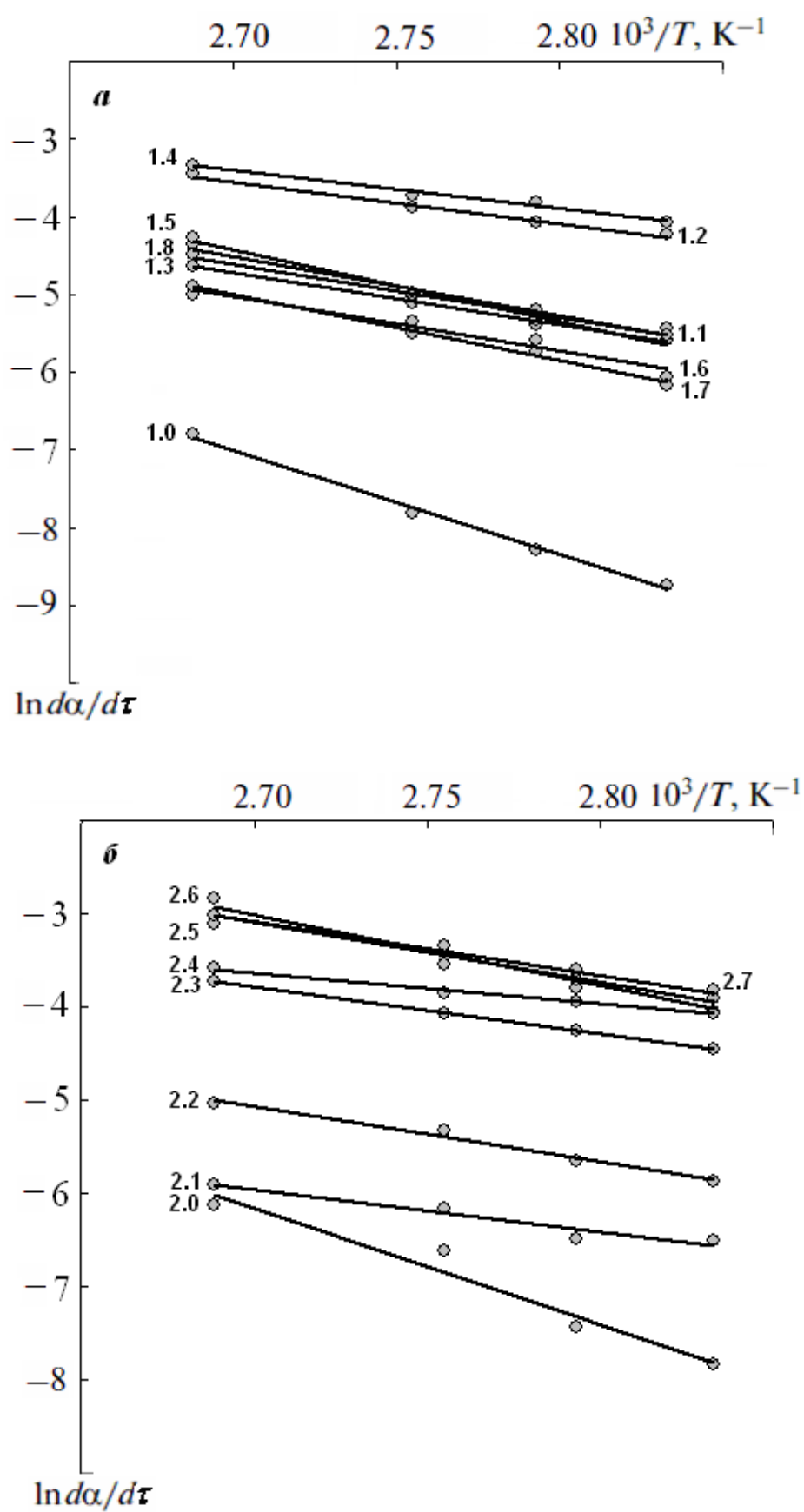


Рис. 5.65 – Зависимость $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходного лопаритового концентрата и механически активированного при различных режимах: а) образцы 1.0-1.8; б) образцы 2.0-2.7 (см. табл.5.18)

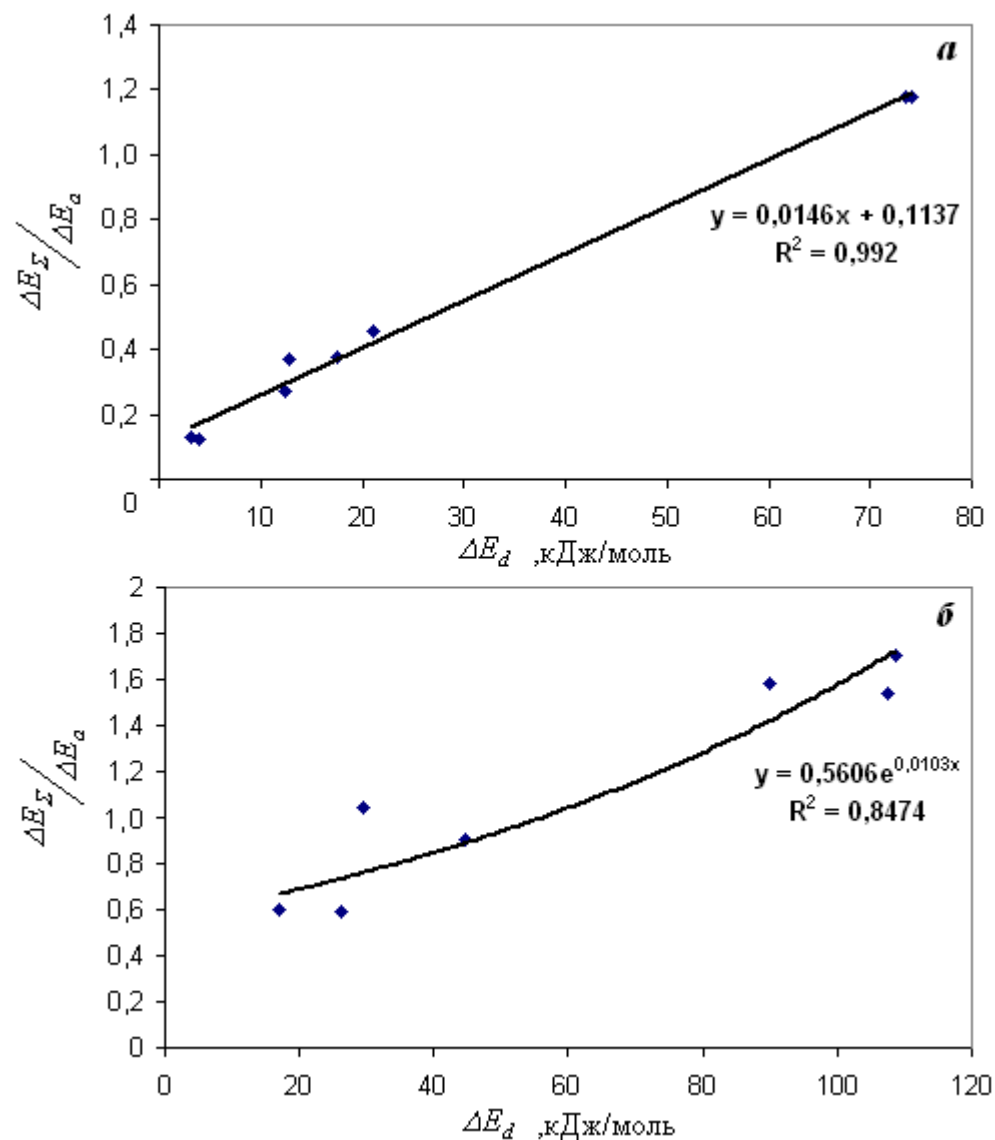


Рис. 5.66 –Зависимости изменения $\frac{\Delta E_{\Sigma}}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для фазы лопарита активированного в «сухом» режиме лопаритового концентрата: *а* – серии 1; *б* – серии 2

В табл.5.18 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнениям (5.58 и 5.59), а на рис.5.67 поверхности отклика изменения энергии активации процесса азотнокислотного низкотемпературного выщелачивания лопарита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных PCA (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$) после МА в «сухом» режиме для лопаритового концентрата серии 1 крупностью 48,3 % фракции (-0,056) мм и серии 2 крупностью 99,4 % фракции (-0,056) мм.

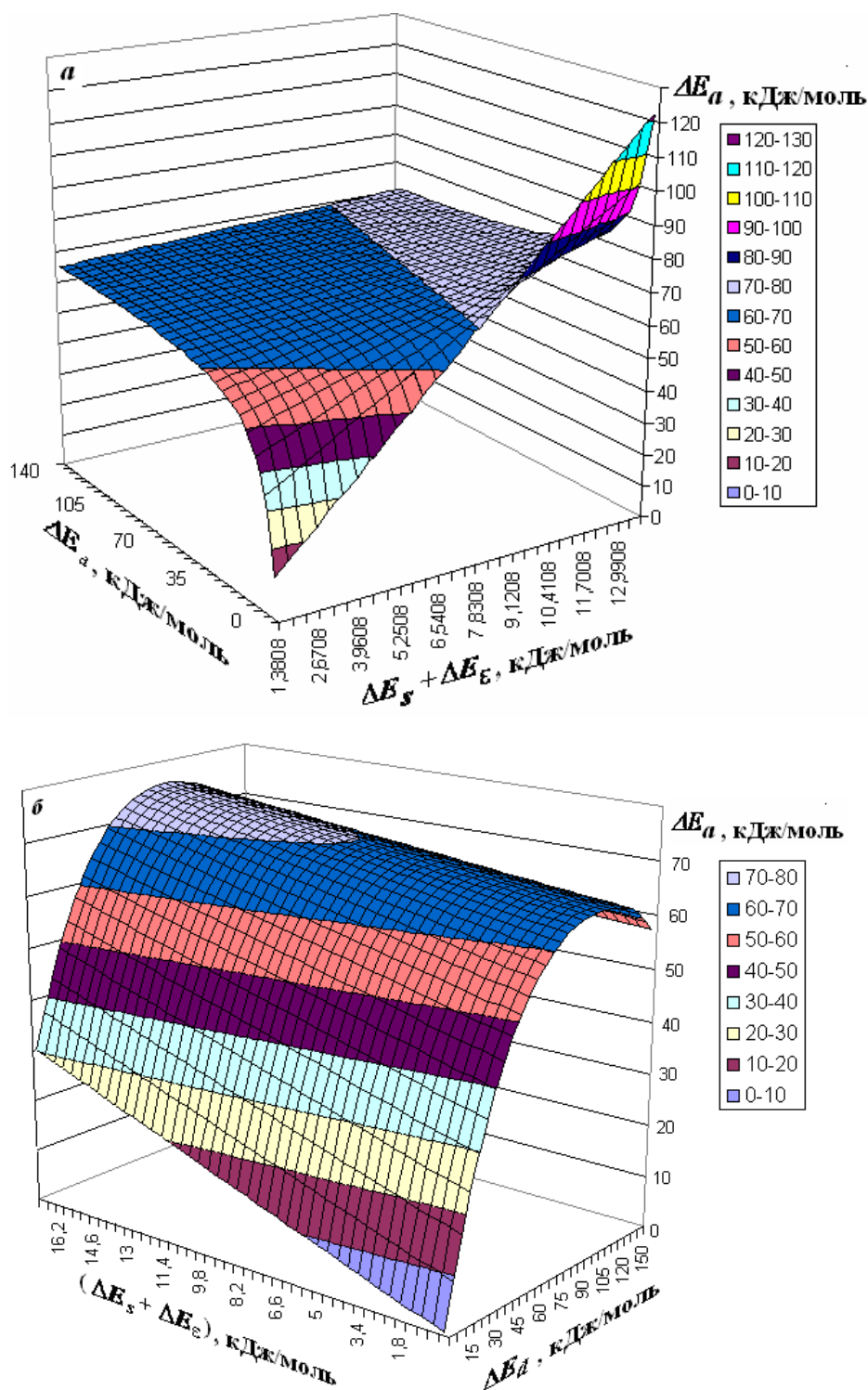


Рис. 5.67 – Поверхности отклика изменения энергии активации (ΔE_a) процесса азотнокислотного выщелачивания лопаритового концентрата крупностью 48,3 % фракции (-0,056) мм (а) и 99 % фракции (-0,056) мм (б) от структурных изменений в лопарите на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon)$)

Для лопаритового концентрата серии 1 (рис. 5.67 а) в области $\Delta E_d \leq 35$ кДж/моль и $(\Delta E_s + \Delta E_e) \leq 6,5$ кДж/моль наблюдается рост количества запасенной при МА энергии (ΔE_a) с 10 до 60 кДж/моль. Две значительные области поверхности характеризуются практически постоянными значениями ΔE_a (60-70 и 70-80 кДж/моль). Максимальные значения ΔE_a достигаются при $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ более 9 кДж/моль при минимальных значениях ΔE_d .

Для лопаритового концентрата серии 2 (рис. 5.67 б) зависимость изменения энергии активации процесса низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания до и после механоактивации от энергетики структурных изменений в фазе лопарита лопаритового концентрата носит экстремальный характер и область максимальных значений ΔE_a соответствует области, когда ΔE_d принимает значения с 45 до 120 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ – более 9 кДж/моль.

Таким образом, независимо от крупности лопаритового концентрата перед МА (т.е его предистории) максимальное количество аккумулированной энергии ΔE_a достигается при $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ не менее 9 кДж/моль.

Результаты технологических исследований, режимы и результаты которых приведены в табл. 5.19, показали большее влияние на реакционную способность лопарита (серия 1) после МА при последующем низкотемпературном азотнокислотном выщелачивании суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_e$). Следует отметить, что необходимые значения ($\Delta E_s + \Delta E_e$) наблюдаются только после достижения величины энергии ΔE_d более 70 кДж/моль.

Соответствующие зависимости приведена на рис. 5.68.

Таблица 5.19 - Результаты технологических исследований низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания лопаритового концентрата после МА

Образец	Режимы выщелачивания				Извлечение РЗМ в раствор, %
	т:ж	t, °C	τ, ч	[HNO ₃], %	
1	2	3	4	5	6
1.0	1:6	99	4	30	1,52
1.1	1:6	99	4	30	5,09
	1:6	99	6	30	5,06
	1:10	99	4	63	6,64
1.2	1:6	99	6	20	47,96
	1:6	99	4	30	68,78
	1:6	99	6	30	76,13
	1:10	99	4	63	51,36
1.3	1:6	99	4	30	11,19
	1:6	99	6	30	11,31
	1:10	99	4	63	19,69

1	2	3	4	5	6
1.4	1:6	99	6	20	80,98
	1:6	99	4	30	90,40
	1:6	99	6	30	99,70
	1:10	99	4	63	99,7
1.5	1:6	99	4	30	3,62
	1:6	99	6	30	4,13
	1:10	99	4	63	3,51
1.6	1:6	99	6	20	9,31
	1:6	99	4	30	9,75
	1:6	99	6	30	9,59
	1:10	99	4	63	12,1
1.7	1:6	99	4	30	6,19
	1:6	99	6	30	8,07
	1:10	99	4	63	7,47
1.8	1:6	99	6	20	27,5
	1:6	99	4	30	22,46
	1:6	99	6	30	26,53
	1:10	99	4	63	32,87
2.0	1:6	99	6	20	1,31
	1:6	99	6	30	2,93
2.1	1:6	99	6	30	16,53
	1:6	99	6	55	22,41
2.2	1:6	99	6	20	9,41
	1:6	99	6	30	16,09
	1:6	99	6	55	25,64
2.3	1:6	99	6	20	46,73
	1:6	99	6	30	59,09
	1:6	99	6	55	88,88
2.4	1:6	99	6	20	67,18*
	1:6	99	6	30	78,25
2.5	1:6	99	6	20	80,41*
	1:6	99	6	30	92,34
2.6	1:6	99	6	20	79,43*
	1:6	99	6	30	98,32
2.7	1:6	99	6	20	93,37
	1:6	99	6	30	96,31*

Примечание к табл. 5.19: * извлечение рассчитано по результатам анализа кеков выщелачивания на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900 (Приложение В)

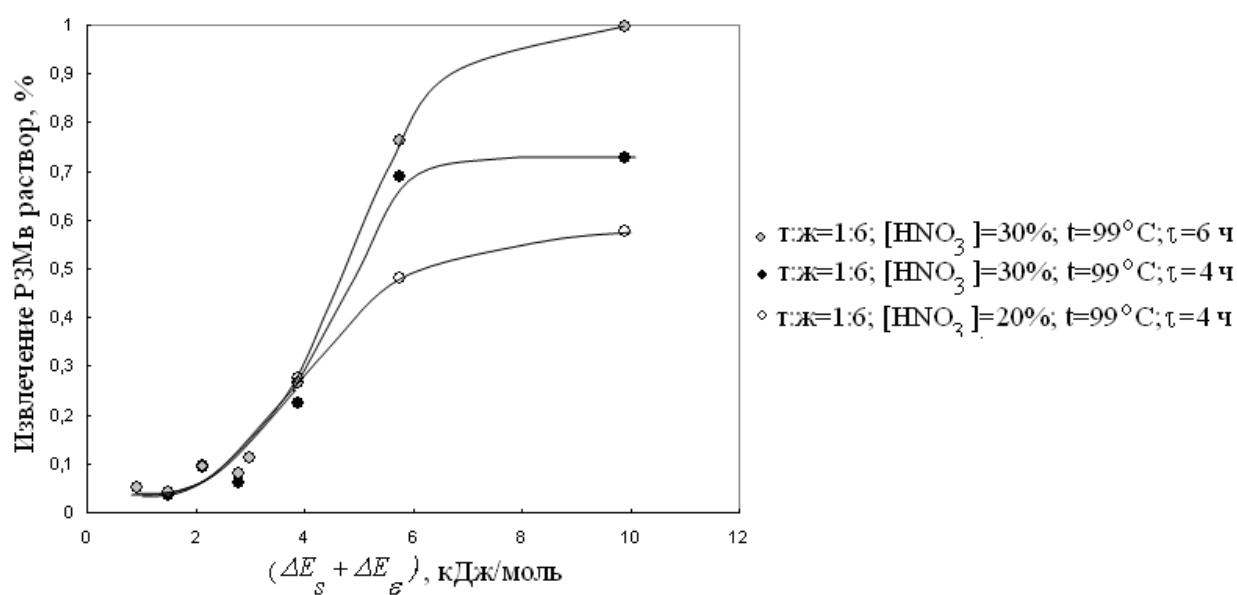


Рис. 5.68 – Зависимость извлечения РЗМ в раствор от $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ лопаритового концентрат (серия I)

Установлено, что для серии *I* приемлемое для производства извлечение РЗМ в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании (т:ж=1:6; [HNO₃]=30 %; *t*=90-99 °С; *τ*=6 ч) лопаритового концентрата активированного 2,5 мин при М_ш:М_к=800:10, т.е. при ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) не менее 9 кДж/моль.

Следует отметить, что необходимые значения $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ наблюдаются (на данном этапе исследований) после достижения энергии ΔE_d более 70 кДж/моль.

Зависимости степени выщелачивания РЗЭ от режимов выщелачивания и энергии структурных изменений для лопаритового концентрата крупностью 48, 3 % фракции (-0,056)мм мм (серия *I*) приведены ниже:

- *t* = 99°С, ж : т = 6, [HNO₃] = 30%, *τ* = 4 ч,

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,019e^{\frac{3,6495 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{HNO_3} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}}{RT}}; \quad (5.60)$$

- *t* = 99°С, ж : т = 6, [HNO₃] = 30%, *τ* = 6 ч,

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,019e^{\frac{2,9196 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{HNO_3} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}}{RT}}; \quad (5.61)$$

- *t* = 99°С, ж : т = 10, [HNO₃] = 63%, *τ* = 4 ч,

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,019e^{\frac{1,0427 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{HNO_3} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}}{RT}}, \quad (5.62)$$

- *t* = 99°С, ж : т = 6, [HNO₃] = 20%, *τ* = 6 ч,

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,019e^{\frac{3,1343 \cdot (\text{ж:т}) \cdot C_{HNO_3} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}}{RT}} \quad (5.63)$$

где α_{P3M} — степень выщелачивания РЗМ в раствор.

Таким образом, общая зависимость реакционной способности лопарита (серии *I*) при низкотемпературном азотнокислотном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -a_5 \cdot e^{\frac{b_5 \cdot (\text{ж:т})^2 \cdot C_{HNO_3}^2 \cdot \tau^{0,5} \cdot (\Delta E_s + \Delta E_e)^{0,8}}{RT}}, \quad (5.64)$$

где a_5, b_5 – коэффициенты.

В рассматриваемом случае, т.е. для лопаритового концентрата крупностью 48,3 % фракции (-0,056) мм (серия 1), $a_5=0,019$. Зависимость коэффициента b_5 от концентрации раствора HNO_3 для фазы лопарита лопаритового концентрата при температуре 99 °С приведена на рис.5.69 и имеет вид:

$$b_5 = 0,3113 \cdot \exp(-0,07 \cdot C_{HNO_3}). \quad (5.65)$$

Как и в предыдущих случаях с вольфрамитовыми и шеелитовым концентратом наблюдается корреляция между степенью выщелачивания целевого металла и суммарной энергией ($\Delta E_s + \Delta E_e$). Однако, вероятно, из-за высокой химической стойкости лопарита и крупности концентрата (серии 1) выявлена сложная степенная зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации реагента и соотношения ж:т.

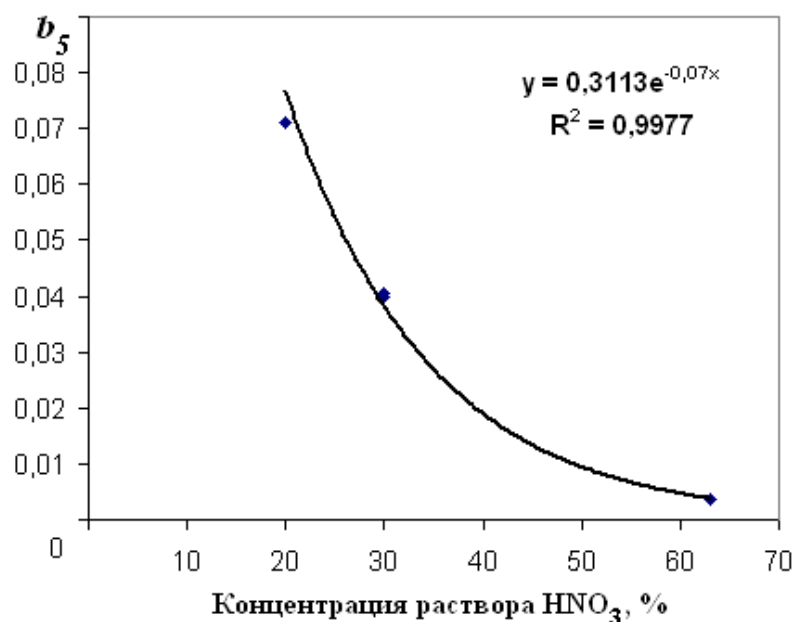


Рис. 5.69 – Зависимость коэффициента b_5 от концентрации раствора HNO_3 для фазы лопарита лопаритового концентрата (серии 1)

С применением вышеприведенных зависимостей (5.60-5.63) описаны результаты технологических исследований лопаритового концентрата серии 1 (см. табл.5.18) после

МА по данным РСА. На рис. 5.70 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

Зависимости степени выщелачивания РЗМ от режимов выщелачивания и энергии структурных изменений для измельченного лопаритового концентрата (серия 2) имеют следующий вид:

$$-t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{т} = 6, \quad [\text{HNO}_3] = 20\%, \quad \tau = 6 \text{ ч}$$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{РЗМ}}) = -0,014e^{\frac{2,5761 \cdot (\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}}{RT}}, \quad (5.66)$$

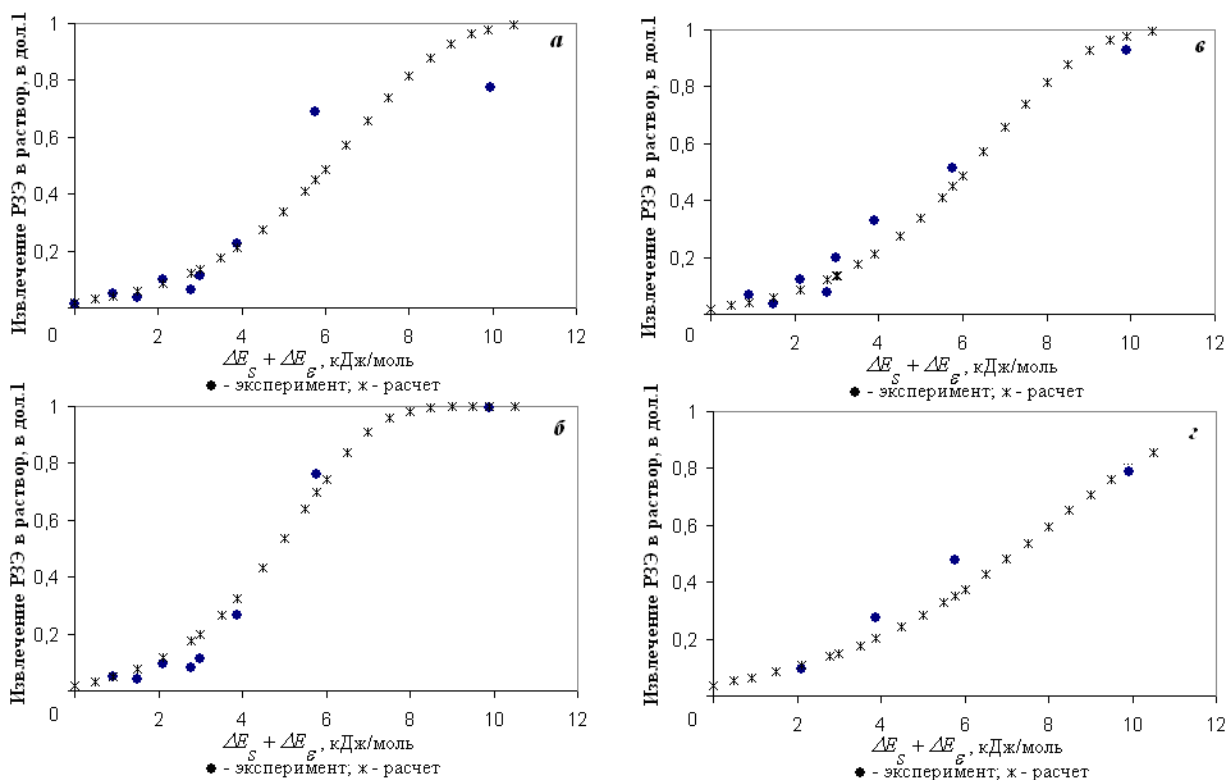


Рис. 5.70 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения РЗМ в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ при выщелачивании активированного лопаритового концентрата серии 1 (см. табл.5.14): а – $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 30\%$, $\tau = 4$ ч; б – $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 30\%$, $\tau = 6$ ч; в – $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 10, $[\text{HNO}_3] = 63\%$, $\tau = 4$ ч; г – $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 20\%$, $\tau = 6$ ч

$$-t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{т} = 6, \quad [\text{HNO}_3] = 30\%, \quad \tau = 6 \text{ ч}$$

$$\ln(1 - \alpha_{P3Э}) = -0,022e^{\frac{1,8319 \cdot (\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}}{RT}}. \quad (5.67)$$

С применением вышеприведенных зависимостей (5.66-5.67) описаны результаты технологических исследований с измельченным лопаритовым концентратом серии 2 после МА по данным PCA. На рис. 5.71 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

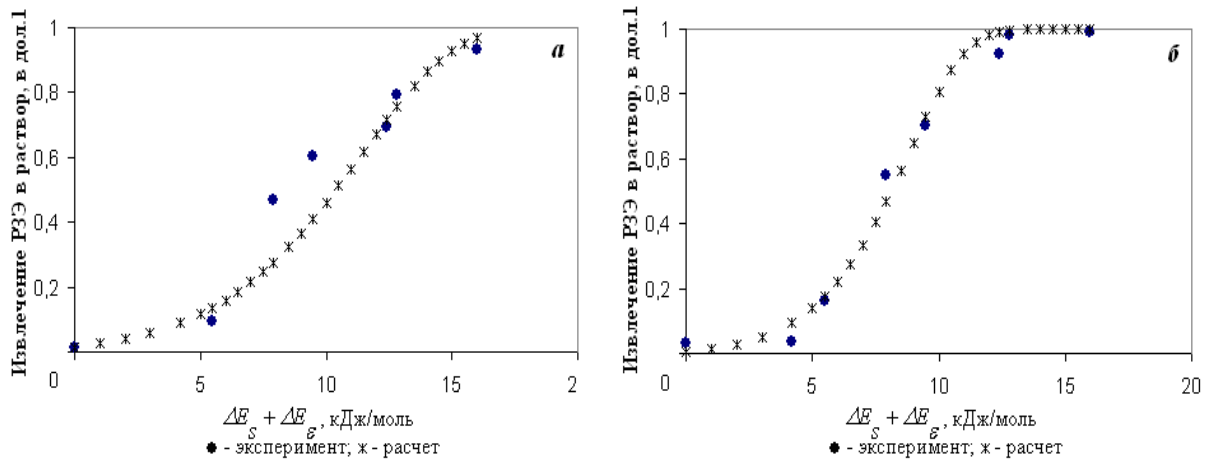


Рис. 5.71 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения РЗМ в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ при выщелачивании активированного лопаритового концентрата серия 2): *a* – $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 20\%$, $\tau = 6$ ч; *б* – $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 30\%$, $\tau = 6$ ч

Для лопаритового концентрата серии 2 (99 % фракции (-0,056) мм) поверхность отклика изменения энергосодержания носит экстремальный характер (рис. 5.67 б), поэтому как и в случае с шеелитовым концентратом реакционная способность лопарита будет зависеть не только от суммарной энергии структурных изменений $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$, но и от изменения энергии активации.

Так для режимов выщелачивания

$$\bullet \quad t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{т} = 6, \quad [\text{HNO}_3] = 30\%, \quad \tau = 6 \text{ ч:}$$

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,0630 \cdot \frac{(\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau}{RT} \exp[0,011 \cdot \Delta E_a (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}]; \quad (5.68)$$

$$\bullet t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{т} = 6, \quad [\text{HNO}_3] = 20\%, \quad \tau = 6 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{РЗМ}}) = -0,0601 \cdot \frac{(\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau}{RT} \exp\left[0,011 \cdot \Delta E_a (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,8}\right], \quad (5.69)$$

где ΔE_a – рассчитана по формуле (5.59).

Результаты расчета реакционной способности лопаритового концентрата (крупностью 99 % фракции (-0,056) мм, серия 2) приведены в табл. 5.20.

Таблица 5.20 – Результаты расчета реакционной способности лопаритового концентрата (крупностью 99 % фракции (-0,056) мм, серия 2)

Образец	Режимы выщелачивания				Извлечение РЗМ в раствор, %		Относительное отклонение, %
	т:ж	t, °C	τ, ч	[HNO ₃], %	эксперимент	расчет	
2.0	1:6	99	6	20	1,31	1,40	6,4
	1:6	99	6	30	2,93	2,20	33,2
2.1	1:6	99	6	30	16,53	19,27	14,2
2.2	1:6	99	6	20	9,41	8,57	9,8
	1:6	99	6	30	16,09	16,79	4,2
2.3	1:6	99	6	20	46,73	52,61	11,2
	1:6	99	6	30	59,09	69,07	14,5
2.4	1:6	99	6	20	67,18	74,68	10,0
	1:6	99	6	30	78,25	88,45	11,5
2.5	1:6	99	6	20	80,41	93,90	14,4
	1:6	99	6	30	92,34	98,77	6,5
2.6	1:6	99	6	20	79,43	79,22	0,3
	1:6	99	6	30	98,32	91,53	7,4
2.7	1:6	99	6	20	93,37	83,70	11,6
	1:6	99	6	30	96,31	96,05	0,3

Из табл. 5.20 видно, зависимости (5.68-5.69) в основном удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Наибольшее отклонение наблюдается на начальных и конечных участках зависимостей степени выщелачивания РЗМ от энергии структурных изменений. Выявление причин этого возможно после более детальных исследований.

Поверхности отклика реакционной способности фазы лопарита при выщелачивании лопаритового концентрата раствором азотной кислоты от энергии структурных изменений в минерале приведены на рис.5.72. Области максимальных значений степени выщелачивания РЗЭ в раствор при выщелачивании лопаритового концентрат серии 2 соответствуют областям, когда энергия ΔE_d принимает значения 10-140 и 17-150 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ не менее 9,5 и 10,6 кДж/моль для режимов $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 30\%$, $\tau = 6$ ч и $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 20\%$, $\tau = 6$ ч, соответственно. Причем эффективность вскрытия при минимальных значениях $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ обеспечивается при достижении энергии ΔE_d на уровне 70-100 кДж/моль.

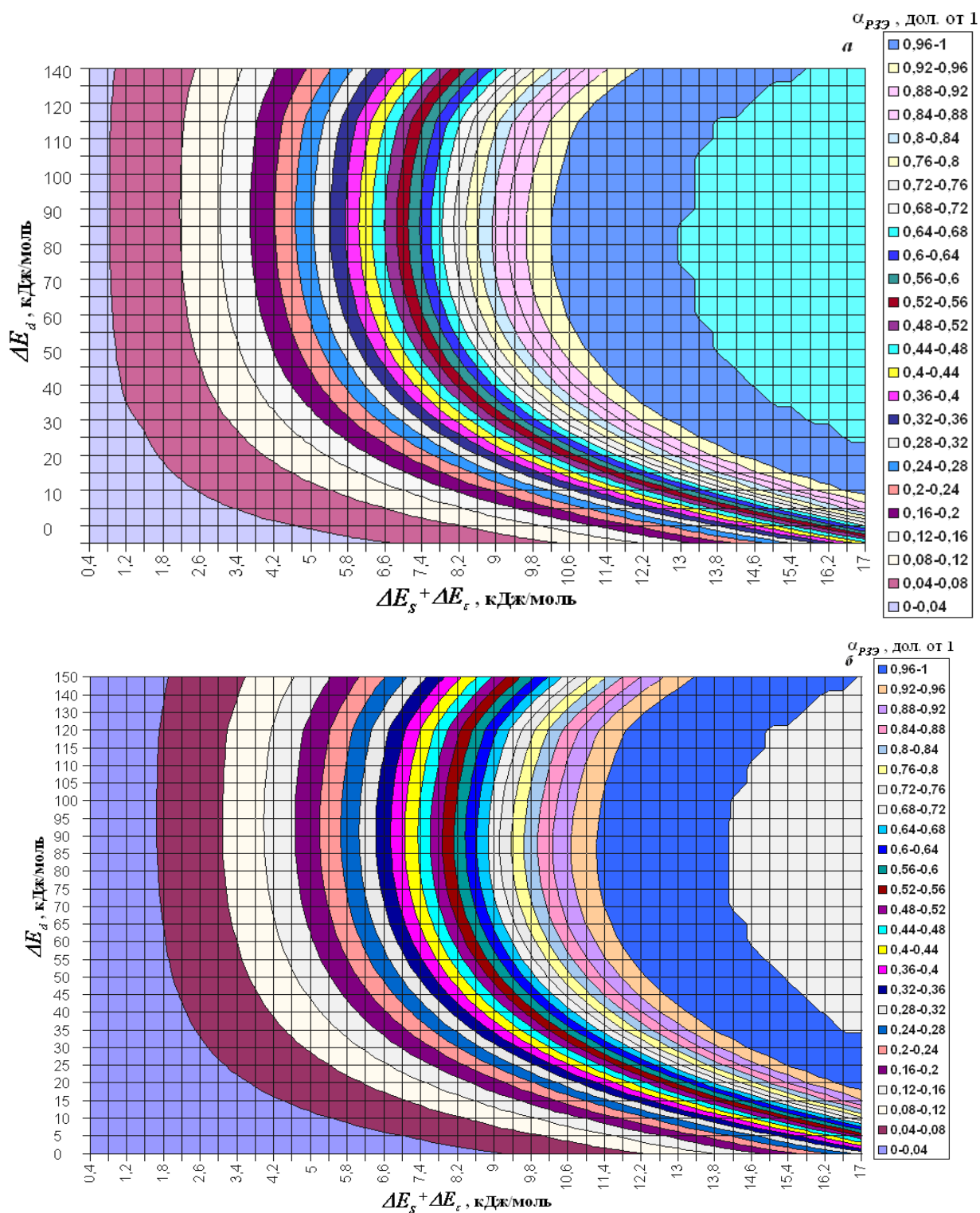


Рис. 5.72 – Поверхности отклика изменения реакционной способности фазы лопарита в процессе азотнокислотного низкотемпературного выщелачивания лопаритового концентрата (α_{P33} , дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных PCA (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon)$): а – $t = 99^\circ\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 30\%$, $\tau = 6$ ч; б – $t = 99^\circ\text{C}$, ж : т = 6, $[\text{HNO}_3] = 20\%$, $\tau = 6$ ч

На основании вышеизложенного, запатентован способ вскрытия лопаритового концентрата 30 %-ными растворами HNO_3 в агитаторах. Температура вскрытия 99 °С, извлечение РЗМ в раствор 99 %. Полученный эффект достигается правильно подобранными условиями предварительной механоактивации. Контроль за степенью механоактивации проводился с помощью оценки степени дефектности активированного материала. Наибольшая степень извлечения РЗМ в раствор достигается при величинах количества энергии усвоенной в виде изменения параметров кристаллической решетки лопарита не менее 73-74 кДж/моль и суммарного количества энергии, запасенной в виде поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций не менее 9,5 кДж/моль лопарита [186].

5.3.2 Перовскитовый концентрат

Перовскит относится к достаточно трудновскрываемым минералам. Наибольшие сложности связаны с извлечением редкоземельных металлов.

Для разложения перовскитового сырья (CaTiO_3) обычно используют автоклавное выщелачивание серной, азотной, соляной или фтористоводородными кислотами [158]

Разложение 75-85%-й серной кислотой (жидкофазная сульфатизация) с расходом 3-4 т на 1 т перовскитового концентрата проводится при температуре 140-150°С в течение 1,0-1,5 ч. Кальций после сернокислотного вскрытия минерала находится в твердой фазе в виде гипса. Полученную пульпу разбавляют водой до содержания 800-1000 г/л H_2SO_4 , выдерживают в течение 1-2 ч, а затем фильтруют при температуре 60-90°С [187]. Недостатками сернокислотного способа переработки являются большие материальные потоки и объемы отходящих растворов.

Способы обработки перовскитового концентрата 20-30%-ной соляной кислотой или 40-48%-ной азотной кислотой при 160-200°С в течение 1,0-2,5 часов в автоклаве характеризуются высокой температурой разложения, повышенной энергоемкостью и сложностью аппаратного оформления [188].

Разложение титанокальциевого сырья 35,5-40%-й соляной кислотой в герметичном аппарате при температуре 75-100°С и начальном давлении 0,2-0,5 МПа в противотоке в течение 6-8 часов сопряжено с проблемами регенерации соляной кислоты и утилизации сбросных растворов [189].

Известен способ переработки перовскитового концентрата с извлечением ниобия и тантала включающий загрузку измельченного до 0,1 мм перовскита в нагретую до 50°С азотную кислоту с концентрацией 48-69% при соотношении т:ж=1:1,75-3,5, нагрев

образовавшейся пульпы до кипения, выдержку при температуре 115-120°C в течение 25-30 часов [190]. Недостатками данного способа являются необходимость использования повышенной температуры в режиме кипения, что сопряжено с дополнительными энергетическими затратами.

Общими недостатками известных гидрометаллургических способов вскрытия перовскитового сырья являются низкая удельная производительность процессов и связанная с этим их большая длительность и периодичность, использование повышенного давления и автоклавного оборудования. В связи с этим эффективное вскрытие перовскитовых концентратов при температурах не более 100 °C является актуальным.

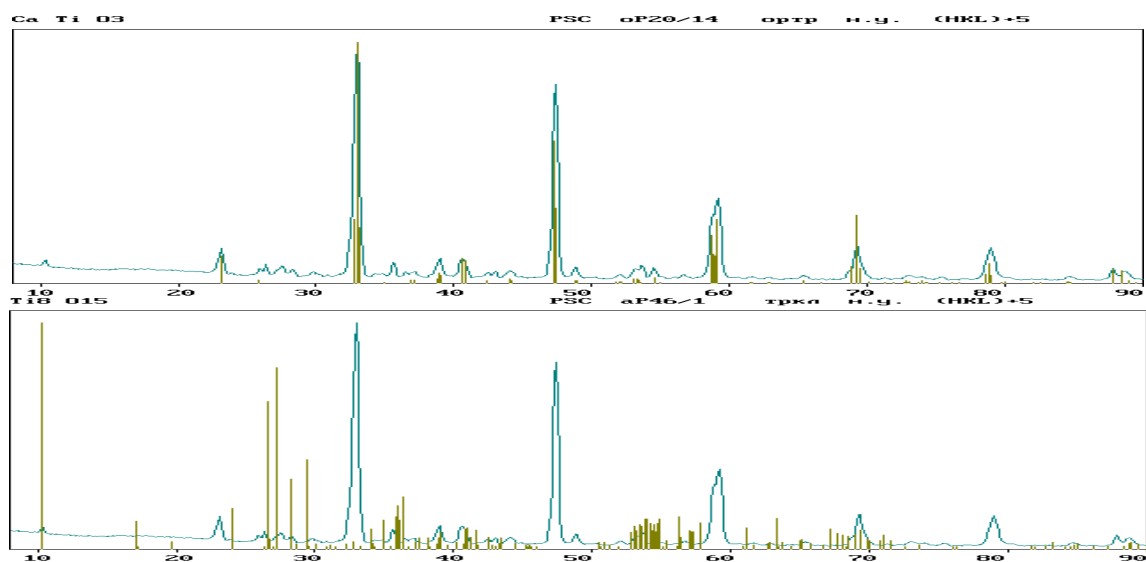
Решение поставленной задачи возможно, применив предварительную механообработку перовскитовых концентратов и последующую обработку активированных перовскитовых концентратов раствором азотной кислоты. Преимущество выщелачивания растворами азотной кислоты перед солянокислотным вскрытием – возможность селективного извлечения РЗЭ в раствор, при котором титан остается в осадке в составе TiO_2 .

Объектом исследования выбран перовскитовый концентрат следующего гранулометрического состава: 11,88 % фракции +0,125 мм; 22,83 % -(-0,125+0,100) мм; 16,56 % -(-0,100+0,08) мм; 20,06 % - (-0,080+0,063) мм; 16,64 % - (-0,063+0,040) мм; 12,03 % фракции -0,040 мм. Химический состав перовскитового концентрата*, % масс.: 1,540 Ce; 0,186 La; 0,571 Nd; 0,133 Pr; 0,026 Sm; 0,023 Y; 0,019 Gd; 28,700 Ti; 0,675 Nb; 0,032 Ta; 0,583 Na; 25,720 Ca; 1,970 Si; 0,220 Sr; 2,620 Fe; 0,337 Al; 0,091 Th; 0,047 Mn; 0,034 S; 0,017 K; 0,005 P; 0,097 V; 0,068 Zr; 0,012 U; 1,160 Mg; 0,012 Ni; 0,007 Cu; остальное кислород. Таким образом, перовскитовый концентрат содержит 2,498 % $\Sigma\text{РЗЭ}$.

Результаты рентгенофазового анализа перовскитового концентрата, приведенные на рис.5.73, свидетельствуют о содержании фазы перовскита в концентрате на уровне 91,9 %.

Активацию проводили в «сухом» режиме в центробежной планетарной мельнице марки ЛАИР-0.015 с развиваемым ускорением 25 g; мелющие тела – стальные шары диаметром 5-8 мм. Режимы МА рассматриваемых концентратов приведены в табл.5.21. В работе предпринята попытка достичь максимальной эффективности выщелачивания при минимальной продолжительности МА в «сухом» режиме.

* Определение состава концентрата проводилось на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900



Количественный анализ

Маркировка : CaTiO₃ TiO₂-50-60%,Ln₂O₃-10%,CaO-38%,Fe,Nb,Al,Si,Cr,H,C; b5,50*30,1,a15,1

Излучение Cu Длина волны излучения (анг.) 1.54178

Интервал и шаг съемки по 2*ТЕТА (град.) : 8.000 - 110.000 ; 0.100

Экспозиция на точку съемки (сек.) 5.0

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
Ca Ti O ₃	oP20/14	85.9 ± 0.1	91.9 ± 0.1	A= 5.454 B= 7.665 C= 5.393
Ti ₈ O ₁₅	aP46/1	14.1 ± 0.1	8.1 ± 0.1	—

Рис. 5.73—Результаты рентгенофазового анализа перовскитового концентрата

Структурные характеристики фазы перовскита перовскитового концентратов определяли методом PCA на установке Geigerflex фирмы RIGAKU с компьютерной расшифровкой дифрактограмм (рис. 5.74, табл. 5.21). В табл.5.21 приведены режимы МА перовскитового концентрата, результаты PCA исходного и активированного концентрата и результаты расчета количество запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} по уравнению (5.1).

Результаты расчетов (табл. 5.21) выявили волновой характер (затухающую гармонику) зависимости ΔE_{Σ} от продолжительности МА для перовскитового концентрата активированного в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=800:10$ (рис.5.75) и значительный вклад составляющей ΔE_d в ΔE_{Σ} . Увеличение продолжительности МА с 0,5 до 4,0 мин приводит

Таблица 5.21 - Режимы МА-обработки и результаты РСА перовскитового концентрата

№	Режимы обработки	МА-	Период	Размер	Микродо- формация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$	$\Delta E_a^{yp.5.71}$
			решетки	ОКР							
			Å		кДж/моль						
0	Исходный		$a=5,454$ $b=7,665$ $c=5,393$	581±21.3	0,021	-	-	-	-	-	-
1	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=0,5$ мин		$a=5,458$ $b=7,664$ $c=5,387$	412,5±22.6	0,131	8,10	2,07	0,18	10,35	30,12	20,01
2	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=1,0$ мин		$a=5,451$ $b=7,655$ $c=5,387$	302,0±15.3	0,157	47,02	4,70	0,26	51,98	37,79	39,34
3	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=1,5$ мин		$a=5,454$ $b=7,665$ $c=5,394$	269,4±17.5	0,196	2,94	5,90	0,41	9,25	20,88	20,25
4	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=2,0$ мин		$a=5,437$ $b=7,648$ $c=5,374$	254,2±12.9	0,251	140,07	6,55	0,67	147,29	16,03	11,84
5	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=2,5$ мин		$a=5,448$ $b=7,661$ $c=5,382$	215,3±10.9	0,256	58,01	8,66	0,70	67,37	29,59	39,12
6	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=3,0$ мин		$a=5,444$ $b=7,658$ $c=5,376$	148,0±28.2	0,141	93,38	14,89	0,21	108,48	32,01	26,86
7	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=3,5$ мин		$a=5,424$ $b=7,666$ $c=5,397$	139,2±26.1	0,197	73,48	16,18	0,41	90,07	19,97	36,03
8	$M_k:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш}=0,60; \tau_a=4,0$ мин		$a=5,444$ $b=7,658$ $c=5,376$	140,5±26.6	0,127	93,38	15,88	0,17	109,43	-	27,09

Примечание к табл.5.21: $M_k:M_{\text{ш}}$ – массовое отношение концентрат и шаров в барабане мельницы; $Z_{\text{ш}}$ – степень заполнения барабана мельницы шарами; фаза перовскита имеет $E_{\text{реш}}=15858,2$ кДж/моль (определена методом Ферсмана), $E_{\text{пов}}=1,449$ Дж/м² [136], $E_{\text{ю}}=211,29$ ГПа [136], $V_{\text{mol}}=34$ см³/моль

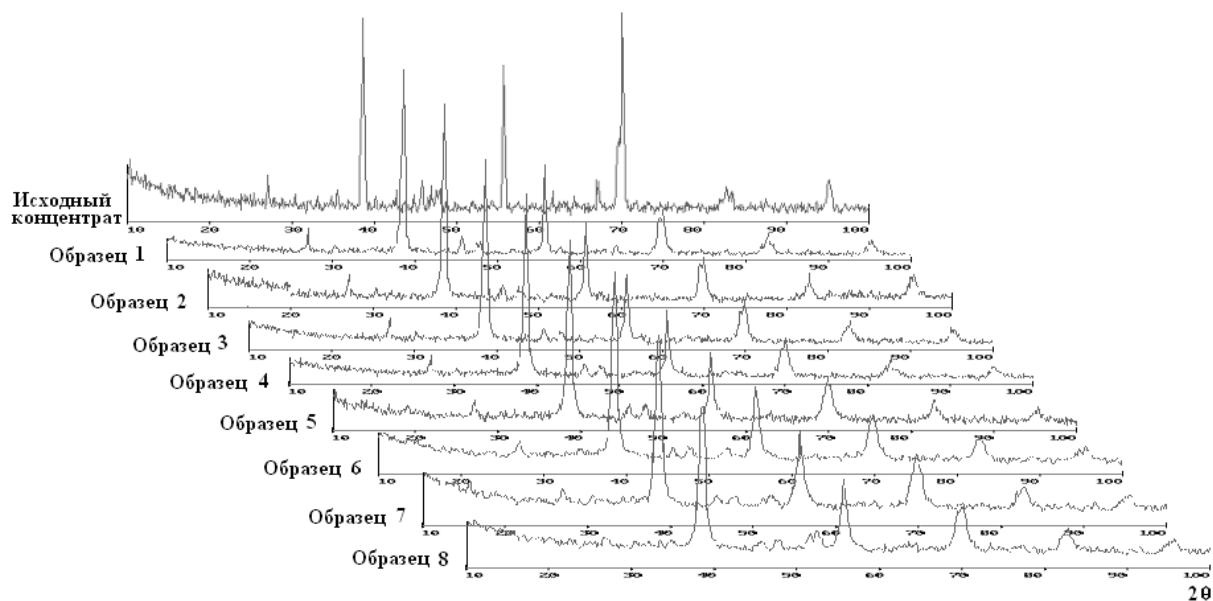


Рис. 5.74 - Дифрактограммы исходного и активированного в различных режимах перовскитового концентрата

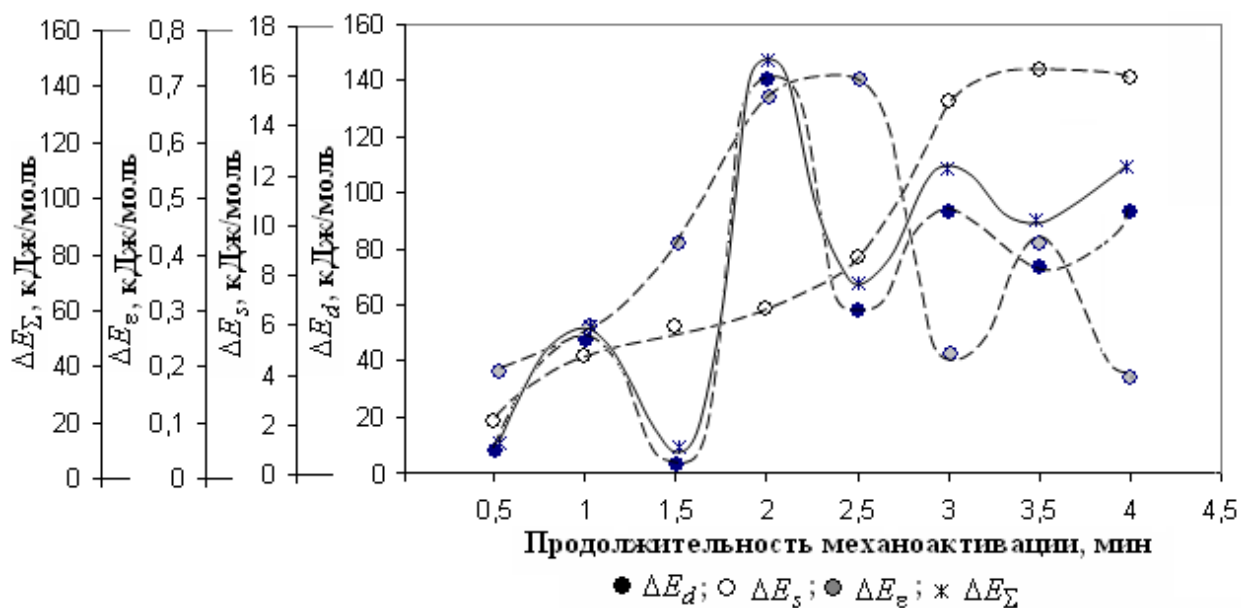


Рис. 5.75 - Зависимости изменения количеств энергии, усвоенных фазой перовскита перовскитового концентрата от продолжительности механоактивации в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=800:10$

к росту энергии ΔE_s с ~ 2 до ~ 16 кДж/моль. Следует отметить, что в указанном интервале времени аккумуляция энергии в виде ΔE_s у фазы перовскита происходит менее интенсивно, чем у фаз шеелита и вольфрамита (рис. 5.8; 5.21 и 5.41). Энергия, запасенная

фазой перовскита в виде ΔE_ε , имеет волновой характер и достигает максимума (0,67 кДж/моль) за 2,0 мин МА. Однако по сравнению с рассмотренными выше образцами эта величина на порядок ниже.

Для перовскитового концентрата только образец 4 характеризуется максимальным значением ΔE_Σ - 147,29 кДж/моль, а образцы 7 и 8 – наибольшим значением ΔE_s - 16 кДж/моль.

Оценка вклада энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_ε в ΔE_Σ приведена на рис.5.76. Изменение ΔE_d с увеличением продолжительности МА – первично, а изменение ΔE_s - вторично. Установлено, что увеличение продолжительности МА с 0,5 до 4,0 мин сопровождается синусоидальным изменением доли энергии ΔE_s в ΔE_Σ для образцов 1-8. Причем наибольшей долей ΔE_s в ΔE_Σ ~65 % характеризуется образец 3, полученный при истирающем «сухом» режиме МА: $M_{ш}:M_{к}=800:10$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=1,5$ мин. Как и в предыдущих случаях (с вольфрамитом, шеелитом и др.) трансформации ΔE_d в ΔE_s соответствует максимальное значение доли микродеформации ΔE_ε .

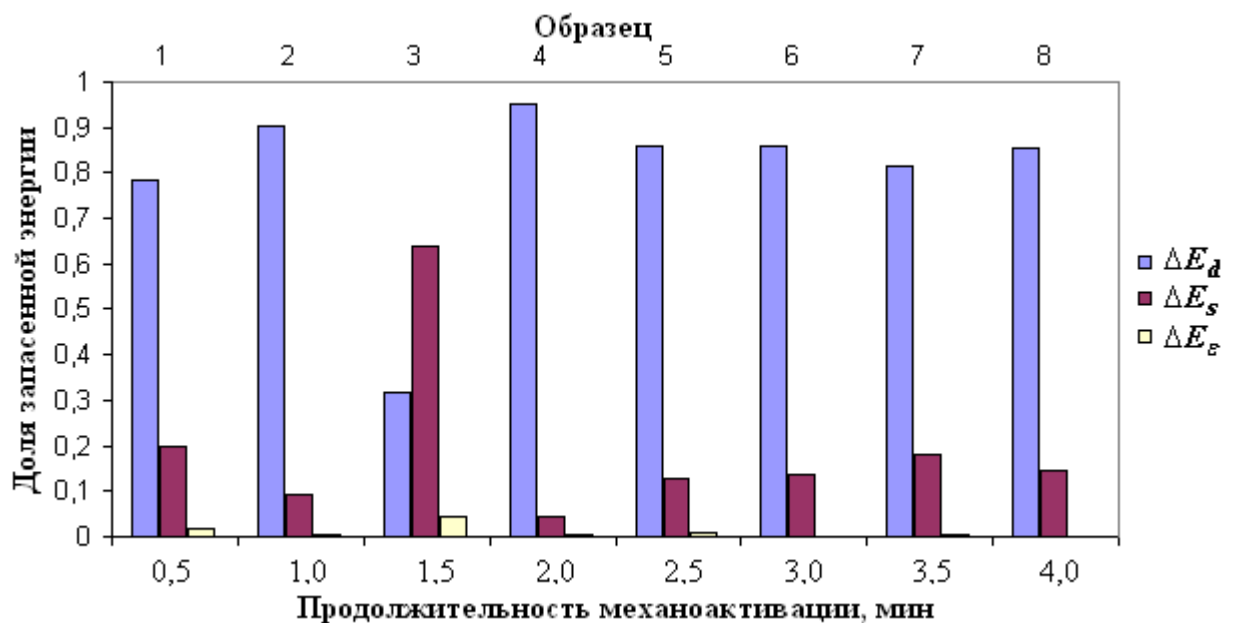


Рис. 5.76 – Оценка соотношений энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_ε в ΔE_Σ для фазы перовскита перовскитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл.5.21)

Для исходного концентрата и активированных образцов (см. табл.5.21) определена величина удельной поверхности и рассчитано изменение поверхностной энергии в процессе МА. Так для исходного концентрата величина $S_{уд}=0,41$ м²/г, для активированных образцов 1-8, в м²/г: 3,45; 3,57; 3,48; 3,48; 3,43; 3,37 3,27; 3,29, соответственно. При этом изменение поверхностной энергии материала составило, в кДж/моль: 0,77; 0,80; 0,78; 0,78; 0,77; 0,75; 0,73; 0,73, соответственно.

Анализ результатов расчетов (табл. 5.21) как и с другими концентратами выявил линейный характер зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы перовскита перовскитового концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5.77):

$$\Delta E_{\Sigma} = 1,0628 \Delta E_d + 5,6779, \quad R^2=0,9908. \quad (5.70)$$

На основании анализа результатов с другими минералами свободный член $C=5,6779$ зависит от доли фракции -0,056 мм в исходном концентрате. Согласно гранулометрическому составу в перовскитовом концентрате 28,67 % фракции -0,056 мм, а энергия кристаллической решетки перовскита $E_{реш}=15858,2$ кДж/моль, тогда теоретически свободный член в уравнении (5.70) составляет $C=4,54$ (см. табл.5.29). Различие в значениях C , определенных экспериментально и расчетным путем, может быть связан с точностью расчета $E_{реш}$ и способом определения гранулометрического состава концентрата (седиментация).

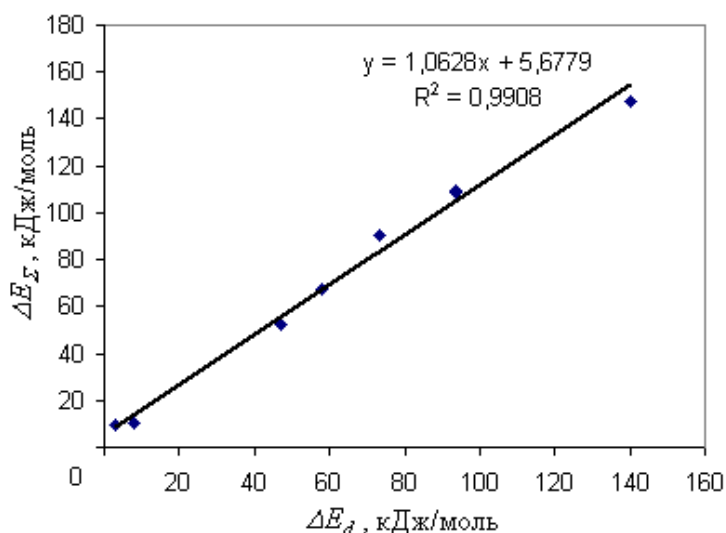


Рис. 5.77 – Зависимости изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы перовскита

Для установления взаимосвязи между расчетными (ΔE_z , уравнение 5.1) и экспериментальными значениями количества запасенной фазой перовскита при МА энергии, а также выдвинутыми предположениями проведены кинетические исследования.

Кинетические исследования выщелачивания* исходного перовскитового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методики [149]. На основании экспериментальных данных, построены кинетические зависимости степени выщелачивания (α) от продолжительности выщелачивания (τ) и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ (рис. 5.78) и определены количества энергии, усвоенные перовскитом, по изменению энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания исходного и активированных материалов ($\Delta E_a = E_a^{\text{исх}} - E_a^*$) (табл.5.21).

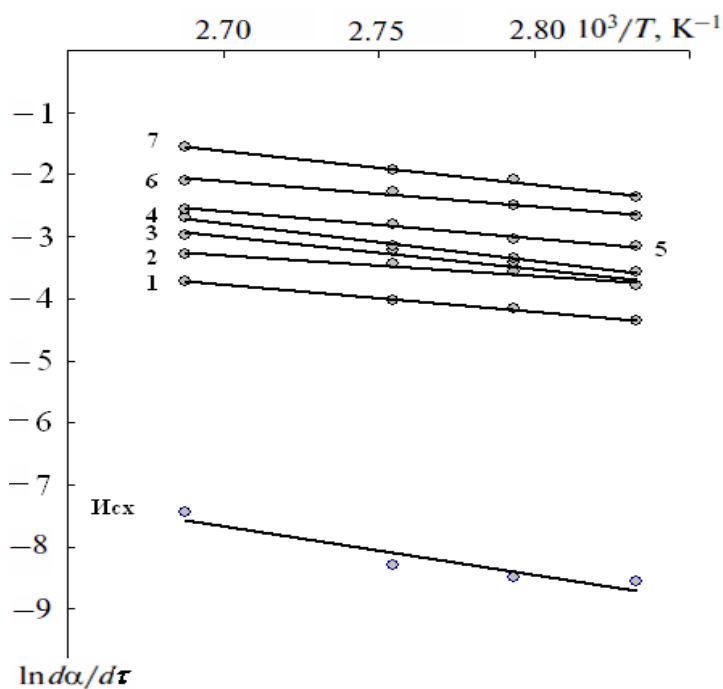


Рис. 5.78 – Зависимость $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходного перовскитового концентрата и механически активированного при различных режимах (образцы 0-7)

Исследование зависимостей $\frac{\Delta E_z}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для перовскитового концентрата при различных режимах МА выявило экспоненциальную зависимость для концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5.79)

* Режимы кинетических исследований Т:Ж=1:100; t=80-99 °C; [HNO₃]=30 %

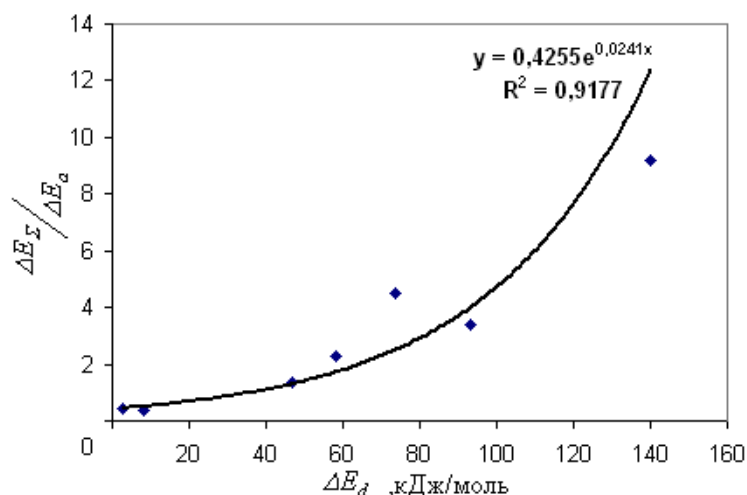


Рис.5.79 – Зависимость изменения $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы перовскита перовскитового концентрата

На основании полученных результатов предложена зависимость для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания перовскитового концентрата по данным РСА с применением зависимости (5.1). Так, для перовскита после МА перовскитового концентрата в «сухом» режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,4255 \cdot e^{0,0241 \Delta E_d}} \quad (5.71)$$

В табл.5.21 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнению (5.71), а на рис. 5.80 поверхность отклика изменения энергии активации процесса азотнокислотного низкотемпературного выщелачивания перовскита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) после МА в «сухом» режиме.

Из рис. 5.80 видно, что для перовскитового концентрата, активированного в «сухом» режиме зависимость изменения энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания до и после механоактивации от энергетики структурных изменений в перовските носит экстремальный характер и область максимальных значений ΔE_a соответствует области, когда ΔE_d принимает значения от 15 до 45 кДж/моль, а ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) – более 14 кДж/моль.

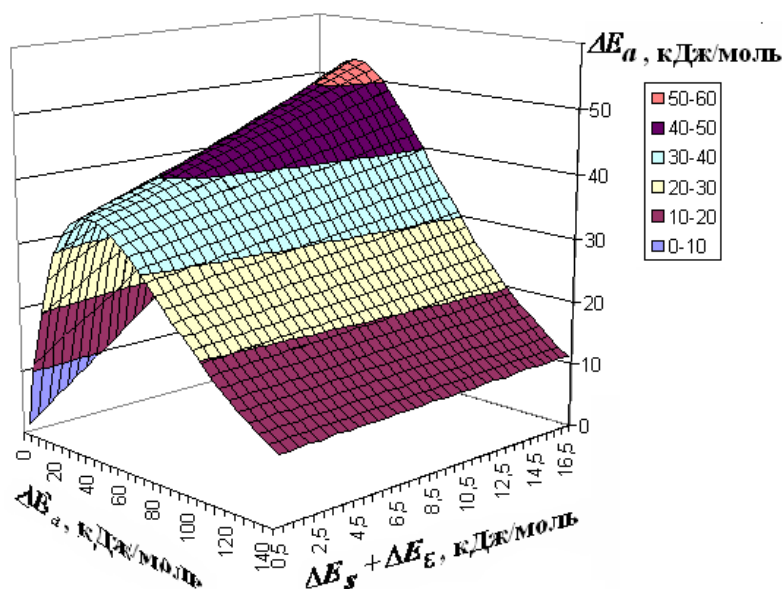


Рис. 5.80 - Поверхность отклика изменения энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания перовскита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных PCA (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$)) после МА в «сухом» режиме.

Из табл. 5.21 следует, что максимальное количество аккумулированной энергии для перовскита достигается при истирающем режиме МА ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$) за 1 мин и 37,79 кДж/моль (образец 2). По традиционным представлениям образец, характеризующийся максимальной величиной аккумулированной при МА энергии, и будет обладать наибольшей реакционной способностью. Для подтверждения или опровержения этого необходимо проведение технологических исследований.

Результаты технологических исследований, режимы и результаты которых приведены в табл. 5.22, показали большее влияние на реакционную способность перовскита после МА при последующем низкотемпературном азотнокислотном выщелачивании суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$). Следует отметить, что необходимые значения ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) наблюдаются только после достижения величины энергии ΔE_d более 70 кДж/моль. Соответствующие зависимости приведена на рис. 5.81.

Установлено, что приемлемое для производства извлечение РЗМ в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании ($t:j=1:6$; $[\text{HNO}_3]=30\%$; $t=90-99\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau=6\text{ ч}$) перовскитового концентрата активированного более 3,0 мин при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$, т.е. при ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) не менее 16 кДж/моль.

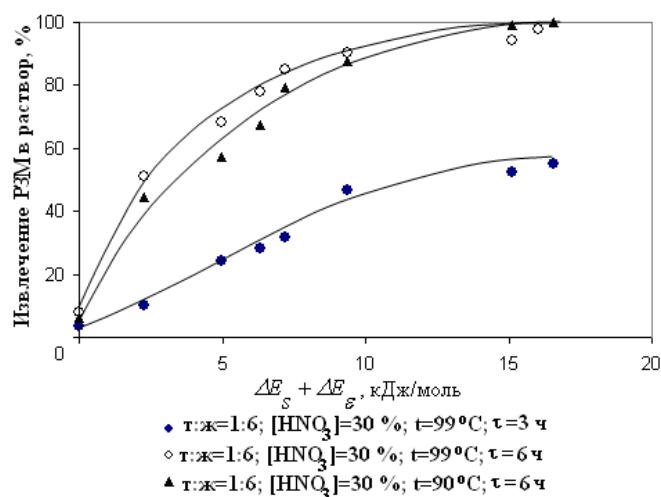


Рис.5.81 – Зависимость извлечения РЗМ в раствор от величины $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ при низкотемпературном азотнокислотном выщелачивании активированного перовскитового концентрата

Таблица 5.22 - Результаты технологических исследований низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания перовскитового концентрата после МА

Образец	Режимы выщелачивания				Извлечение РЗМ в раствор, %
	т:ж	t, °C	τ, ч	[HNO ₃], %	
Исходный	1:6	99	3	30	3,64
	1:6	99	6	30	7,86
	1:6	90	6	30	6,34
1	1:6	99	3	30	10,30
	1:6	99	6	30	51,03
	1:6	90	6	30	44,41
2	1:6	99	3	30	24,08
	1:6	99	6	30	68,34
	1:6	90	6	30	57,09
3	1:6	99	3	30	28,03
	1:6	99	6	30	77,91
	1:6	90	6	30	67,29
4	1:6	99	3	30	31,85
	1:6	99	6	30	85,21
	1:6	90	6	30	79,15
5	1:6	99	3	30	46,62
	1:6	99	6	30	90,2
	1:6	90	6	30	87,87
6	1:6	99	3	30	52,35
	1:6	99	6	30	94,44
	1:6	90	6	30	99,2
7	1:6	99	3	30	55,15
	1:6	99	6	30	98,5
	1:6	90	6	30	98,3
8	1:6	99	3	30	-
	1:6	99	6	30	98,01
	1:6	90	6	30	-

Примечание к табл.5.21: осадок после выщелачивания образца 7 при режимах t=99 °C; Ж:Т=6; [HNO₃]=30%; τ=6 ч имеет следующий состав: 51,770 %Ti; 3,420 % Fe; 2,210% Si; 1,270 % Zr; 0,724 % Nb; 0,644 % Ca; 0,038 % S; 0,043 % Mg; 0,041 % Ta; 0,030 % Ce; 0,023 % Hf; 0,019 % Nd; 0,016 % Mn; 0,013 % Cl; 0,008 % Cr; 0,005 % W; 0,004 % Sr; 0,002 % Ni; 0,002 % Se; 0,002 % Cu; 0,002 % Y*

* Определение состава осадка проводилось на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900

Для образцов перовскитового концентрата получены зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (5.72-5.74) при следующих режимах выщелачивания:

$-t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; ж:т=6; $[\text{HNO}_3]=30\text{ }\%$; $\tau=3\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,21 \cdot \frac{(\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau}{RT} \exp[1,05(\Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon})^{0,4}], \quad (5.72)$$

$-t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; ж:т=6; $[\text{HNO}_3]=30\text{ }\%$; $\tau=6\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,21 \cdot \frac{(\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau}{RT} \exp[1,45(\Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon})^{0,4}], \quad (5.73)$$

$-t=90\text{ }^{\circ}\text{C}$; ж:т=6; $[\text{HNO}_3]=30\text{ }\%$; $\tau=6\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -0,21 \cdot \frac{(\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau}{RT} \exp[1,37(\Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon})^{0,4}]. \quad (5.74)$$

Таким образом, общая зависимость реакционной способности фазы перовскита перовскитового концентрата при низкотемпературном азотнокислотном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах выщелачивания имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_{P3M}) = -a_6 \cdot \frac{(\text{ж} : \text{т}) \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau}{RT} \exp[b_6(\Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon})^{0,4}], \quad (5.75)$$

где a_6 , b_6 – коэффициенты.

Для перечисленных режимов выщелачивания перовскитового концентрата указанной крупности коэффициент $a_6=0,21$. На коэффициент b_6 оказывает влияние продолжительность выщелачивания и температура. Так при $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$, ж:т=6; $C_{\text{HNO}_3}=30\text{ }\%$, увеличение продолжительности выщелачивания с 3 до 6 ч приводит к росту b_6 с 1,05 до 1,45. Снижение температуры выщелачивания с 99 до 90 $^{\circ}\text{C}$ при ж:т=6; $C_{\text{HNO}_3}=30\text{ }\%$, $\tau=6\text{ ч}$ сопровождается снижением b_6 с 1,45 до 1,37.

С применением вышеприведенных зависимостей (5.72-5.74) описаны результаты технологических исследований перовскитового концентрата после МА по данным РСА. На рис. 5.82 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

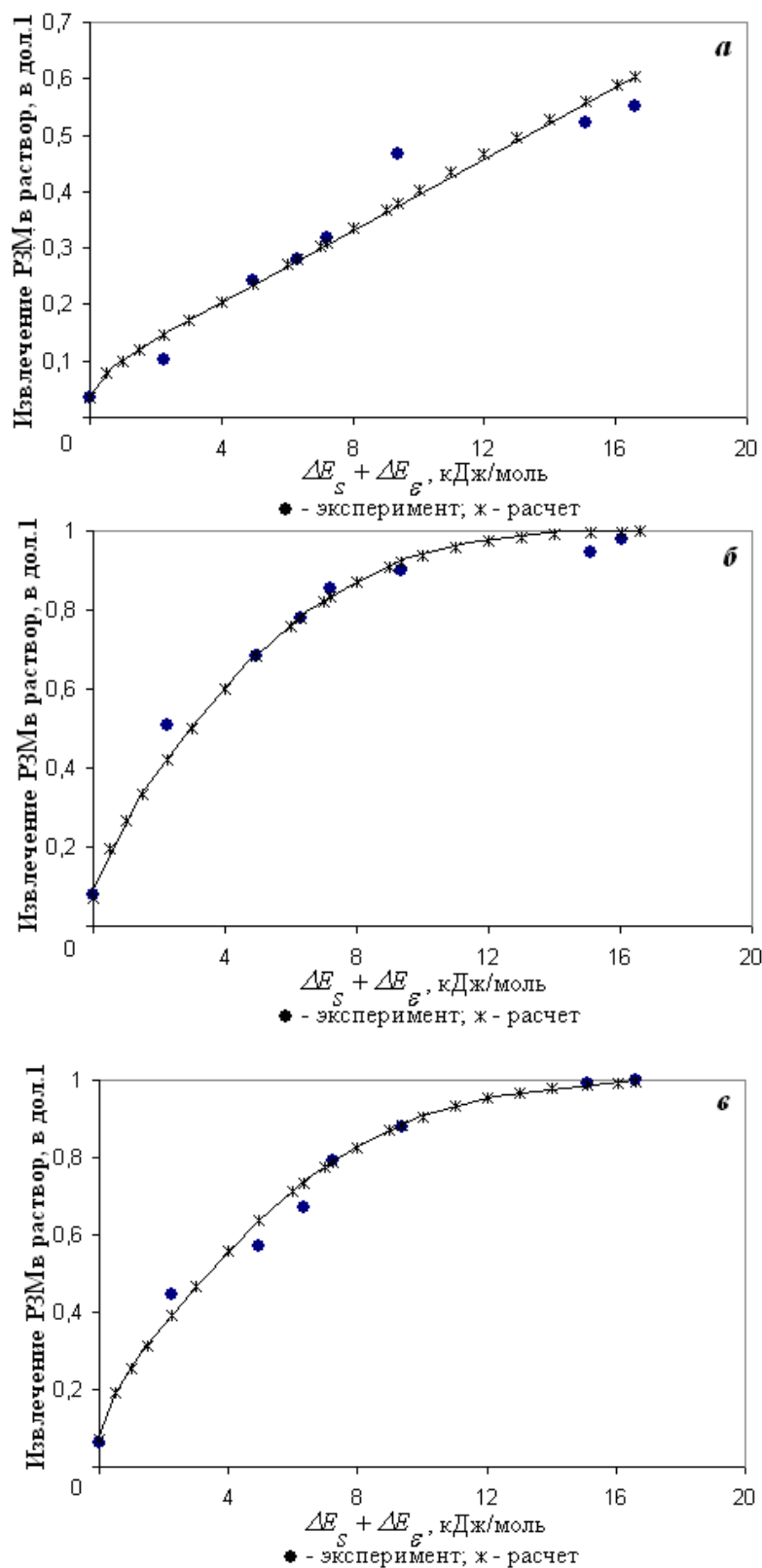


Рис. 5.82 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения РЗМ в раствор от величины ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) при выщелачивании перовскитового концентрата: **a** – $t=99^\circ\text{C}$; ж: $t=6$; $[\text{HNO}_3]=30\%$; $\tau=3$ ч; **б** – $t=99^\circ\text{C}$; ж: $t=6$; $[\text{HNO}_3]=30\%$; $\tau=6$ ч; **в** – $t=90^\circ\text{C}$; ж: $t=6$; $[\text{HNO}_3]=30\%$; $\tau=3$ ч

На основании вышеизложенного, запатентован способ вскрытия перовскитовых концентратов растворами HNO_3 в агитаторах, включающий предварительную механообработку исходного сырья и последующую обработку активированного материала указанными растворами, отличающийся тем, что предварительную обработку проводят до достижения суммарного количества энергии усвоенной в виде поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций не менее 16 кДж/моль перовскита, а последующую обработку растворами 30 %-ной HNO_3 проводят при температуре 90-99 °С в течение 6 часов [191].

Осадки выщелачивания являются искусственным рутиловым концентратом (см. примечание табл.5.22).

Азотнокислые растворы РЗМ, кальция и тория могут быть переработаны по известным технологиям, включающим осадительное или экстракционное отделение железа и тория, а далее, после нейтрализации известковым молоком до $\text{pH}=7$, соосаждение Ra(II) на BaSO_4 . Дальнейшая нейтрализация раствора до $\text{pH}=9$ приводит к получению товарного продукта – карбонатов РЗМ (содержание Ln_2O_3 до 75 % (масс.)). [173,192].

5.3.3 Ильменитовый и аризонитовый концентраты

Основные источники для производства титана и диоксида титана - ильменитовые и рутиловые руды. Наиболее богаты по содержанию титана рутилы (более 91% TiO_2). Однако мировые запасы титана более чем на 82 % сосредоточены в ильменитах (содержащих 42-62 % TiO_2), менее 12 % - в анатазах и на 6 % - в рутилах. В связи с ограниченностью естественных запасов рутила во многих странах ведутся исследования с целью создания рутильных веществ - заменителей рутилового концентрата [193]. Схема использования различных концентратов титана показана на рис. 5.83.

Для переработки титановых концентратов на пигментный диоксид применяют сернокислотный и хлоридный способы. При сернокислотном способе железо, содержащееся в ильменитовых концентратах, не используется, а значительные по объему отходы сернокислого железа требуют утилизации или захоронения [194].

Хлоридный метод по сравнению с сернокислотным имеет более короткую технологическую схему, экологически менее вреден, практически безотходен, процесс непрерывный и поддается автоматизации. Однако для хлоридного способа сырьем могут

служить только богатые титановые полупродукты - искусственный рутил (95-98% TiO_2) или шлаки (70-85% TiO_2).

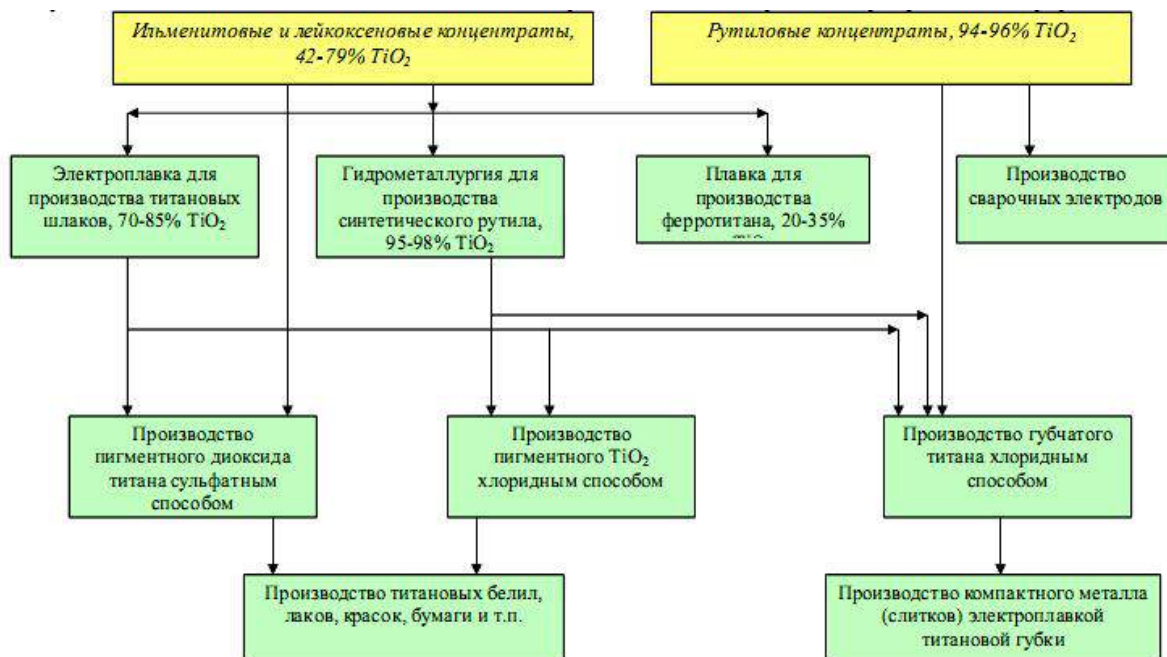


Рис. 5.83 - Схема переработки титановых концентратов [194]

Для производства искусственного рутила из ильменитовых концентратов его подвергают в большинстве случаев окислительному обжигу, затем продукты обжига восстанавливают углем (при 1100-1200 °C), водородом (при 900 °C) или природным газом (при 1050-1100 °C). Из восстановленного материала искусственный рутил получают выщелачиванием железа соляной или серной кислотой, хлористым аммонием и др. или селективным хлорированием железа хлором при 700-800 °C с возгонкой и конденсацией хлорного железа [195]. В отдельных случаях перед выщелачиванием большую часть металлического железа отделяют магнитной сепарацией. На базе этих способов работают заводы в Австралии, Японии, Малайзии, Тайване, Индии, США и др. Решающее значение для эффективного промышленного производства искусственного рутила имеет использование в этом процессе дешевых реагентов, а также возможность их регенерации при низких издержках производства [196].

Однако все способы получения искусственного рутила сильно усложняют технологию и увеличивают стоимость переработки ильменитовых концентратов. Поэтому в России на ОАО «ВСМПО-АВИСМА» при переработке ильменитовых концентратов используется только процесс восстановительной плавки этих концентратов [195].

Восстановительную плавку проводят в трехфазных электродуговых печах мощностью 5-20 МВт при температурах ~1600 °С. В качестве восстановителя оксидов железа используют углерод. Извлечение титана в титановый шлак составляет 96-97%. Однако этот процесс является энергоемким [194].

В связи с этим разработка менее энергоемких способов производства титановых шлаков или искусственного рутила является актуальной задачей.

В работах [197,198] рассмотрены способ вскрытия ильменитового концентрата концентрированной серной кислотой (92-94 %) и соляной кислотой. Основным их недостатком является растворение не только железа, но и титана, что требует дополнительных процессов для их разделения. Кроме того, применение серной кислоты затрудняет ее регенерацию.

Решить задачи снижения энергоемкости производства искусственного рутила из ильменитовых концентратов, селективного извлечения в раствор сопутствующих титану примесей (железо и др.) при минимальных потерях в раствор ценного компонента – титана и повторного использования реагента возможно применив предварительную механоактивацию (МА) для интенсификации последующего солянокислотного разложения титаносодержащих концентратов.

В работе [50] проведены исследования по солянокислотному разложению ильменитового концентрата крупностью 100-170 мкм, содержащего 55,10 % TiO_2 ; 20,30 % FeO ; 19,90 % Fe_2O_3 ; 0,80 % Al_2O_3 ; 1,50 % SiO_2 ; 1,00 % MgO . Зависимости влияния продолжительности и температуры выщелачивания на разложение ильменитового концентрата растворами соляной кислоты до и после МА* ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=4:1$; $\tau_{\text{МА}}=240$ мин) показаны на рис.5.84 и 5.85.

Из рис. 5.84 видно, что увеличение концентрации раствора соляной кислоты с 2 до 11,3 М приводит к росту извлечения Fe в раствор как при выщелачивании исходного (с 45 до 84 %), так и активированного концентрата (с 60 % до 98 %). При этом извлечение Ti в раствор также увеличивается с 11 до 30 % и с 2 до 50 %, соответственно, а пересечение зависимостей происходит при $[\text{HCl}]=9,2$ М.

Как следует из рис. 5.85 увеличение температуры выщелачивания сопровождается увеличением извлечения Fe и Ti в раствор для исходного концентрата, тогда как для активированного извлечения Fe в раствор увеличивается, а Ti уменьшается с ростом температуры. И этот факт может быть использован для селективного извлечения Fe в раствор выщелачивания.

* Механоактивация проводилась в планетарной центробежной мельнице Fritsch Pulviresette-5
 $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$ – массовое отношение шаров и концентрат в барабане мельницы

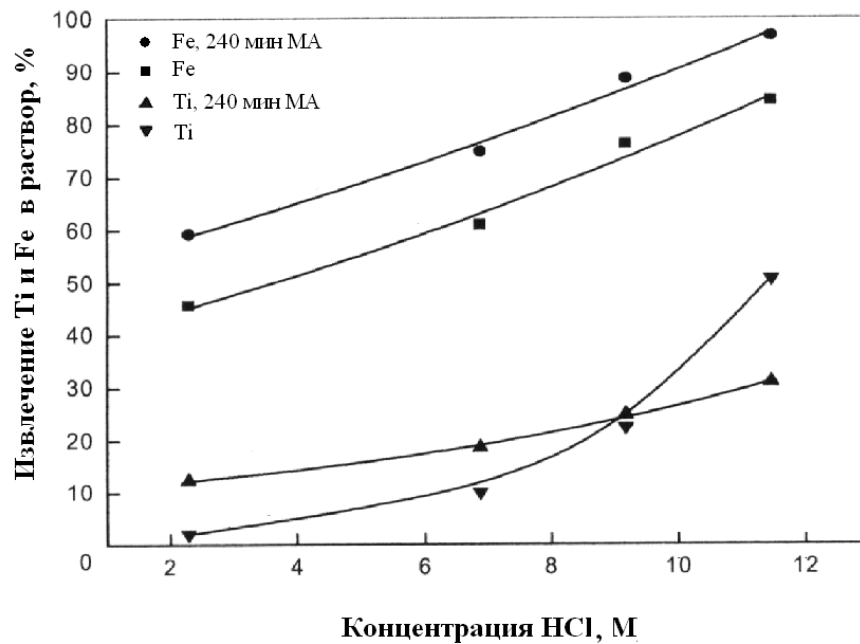


Рис. 5.84 - Зависимости извлечения Fe и Ti в раствор от концентрации HCl при выщелачивании исходного и активированного в течение 240 мин ильменитового концентрата ($t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T:Ж=1:10$; $\tau_B=4$ часа) [50]

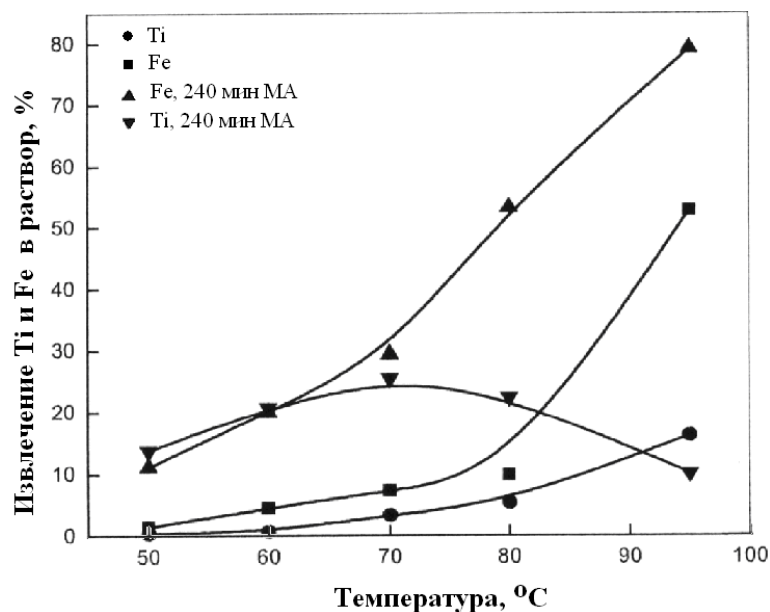


Рис. 5.85 - Зависимости извлечения Fe и Ti в раствор от температуры процесса выщелачивания при выщелачивании исходного и активированного в течение 240 мин ильменитового концентрата ($[\text{HCl}]=9,2\text{ М}$; $T:Ж=1:10$; $\tau_B=4$ часа) [50]

Поскольку запасенная при МА энергия действует подобно увеличению температуры на извлечение целевого компонента, то резонно предположить, что

эффективность разделения титана и железа при выщелачивании активированных концентратов возрастет.

Цель исследования – установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой титансодержащим минералом при МА концентрата, реакционной способностью минерала и показателями рентгеноструктурного анализа (РСА) активированного материала.

Объекты исследования - аризонитовый и ильменитовый концентрат. Результаты гранулометрического состава концентратов приведены в табл.5.23 и рис.5.86

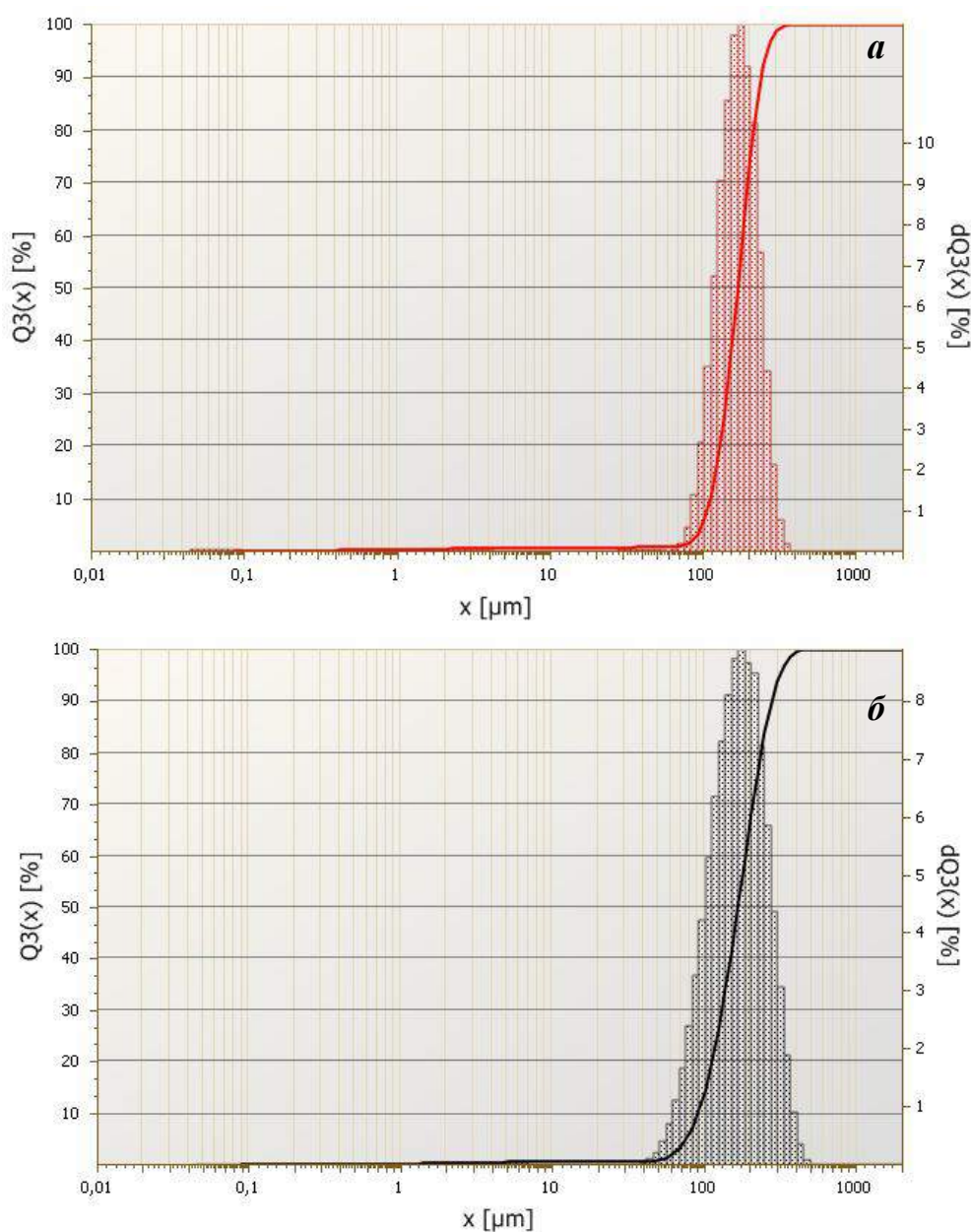


Рис. 5.86 - Результаты гранулометрического анализа концентратов : *a*- аризонитового;
б - ильменитового

Таблица 5.23 – Гранулометрический состав аризонитового и ильменитового концентратов

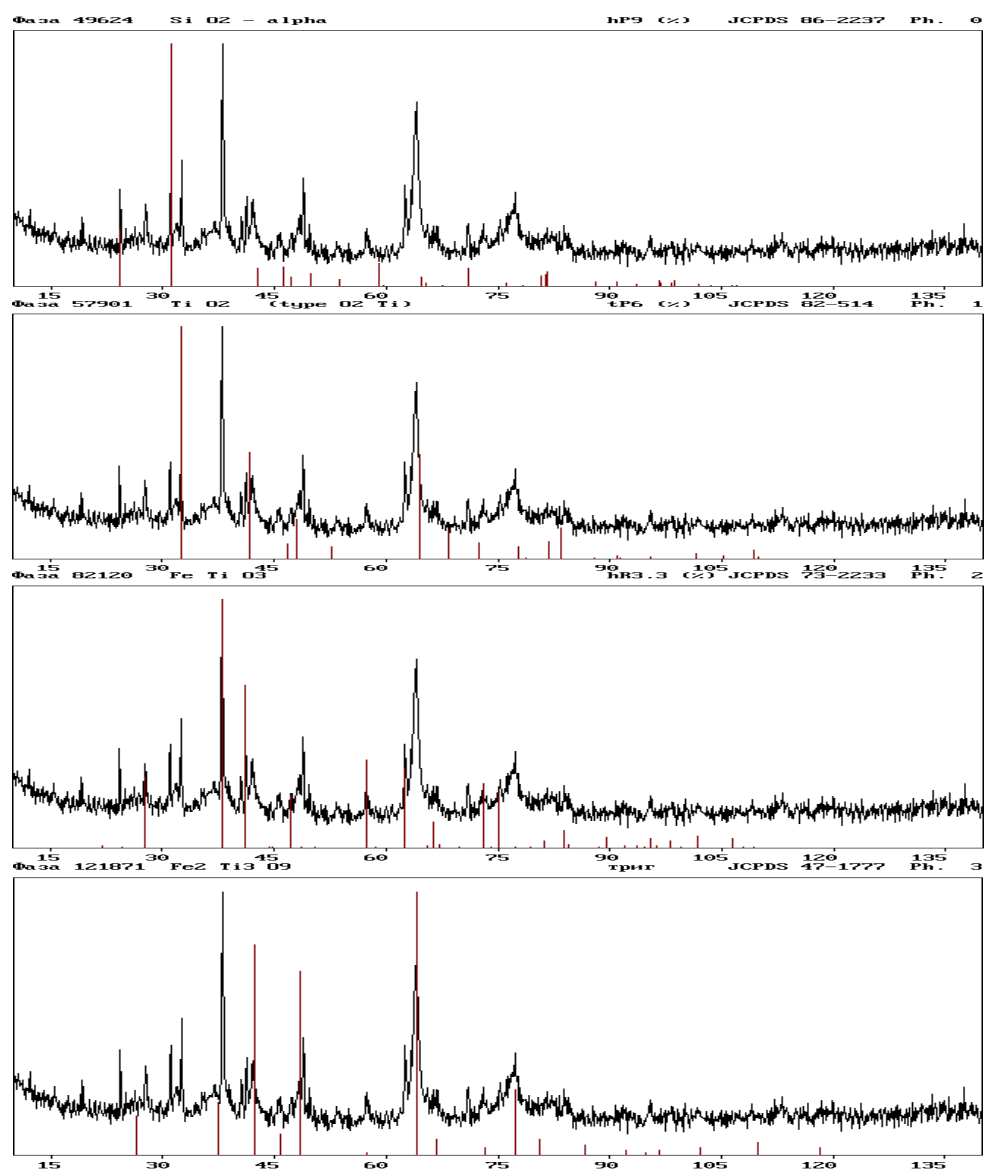
Доля фракции, %	Фракция, мкм	
	аризонитовый концентрат	ильменитовый концентрат
5	99,5	77
10	112,4	91,9
25	136,4	122,8
50	168,7	167,9
75	206,3	223,6
90	242,9	280,9
95	266	318,8
99	308,7	386,8

Из табл. 5.23 видно, основная доля фракций 99,8 и 98,5 % имеет крупность более 56 мкм для аризонитового и ильменитового концентратов, соответственно.

Результаты рентгенофазового анализа исходных аризонитового и ильменитового концентратов, приведенные на рис. 5.87 и 5.88, свидетельствуют о содержании фаз аризонита и ильменита в соответствующих концентратах на уровне 57,3 и 47,3 %. Дифрактограммы исходных и активированных концентратов показаны на рис. 5.89-5.90.

В табл.5.20 приведены режимы МА концентрата, результаты РСА исходного и активированных концентратов и результаты расчета количество запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} . Выбор условий МА определялся необходимостью исследования реакционной способности концентратов при незначительной продолжительности МА (не более 3,5 мин). Для расчета приняты следующие значения: для фазы аризонита кристаллическая решетка $E_{\text{реш}}=52985,68$ кДж/моль (определена методом Ферсмана), $E_{\text{пов}}=1,68$ Дж/м² [136], $E_{\text{ю}}=255,02$ ГПа [136], $V_{\text{mol}}= 87,91$ см³/моль; для фазы ильменита энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}}=16286,80$ кДж/моль (определена методом Ферсмана), $E_{\text{пов}}= 1,54$ Дж/м² [136], $E_{\text{ю}}= 228,14$ ГПа [136], $V_{\text{mol}}= 32,34$ см³/моль. В образцах 5-7 после МА появляется фаза оксида железа, что вероятно связано с частичным разложением ильменита.

Исследования изменения энергосодержания и реакционной способности целевых фаз аризонитового и ильменитового концентратов после предварительной МА приведен в разделах 5.3.3.1 и 5.3.3.2.



Количественный анализ

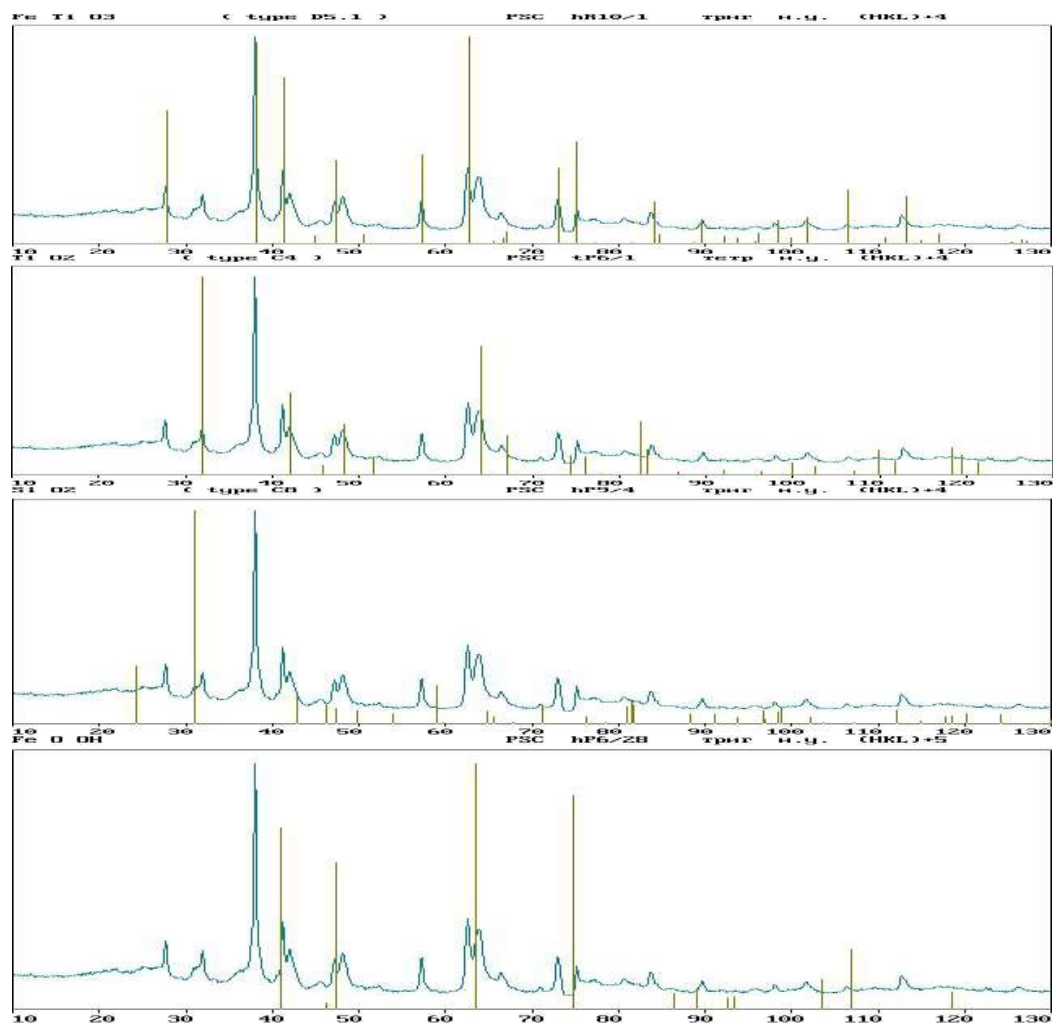
Излучение Cu

Интервал и шаг съемки по 2*ТЕТА (град.): 10.000 - 140.000 ; 0.100

Экспозиция на точку съемки (сек.) 3.0

Фаза	Об.доля, %	Вес.доля, %
Fe ₂ Ti ₃ O ₉	54.3 ± 1.8	57.3 ± 1.9
Fe Ti O ₃ (type D5.1)	13.9 ± 0.8	6.6 ± 0.4
Ti O ₂ (type C4)	22.4 ± 1.6	28.7 ± 1.9
Si O ₂ (type C8)	9.4 ± 1.6	7.4 ± 1.3

Рис. 5.87 –Результаты рентгенофазового анализа аризонитового концентрата



Количественный анализ

Излучение Co Длина волны излучения (анг.) 1.79021
 Интервал и шаг съемки по 2*ТЕТА (град.): 10.000 - 130.000 ; 0.100
 Экспозиция на точку съемки (сек.) 6.0

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %
Fe Ti O3 (type D5.1)	hR10/1	43.5 ± 0.1	47.3 ± 0.1
Ti O2 (type C4)	tP6/1	12.8 ± 0.1	12.2 ± 0.1
Si O2 (type C8)	hP9/4	4.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
Fe O OH	hP6/28	38.8 ± 0.1	37.5 ± 0.1

Рис. 5.88 –Результаты рентгенофазового анализа ильменитового концентрата

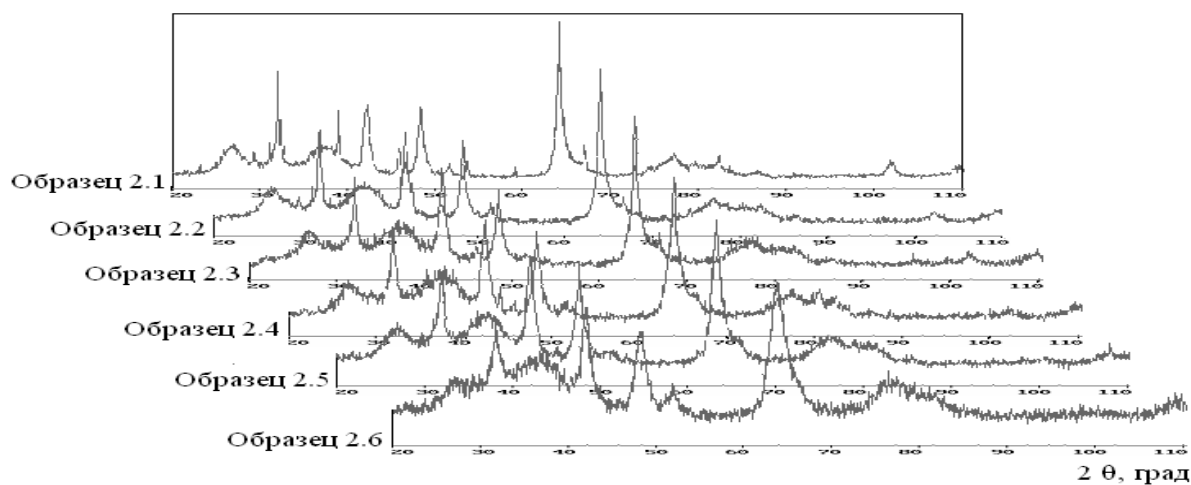
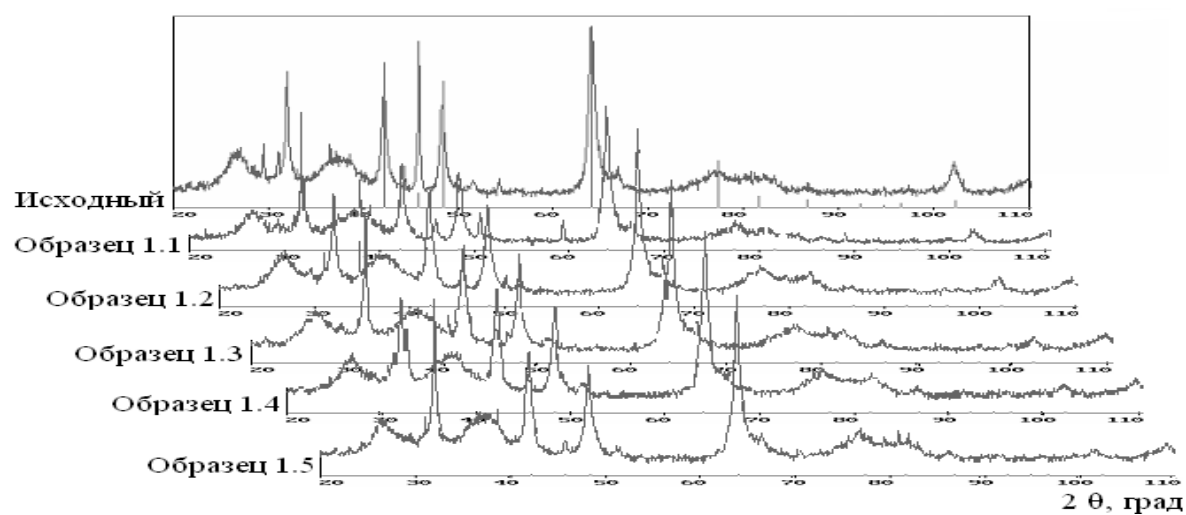


Рис. 5.89 – Дифрактограммы исходного и активированного аризонитового концентрата (показаны линии фазы аризонита)

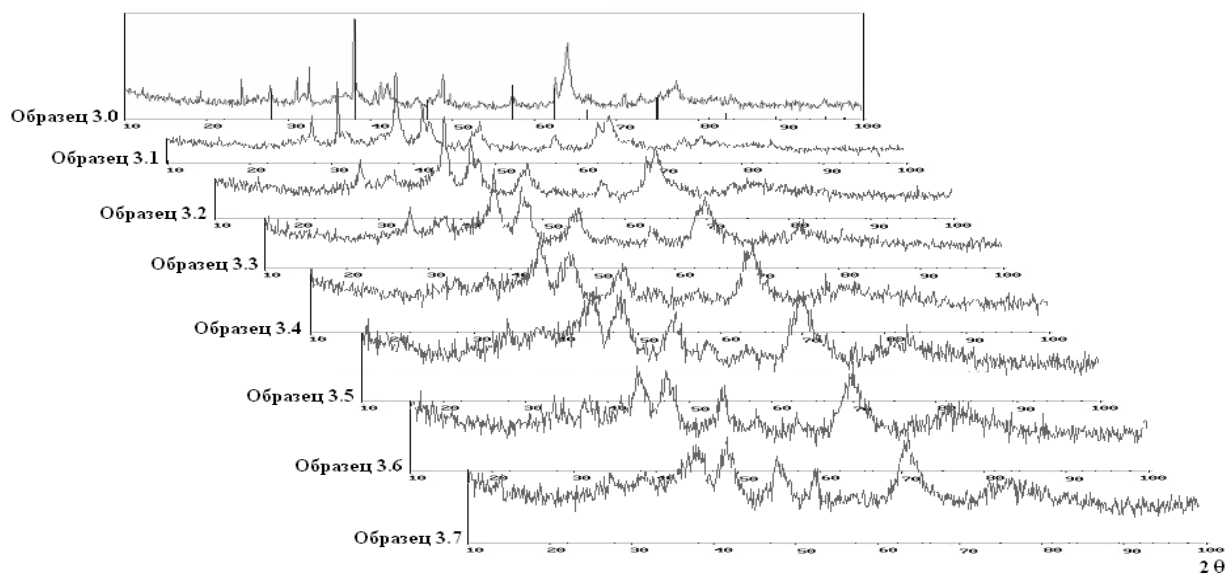


Рис. 5.90 – Дифрактограммы исходного и активированного ильменитового концентрата (показаны линии фазы ильменита)

Таблица 5.24 - Режимы МА-обработки и результаты РСА аризонитового и ильменитового концентратов

№ образца	Режимы МА		Параметры решетки аризонита	ОКР	Доля микро-искажений, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$		ΔE_a ур.5.77,5.82
	Мш:Мк	$\tau_{\text{МА}}$, мин								по Fe	по Ti	
кДж/моль												
Аризонитовый концентрат												
1.0 Исходный	-	-	$a=2,87155;c=4,59485$	229,2	0,166	-	-	-	-	-	-	-
1.1	800:40	0,25	$a=2,87058;c=4,58744$	127,3	0,024	120,81	30,94	-0,91	150,84	61,70	31,34	63,99
1.2	800:40	0,5	$a=2,87274;c=4,59570$	157,1	0,157	53,74	17,74	-0,1	71,38	42,54	59,33	39,60
1.3	800:40	1,0	$a=2,87476;c=4,58906$	131,1	0,074	51,62	28,93	-0,74	79,81	50,07	45,80	44,65
1.4	800:40	1,5	$a=2,88324;c=4,58815$	132,2	0,279	354,40	28,37	1,69	384,46	57,59	49,85	64,07
1.5	800:40	2,5	$a=2,87397;c=4,57983$	109,7	0,008	4,60	42,12	-0,93	45,79	39,03	40,22	30,92
2.1	800:10	0,25	$a=2,87397;c=4,59366$	129,7	0,121	75,60	29,66	-0,43	104,83	55,6	39,98	53,30
2.2	800:10	0,5	$a=2,87354;c=4,58592$	150,9	0,389	29,65	20,06	4,16	53,87	39,12	46,54	32,91
2.3	800:10	1,0	$a=2,85661;c=4,57237$	140,4	0,269	806,44	24,45	1,51	832,40	25,31	24,89	22,74
2.4	800:10	1,5	$a=2,87220;c=4,59668$	139,2	0,5	45,10	25,00	7,48	77,58	53,00	33,66	44,55
2.5	800:10	2,5	$a=2,87259;c=4,58817$	118	0,562	38,70	36,43	9,70	84,83	56,23	59,91	49,98
2.6	800:10	3,0	$a=2,86306;c=4,58344$	112	0,586	443,65	40,46	10,62	494,73	50,92	76,46	57,70
Ильменитовый концентрат												
3.0 Исходный	-	-	$a=5,080;c=14,601$	440,9	-	-	-	-	-	-	-	-
3.1	800:10	0,5	$a=5,071;c=14,008$	224	0,352	716,78	6,55	1,4	724,73	-	116,82	98,56
3.2	800:10	1,0	$a=4,994;c=13,812$	137,4	0,497	1397,33	14,95	2,7	1414,98	-	98,8	101,40
3.3	800:10	1,5	$a=5,029;c=13,990$	101,4	0,692	993,31	22,65	5,3	1021,26	-	103,39	101,77
3.4	800:10	2,0	$a=5,570;c=14,588$	29,3	0,558	3276,04	95,04	3,5	3374,58	-	109,68	104,87
3.5	800:10	2,5	$a=4,942;c=13,652$	70,3	-	1874,69	35,67	-	1910,36	-	97,67	102,79
3.6	800:10	3,0	$a=4,883;c=13,460$	39,5	-	2414,64	68,75	-	2483,39	-	99,1	104,25
3.7	800:10	3,5	$a=4,816;c=13,924$	39,6	-	2327,53	68,56	-	2396,09	-	105,86	104,28

5.3.3.1 Аризонитовый концентрат

Для аризонитового концентрата зависимости изменения величины различных видов усвоенной энергии от продолжительности механообработки в интервале 0,25-3,0 минут представлены на рис. 5.91. Как и для других минералов, изменение каждого из видов энергии во времени имеет волновой характер при явной тенденции к росту каждого из видов. Увеличение интенсивности механообработки (при изменении соотношения $M_{ш}:M_k$) сопровождается снижением периода колебаний всех видов запасённой энергии. Первичным и наиболее значимым видом усвоенной энергии является энергия изменения ближнего порядка кристаллической решетки (изменение объема элементарной ячейки - ΔE_d). При достижении критической величины данный вид энергии трансформируется (расходуется) на изменение размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) с увеличением поверхностной энергии данной структуры $\Delta E_d \rightarrow \Delta E_s$. Энергия микродеформаций, имеющая наименьшую величину, как правило, имеет максимум в точках трансформации ΔE_d в ΔE_s . Это отчетливо видно на гистограммах вклада запасенных видов энергии в ΔE_s на рис. 5.92.

Из табл. 5.24 видно, что максимальным количеством энергии ΔE_s и ΔE_d характеризуется образец 2.3. Однако на основании предыдущих исследований можно предположить, что основное влияние на реакционную способность аризонита при последующем выщелачивании будет оказывать величина суммарного количества энергий ΔE_s и ΔE_ϵ , т.е. предположительно образец 2.6 и будет иметь максимальную реакционную способность по сравнению с другими образцами.

Анализ результатов расчетов (табл. 5.24) выявил линейный характер зависимости ΔE_s от ΔE_d для фазы аризонита (рис. 5.93):

$$\Delta E_s = 1,0017 \Delta E_d + 32,063 \quad (5.76)$$

Свободный член уравнения (5.76), как и в описанных выше случаях характеризует способность аризонита накапливать структурные дефекты, влияющие на изменение энергий ΔE_s и ΔE_ϵ .

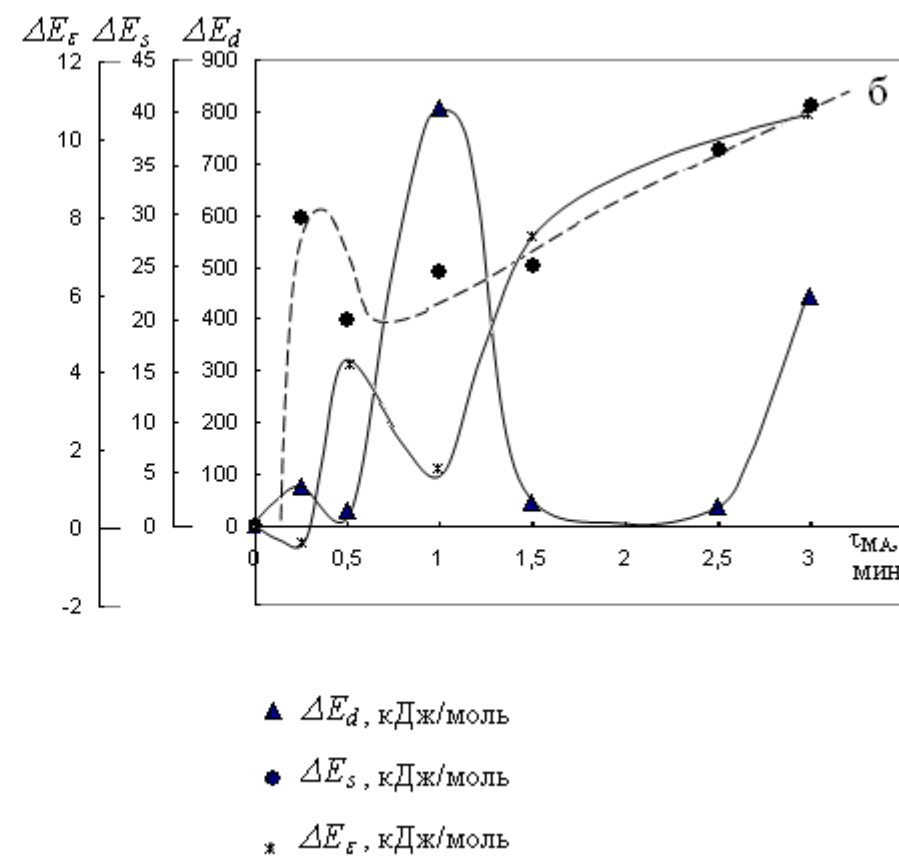
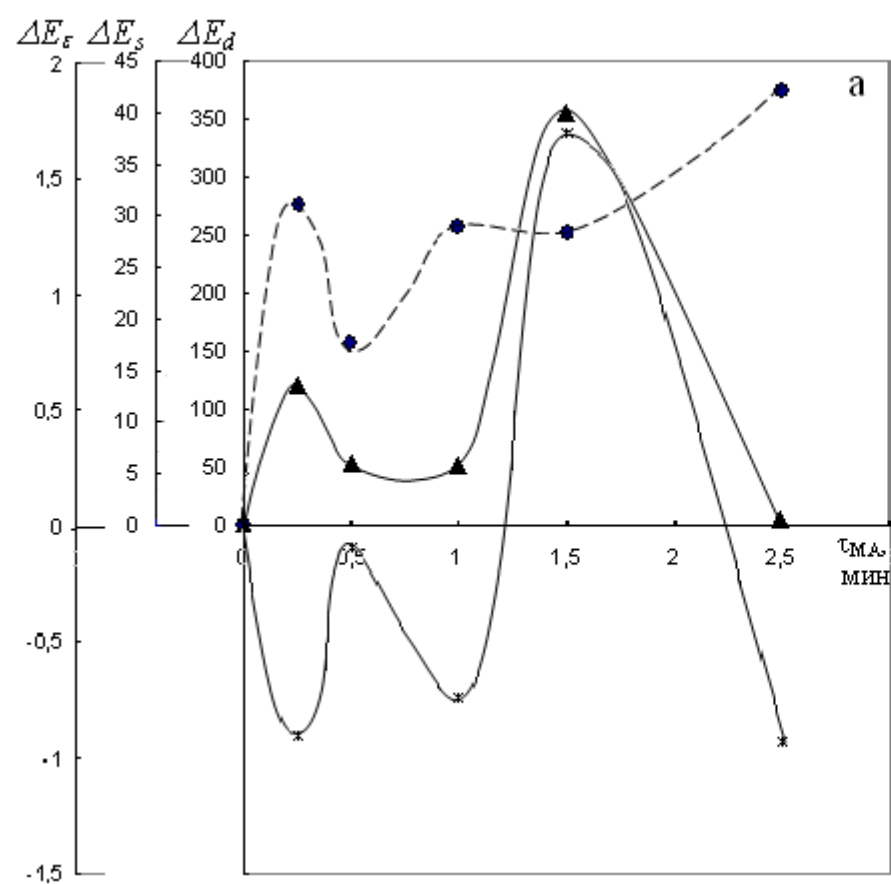


Рис. 5.91 - Зависимости изменения количества усвоенных видов энергии фазой аризонита от продолжительности механообработки аризонитового концентрата: а - $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:40$; б - $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=800:10$

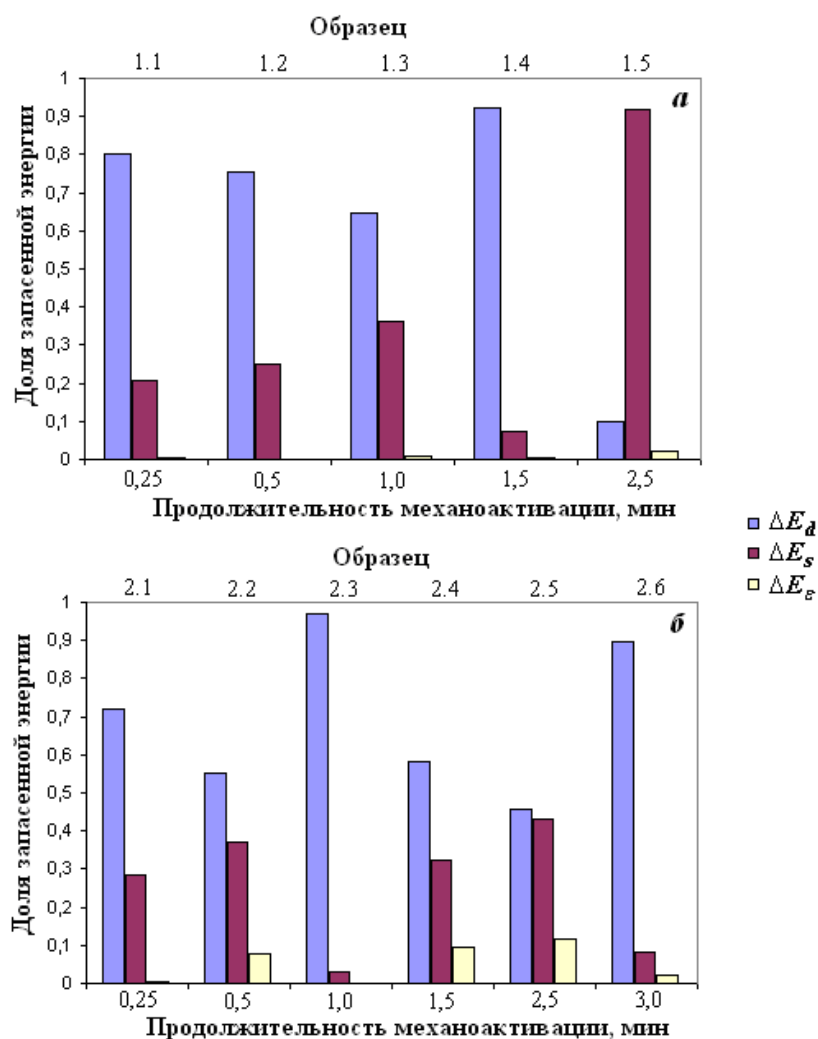


Рис. 5.92 - Оценка соотношений энергий $\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_e$ в ΔE_{Σ} для фазы аризонита аризонитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл.5.24): *а* – $M_{ш}:M_k=800:40$; *б* – $M_{ш}:M_k=800:10$

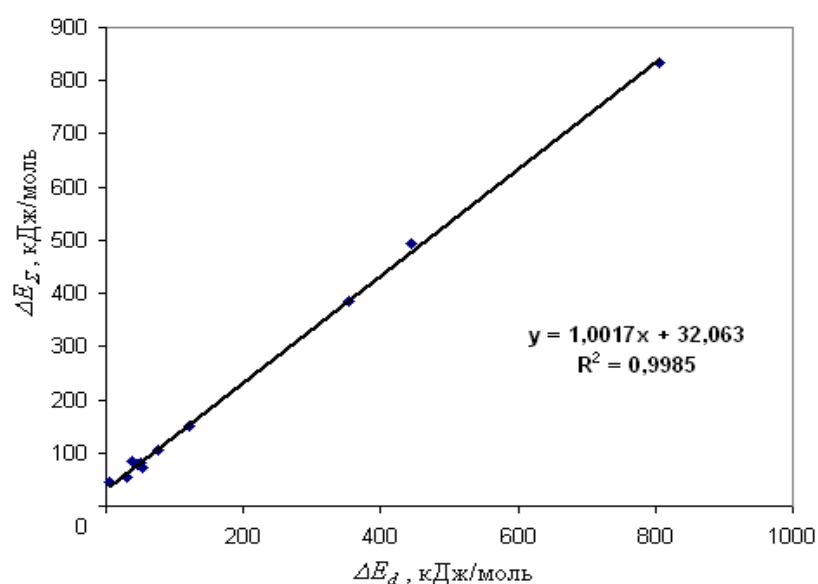


Рис. 5.93 – Зависимость изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы аризонита активированного в «сухом» режиме аризонитового концентрата

Для исходного аризонитового концентрата и активированных образцов (см. табл.5.24) определена величина удельной поверхности и рассчитано изменение поверхностной энергии в процессе МА. Так для исходного концентрата величина $S_{уд}=1,5$ м²/г, для активированных образцов 2.1-2.6, в м²/г: 8,55; 9,81; 9,78; 9,69; 9,18, соответственно. При этом изменение поверхностной энергии концентрата составило, в кДж/моль: 4,73; 5,58; 5,57; 5,50; 5,16, соответственно.

Для определения взаимосвязи результатов РСА активированных образцов аризонитового концентрата с изменением энергосодержания и реакционной способности фазы аризонита проведены кинетические и технологические исследования. В виду того, что и железо и титан при выщелачивании переходят в солянокислый раствор, представляло интерес исследовать кинетику процесса для двух металлов.

Кинетические исследования выщелачивания* исходного аризонитового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методики [149]. На основании экспериментальных данных, построены кинетические зависимости степени выщелачивания (α) железа и титана от времени (τ) и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ (рис. 5.94 и 5.95) и определены количества энергии, усвоенные аризонитом, по изменению энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания исходного и активированного материала ($\Delta E_a = E_a^{исх} - E_a^*$) (табл. 5.24).

Исследование зависимостей $\Delta E_s / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы аризонита не измельченного аризонитового концентрата при МА в «сухом» режиме выявило экспоненциальную зависимость идентичную как для железа, так и для титана (рис.5.96). Это может свидетельствовать о том, что не смотря на присутствие в аризонитовом концентрате до ~29 % фазы рутила (см. рис. 5.87) в виду высокой энергии кристаллической решетки последнего (см. табл. 4.2, глава 4) на начальном этапе солянокислотного выщелачивания в раствор переходит титан из фазы аризонита.

На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного солянокислотного выщелачивания аризонитового концентрат по данным РСА с применением зависимости (5.1).

Так для фазы аризонита зависимость изменения ее энергосодержания после МА концентрата в «сухом» режиме имеет вид:

* Режимы кинетических исследований т:ж=1:100; t=80-99 °C; [HCl]=20 %

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{1,4539 \cdot e^{0,004 \Delta E_d}}. \quad (5.77)$$

В табл. 5.24 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнению (5.77).

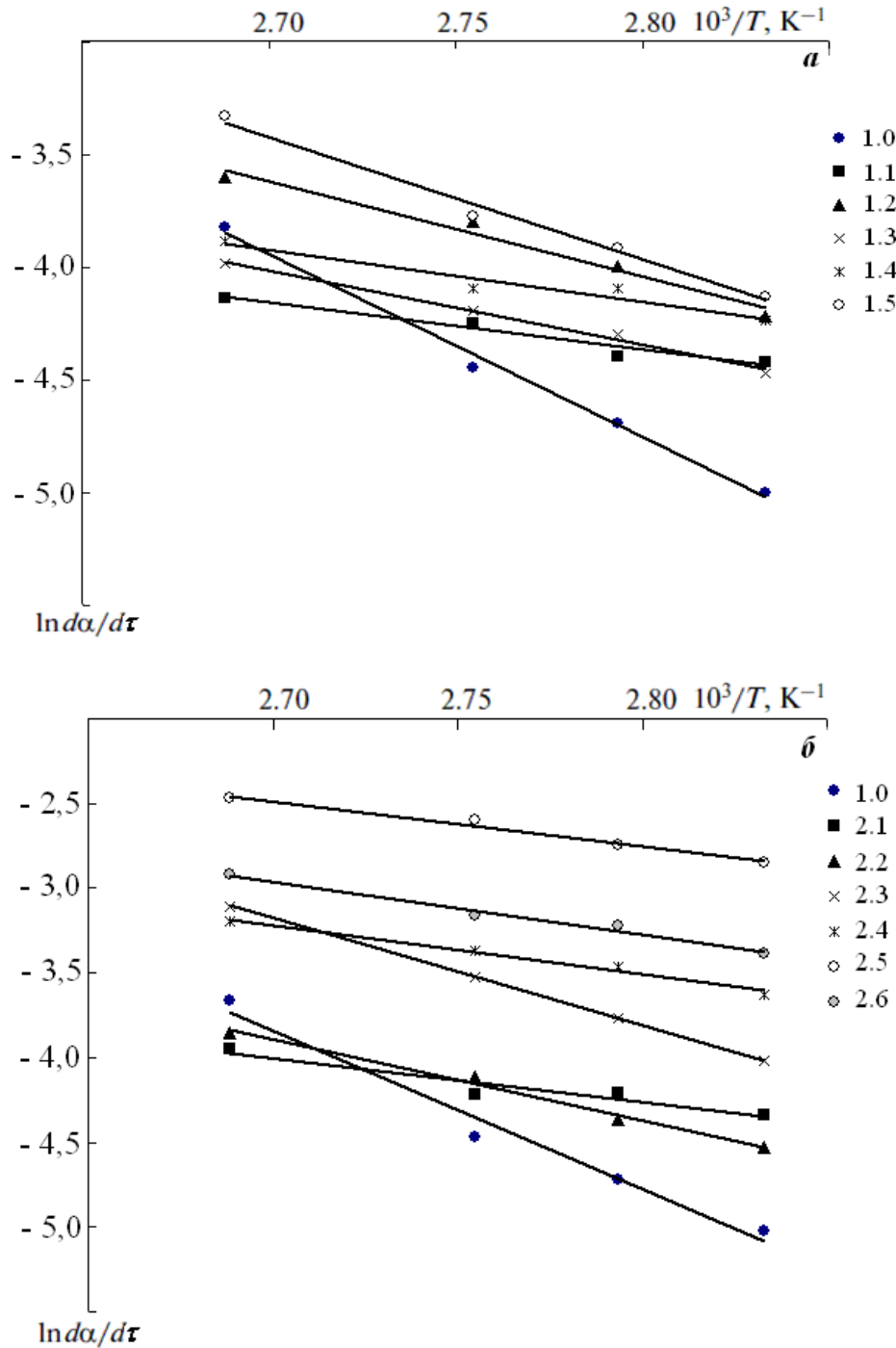


Рис. 5.94 – Зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходных и механически активированных образцов аризонитового концентрата (по железу): *a* – «сухой» режим МА не измельченного концентрата при $M_{ш}:M_k=800:40$; *б* – «сухой» режим МА не измельченного концентрата при $M_{ш}:M_k=800:10$ (нумерация образцов соответствует табл. 5.24)

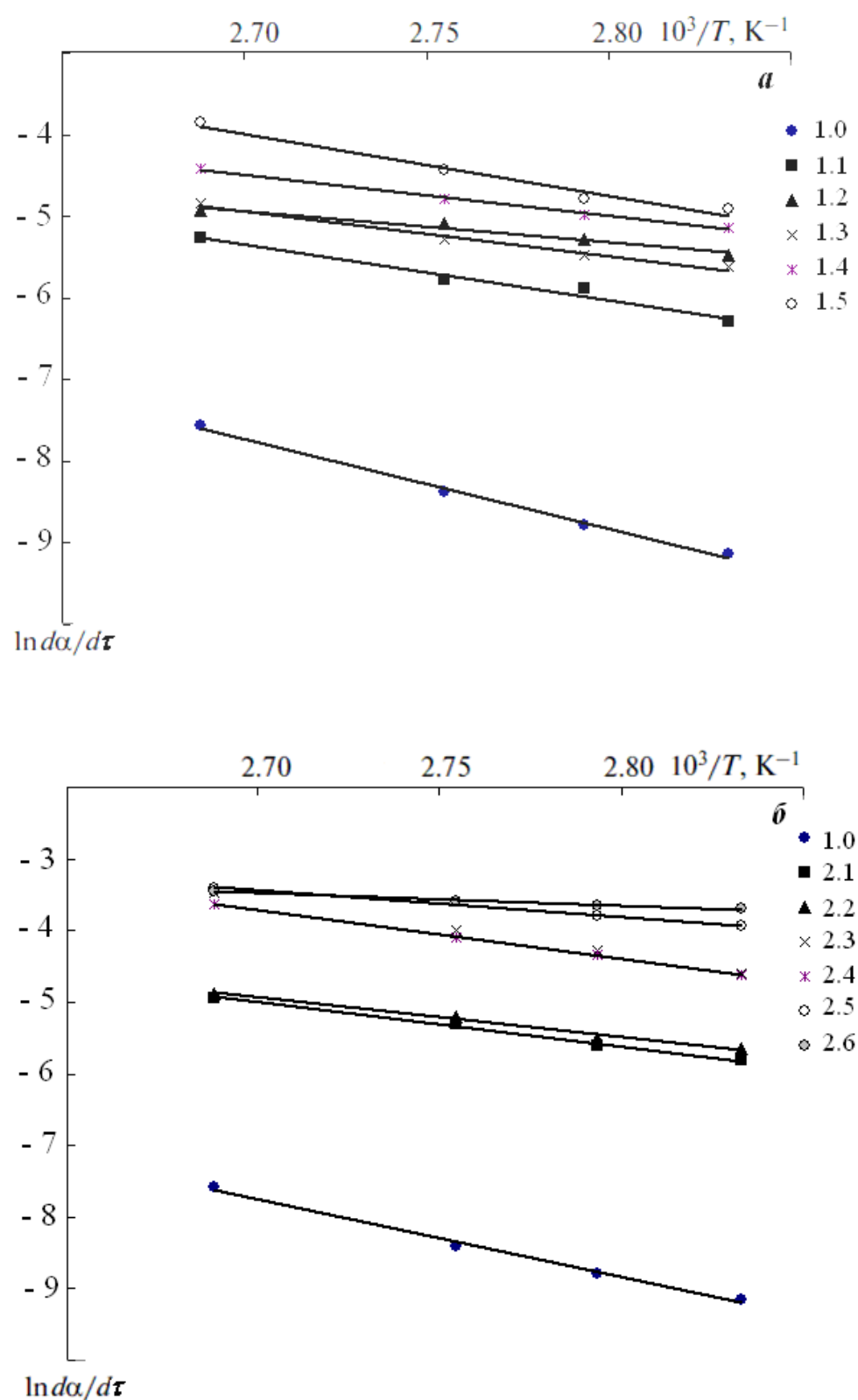


Рис. 5.95 – Зависимости $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходных и механически активированных образцов аризонитового концентрата (по титану): а – «сухой» режим МА не измельченного концентрата $M_{ш}:M_k=800:40$; б – «сухой» режим МА не измельченного концентрата $M_{ш}:M_k=800:10$ (нумерация образцов соответствует табл. 5.24)

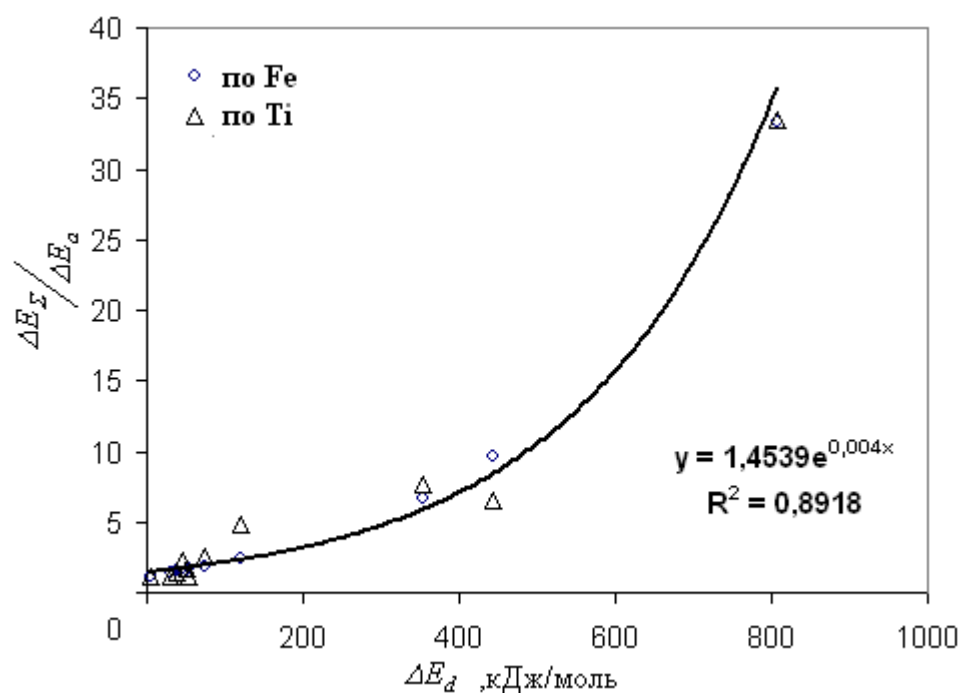


Рис.5.96 - Зависимости изменения $\frac{\Delta E_s}{\Delta E_a}$ от ΔE_d для фазы аризонита аризонитового концентрата

Поверхность отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания стандартного вольфрамитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных PCA (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_e$)) после МА концентрата «сухом» режиме приведены на рис.5.96.

Из рис. 5.97 видно, что изменение энергии активации процесса низкотемпературного солянокислотного выщелачивания аризонитового концентрата от энергии структурных изменений в фазе аризонита носит экстремальный характер и область максимальных значений соответствует области $\Delta E_a=70-80$ кДж/моль, когда ΔE_d принимает значения от 90 до 330 кДж/моль, а ($\Delta E_s + \Delta E_e$) - не менее 25 кДж/моль.

Для выявления взаимосвязи энергосодержания образцов аризонитового концентрата после МА с реакционной способностью аризонита проведены технологические исследования. Результаты технологических исследований по низкотемпературному выщелачиванию приведены в табл.5.25.

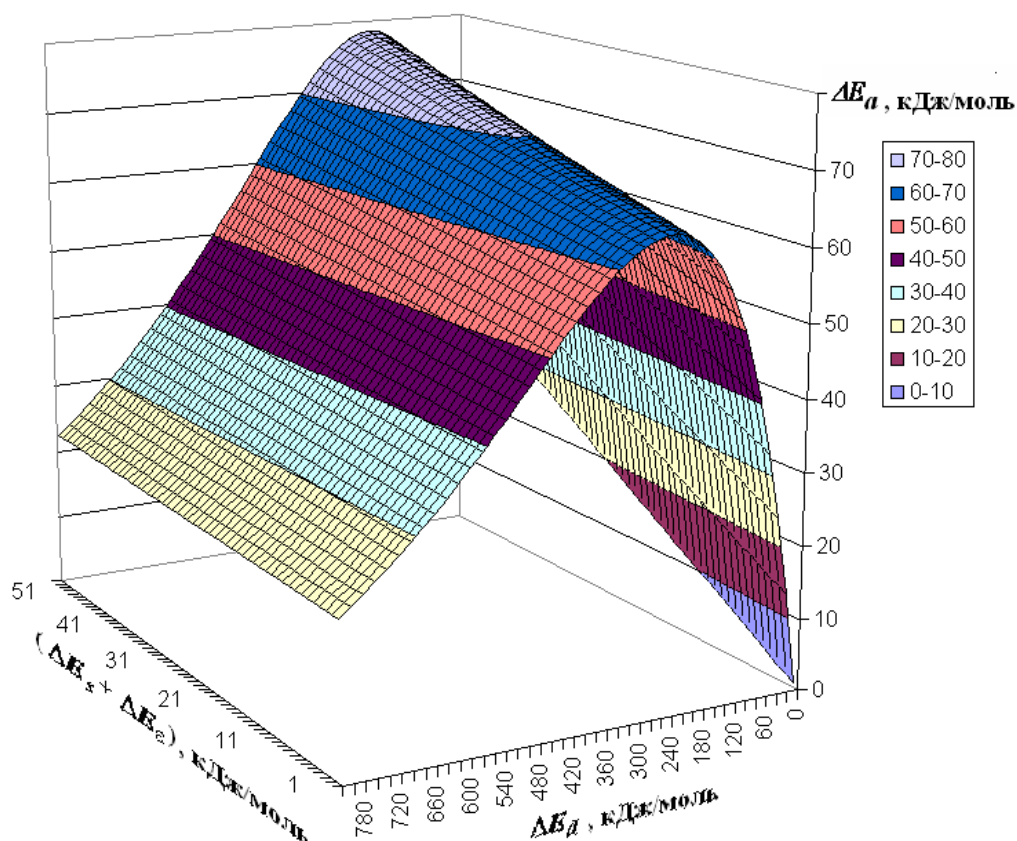


Рис. 5.97 – Поверхность отклика изменения энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания аризонита аризонитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных PCA (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$)

Из представленных в табл. 5.25 данных следует, что увеличение продолжительности выщелачивания и концентрации реагента способствует извлечению железа в раствор, тогда как для титана наблюдается обратная картина. Так для образца 2.5 при выщелачивании 36 %-ным раствором HCl за 1 и 7 часов в раствор переходит железа 33,12 и 71,21 %, титана 29,13 и 8,72 %, соответственно, что свидетельствует о наложении на процесс выщелачивания процесса коагуляции (старения) свежееобразованного оксида титана. Снижение концентрации реагента приводит к снижению извлечения в раствор как железа, так и титана, так за 7 часов выщелачивания образца 2.5 20 %-ным раствором HCl извлечение железа и титана в раствор составило 53,19 и 2,96 %, соответственно.

Предположения о взаимосвязи реакционной способности образцов с энергией структурных нарушений в минерале титана – аризоните подтвердились. Однако следует отметить, что для аризонита реакционная способность лучше коррелируется с накоплением энергии в виде микродеформаций (см. рис.5.98) [199]. Установлено, что

Таблица 5.25 – Результаты технологических исследований низкотемпературного ($t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$) выщелачивания аризонитового концентрата

Образец	Условия выщелачивания			Извлечение, %		
	Т:Ж	[HCl], %	τ , ч	Fe		Ti
				эксперимент	расчет по ур.5.81	эксперимент
1.0	1:6	36	1	8,63	8,79	6,65
1.1	1:6	36	1	11,35	13,50	4,69
1.2	1:6	36	1	12,60	9,34	5,97
1.3	1:6	36	1	13,47	11,47	13,94
1.4	1:6	36	1	18,60	17,21	19,10
1.5	1:6	36	1	18,20	10,39	28,30
2.1	1:6	36	1	14,35	10,88	8,22
2.2	1:6	36	1	19,37	19,34	10,93
2.3	1:6	36	1	18,76	11,05	18,28
2.4	1:6	36	1	35,09	35,15	22,78
2.5	1:6	36	1	33,12	41,76	29,13
2.6	1:6	36	1	60,11	68,27	4,75
1.0	1:6	36	7	10,61	11,57	5,44
1.1	1:6	36	7	15,27	19,34	8,10
1.2	1:6	36	7	14,93	12,45	8,28
1.3	1:6	36	7	20,68	15,94	10,91
1.4	1:6	36	7	20,42	25,71	10,54
1.5	1:6	36	7	22,11	14,16	7,78
2.1	1:6	36	7	16,73	14,86	8,29
2.2	1:6	36	7	22,8	28,75	13,39
2.3	1:6	36	7	22,41	15,14	5,89
2.4	1:6	36	7	60,20	54,29	9,00
2.5	1:6	36	7	71,21	63,96	8,72
2.6	1:6	36	7	87,00	91,86	1,03
2.4	1:6	14	1	9,23	-	0
	1:6	20	1	19,35	-	4,54
2.5	1:6	36	1	33,12	-	29,13
			6	59,10	-	12,88
	1:6	20	1	31,88	-	5,29
			7	53,19	-	2,96
	1:6	10	1	19,14	-	2,19
2.6	1:6	36	5,5	86,17	-	2,83
			6,5	88,47	-	2,17
			9	94,85	-	-
	1:12	36	7	89,86	-	12,5
	1:6	20	1	52,75	-	5,10
			6,5	72,84	-	2,25
	1:6	10	1	18,14	-	0
			6	53,09	-	0
			4	50,62	-	1,17
	1:6	5	4	26,26	-	1,03

максимальное извлечение достигается у образцов, которые запасли энергию в виде $\Delta E_{\text{с}}$ на уровне ~ 10 кДж/моль и более.

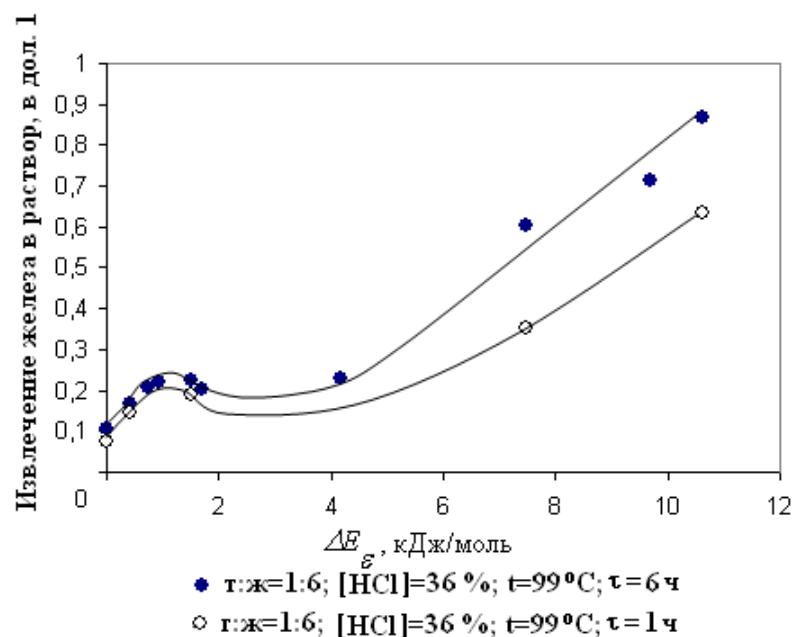


Рис. 5.98 - Зависимость извлечения железа в раствор при выщелачивании исходного и активированного аризонитового концентрата раствором соляной кислоты

Исследования показали, что наблюдается селективное извлечение железа, а титан преимущественно остается в осадке, так при выщелачивании аризонитового концентрата, активированного 3 мин (образец 2.6), за 9 часов при 99 °С раствором 36 % HCl достигается 94 % извлечение железа в раствор при извлечении титана не более 2,5 %.

Зависимость изменения энергосодержания аризонита от энергии структурных изменений (рис. 5.97) носит экстремальный характер, поэтому как и в случае с шеелитовым концентратом, зависимости реакционной способности аризонита в солянокислых растворах должны включать в себя не только ΔE_{ε} , но и ΔE_a . Так при условиях выщелачивания:

$$-t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{т} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 1 \text{ ч}$$

$$\ln(1 - \alpha_{Fe}) = -0,092e^{0,077(\Delta E_{\varepsilon})^{0,75} \Delta E_a}, \quad (5.78)$$

$$-t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{т} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 7 \text{ ч}$$

$$\ln(1 - \alpha_{Fe}) = -0,123e^{0,0092(\Delta E_{\varepsilon})^{0,75} \Delta E_a}, \quad (5.79)$$

где ΔE_a - изменение энергии активации рассчитано с применением уравнений (5.76) и (5.77).

Отклонения экспериментальных и расчетных значений степени выщелачивания железа в раствор при выщелачивании аризонитового концентрата не превышает 7 %.

На данном этапе исследований обобщенная зависимость реакционной способности аризонита от энергии структурных изменений имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_{Fe}) = -0,092 \cdot \tau^{0,15} \cdot e^{\frac{1,1 \cdot C_{HCl} \cdot (ж.м) \cdot \tau^{-1,09} (\Delta E_{\varepsilon})^{0,75} \Delta E_a}{RT}}. \quad (5.80)$$

Поверхности отклика реакционной способности фазы аризонита при выщелачивании аризонитового концентрата раствором соляной кислоты от энергии структурных изменений в минерале приведены на рис.5.99.

Видно, что области максимальных значений степени выщелачивания железа в раствор при выщелачивании аризонитового концентрата ($t = 99^\circ\text{C}$, Ж:Т = 6, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 7$ ч) соответствуют областям, когда энергия ΔE_a принимает значения от 80 до 440 кДж/моль, а ΔE_{ε} не менее 8 кДж/моль.

С целью выявления возможности применения результатов, полученных для аризонитового концентрата на механоактиваторе ЛАИР -0.015, с целью прогнозирования реакционной способности фазы аризонита проведены технологические исследования с образцами концентрата активированными в центробежном дисковом активаторе непрерывного действия марки АГО-9 (см. раздел 2.2.1). Результаты рентгеноструктурного анализа образцов и технологических испытаний приведены на рис. 5.100 и в табл.5.26.

Из табл.5.26 видно, что увеличение количества циклов активации в АГО-9 с 1 до 8 не способствует снижению размеров ОКР. Кроме того, у образцов после 2, 4 и 5 циклов наблюдается рост ОКР. Подобное явление (увеличение ОКР после МА) было обнаружено ранее с ферритом цинка [5]. Следует отметить, что ни один из образцов не достиг оптимального значения по ΔE_{ε} (более 8 кДж/моль), которое бы обеспечивало высокое извлечение железа в раствор при солянокислотном низкотемпературном выщелачивании активированного аризонитового концентрата. Для проверки прогноза об эффективности механоактивации в аппарате АГО-9 были проведены технологические исследования, результаты которых приведены в табл.5.27.

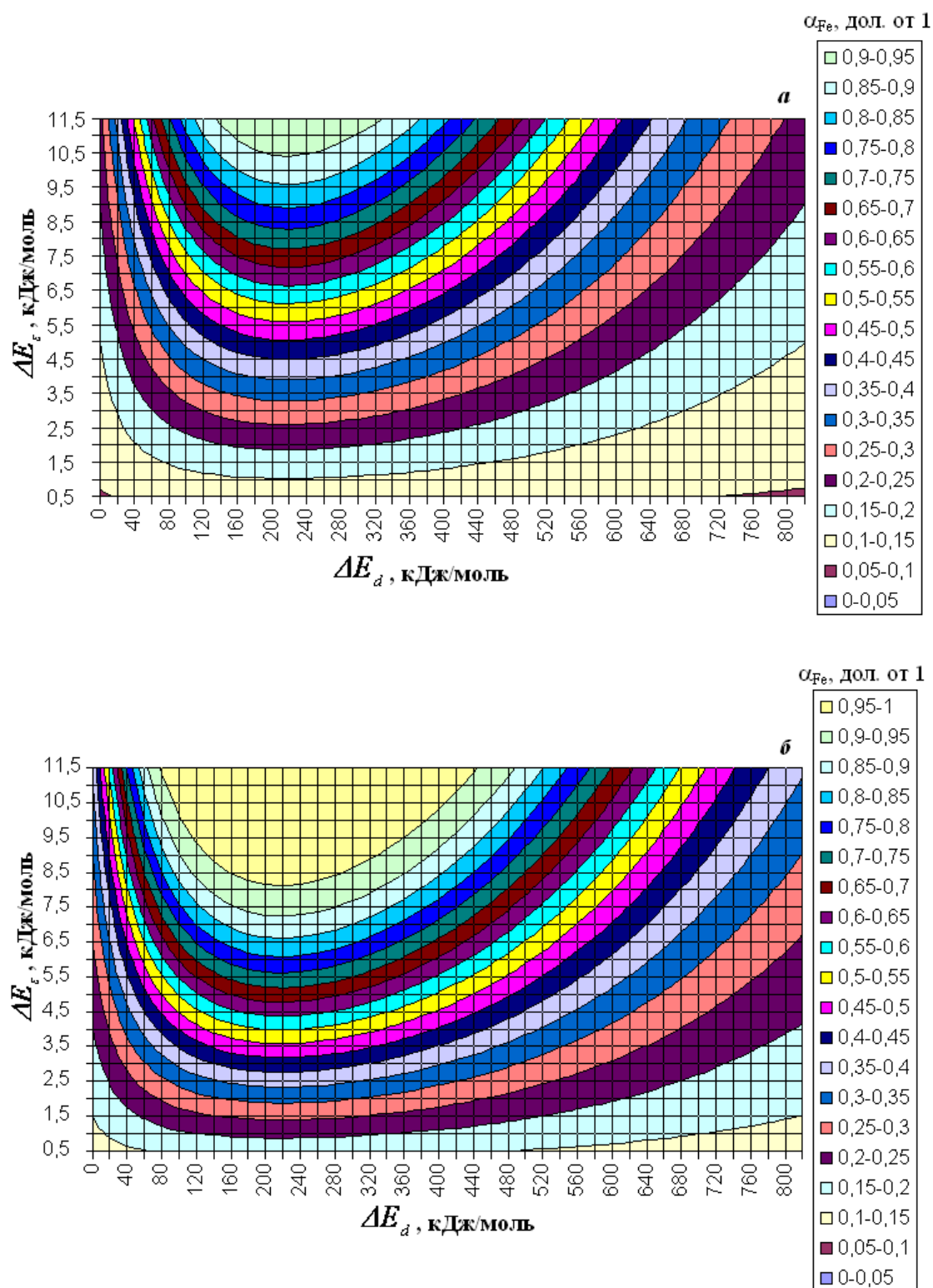


Рис. 5.99 – Поверхности отклика изменения реакционной способности фазы аризонита в процессе солянокислотного низкотемпературного выщелачивания аризонитового концентрата (α_{Fe} , дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ΔE_ϵ) при: *а* - $t = 99^\circ\text{C}$, $ж:т = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 1$ ч; *б* - $t = 99^\circ\text{C}$, $ж:т = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 7$ ч

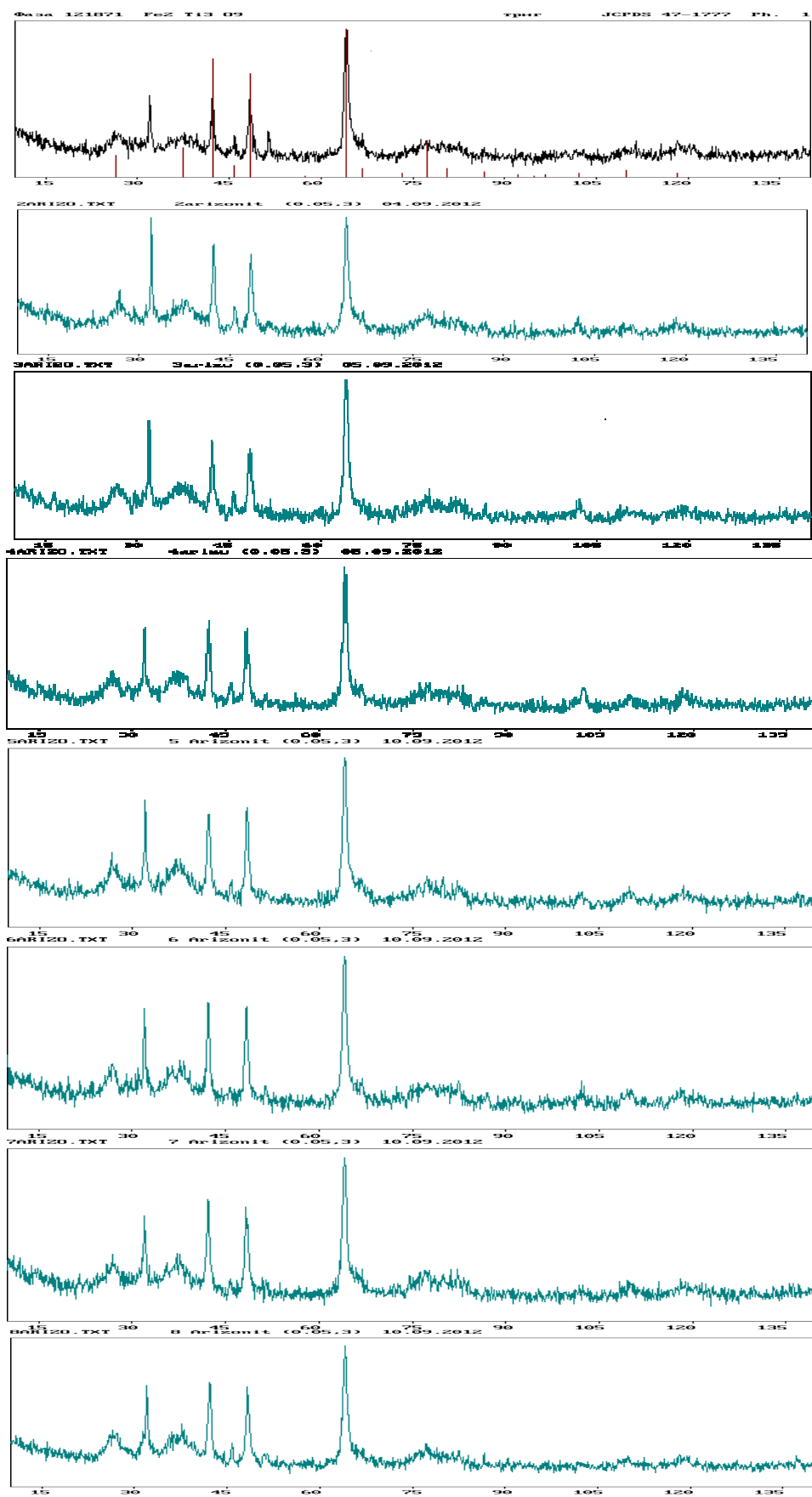


Рис. 5.100 – Дифрактограммы исходного и активированного в активаторе марки АГО-9 аризонитового концентрата (показаны линии фазы аризонита)

Таблица 5.26 - Режимы МА-обработки и результаты РСА аризонитового концентрата активированного в центробежном дисковом активаторе непрерывного действия марки АГО-9

Режимы МА (количество циклов)	Параметры решетки аризонита	ОКР	Доля микро- искажений, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ
	Å			кДж/моль			
0	$a=2,880; c=4,616$	255,6	0,318	-	-	-	-
1	$a=2,871; c=4,591$	253,3	-	606,26	0,32	3,40	609,98
2	$a=2,862; c=4,602$	376,8	0,353	809,73	11,15	0,79	821,67
3	$a=2,861; c=4,598$	229,1	0,029	891,25	4,01	3,37	898,63
4	$a=2,867; c=4,597$	325,0	0,001	683,90	7,40	3,40	694,70
5	$a=2,862; c=4,599$	319,0	0,089	843,49	6,89	3,13	853,51
6	$a=2,864; c=4,588$	287,6	0,147	895,48	3,86	2,67	902,01
7	$a=2,875; c=4,589$	273,2	0,245	483,07	2,23	1,38	486,68
8	$a=2,866; c=4,594$	283,0	0,118	754,49	3,36	2,93	760,78

Примечание к табл.5.26: ΔE_s и ΔE_ε рассчитаны по модулю

Таблица 5.27 - Результаты технологических исследований с аризонитовым концентратом активированном в непрерывном режиме в активаторе марки АГО-9

№ Обр азца	Режимы МА	Параметры	Размер ОКР	Микроис кажения, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	Режимы выщелачи- вания	Извлечение Fe в раствор, %	
		Å							экспе- римент	расчет по ур.5.80
1.0	Исходный +0,100 мм -98,4 %	$a=2,872$ $c=4,595$	229	0,166	-	-	-	Т:Ж=1:6; [HCl]=36% t=99 °C $\tau_b=6,5$ ч	8,5	
2.6	$M_k:M_{ш}=1:80$; $Z_{ш}=0,60$; $\tau_a=3,0$ мин	$a=2,863$ $c=4,583$	113	0,586	468,62	39,72	10,62		88,5	95,3
1	Цикл 1	$a=2,871$ $c=4,591$	253,3	--	606,26	0,32	3,40	Т:Ж=1:6; [HCl]=36% t=99 °C $\tau_b=6,0$ ч	22,8	29,4
2	Цикл 2	$a=2,862$ $c=4,602$	376,8	0.353	809,73	11,15	0,79		19,2	13,8
3	Цикл 3	$a=2,861$ $c=4,598$	229,1	0.029	891,25	4,01	3,37		20,4	17,8
7	Цикл 7	$a=2,875$ $c=4,589$	273,2	0,245	483,07	2,23	1,38		24,8	21,8

Примечание к табл.5.27: для образцов 1-3,7 расчеты извлечения железа в раствор выполнены по содержанию железа в осадке выщелачивания. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа осадков приведены в Приложении Г.

Для исходного активированных образцов (см. табл.5.26) определена величина удельной поверхности и рассчитано изменение поверхностной энергии в процессе МА. Так для исходного концентрата величина $S_{уд}=1,5$ м²/г, для активированных образцов 1-8, в м²/г: 2,18; 3,99; 5,79; 8,46; 8,04; 8,91; 9,72; 10,17 соответственно. При этом изменение

поверхностной энергии концентрата составило, в кДж/моль: 0,45; 1,67; 2,88; 4,68; 4,40; 4,98; 5,52; 5,82, соответственно.

Таким образом, показана возможность прогнозирования реакционной способности фазы арizonита арizonитового концентрата по данным РСА и применимость прогноза не только для механоактиватора марки ЛАИР -0.015, но и механоактиватора непрерывного действия марки АГО-9.

5.3.3.2 Ильменитовый концентрат

Для ильменитового концентрата зависимости изменения величины различных видов усвоенной энергии от продолжительности механообработки в интервале 0,5-3,5 минут представлены на рис. 5.101. Как и для других минералов, изменение каждого из видов энергии во времени имеет волновой характер при явной тенденции к росту каждого из видов. Причем вклад энергии ΔE_d в ΔE_Σ доля составляет более 97 %.

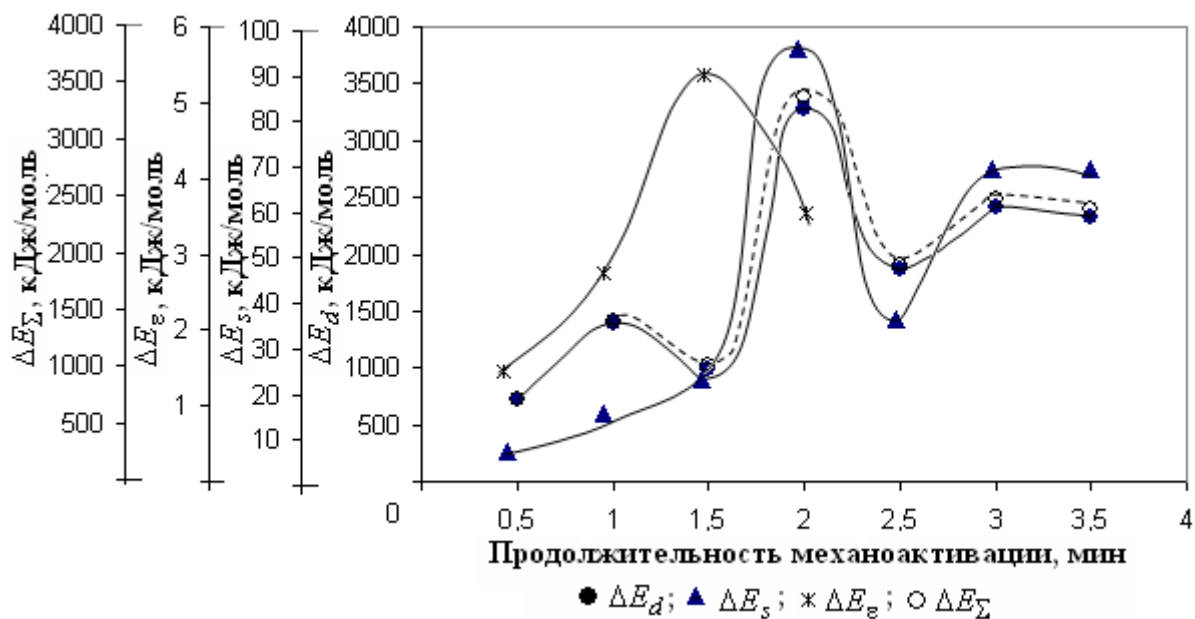


Рис. 5.101 - Зависимости изменения количества усвоенных видов энергии фазой ильменита от продолжительности механообработки ильменитового концентрата

Анализ результатов расчетов (табл.5.24) выявил линейный характер зависимости в ΔE_Σ от ΔE_d для фазы ильменита ильменитового концентрата активированного в «сухом» режиме (рис.5.102):

$$\Delta E_\Sigma = 1,0353 \Delta E_d - 19,163. \quad (5.81)$$

В отличие от предыдущих концентратов, свободный член уравнения имеет отрицательное значение. Вероятно, это связано со свойствами ильменита накапливать при МА энергию в виде ΔE_d в количествах на 2 порядка больше, чем у рассмотренных выше материалов.

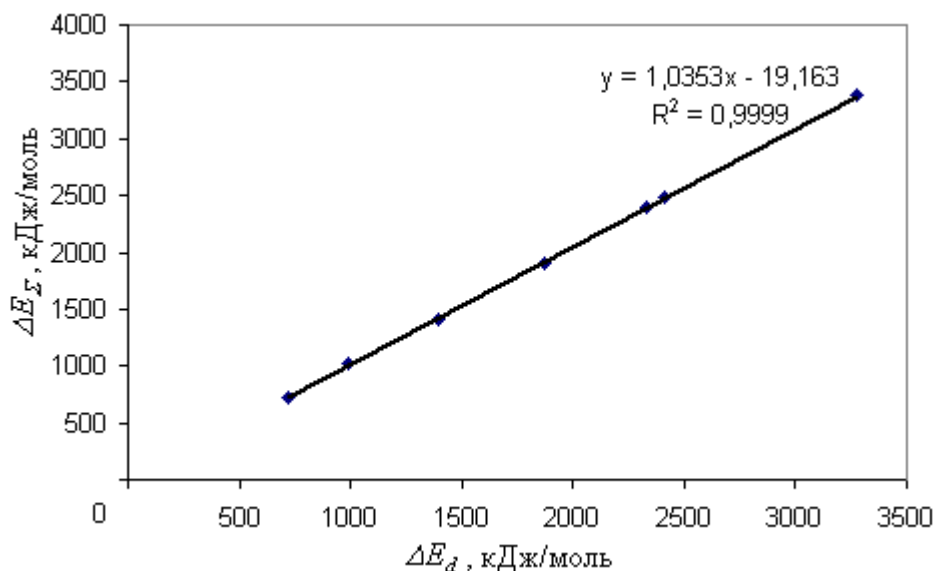


Рис. 5.102 - Зависимость изменения ΔE_Σ от ΔE_d для фазы ильменита активированного в «сухом» режиме ильменитового концентрата

Для исходного ильменитового концентрата и активированных образцов (см. табл.5.24) определена величина удельной поверхности и рассчитано изменение поверхностной энергии в процессе МА. Так для исходного концентрата величина $S_{уд}=3,66 \text{ м}^2/\text{г}$, для активированных образцов 3.1-3.7, в $\text{м}^2/\text{г}$: 9,20; 8,93; 8,63; 8,53; 8,43; 8,25; 8,23, соответственно. При этом изменение поверхностной энергии концентрата составило, в кДж/моль: 1,26; 1,20; 1,13; 1,11; 1,09; 1,05; 1,04, соответственно.

Для ильменитового концентратов определена зависимость для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного солянокислотного выщелачивания по данным РСА. Так в «сухом» режима МА для фазы ильменита

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0,0097 \cdot \Delta E_d + 0,4003}. \quad (5.82)$$

Поверхности отклика изменения энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания ильменитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в

целевых минералах на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$) после МА концентрата «сухом» режиме приведены на рис.5.103.

Для фазы ильменита (рис. 5.103) в области $\Delta E_d \leq 1300$ кДж/моль и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon) \leq 38$ кДж/моль наблюдается рост количества запасенной при МА энергии ΔE_a до 100 кДж/моль. Дальнейшее увеличение энергии ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ приводит к попаданию в область практически постоянных значений $\Delta E_a = 100-110$ кДж/моль. Максимальные значения ΔE_a достигаются при $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ более 38 кДж/моль при минимальных значениях ΔE_d .

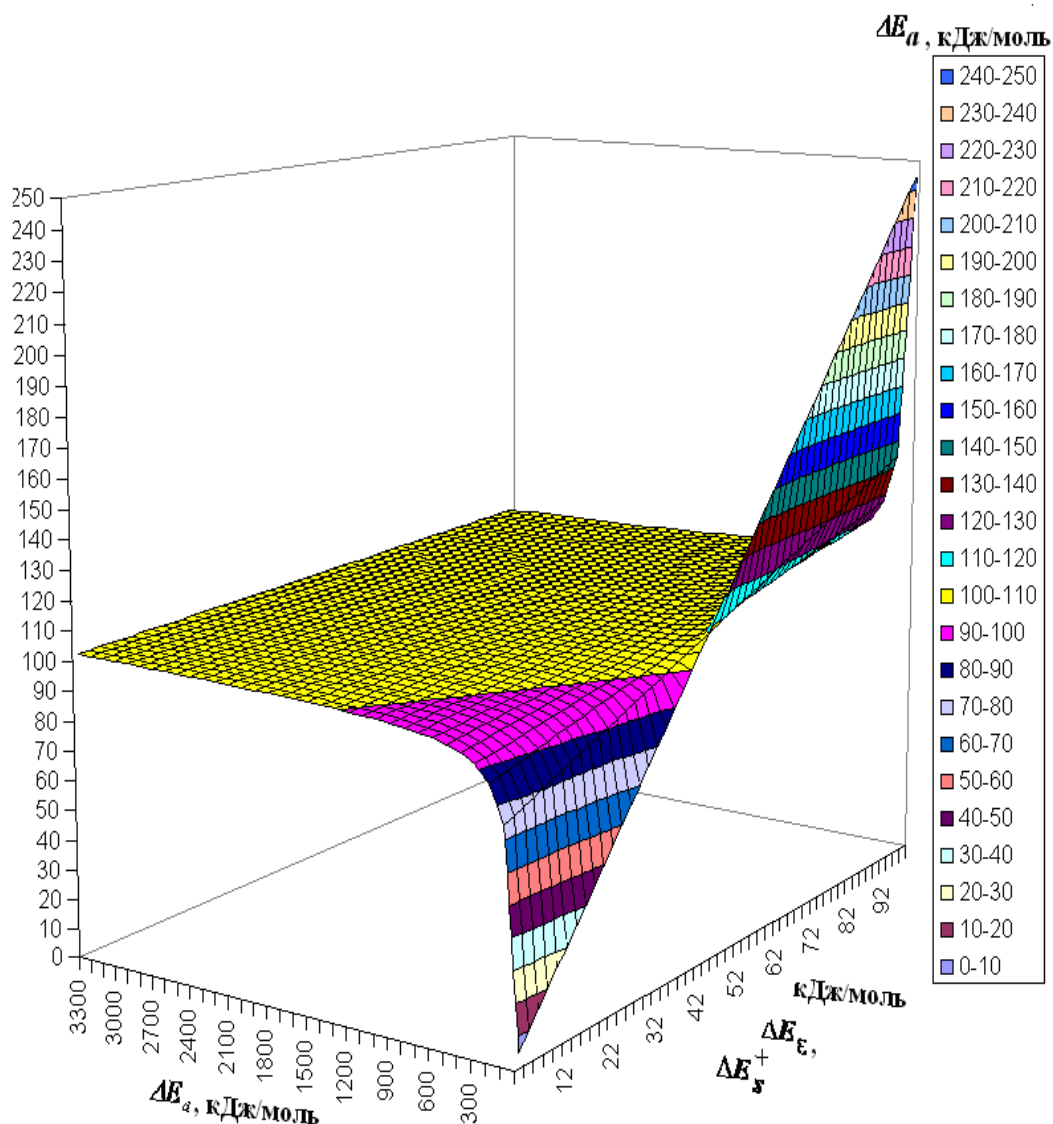


Рис. 5.103 – Поверхность отклика изменения энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания ильменита ильменитового концентрата (ΔE_a) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$)

В табл. 5.28 приведены результаты исследований солянокислотного выщелачивания ильменитового концентрата

Таблица 5.28 – Результаты технологических исследований низкотемпературного выщелачивания ильменитового концентратов

Образец	Условия выщелачивания				Извлечение, %	
	T:Ж	[HCl], %	t, °C	τ, ч	Fe	Ti
3.0	1:6	36	99	1	45,09	22,72
				6	53,52	6,46
3.1				1	65,14	34,15
				6	80,46	0,39
3.2				1	75,58	10,60
				6	91,70	0,29
3.3				1	81,58	16,57
				6	95,24	2,86
3.4				1	86,17	12,11
				6	97,21	2,92
3.5				1	86,79	15,01
				6	97,55	2,13
3.6				1	87,16	25,06
				6	98,05	2,32
3.7				1	89,51	14,08

Результаты технологических исследований с ильменитовым концентратом приведены рис. 5.104 и удовлетворительно описываются зависимостями:

$$-t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{ж} : \text{м} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 1 \text{ ч}$$

$$\ln(1 - \alpha_{Fe}) = -0,60e^{0,31(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0,35}} \quad (5.83)$$

$$-t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 6 \text{ ч}$$

$$\ln(1 - \alpha_{Fe}) = -0,75e^{0,45(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0,35}} \quad (5.84)$$

На данном этапе исследований обобщенная зависимость реакционной способности ильменита от энергии структурных изменений имеет вид:

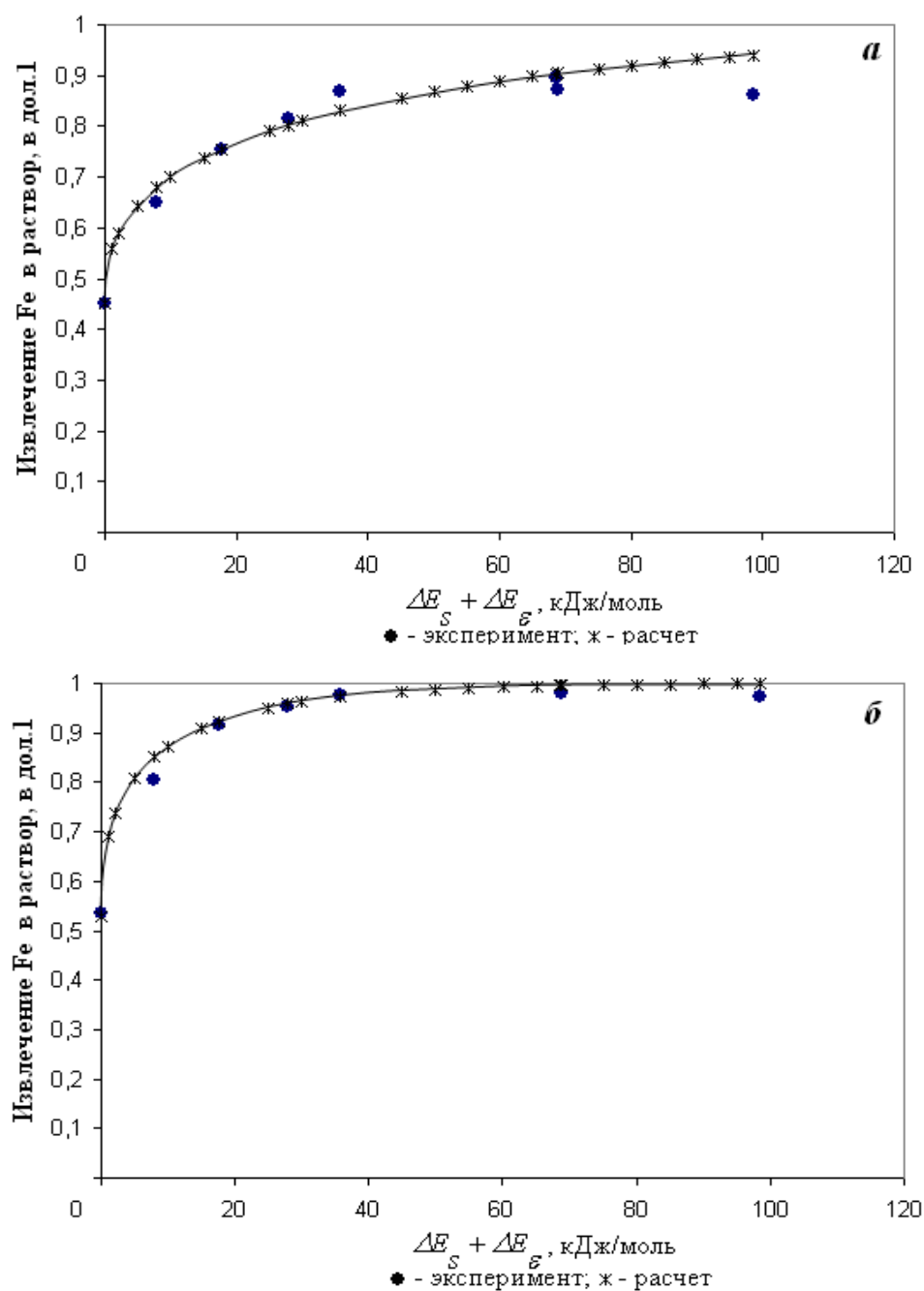


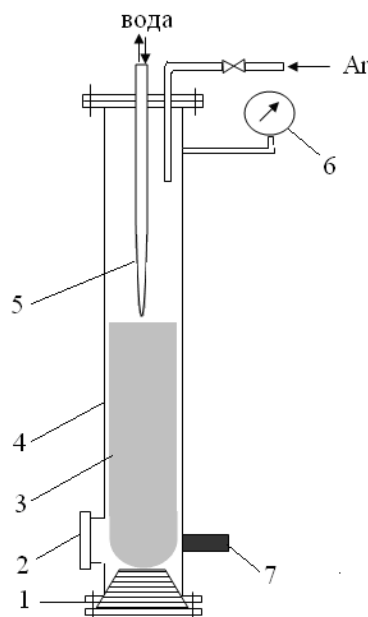
Рис. 5.104 - Зависимость извлечения железа в раствор при выщелачивании ильменитового концентрата раствором соляной кислоты при: *a* - $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : $m = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 1$ ч; *б* - $t = 99^{\circ}\text{C}$, ж : $m = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 6$

$$\ln(1 - \alpha_{Fe}) = -0,6 \cdot \tau^{0,125} \cdot e^{\frac{4,44 \cdot C_{\text{HCl}} \cdot (\text{ж} : m) \cdot \tau^{0,21} (\Delta E_S + \Delta E_{\epsilon})^{0,35}}{RT}} \quad (5.85)$$

Для ильменитового концентрата реакционная способность хорошо коррелируется с величиной суммарной энергии $(\Delta E_S + \Delta E_{\epsilon})$. Так при $(\Delta E_S + \Delta E_{\epsilon})$ более 40 кДж/моль при

режимах выщелачивания $t = 99^{\circ}\text{C}$, $ж : m = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 6$ ч достигается приемлемое для производства селективное извлечение железа в раствор на уровне более 97 %, титана – не более 3 %.

Для исследования процесса солянокислотного активированных образцов ильменитового и аризонитового концентратов выщелачивания при повышенных температурах на ОАО «СМЗ» д.т.н. А.В. Чубом разработан аппарат, конструкция которого приведена на рис.5.103, и проведены технологические исследования (табл.5.27).



1-нагреватель; 2- смотровое окно; 3-реактор; 4- кожух металлический; 5 – холодильник;
6-манометр; 7-фонарь

Рис. 5.105 - Схема аппарата для высокотемпературных исследований

Результаты технологических исследований при повышенных температурах приведены в табл. 5.29.

Из табл. 5.29 видно, что и при повышенных температурах наблюдается эффективное и селективное извлечение железа в раствор выщелачивания. Так приемлемое для производства показатели по извлечению достигаются при температуре $\sim 160^{\circ}\text{C}$ для аризонита за 60 мин, а для ильменита за 15-30 мин против 9 и 6 часов при $\sim 100^{\circ}\text{C}$, соответственно. Лучшую вскрываемость ильменита по сравнению с аризонитом можно объяснить различием в значениях энергий кристаллических решеток рассматриваемых минералов (16286,80 и 52985,68 кДж/моль, соответственно). Кроме того, наилучший

Таблица 5.29 - Результаты технологических исследований выщелачивания аризонитового и ильменитового концентратов при повышенных температурах

образец	Условия выщелачивания				Извлечение, в долях от ед	
	Т:Ж	[HCl], г/л	t, °C	τ, мин	Fe	Ti
<i>Аризонитовый концентрат</i>						
1.0	1:5	300	110	10	0,3236	0,0747
1.5	1:5	300	160	20	0,2070	0,2480
2.5	1:5	300	110	20	0,4342	0,1655
				40	0,4453	0,0843
	1:5	300	160	20	0,8829	0,0088
	1:5	300	160	40	0,9424	0,0062
	1:5	300	158	40	0,9397	0,0033
	1:5	300	158	60	0,9710	0,0126
<i>Ильменитовый концентрат</i>						
3.6	1:5	310	160	15	0,9657	0,0134
3.6	1:5	310	160	30	0,9829	0,0067

результат по селективному выщелачиванию железа из титансодержащего сырья при повышенных температурах достигнут на тех же образцах, что и при низкотемпературном выщелачивании. Это подтверждает применимость методики оценки эффективности предварительной механоактивации при различных режимах последующего выщелачивания активированного материала.

Таким образом, показана возможность прогнозирования реакционной способности аризонитового и ильменитового концентратов по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала. Кроме того, эффективное вскрытие механически активированных концентратов соляной кислотой позволит снизить энергоемкость процесса получения искусственного рутила не менее чем на 20-25 % по сравнению с процессом выплавки титановых шлаков, что сократит расходы в структуре себестоимости титановой продукции (см. табл.5.30).

Представленные результаты указывают на возможность селективного извлечения требуемого компонента без растворения всего объема материала, а прямой метод оценки энергии аккумулированной материалом после активации позволит целенаправленно применять МА для совершенствования существующих технологий.

Таблица 5.30 – Сравнительный анализ энергоемкости способов производства искусственных рутиловых концентратов

Расход электроэнергии (кДж/кг TiO ₂) на операции	Выплавка титановых шлаков [200]	Солянокислотное выщелачивание ильменитового концентрата после МА при $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ [50]	Солянокислотное выщелачивание ильменитового кон- центрата после МА $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$
-выплавка титановых шлаков;	42350	-	-
-механоактивация;	-	72350	2000
-выщелачивание	-	20800	31700
Итого	42350	93150	33700

5.4 Обсуждение результатов исследований

Результаты приведенных выше исследований показали возможность применения данных РСА и уравнения (5.1) для оценки энергосодержания минералов редких и редкоземельных металлов после МА концентратов и прогнозирования их реакционной способности при последующем низкотемпературном выщелачивании по методологии, приведенной в главе 4.

Исследованиями с вольфрамитовым концентратом установлено, что увеличение удельной поверхности активируемого материала происходит в течение первых 0,5 минут механообработки, а затем (при $\tau_{\text{МА}} < 2,5$ мин) в зависимости от режимов МА (истирающий или ударный) и крупности материала либо остается практически неизменным, либо уменьшается из-за агрегации частиц. Однако технологические исследования свидетельствуют о повышении реакционной способности фазы вольфрамита с увеличением продолжительности МА (см. табл.5.3, рис. 5.2). Таким образом, величина удельной поверхности , для рассматриваемых систем, не является объективным показателем активности дисперсного материала. Этот факт отмечен и в работе [85].

Для целевых фаз рассмотренных концентратов установлен линейный характер зависимости количества суммарной аккумулированной энергии (ΔE_{Σ}) от количества энергии, затраченного на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки ΔE_d . Этот факт и анализ гистограмм распределения суммарной энергии, рассчитанной по данным РСА, между тремя видами запасенной энергии - ΔE_d , ΔE_s и ΔE_e свидетельствует о порядке накопления энергии в активируемом материале. Так основное количество усвоенной при МА энергии связано с энергией ΔE_d и накопление этого вида энергии первично (рис.5.9; 5.23; 5.42; 5.63; 5.76; 5.92). При дальнейшем увеличении

продолжительности МА происходит трансформация части наколенной энергии в виде ΔE_d в ΔE_s , т.е. накопление энергии ΔE_s – вторично. По сравнению с величиной энергий ΔE_d в ΔE_s энергия ΔE_e составляет в основном незначительную долю в структуре ΔE_Σ . Так для фаз вольфрамита, шеелита, лопарита, перовскита, аризонита, ильменита она составляет менее 10 %, соответственно. Тогда как именно с этим видом энергии в работах [5,6] связывают увеличение реакционной способности активированного материала. Причем максимальное абсолютное значение энергии ΔE_e достигает в момент трансформации ΔE_d в ΔE_s (рис. 5.9; 5.23; 5.42; 5.63; 5.76; 5.92). При этом величина поверхностной энергии, связанной с разрушением концентратов при МА, на 1-3 порядка ниже рассматриваемых накопленных видов энергий.

Причем для образцов активированного лопаритового концентрата 1.2; 1.4 и 1.6 (см. табл. 5.18) величина $S_{уд}$ практически одинакова и составляет 2,53-2,56 м²/г, т.е. изменение поверхностной энергии - 0,43 кДж/моль. Однако величина ΔE_d достигает 73,4; 74,11; 12,49 кДж/моль, а ΔE_s 4,98; 8,28; 2,01 кДж/моль, соответственно. При этом реакционная способность образцов в растворе азотной кислоты лучше коррелируется с величиной ΔE_s и извлечение РЗМ в раствор составляет 76,13; 99,70 и 9,59 %, соответственно (см.табл.5.19). Таким образом, в рассматриваемых минеральных системах после кратковременной МА при последующем выщелачивании значительную роль играет поверхность контакта с реагентом не самой частицы твердого вещества, а поверхности ОКР наноразмерных кристаллитов.

В табл.5.31 для фаз концентратов редких и редкоземельных металлов приведены зависимости суммарной энергии рассчитанной по данным РСА от количества энергии затраченного на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки типа:

$$\Delta E_\Sigma = k \Delta E_d + C. \quad (5.86)$$

Величина свободного члена C характеризует эффективность материала накапливать структурные нарушения в виде ОКР и микродеформаций (ΔE_s и ΔE_e). Анализ данных табл.5.31 свидетельствует о большем накоплении энергии в виде ΔE_s и ΔE_e крупными образцами концентратов - вольфрамитовых, перовскитового, ильменитового; аризонитового и мелкодисперсных – лопаритового и шеелитового. Следовательно, на величину ΔE_Σ оказывает влияние: природа минерала; крупность

Таблица 5.31 – Зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d для фаз концентратов редких и редкоземельных металлов

№	Концентрат	Доля фракции (-0,056) мм, %	Доля фракции среднего диаметра		Предварительная обработка/ Режим МА	Целевая фаза	$\Delta E_{\Sigma} = f(\Delta E_d)$	Аппроксимация R^2	$C_{ур5.87-5.88}$	Относительное отклонение, %
			мкм	%						
1	Вольфрамитовый низкосортный ²	5,9 * ¹	-	-	исходный/ «сухой»	(Fe,Mn)WO ₄	$\Delta E_{\Sigma} = 0,9223 \Delta E_d + 22,408$	0,9323	19,88	11,3
2		55,7*	-	-	измельченный/ «сухой»		$\Delta E_{\Sigma} = 1,1089 \Delta E_d + 10,304$	0,9729	11,77	14,2
3		55,7*	-	-	измельченный/ «мокрый»		$\Delta E_{\Sigma} = 1,0689 \Delta E_d + 1,8648$	0,9987	-	-
4	Вольфрамитовый стандартный	90,4	-20,0	45	измельченный/ «сухой»	(Fe,Mn)WO ₄	$\Delta E_{\Sigma} = 1,0404 \Delta E_d + 12,249$	0,9978	13,29	8,5
5		23,0 *	-40	21	измельченный/ «сухой»		$\Delta E_{\Sigma} = 0,9970 \Delta E_d + 26,550$	0,9999	23,33	12,1
6	Шеелитовый	99,0*	-	-	исходный/ «сухой»	CaWO ₄	$\Delta E_{\Sigma} = 0,8894 \Delta E_d + 28,932$	0,9836	28,96	0,1
7	Лопаритовый	48,3	-4,79	7,9	измельченный/ «сухой»	(Ce _{0,36} Na _{0,4} Ca _{0,24}) (Ti _{0,88} Nb _{0,12})O ₃	$\Delta E_{\Sigma} = 1,0861 \Delta E_d + 1,3795$	0,9980	1,32	4,4
8		99,4*	-	-	измельченный/ «сухой»		$\Delta E_{\Sigma} = 0,9382 \Delta E_d + 13,4900$	0,9917	16,58	22,9
9	Перовскитовый	28,6*	-	-	исходный/ «сухой»	CaTiO ₃	$\Delta E_{\Sigma} = 1,0628 \Delta E_d + 5,6779$	0,9908	4,54	20,0
10	Аризонитовый	0,2*	-	-	исходный/ «сухой»	Fe ₂ Ti ₃ O ₉	$\Delta E_{\Sigma} = 1,0017 \Delta E_d + 32,063$	0,9985	52,88	64,9
11	Ильменитовый	1,5 *	-	-	исходный/ «сухой»	FeTiO ₃	$\Delta E_{\Sigma} = 1,0353 \Delta E_d - 19,163$	0,9999	16,04	16,3

¹ Для образцов с «*» характерно нормальное распределение по Гауссу, для остальных – бимодальное распределение ;

² Основная фаза низкосортного вольфрамитового концентрат – сидерит ($E_{реш} = 21130$ кДж/моль)

концентрата.

Для образцов с нормальным распределением частиц по Гауссу наблюдается взаимосвязь свободного члена уравнения (5.86) с долей фракции (-0,056) мм в концентрате и энергией кристаллической решетки целевого минерала при его значительном содержании в концентрате, в противном случае вмещающей породы. Так для «сухого» режима МА крупных образцов 1, 5, 11:

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}}(1 - \varphi), \quad (5.87)$$

более дисперсных образцов 2, 6, 8, 9

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}} \varphi, \quad (5.88)$$

где φ - доля фракции (-0,056) мм.

Для образцов 4, 7, имеющих с бимодальное распределение частиц в концентрате по крупности, для расчета C учтена доля частиц с размером менее среднего диаметра частиц:

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}} \cdot \varphi_{\text{ср}}, \quad (5.89)$$

где $\varphi_{\text{ср}}$ - доля фракции крупностью менее среднего диаметра.

В общем виде эмпирические зависимости для расчета C , т.е. количества суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_e$), которое может быть аккумулировано минералом при релаксации первичной деформации кристаллической решетки ($\Delta E_d \rightarrow 0$) примут вид:

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}}(1 - \varphi), \quad \text{для } \varphi \leq 0,5$$

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}} \varphi, \quad \text{для } \varphi \geq 0,5,$$

На основании вышеизложенного следует, что наибольшая величина C достигается на более однородных по гранулометрическому составу образцах, что необходимо учитывать при реализации процесса в промышленном масштабе.

Результаты расчета C приведены в табл.5.31. Наблюдается корреляция экспериментальных и расчетных данных.

Из результатов, приведенных табл.5.31, видно, что крупность образцов концентрата перед механоактивацией влияет и на значение коэффициента k в уравнении (5.86). Так для крупных концентратов (с преобладанием фракций частиц более 0,056 мм):

- стандартного и низкосортного вольфрамитовых $k < 1$;
- перовскитового, аризонитового, ильменитового, лопаритового $k > 1$;

для мелкодисперсных концентратов:

- стандартного и низкосортного вольфрамитовых $k > 1$;
- лопаритового и шеелитового $k < 1$.

Коэффициент k характеризует интенсивность накопления структурных дефектов на начальном этапе механообработки. Так образцы с $k < 1$ накапливают структурные дефекты, влияющие на величину суммарной энергии ($\Delta E_s + \Delta E_e$) интенсивнее на начальном этапе, тогда как образцы с $k > 1$ накапливают эти дефекты в течение продолжительной МА (см. рис.5.8). На данном этапе исследований это можно объяснить различием в значениях эффективной энергии разрушения ($E_{разр}^{эф}$, Дж/м²) по методике приведенной в главе 4, уравнение (4.23). Так для вольфрамита, шеелита, аризонита, ильменита, перовскита, лопарита эффективная энергия разрушения минералов составляет 17,7-19,8; 15,9-17,0; 16,3; 13,3-13,9; 12,3-12,9; 12,14-12,9 Дж/м², соответственно.

Системный анализ коэффициентов k минералов РМ рассматриваемых концентратов различной крупности и физико-химических свойств минералов выявил критерии оценки величины k :

- доля фракции (-0,056) мм концентрата (φ);
- величина эффективной энергии разрушения минерала - $E_{разр}^{эф}$, Дж/м².

Так для минерала $k < 1$, если $E_{разр}^{эф} > 17$ Дж/м², а $\varphi < 0,5$ и $k > 1$, если $E_{разр}^{эф} > 17$ Дж/м², а $\varphi > 0,5$.

Следовательно, крупностью концентрата перед механоактивацией можно регулировать количество энергии, запасаемое минералами в виде ($\Delta E_s + \Delta E_e$).

Взаимосвязь между расчетными (по РСА) и экспериментальными значениями количества запасенной при МА энергии определены в результате кинетических исследований изменения энергии активации процесса низкотемпературного выщелачивания минералов до и после МА. Исследования выявили различие в характерах этих взаимосвязей. Результаты исследований приведены в табл.5.32.

Установлено, что у крупных концентратов для фаз вольфрамита, перовскита, аризонита (по Fe) зависимость $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d имеет экспоненциальный характер, тогда как для мелкодисперсных вольфрамитовых концентратов зависимость линейна. Однако для фаз лопарита, ильменита (по Fe) и шеелита наблюдается обратная зависимость, т.е.

для крупнозернистых концентратов зависимость $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_d$ от ΔE_d линейная, а для мелкозернистых концентратов лопарита и шеелита - зависимость экспоненциальная.

Таблица 5.32 – Влияние энергии структурных изменений в минералах редких и редкоземельных металлов после МА на энергию активации процесса низкотемпературного вскрытия

№	Концентрат/ Целевая фаза	Предварительная обработка/ Режим МА	Доля фракции (-0,056) мм, %	Крупность концентрата	$\Delta E_a = f(\Delta E_{\Sigma})$	Аппрок- сима- ция R^2
1	Вольфрамитовый низкосортный/ (Fe,Mn)WO ₄	исходный/ «сухой»	5,9	крупный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,5454e^{0,0254\Delta E_d}}$	0,9650
2		измельченный/ «сухой»	55,7	дисперсный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,0227\Delta E_d + 0,2221}$	0,9256
3		измельченный/ «мокрый»	55,7	дисперсный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,0267\Delta E_d + 0,3471}$	0,9822
4	Вольфрамитовый стандартный/ (Fe,Mn)WO ₄	измельченный/ «сухой»	90,4	дисперсный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,0740\Delta E_d + 0,3276}$	0,9598
5		измельченный/ «сухой»	23,0	крупный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{2,8826e^{0,0023\Delta E_d}}$	0,8890
6	Шеелитовый/ CaWO ₄	исходный/ «сухой»	99,0	дисперсный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{1,3073 \cdot e^{0,0118\Delta E_d}}$	0,9508
7	Лопаритовый/ (Ce _{0,36} Na _{0,4} Ca _{0,24}) (Ti _{0,88} Nb _{0,12})O ₃	измельченный/ «сухой»	48,3	крупный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,0146 \cdot \Delta E_d + 0,1137}$	0,992
8		измельченный/ «сухой»	99,4	дисперсный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,5606 \cdot e^{0,0103 \cdot \Delta E_d}}$	0,8474
9	Перовскитовый/ CaTiO ₃	исходный/ «сухой»	28,6	крупный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,4255 \cdot e^{0,0241\Delta E_d}}$	0,9177
10	Аризонитовый/ Fe ₂ Ti ₃ O ₉	исходный/ «сухой»	0,2	крупный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{1,4539 \cdot e^{0,004\Delta E_d}}$	0,8918
11	Ильменитовый/ FeTiO ₃	исходный/ «сухой»	1,5	крупный	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0,0097 \cdot \Delta E_d + 0,4003}$	0,9867

Эти результаты и анализ физико-химических свойств перечисленных минералов позволили предложить систематизацию крупности материала до МА с характером взаимосвязи энергии структурных изменений, рассчитанных по данным РСА, и экспериментальных значений ΔE_a . В систематизации учтены:

- поверхностная энергия минералов ($E_{\text{пов}}$, Дж/м²), рассчитанная по уравнению (4.21) приведенной в главе 4;
- степень анизодесмичности связей в минерале, рассчитанная по уравнению (3.5) приведенной в главе 3 (см. табл.3.3).

На основании результатов системного анализа для крупнодисперсных концентратов (с преобладанием фракции +0,056 мм) построена диаграмма оценки характера изменения энергосодержания минерала после МА концентрата от энергии структурных нарушений (рис.5.106).

Так, для крупнодисперсных концентратов, целевые минералы которых попадают в область со степенью анизодесмичности связей в минерале менее 9 и поверхностной энергии более 1,4 Дж/м² зависимость $\Delta E_{\Sigma}/\Delta E_a$ от ΔE_d экспоненциальная и поверхность отклика изменения энергосодержания от энергии структурных изменений носит экстремальный характер, для минералов оставшейся области зависимость $\Delta E_{\Sigma}/\Delta E_a$ от ΔE_d линейная и поверхность имеет вид плато (см. рис.5.106).

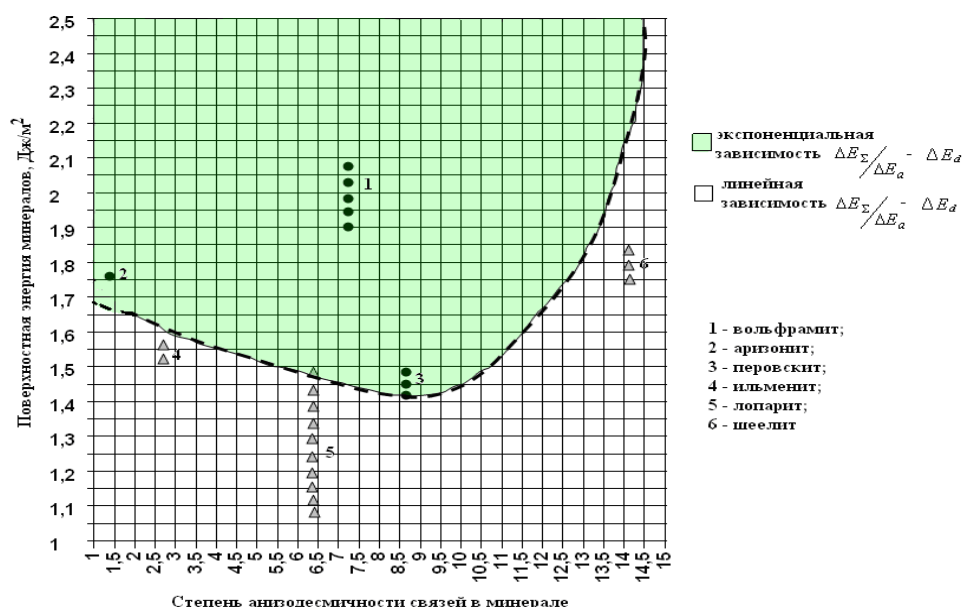


Рис. 5.106 – Диаграмма оценки характера изменения энергосодержания минерала после МА концентрата от энергии структурных нарушений (для крупнодисперсных концентратов)

Граница перехода на диаграмме (рис.5.104) аппроксимирована полиномиальной линией тренда, и получено уравнение:

$$k_E = 0,0016A^3 - 0,0227A^2 + 0,0468A + 1,6622, \quad (5.90)$$

где k_E - критерий оценки характера изменения энергосодержания минерала после МА концентрата.

Так, если для целевого минерала $k_E < E_{\text{пов}}$, то зависимость $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d экспоненциальная, а поверхность изменения энергосодержания от энергии структурных нарушений носит экстремальный характер. Если для целевого минерала $k_E > E_{\text{пов}}$, то зависимость $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d линейная, а поверхность изменения энергосодержания от энергии структурных нарушений имеет вид плато.

Для мелкодисперсных концентратов зависимость обращается.

Таким образом, тип поверхности изменения энергосодержания от энергии структурных нарушений определяет интенсивность накопления минералом энергии при МА концентрата. Экстремальная поверхность соответствует более интенсивному накоплению энергии, но в виду волнового характера изменения энергии, удержание системы в области максимальных значений накопленной энергии затруднено. Для поверхности другого типа накопление материалом энергии идет менее интенсивно, но попадание и удержание в области высоких значений энергии более вероятно. Это необходимо учитывать для получения стабильных результатов МА особенно в условиях производства.

Влияние энергии структурных изменений и энергосодержания на реакционную способность целевых фаз перечисленных выше концентратов определено в результате технологических исследований. Установлено, для образцов с экспоненциальной зависимостью $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d и имеющих неблагоприятную термодинамику (см. табл.5.33 реакционная способность минералов зависит от величины $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ и ΔE_a следующим образом:

$$\ln(1 - \alpha_{Me}) = -a \cdot \exp[b \cdot \Delta E_a (\Delta E_s + \Delta E_e)^x]. \quad (5.91)$$

Таблица 5.33 – Результаты расчета энергии Гиббса ($\Delta G_{298p-ии}^o$) и констант равновесия (K_a) реакций выщелачивания минералов редких металлов

Минерал	Реакция	Зависимость $\Delta G_{T\ p-ии}^o$ от температуры, Дж/моль	K_a			
			для температуры, °C			
			25	50	80	100
ферберит	$\text{FeWO}_{4(\text{тв})} + 2\text{NaOH}_{(\text{р-р})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{р-р})} + \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = 1000 - 79T$	8980	9266	9564	9740
гюбнерит	$\text{MnWO}_{4(\text{тв})} + 2\text{NaOH}_{(\text{р-р})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{р-р})} + \text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = -28000 - 66T$	$22,9 \cdot 10^7$	$9,5 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$
шеелит	$\text{CaWO}_{4(\text{тв})} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{р-р})} + \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = 38000 - 116T$	0,25	0,82	2,73	5,47
перовскит	$\text{CaTiO}_{3(\text{тв})} + 2\text{HNO}_{3(\text{р-р})} = \text{CaNO}_{3(\text{р-р})} + \text{TiO}_{2(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = -105000 + 29T$	$7,92 \cdot 10^{16}$	$2,98 \cdot 10^{15}$	$1,07 \cdot 10^{14}$	$1,72 \cdot 10^{13}$
лопарит	$(\text{Ce}_{0,36}\text{Na}_{0,40}\text{Ca}_{0,24})(\text{Ti}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{O}_{3(\text{тв})} + 1,99\text{HNO}_{3(\text{р-р})} = 0,36\text{Ce}(\text{NO}_3)_{3(\text{р-р})} +$ $+ 0,4\text{NaNO}_{3(\text{р-р})} + 0,24\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{р-р})} + 0,88\text{TiO}_{2(\text{тв})} + 0,06\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{тв})} + 0,995\text{H}_2\text{O} + 0,03\text{NO}_{(\text{г})}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = -25480 + 60T$	20,41	9,20	3,02	2,58
аризонит	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9(\text{тв}) + 6\text{HCl}_{(\text{р-р})} = 2\text{FeCl}_{3(\text{р-р})} + 3\text{TiO}_{2(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = -132000 + 412T$	43,04	0,70	0,01	$9,5 \cdot 10^{-4}$
ильменит	$\text{FeTiO}_{3(\text{тв})} + 2\text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{FeCl}_{2(\text{р-р})} + \text{TiO}_{2(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_{T\ p-ии}^o = -81000 + 91T$	$2,8 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^6$

Примечание к табл.5.33: 1) расчеты выполнены с применением термодинамических данных [193] для уравнений в ионном виде;

2) расчет энтальпии лопарита указанного состава приведен в приложении А;

3) энтропия лопарита принята +122 Дж/(моль·К) равной энтропии Na_2TiO_3

В остальных случаях, в том числе для образцов с линейной зависимостью $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d реакционная способность минералов зависит в явном виде от $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$, так как $\Delta E_a \approx \text{const}$:

$$\ln(1 - \alpha_{Me}) = -a \cdot \exp \left[b \cdot (\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})^x \right], \quad (5.92)$$

где a, b – коэффициенты, учитывающие режимы выщелачивания.

Значения показателя степени (x) в зависимостях (5.91) и (5.92) для некоторых минералов приведены в табл. 5.34.

Таблица 5.34 – Значения показателя степени (x) в зависимостях (5.91) и (5.92) для некоторых минералов

Минерал	x	Минерал	x
Аризонит*	0,75	Лопарит	0,8
Вольфрамит	0,6	Перовскит	0,4
Ильменит	0,35	Шеелит	0,35

Следовательно, сочетание крупности активируемого концентрата, природы минерала и режима МА влияет на характер поверхности реакционной способности минерала от количества энергии структурных изменений ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$, рассчитанных по данным РСА. В результате проведенных исследований определены количественные показатели ЭСКР ильменита, аризонита, вольфрамита, шеелита, лопарита и перовскита обеспечивающие при последующем низкотемпературном выщелачивании концентратов редких металлов высокую степень извлечения целевых металлов в раствор (табл.5.35)

На основании вышеизложенного, предложена зависимость оценки $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$, обеспечивающих максимальную степень вскрытия минералов при последующем низкотемпературном выщелачивании, от ΔE_{eff} (теоретически необходимого количества энергии, обеспечивающего эффективное вскрытие минерала, формула (3.6) глава 3) (рис. 5.107).

На данном этапе исследований зависимости $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$ от ΔE_{eff} имеют вид:

$$(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}) = 1,3457 \Delta E_{eff}^{0.514}, \quad R^2 = 0,8541, \quad (5.93)$$

* показатель степени приведен с учетом только ΔE_{ε}

Таблица 5.35 – Экспериментальные значения ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e для некоторых минералов редких и редкоземельных металлов и режимы гидрометаллургической обработки концентратов, обеспечивающие эффективное вскрытие

Номер	Предварительная обработка/ Режим МА	ΔE_d	$\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$	Режимы выщелачивания	$\eta_{Me}^{p-p}, \%$
		кДж/моль			
Стандартный вольфрамитовый концентрат (фаза вольфрамита)					
1	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [NaOH]=20 % t = 99°C $\tau_B = 3$ ч	W 38.3
2	исходный/ «сухой»	-	≥ 24		W 98.1
3	измельченный/ «сухой»	-	≥ 16		W 99,3
Низкосортный вольфрамитовый концентрат (фаза вольфрамита)					
4	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [NaOH]=20 % t = 99°C $\tau_B = 3$ ч	W 25.4
5	исходный/ «сухой»	-	≥ 24		W 99.9
6	измельченный/ «сухой»	-	≥ 16		W 99.9
7	измельченный/ «мокрый»	-	≥ 16		W 99.9
Лопаритовый концентрат (фаза лопарита)					
8	измельченный (крупный)	-	-	Т:Ж=1:6; [HNO ₃]=30 % t = 99°C $\tau_B = 6$ ч	РЗМ 1.7
9	измельченный (крупный)/ «сухой»	-	$\geq 9,5$		РЗМ 99.9
10	измельченный/ «сухой»	45-120	$\geq 9,5$		РЗМ 99.0
Шеелитовый концентрат (фаза шеелита)					
11	исходный (флотационный)	-	-	Т:Ж=1:12; [Na ₂ CO ₃] = 250 г/л; t = 99°C $\tau_B = 6$ ч	W 52.1
12	исходный (флотационный)/ «сухой»	10-110	$\geq 26,5$		W 97.0
Перовскитовый концентрат (фаза перовскита)					
13	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [HNO ₃]=30 % t = 99°C $\tau_B = 6$ ч	РЗМ 7,9
14	исходный/ «сухой»	15-45	≥ 15		РЗМ 98,3
Аризонитовый концентрат (фаза аризонита)					
15	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [HCl]=36 % t = 99°C $\tau_B = 7$ ч	Fe 10,61
16	исходный/ «сухой»	90-330	≥ 42		Fe 87.0
Ильменитовый концентрат (фаза ильменита)					
17	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [HCl]=36 % t = 99°C $\tau_B = 6$ ч	Fe 53,52
18	исходный/ «сухой»	-	≥ 28		Fe 97,2

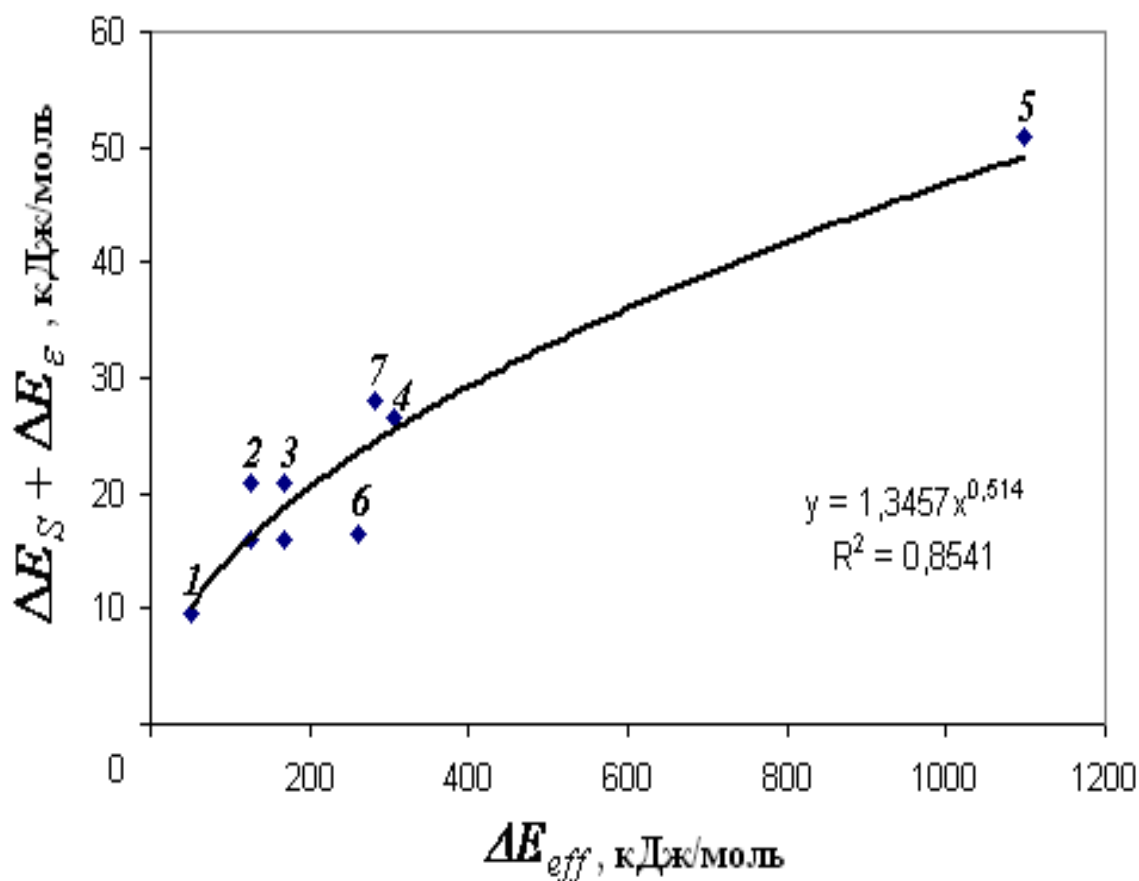


Рис. 5.107 - Зависимости энергий ΔE_S и $(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)$, запасенных минералами при МА в «сухом» режиме, от ΔE_{eff} для: 1 — лопарита; 2 — вольфрамит стандартного концентрата; 3 — вольфрамит низкосортного концентрата; 4 — шеелита; 5 — аризонита; 6 — перовскита; 7 — ильменита

Однако достижение оптимального значения $(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)$ является необходимым, но не всегда достаточным условием эффективного разложения целевого минерала. В случаях, когда процесс выщелачивания целевого минерала термодинамически неблагоприятен ($K \sim 1$) и поверхность зависимости энергосодержания от величины энергий структурных изменений ΔE_d и $(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)$ имеет максимум, достаточным условием является попадание в область максимальных значений, т.е. соответствующих значений ΔE_d . Более привлекательным с технологической точки зрения, являются такие условия организации процесса МА, которые бы определяли эффективность МА только по одному критерию – значению $(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)$.

Таким образом, показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процесса низкотемпературного выщелачивания и реакционной способности целевых фаз концентратов редких и редкоземельных металлов различной крупности по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала.

Установленные количественные показатели ЭСКР для целевых фаз концентратов РМ позволяют:

- прогнозировать реакционную способность минералов → гибкость процесса вскрытия;
- достичь эффект от МА в течение 2,5-4 минут → энергоэффективность;
- воспроизводить результаты МА не только в лабораторном масштабе, но и в производственном;
- обеспечивают возможность реализации энергосберегающих способов вскрытия рекометалльного сырья.

Апробирована методика оценки ЭСКР и даны рекомендации для усовершенствования низкотемпературных щелочного и содового способов выщелачивания вольфрамитовых и шеелитовых концентратов с применением целенаправленной и эффективной МА.

Показана возможность применения методики оценки ЭСКР для:

- энергетической характеристики порошковых карбидов вольфрама и молибдена еще на стадии шихтоподготовки, что важно для управления свойствами твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и для модифицирования литых изделий с применением карбидов молибдена". На основании проведенных опытных работ, на предприятии ОАО «Техоснастка» разработана и внедрена технология применения высокодисперсных и нанокристаллических материалов, прошедших контроль и отбор по методике ЭСКР. Выполнение работ подтверждено актом предприятия (Приложение Д).
- реализации низкотемпературной конверсии ($t=97-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) механически активированного двуводного гипса в высокопрочный гипс (альфа-полугидрат сульфата кальция) в воде. Выполнение работ подтверждено актом испытаний ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (Приложение Е).
- определения режимов МА, обеспечивающих высокую степень перекристаллизации устойчивых форм ангидрита (CaSO_4) в гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) до 98 % и высокие показатели по извлечению РЗМ из ангидрита в раствор (более 90 %). Выполнение работ подтверждено актом испытаний ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (Приложение Е).

Выводы по главе 5

1. Установлен порядок и характер накопления структурных изменений определяемых методом РСА. Так накопление дефектов структуры связанных с изменением энергий, аккумулированной в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки (ΔE_d) – первично, запасенной в виде свежееобразованной поверхности ОКР (ΔE_s) – вторично, а максимум энергии запасенной в виде микродеформации (ΔE_ϵ) соответствует трансформации ΔE_d в ΔE_s . Выявлен линейный характер зависимости количества энергии запасенной материалом при МА рассчитанной по данным РСА от ΔE_d .

2. Выявлена корреляция между изменением энергосодержания минералов редких металлов после МА (ΔE_a) и энергиями структурных изменений в минералах по данным РСА. Обнаружено влияние на нее крупности образцов до МА и величины поверхностной энергии минерала. Установлено два типа поверхностей отклика изменения энергосодержания минералов от энергии структурных нарушений, и определены условия их трансформации.

3. Установлено значительное влияние на реакционную способность минерала при последующем выщелачивании величины суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$), что свидетельствует о значительной роли при последующем выщелачивании поверхности контакта с реагентом не самой частицы твердого вещества, а поверхности ОКР наноразмерных кристаллитов. Однако достижение оптимального значения ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) является необходимым, но не всегда достаточным условием эффективного разложения целевого минерала. В случаях, когда процесс выщелачивания целевого минерала термодинамически неблагоприятен ($K \sim 1$) и поверхность зависимости энергосодержания от величины энергий структурных изменений ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) имеет максимум, достаточным условием является попадание в область максимальных значений, т.е. соответствующих значений ΔE_d .

4. Определены оптимальные значения ЭСКР для целевых фаз этих концентратов по данным РСА, обеспечивающие при минимальной продолжительности МА (не более 2,5-3 минут) в режиме «равновесного измельчения» высокую степень извлечения в раствор целевого компонента при последующем низкотемпературном ($t \leq 100$ °C) гидрометаллургическом вскрытии – более 98 % вольфрама из вольфрамитовых (низкосортного и стандартного) и шеелитовых концентратов; более 98 % РЗМ из лопаритового и перовскитового концентратов; селективное извлечение железа (не менее

95 %) из аризонитового и ильменитового концентратов. Результаты работы использованы при разработке рекомендаций для ОАО «Победит» по повышению технико-экономических показателей процесса переработки вольфрамовых концентратов, что подтверждено актом внедрения (Приложение Е).

5. Выведена полуэмпирическая зависимость для расчета оптимального значения суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_e$) от ΔE_{eff} , которая является необходимым условием эффективного гидрометаллургического вскрытия минерала РМ после кратковременной МА.

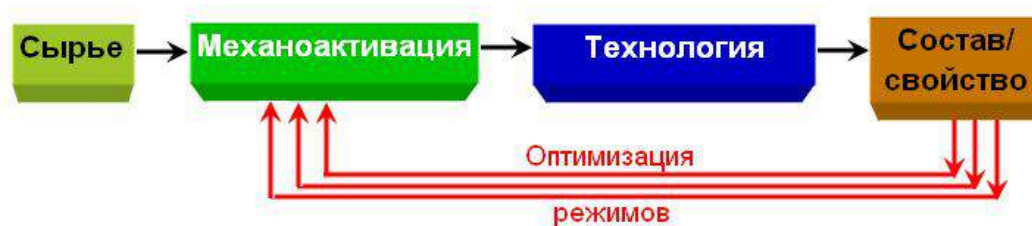
6. Показана возможность прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности минералов редких металлов по данным РСА с применением зависимостей типа (5.91, 5.92).

7. Разработаны критерии оценки эффективности предварительной МА кислородсодержащих минералов РМ для интенсификации их гидрометаллургического вскрытия с применением методики оценки ЭСКР, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_e$), и характером изменения энергосодержания целевого минерала.

6 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА ИЗ ИЛЬМЕНитОВЫХ И АРИЗОНитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО И ЭФФЕКТИВНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

На основании результатов исследований приведенных в разделе 5.3.3 показана применимость методики оценки ЭСКР фаз ильменита и аризонита после механоактивации концентратов для прогнозирования их реакционной способности при последующем солянокислотном выщелачивании, что позволит целенаправленно рекомендовать эффективные условия механоактивации. Тогда, как в настоящее время оценку влияния запасенной при механоактивации энергии проводят в основном только на конечном этапе – в виде количества, или качества получаемого продукта (после реализации химического реагирования в активированном материале) (см. рис 6.1).

В настоящее время



С применением оценки ЭСКР

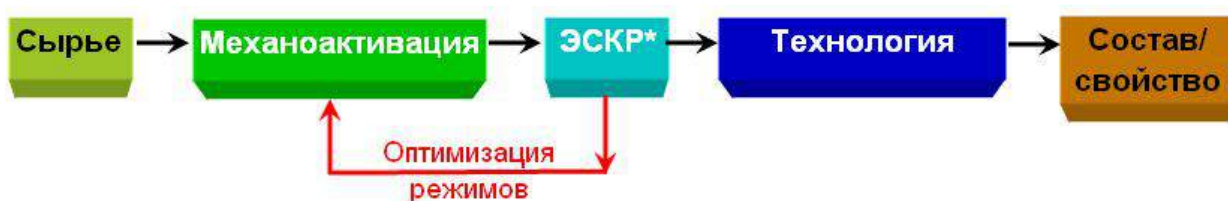


Рис.6.1 – Алгоритм оценки эффективности механоактивации

6.1 Обоснование актуальности совершенствования производства искусственного рутила

По прогнозам до 2020 года спрос на титансодержащее сырье в мире будет расти непрерывно, в то время как увеличение поставок этого сырья будет незначительным. В результате ожидается значительный дефицит титансодержащего сырья в мире [232].

Основные источники сырья титана – ильменитовые и рутиловые руды. Наиболее богаты по содержанию титана рутилы (более 91% TiO_2). Однако мировые запасы титана

более чем на 82 % сосредоточены в ильменитах (содержащих 42-62 % TiO_2). В 2013 году объемы производства ильменитовых (54 % TiO_2) и рутиловых (95 % TiO_2) концентратов в мире составили 6790 и 770 тыс.тонн при цене 300 и 1700 \$/ т, соответственно [233]. Нехватка природного рутила вызывает необходимость подвергать ильменитовые концентраты дополнительной переработке с целью удаления железа. Из ильменитового сырья производят титановый шлак (70-85% TiO_2) или искусственный рутил (90-98% TiO_2). Эти титановые полупродукты с высоким содержанием TiO_2 наиболее предпочтительны для получения из них металла, пигментного диоксида титана и другой товарной продукции [234]. Варианты переработки титанового сырья приведены на рис. 6.2, а способы первичного вскрытия титановых концентратов - на рис.6.3.

Наиболее известен и широко применяется сульфатный процесс переработки ильменитовых концентратов с получение пигментного диоксида титана [236] , который

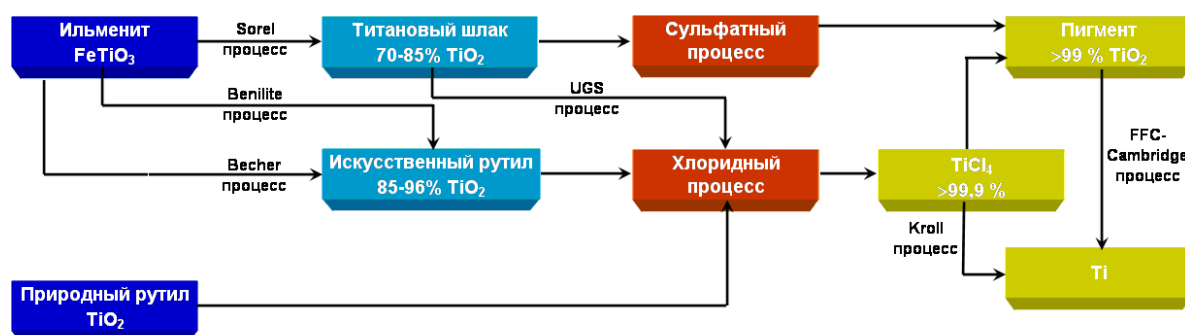


Рис. 6.2 – Варианты переработки титанового сырья [235]

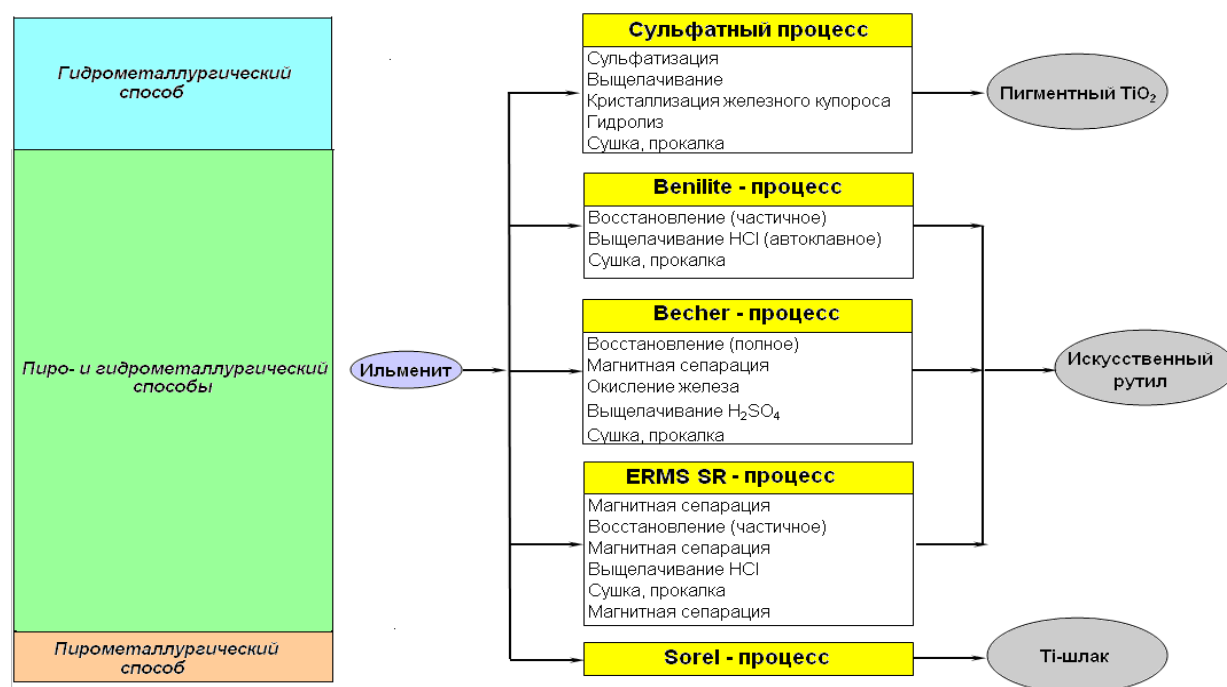


Рис. 6.3 - Способы первичной переработки титановых концентратов

осуществляется по сложной многостадийной не замкнутой схеме [237]. К недостаткам процесса относятся его высокая себестоимость, повышенная опасность работы с крепкой кислотой, неэкологичность и длительность. Крупным недостатком сернокислотного метода являются также высокие требования к чистоте рудного концентрата (содержание TiO_2 не ниже 45 %) [238]. Общие энергозатраты по данному способу составляют 23-41 ГДж/т TiO_2 -пигмента. Для технологии с нейтрализацией серной кислоты расход энергии составляет 23-29 ГДж/т TiO_2 -пигмента, а с регенерацией серной кислоты 33-41 ГДж/т TiO_2 -пигмента [239].

На протяжении более 50 лет искусственный рутил производился преимущественно из ильменитовых концентратов (содержащих более 57 % TiO_2) с применением Бешер-процесса, который состоит из трех основных этапов [236]:

- 1) предварительное окисление ($t=950^\circ\text{C}$ в течение 4 часов) и карботермическое тотальное восстановление оксидов железа в концентрате ильменита до металлического железа ($t=1150^\circ\text{C}$ в течение 14 часов);
- 2) воздушная аэрация в водных растворах солей аммония в течение 12-15 часов для удаления основной части металлического железа;
- 3) выщелачивание серной кислотой для удаления остаточного железа и других примесей в течение 4 часов.

Принципиальная технологическая схема процесса показана на рис.6.4 [240,241].

К недостаткам этой технологии следует отнести энергоемкость высокотемпературной стадии карботермического восстановления. Затраты угля составляют 0,65-0,85 т/т искусственного рутила [242]. Искусственный рутил содержит 92-94 % TiO_2 .

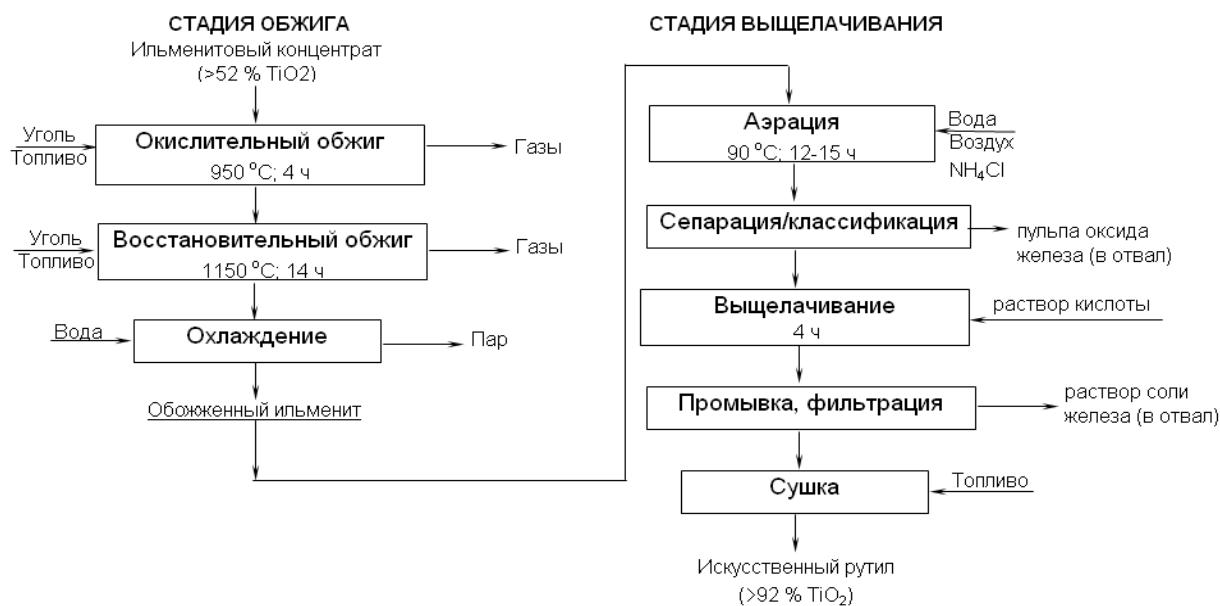


Рис. 6.4 – Принципиальная схема Бешер-процесса [240]

Benilite – процесс (рис.6.5) состоит в частичном восстановлении ильменитового концентрата, содержащего 53-54 % TiO_2 во вращающейся трубчатой печи при температуре 870-925 °С в течение 9 часов. В результате около 85-95 % содержащихся в концентрате оксидов железа восстанавливаются до Fe и FeO. После охлаждения восстановленный концентрат выщелачивают 18-20 %-ной соляной кислотой в течение 2-4 часов во вращающемся автоклаве под давлением ~0,29 МПа, что соответствует температуре 140 °С. Твердый остаток отфильтровывают, промывают и прокаливают при $t=950$ °С. Полученный искусственный рутил содержит более 95 % TiO_2 . Процесс предусматривает регенерацию соляной кислоты путем высокотемпературного (600-900°С) гидролиза FeCl_2 . Твердая составляющая процесса гидролиза Fe_2O_3 является сырьем для черной металлургии. Расходные коэффициенты на 1 т искусственного рутила: концентрата 1,83 т, соляной кислоты 0,15, восстановителя и топлива 0,54 т, пара 1,25 т, электроэнергии 110 МДж [243,244].

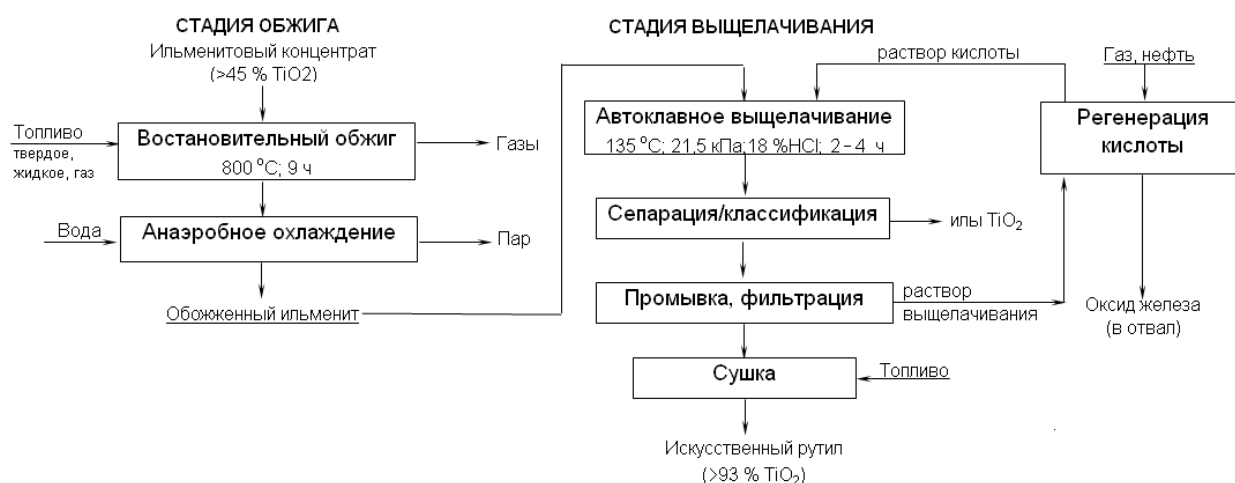


Рис. 6.5 – Принципиальная схема Benilite – процесса [240]

ERMS* SR – процесс производства искусственного рутила предполагает окислительно-восстановительный обжиг ильменитовых концентратов при более эффективных условиях - температуре 950-1000 °С в течение 2-3 часов [245] с применением любых видов топлива (восстановителей), магнитную сепарацию и последующее солянокислотное выщелачивание раствором 25 % HCl при атмосферном давлении в течение 4 часов. Твердый остаток отфильтровывают, промывают и прокаливают. Полученный искусственный рутил после дополнительной магнитной сепарации содержит более 97 % TiO_2 . Процесс предусматривает регенерацию соляной кислоты путем высокотемпературного гидролиза FeCl_2 и получение гранулированного

* ERMS – Enhanced Roasting and Magnetic Separation

оксида железа. [245]. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис.6.6. В соответствии с энергетическим балансом энергозатраты на переработку ильменитового концентрата составляют ~2300 кВт·ч/т TiO_2 [246].

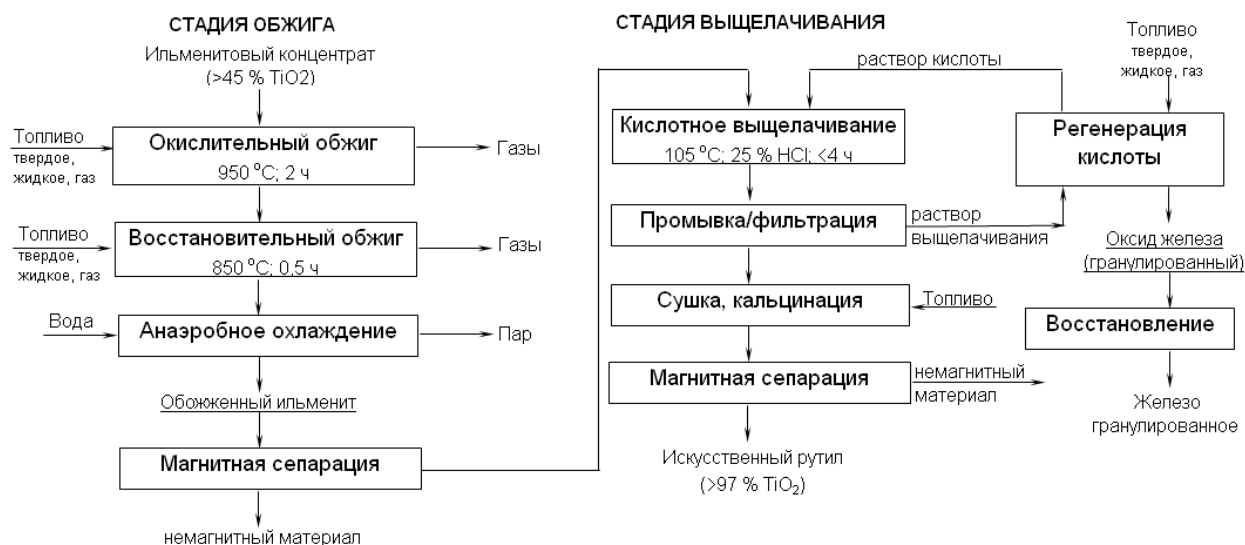


Рис.6.6 – Принципиальная схема ERMS SR-процесса [240]

Пиро- гидрометаллургические процессы отделения железа от титана применяют в США, Англии, Японии, Тайване и Австралии [247] .

Для разделения оксидов титана и железа, входящих в состав ильменитовых концентратов (содержащих 36-50 % TiO_2), в промышленном масштабе используется восстановительная руднотермическая плавка - плавка на титановый шлак при температуре 1650-1700 °C (Sorel-процесс). В результате большая часть оксидов железа восстанавливается до металла, оксиды титана и часть примесных элементов переходят в титановый шлак (75-85 % TiO_2). Расход электроэнергии на 1 т шлака при плавке в среднем составляет 1900-2100 кВт·ч/т. Sorel-процесс применяется в Канаде, Южной Африке, Украине, Японии и России [247].

Реализованные в промышленности способы получения искусственного рутила (Benilite-, Becher-, ERMS SR-процессы) и титанового шлака (Sorel-процесс) зависят от восстановительной и/или окислительной стадии предварительной термической обработки ильменита, являющейся самой энергоемкой [235].

Сравнительный анализ рассмотренных выше процессов производства искусственного рутила и титанового шлака из ильменитовых концентратов приведен в табл.6.1.

Таблица 6.1 - Сравнительный анализ процессов производства искусственного рутила и титанового шлака из ильменитовых концентратов

Процесс	Содержание TiO ₂ (%) в			Расход электроэнергии, кВт·ч/т продукта	Характеристики
	концентрате	продукте			
Сульфатный	45-59	пигмент	>99	1100-2500	Многостадийность Энергозатраты 6400-11400 кВт·ч/т[238]
Sorel (плавка на титановый шлак)	36-50	шлак	70-85	1900-2100	Высокая цена электроэнергии Выход газов CO ₂ ~2,35 т/т [248]
Becher	≥57	искусственный рутил	92-94	300-350	Расход угля 0,65-0,85 т/т [242] Выход газов CO ₂ ~2,42 т/т [248]
Benilite	широкий интервал	искусственный рутил	90-93	30	Расход угля 0,54 т/т [243,244] Расход пара 1,25 т/т [243,244] Выход газов CO ₂ ~2,0 т/т
ERMS SR	широкий интервал	искусственный рутил	>97	?	Расход топлива 0,35-0,40 т/т [246] Энергозатраты не менее 2300 кВт·ч/т [246] Выход газов CO ₂ ~1,3 т/т [246]

Примечание к табл. 6.1: расход и выход приведен в т/т продукта; расход электроэнергии для процессов производства искусственного рутила приведен только для стадии выщелачивания

Из табл.6.1 видно, что наибольшим расходом электроэнергии характеризуется, применяемый в том числе и в России, процесс переработки ильменитового концентрата плавкой на титановый шлак 1900-2100 кВт·ч/т продукта [249] или 2230-2800 кВт·ч/т TiO₂. В связи с высокой ценой на электроэнергию снижение энергоемкости производства или использование более дешевых способов переработки ильменитовых концентратов актуально.

В виду отсутствия сведений о затратах электроэнергии для ERMS SR-процесса, наиболее эффективным из рассматриваемых способов по этому показателю является Benilite-процесс, потребляющий на порядок меньше электроэнергии по сравнению с Becher-процессом и на два порядка меньше по сравнению с Sorel-процессом.

Анализ процессов (Sorel, Benilite, Becher и ERMS SR) производства искусственного рутила из ильменитовых концентратов, выполненных специалистами компании Austrac [250] свидетельствует в пользу эффективности ERMS SR -процесса по следующим показателям:

- качество искусственного рутила → высокое (>97 % TiO₂);
- универсальность по топливу → полная;
- универсальность по содержанию TiO₂ в сырье → полная;

- выход продуктов на 1 т образующегося $\text{CO}_2 \rightarrow$ высокий (в 1,8 раз больше, чем в рассматриваемых).

Кроме того, капитальные затраты Becher-, Benilite- и Sorel - процессов соответственно в 1,2; 1,7 и 2,2 раза больше, чем для ERMS SR-процесса производства искусственного рутила [251].

Однако основной недостаток ERMS SR-процесса связан экологическим аспектом, так как на 1 т искусственного рутила образуется 1,3 т CO_2 , подлежащих утилизации [246].

В связи с этим в настоящее время продолжается поиск менее энергоемких и более экологически безопасных способов производства искусственного рутила, в том числе и с применением механоактивации (МА). При этом исследования ведутся и в направлении вовлечения в переработку новых типов титанового сырья, например, псевдорутила (аризонита)*[255].

В работах [253-255] впервые исследовано влияние предварительной механической активации (МА) ильменита в различных мельницах на его растворимость и скорость растворения в серной кислоте. Однако существенного эффекта МА на отделение диоксида титана достичь не удалось. В работе [256] МА ильменита осуществлена в шаровой мельнице в течение 400 ч в смеси с активированным углем в массовом соотношении 4:1. При последующем изучении процесса отжига механически активированных образцов показано, что подвергнутые МА образцы восстанавливаются до рутила при более низкой температуре (760°C) и малой продолжительности отжига (30 мин). В дальнейшем [257-259] использовались различные модификации углерода и соотношения масс ильменит/углерод вплоть до 1:1. Однако значительных отличий от результатов работ [256,260] достичь не удалось.

Впервые исследовано влияние предварительной МА ильменита в различных мельницах на его растворимость и скорость растворения в серной кислоте в работах [259]. Однако существенного эффекта МА на отделение диоксида титана от железа достичь не удалось. Позднее в работе [261] установлена возможность селективного извлечения (более 90 %) железа* в раствор в процессе сернокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов (47,2 % TiO_2) крупнейшего месторождения Panzhihua (Китай). МА концентрата проводили при соотношении масс шаров к концентрату $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=40:1$, скорости 200 об/мин в течение 2 часов в вакууме, а выщелачивание при $t:j=1:100$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=10\%$; $t=100^\circ\text{C}$ за 4 часа. Важным условием

* Псевдорутил или аризонит $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ – продукт выветривания ильменита

* Извлечение TiO_2 в раствор не более 4%

являлось поддержание остаточной концентрации H_2SO_4 в растворе после выщелачивания на уровне ~5%, что обеспечивает содержание TiO_2 в искусственном рутиле на уровне 90%.

Преимущество применения для выщелачивания растворов соляной кислоты обусловлено более легкой ее регенерацией из продукционных растворов по сравнению с серной кислотой. Кроме того, технология регенерации соляной кислоты отработана в промышленном масштабе [262].

Исследование влияния МА на солянокислотное выщелачивание исходного и после окислительно-восстановительной обработки ильменита (44,6 % TiO_2) месторождения Panxi (Китай) [263] показало следующее. МА исходного ильменита в планетарной мельнице при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=10:1$, скорости 300 об/мин в течение 2 часов обеспечивает при последующем выщелачивании 20%-ной HCl , $t:j=1:3,5$, $t=105^\circ\text{C}$ за 10 часов увеличение извлечения железа в раствор с ~55% (для неактивированного образца) до ~73%. При этом содержание TiO_2 и Fe в осадке выщелачивания оставляет, 82,6 и 8,54 %, соответственно. Повышению до 98,9 % извлечения железа в раствор при указанных режимах МА и выщелачивания способствует предварительная обработка ильменита: окислительный обжиг при 900°C в течение 15 мин и восстановительный обжиг в атмосфере водорода при 750°C в течение 30 мин. Содержание TiO_2 и Fe в осадке выщелачивания при этом составило 90,5 % и 1,37 %, соответственно.

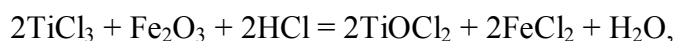
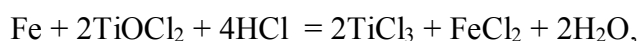
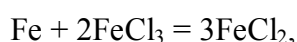
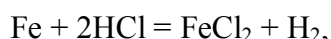
В работе [264] показана возможность исключения энергоемкой стадии предварительной термической обработки ильменитовых концентратов перед их солянокислотным выщелачиванием благодаря применению предварительной механоактивации концентратов. Однако ильменитовый концентрат* подвергался продолжительной МА $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=4:1$ в течение 4 часов, что привело к проблеме разделения фаз пульпы при последующем выщелачивании 9,2 М раствором HCl , $t=95^\circ\text{C}$, $t:j=1:10$. Извлечение железа в раствор при этом составило ~80 %, а титана ~9%.

Современные тенденции – вовлечение в переработку новых видов сырья вызывают необходимость поиска эффективных способов их переработки. В связи с этим ведутся исследования по вскрытию природного минерала титана - псевдорутила (аризонита), который занимает промежуточное положение между ильменитом и рутилом и является более химически стойким, чем ильменит.

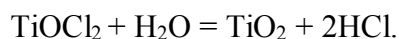
В работе [252] МА псевдорутила (50,15 % TiO_2) проводилась в планетарной центробежной мельнице при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=20:1$, скорости 600 об/мин в течение 30 мин с применением шаров из карбида вольфрама. Последующее выщелачивание

* Ильменитовый концентрат крупностью 100-170 мкм, содержащий, %: TiO_2 55,10; FeO 20,30; Fe_2O_3 19,90; Al_2O_3 0,80; SiO_2 1,50; MgO 1,00.

активированного концентрата 20 %-ной HCl при т:ж=1:40, t=110 °C в течение 3 часов обеспечивает извлечение железа и титана в раствор на уровне 81 и 61 %, соответственно. Без предварительной МА эти показатели, соответственно, составили 64 и 47 %. Установлено, что введение в раствор выщелачивания до 10 % металлического железа способствует повышению селективности извлечения железа в раствор (до 93 %). При этом извлечение титана в раствор достигает около 8 %, а содержание TiO₂ в осадке выщелачивания ~90 %. Эффект от добавки металлического железа связан с протеканием реакций:



которые способствуют более полному протеканию реакции гидролиза TiOCl₂ из-за нейтрализации избыточной соляной кислоты:



На основании вышеизложенного очевидна необходимость совершенствования промышленных способов производства искусственного рутила. И применение для этого предварительной механоактивации концентратов перспективно. Тем не менее, широкому применению эффекта предварительной механоактивации препятствует нестабильность получаемого результата. Это вызвано значительным количеством факторов, влияющих на конечный результат. К тому же высокая продолжительность механообработки (30-240 мин), нерациональные условия последующего выщелачивания (ж:т =20-40), низкая скорость фильтрации пульп будут ограничивать реализацию технологии прямого выщелачивания ильменитовых и аризонитовых концентратов после механоактивации в промышленном масштабе.

Необходимы критерии эффективности механоактивации, применение которых обеспечит целенаправленность и кратковременность (менее 5 мин) механического воздействия на материал, что снизит энергозатраты, повысит срок службы активаторов и упростит разделение составляющих пульпы на операции фильтрации.

6.2 Способ солянокислотного производства искусственного рутила из механически активированных ильменитовых и аризонитовых концентратов

Применение методики оценки ЭСКР активированных материалов с применением РСА, разработанной в данной работе, позволяет целенаправленно воздействовать на материал и обеспечивает эффективное вскрытие ильменита и аризонита при последующем выщелачивании.

Разрабатываемая технологическая схема производства искусственного рутила (рис. 6.7) включает в себя следующие основные операции:

- предварительная механоактивация ильменитовых/аризонитовых концентратов в «сухом» режиме;
- выщелачивание механически активированных ильменитовых/аризонитовых концентратов растворами соляной кислоты при атмосферном давлении и $t=99\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ или под давлением $P\sim 0,3-0,4\text{ МПа}$ при $t=155\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- фильтрацию пульпы с промывкой осадка;
- сушка, низкотемпературное прокаливание при $t=450\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- цикл регенерации соляной кислоты из растворов выщелачивания с выделением в осадок оксида железа.



Рис. 6.7 – Принципиальная схема энергосберегающего солянокислотного производства искусственного рутила из механически активированных ильменитовых и аризонитовых концентратов

Предварительная механическая активация концентратов способствует образованию в целевых фазах дефектов структуры, что, в свою очередь, приводит к существенному увеличению химической активности минералов.

Для активации процесса взаимодействия ильменита и аризонита с соляной кислотой применена целенаправленная предварительная механоактивация неизмельченных концентратов* в планетарной центробежной мельнице в «сухом» режиме при $M_{ш}:M_{к}=80:1$, степени заполнения барабана мельницы шарами 60 % в течение 2-3 мин при ускорении шаров $a=25g$ в планетарной центробежной мельнице. Целенаправленность состояла в аккумуляции при МА фазами ильменита и аризонита определенного количества энергии такого дефекта структуры, как микродеформация. Так количество усвоенной энергии в виде микродеформаций должно быть не менее 10-11 кДж/моль для аризонита и не менее 3 кДж/моль для ильменита [199].

6.2.1 Техническая характеристика сырья и материалов

6.2.1.1 Характеристики сырья

Ильменитовые и аризонитовые концентраты крупностью 100-1000 мкм 98 %, содержащие 48-66 % TiO_2 :

- ТУ-У 14-10-005-98. Производитель: Вольногорский горно-металлургический комбинат, ЧАО "Крымский ТИТАН";
- ТУ-У 4-10-009-97. Производитель: Иршанский горно-обогатительный комбинат;

6.2.1.2 Характеристика основных и вспомогательных материалов

Перечень и характеристики материалов и реагентов приведены в таблице 6.2, нормы расхода в таблице 6.3.

Таблица 6.2 – Характеристика материалов и реагентов

Наименование материалов и реагентов	ГОСТ, ОТС, ТУ	Показатели обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
Кислота соляная	ГОСТ 857-95	Массовое содержание основного вещества, %	Не менее 35 %
Фильтровальная ткань полипропиленовая	ТУ-2282-001-00300311-200	Ширина полотна, см	100±5
Фильтровальная ткань лавсановая	ГОСТ 20252	Ширина полотна, см	100±5
Вода	-	-	-

* Аризонитовый концентрат крупностью 100-1000 мкм 98,4%, содержащий, %: Fe 18,5; Ti 28,9; Al 0,82; Cr 0,52; Mn 0,59; Mg 0,19; Ca 0,16. Ильменитовый концентрат крупностью 100-1000 мкм 98 %, содержащий, %: Fe 23,1; Ti 29,5; Mg 0,46.

Таблица 6.3 – Расход реагентов и материалов на 1 кг искусственного рутила

Реагенты	Расход, м ³
Кислота соляная	9-10,9 ¹
Фильтровальная ткань полипропиленовая	Не определено
Фильтровальная ткань лавсановая	Не определено
Вода	1,8

6.2.1.3 Характеристика промпродуктов и отходов

Промпродуктом является раствор хлоридов железа после солянокислотного выщелачивания ильменитовых и аризонитовых концентратов и промывки осадков выщелачивания, который содержит в г/дм³: Fe 29-34; Ti 0,2-0,5; Ca 0,1-0,2; Mg 0,1-0,6; Mn 0,6-1,4; Cr 0,1-0,95; Al 0,3-1,45. Остаточная кислотность растворов 100-180 г/дм³. Разброс состава определяется условиями выщелачивания и составом концентрата. Выход раствора 11-12,5 дм³/кг искусственного рутила.

Отходами являются:

- 1) Раствор от фильтрации пульпы после регенерации соляной кислоты. Направляется на нейтрализацию и в сброс.
- 2) Газы процесса сушки-прокалки искусственного рутила. Направляются в систему пыле-газоочистки

6.2.1.4 Характеристика продукции

Искусственный рутил – после сушки и прокалки содержание TiO₂ должно составлять не менее 90 %, Fe₂O₃ не более 3 %; (CaO+MgO) не более 1,5 %. Его используют в качестве сырья для производства титана и его соединений.

6.2.2 Описание технологического процесса и схемы

Мощность установки: 10 кг по ильменитовому и аризонитовому концентратам с получением 5,3-5,8 кг искусственного рутила. Технологическая схема солянокислотной переработки ильменитового и аризонитового концентратов, приведенная на рис.6.8, включает следующие операции:

¹ Без учета регенерации соляной кислоты, разброс в расходе определяется режимами выщелачивания



Рис.6.8 – Технологическая схема энергосберегающего солянокислотного производства искусственного рутила из механически активированных ильменитовых и аризонитовых концентратов (цифры относятся к объему реактора для выщелачивания 0,1 м³)

1. Предварительная механоактивация ильменитовых/аризонитовых концентратов

Для активации процесса взаимодействия ильменита и аризонита с соляной кислотой применена целенаправленная предварительная механоактивация (МА) неизмельченных концентратов в планетарной центробежной мельнице в «сухом» режиме при отношении масс шаров к концентрату $M_{ш}:M_k=80:1$, степени заполнения барабана мельницы шарами 60 % в течение 2-3 мин при ускорении шаров $a=25g$ в планетарной центробежной мельнице. Целенаправленность состояла в аккумуляции при МА фазами ильменита и аризонита по данным рентгеноструктурного анализа энергии в виде микродеформаций в количестве не менее 10-11 кДж/моль для аризонита и не менее 3 кДж/моль для ильменита (методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки минералов - ЭСКР). Активированный продукт поступает на солянокислотное выщелачивание.

2. Выщелачивание активированных ильменитовых/аризонитовых концентратов растворами соляной кислоты

Солянокислотное выщелачивание механически активированных ильменитовых/аризонитовых концентратов возможно осуществлять при атмосферном давлении в реакторе с мешалкой ($t=99\pm 1^\circ\text{C}$; $\tau_{ж}=1:6$; $[HCl]=35\%$; $\tau=6-9$ часов), либо под

давлением в автоклаве ($t=155\pm 5$ °C; $t:j=1:5$; $[HCl]=30-35$ %; $\tau=0,5-1$ часа). Большая продолжительность выщелачивания соответствует вскрытию аризонита, который более химически стоек, чем ильменит. Извлечение железа в раствор не менее 85% при переходе в раствор титана не более 5%.

3. Фильтрация. Промывка осадка выщелачивания

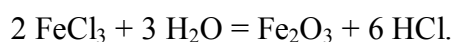
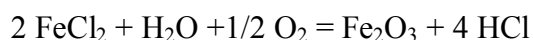
Разделение фаз пульпы после выщелачивания может быть выполнено в зависимости от объемов производства на нутч-фильтрах или фильтр-прессах. Промывка осадка проводится на фильтре 5% -ным раствором соляной кислоты при соотношении $t:j=(1:1)-(1:2)$. Промывной раствор объединяют с фильтратом и отправляют на регенерацию соляной кислоты. Содержание в растворе в г/дм³: Fe 22-34; Ti 0,2-0,6; Ca 0,1-0,2; Mg 0,1-0,6; Mn 0,6-1,4; Cr 0,1-0,95; Al 0,3-1,45. Остаточная кислотность растворов 180-290 г/дм³. Влажность осадка 30-50 %. Выход раствора 11-14,5 дм³/кг искусственного рутила, а осадка 54-58 %.

4. Сушка, низкотемпературное прокаливание осадка выщелачивания

Сушка и низкотемпературное прокаливание осадков выщелачивания при $t=450$ °C проводится с целью удаления гидратной влаги в барабанной электропечи сопротивления. Прокаленный осадок отправляется на упаковку, а газы в систему газоочистки. Необходима организация вытяжной вентиляции.

5. Регенерация соляной кислоты из растворов выщелачивания

Регенерация соляной кислоты проводится дистилляцией избыточного HCl в результате гидролиза хлоридов железа по реакциям при температуре $t=210-300$ °C в стальном эмалированном реакторе-испарителе:



Образующаяся газовая смесь поступает в тарельчатую ректификационную колонну, далее в абсорбер и бак-сборник соляной кислоты, выполненные из стали и эмалированные кислотостойкой эмалью. Содержание HCl в регенерированной соляной кислоте достигает не менее 300 г/л за счет высаливающего действия хлоридов железа. Степень регенерации

кислоты составляет более 95 %. Регенерированная кислота направляется на солянокислотное выщелачивание аризонитового и ильменитового концентратов.

После удаления соляной кислоты пульпу оксидов железа фильтруют на фильтр-прессе. Фильтрат направляют на нейтрализацию и в канализацию, а осадок поступает на прокалку при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После прокалики осадок оксидов железа содержит, в % масс.: не более 2,0 Si; 2,0 Mn; 1,2 Al; 0,8 Ti; 0,7 Cr; 0,46 Ca; 0,43 Mg; 0,1 Na; 0,03 Nb; 0,03 Zr.

6.2.3 Основные характеристики технологических операций

Основные характеристики технологических операций представлены в табл. 6.4.

Таблица 6.4 – Характеристики технологических операций

Операция	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность	Рекомендуемое оборудование
Механоактивация концентратов	20 ± 5	2,5-3 мин	Планетарная центробежная мельница
Выщелачивание концентратов после МА	$99/155\pm 5$	6-9/0,5-1 часов	Агитатор/автоклав
Фильтрация раствора выщелачивания, промывка осадка	20 ± 5	-	Фильтр-пресс, нутч-фильтр
Сушка, прокалка осадка выщелачивания	450	2 часа	Электропечь сопротивления барабанная
Регенерация соляной кислоты: - дистилляция; - абсорбция;	210-300	4 часа	Реактор-испаритель из стали эмалированный, тарельчатая ректификационная колонна, абсорбер, бак-сборник соляной кислоты
	20 ± 5		
Фильтрация осадка после регенерации соляной кислоты	комн	-	Фильтр-пресс, нутч-фильтр
Прокаливание осадка после регенерации соляной кислоты	600	2 часа	Электропечь сопротивления барабанная

6.2.4 Материальный баланс

Материальный баланс и извлечение железа и титана из ильменитового и аризонитового концентратов на операциях приведены в табл. 6.5 и 6.6.

Таблица 6.5 - Материальный баланс и извлечение железа и титана из ильменитового концентрата на операциях

Передел	Наименование исходных веществ и продуктов	Масса, кг (объем, дм ³)	Содержание, % (г/дм ³)		Масса, кг		Извлечение, %	
			Fe	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti
Выщелачивание	Концентрат после МА	10	23,1	29,5	2,31	2,95	-	-
	Раствор HCl (30-35 %)	50/60	-	-	-	-	-	-
	Вода (5%-HCl)	20	-	-	-	-	-	-
	Раствор+промвода	66/74	34,4/29,8	0,3/0,2	2,27/2,21	0,0198/0,015	98,3/95,7	0,7/0,5
	Осадок (влажность 50 %)*	8,3/8,1	0,5/0,9	34,1/36,2	0,04/0,07	2,83/2,93	1,8/3,0	95,9/99,3
	Невязка				0/0,03	0,1/0,005	0,1/1,3	3,4/0,2
Сушка, прокалка осадка выщелачивания	Осадок влажный	8,3/8,1	0,5/0,9	34,1/36,2	0,04/0,07	2,83/2,93	-	-
	Газовая фаза	-	-	-	-	-	-	-
	Искусственный рутил	5,5/5,4	0,7/1,37	51,2/54,4	0,04/0,07	2,82/2,94	100/100	99,7/100
	Невязка				-	0,01/0,01	-	0,3/0
Регенерация соляной кислоты	Раствор+промвода	66/74	34,4/29,8	0,3/0,2	2,27/2,21	0,0198/0,015	-	-
	Регенерированная соляная кислота	35/58	-	-	-	-	-	-
	Осадок оксидов железа	4,8/4,6	46,8/47,0	0,4/0,4	2,25/2,16	0,0192/0,0184	99,1/97,7	97,0/100
	Фильтрат	27/15	0,7/3	0,02/-	0,019/0,045	0,0005/-	0,8/2	3/-
	Невязка				0,001/0,005	-	0,1/0,3	-

Примечание: 1) числитель – результаты автоклавного выщелачивания, знаменатель – результаты низкотемпературного выщелачивания;

2) *-расчетные данные

Таблица 6.6 - Материальный баланс и извлечение железа и титана из аризонитового концентрата на операциях

Передел	Наименование исходных веществ и продуктов	Масса, кг (объем, дм ³)	Содержание, % (г/дм ³)		Масса, кг		Извлечение, %	
			Fe	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti
Выщелачивание	Концентрат после МА	10	18,5	28,9	1,85	2,89	-	-
	Раствор HCl (30-35 %)	50/60	-	-	-	-	-	-
	Вода (5%-HCl)	20	-	-	-	-	-	-
	Раствор+промвода	65,6/77	27,4/22,8	0,57/0,3	1,80/1,76	0,04/0,02	97,3/95,1	1,38/0,69
	Осадок (влажность 50 %)*	8,7/7,9	0,73/1,36	32,3/36,1	0,06/0,11	2,81/2,85	3,2/6,0	97,23/98,62
	Невязка				0,01/0,02	0,04/0,02	0,5/1,1	1,39/0,69
Сушка, прокалка осадка выщелачивания	Осадок влажный	8,7/7,9	0,73/1,36	32,3/36,1	0,06/0,11	2,81/2,85	-	-
	Газовая фаза	-	-	-	-	-	-	-
	Искусственный рутил	5,8/5,3	1,1/2,04	48,5/54,1	0,06/0,11	2,81/2,86	100/100	100/100
Регенерация соляной кислоты	Раствор+промвода	65,6/77	27,4/22,8	0,57/0,3	1,80/1,76	0,04/0,02	-	-
	Регенерированная соляная кислота	35/58	-	-	-	-	-	-
	Осадок оксидов железа	3,8/3,68	46,5/47,0	0,8/0,54	1,77/1,73	0,03/0,02	98,3/98,3	75/100
	Фильтрат	27/15	1,11/2	0,04/-	0,03/0,03	0,01/0	1,7/1,7	25/0

Примечание: 1) числитель – результаты автоклавного выщелачивания, знаменатель – результаты низкотемпературного выщелачивания;

2) *-расчетные данные

Аппаратурная схема приведена на рис. 6.9.

Ильменитовый/аризонитовый концентрат

1 - планетарная центробежная мельница;
 2 - бункер;
 3 - шнековый питатель;
 4 - бак приготовления раствора HCl;
 5 - реактор для выщелачивания;
 6 - нутч-фильтр;
 7,14 - электропечь сопротивления барабанная;
 8 - реактор-испаритель;
 9 - тарельчатая ректификационная колонна;
 10 - газоход;
 11 - абсорбер;
 12 - бак-сборник раствора HCl;
 13 - фильтр-пресс

Искусственный рутил
на хлорирование

Осадок

Пульпа

Раствор

Фильтрат
на нейтрализацию

Влажный осадок

Осадок оксидов железа
потребителю

Вода

Раствор HCl

Вода

Раствор HCl

Вода

268

6.2.6 Характеристика применяемого оборудования

Характеристика оборудования приведена в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Характеристика оборудования по схеме производства искусственного рутила из ильменитового и аризонитового концентратов

Наименование аппарата	Материал	Рабочий объем, дм^3	Количество	Примечание
Планетарная центробежная мельница	Сталь	4	1	Производительность 50 кг/ч, Ускорение 25 g
Реактор с мешалкой для выщелачивания концентратов	Сталь 12x18H10T, эмаль	100	1	Рабочая температура до 100 °C
Автоклав для выщелачивания концентратов	Сборный	3	1	Рабочая температура 155±5 °C
Нутч-фильтр для фильтрации пульпы выщелачивания	Сталь 12x18H10T		1	Температура до 90 °C, ~8-9 кг осадка, 65-80 дм^3 жидкой фазы
Печь сушки-прокалки искусственного рутила	Сталь 12x18H10T	8-9 кг осадка	1	Электропечь сопротивления барабанная, температура 450 °C
Реактор-испаритель HCl	Сталь 12x18H10T	100	1	Температура 210-300 °C
Тарельчатая ректификационная колонна	Сталь 12x18H10T, эмаль		1	Температура 210-300 °C
Абсорбер HCl	Сталь 12x18H10T, эмаль	100	1	Температура 15-20 °C
Бак-сборник соляной кислоты	Сталь 12x18H10T, эмаль	100	1	
Фильтр-пресс рамный для фильтрации пульпы оксидов железа	Сборный		1	Температура более 100 °C, 3,5-5 кг осадка, 15-27 дм^3 жидкой фазы
Печь сушки-прокалки оксидов железа	Сталь 12x18H10T	3,5-5 кг осадка	1	Электропечь сопротивления барабанная, температура 600 °C

6.2.7 Технологический контроль и управление производством

Технологический контроль включает измерение структурных изменений в фазах ильменита и аризонита ильменитовых и аризонитовых концентратов с применением рентгеноструктурного анализа, количества исходных веществ, промежуточных и

конечных продуктов, температуры и продолжительности процессов, проведение анализа и контроль состава продуктов (табл. 6.8).

Таблица 6.8 – Контроль и параметры производства

Стадия процесса, места отбора проб или измерение параметра	Контролируемый параметр	Частота контроля	Нормы и технологические показатели	Методы испытания и средства контроля
Механоактивация	Ускорение Продолжительность Степень заполнения барабана шарами Соотношение масс шаров к концентрату	Постоянно Постоянно Один раз за цикл Один раз за цикл	25 g 2,5-3,0 минуты 60 % 80:1	Рентгеноструктурный анализ, методика оценки ЭСКР
	Энергия микродеформаций, аккумулированная фазами аризонита и ильменита	До и после процесса, партия для каждого цикла выщелачивания	не менее 10-11 кДж/моль для аризонита и не менее 3 кДж/моль для ильменита	
Выщелачивание	Масса концентрата Объем раствора реагента Температура Продолжительность Раствор хлоридов железа	Один раз за цикл Один раз за цикл Постоянно Один раз за цикл	т:ж=(1:5)-(1:6) 99/155±5 °С 6-9/0,5-1 час 22-35 г/дм ³ Fe не более 0,6 г/дм ³ Ti	Преобразователь термоэлектрический ТХК; прибор А650-001-02; КСП-4; 0-300 °С Фотоколориметрия
Сушка, прокалка искусственного рутила	Температура Продолжительность Искусственный рутил	Постоянно Каждая партия	450 °С 2 часа TiO ₂ не менее 90 % Fe ₂ O ₃ не более 3 % (CaO+MgO) не более 1,5 %.	Потенциометр Атомная абсорбция
Регенерация соляной кислоты	Температура дистилляции Температура ректификации Температура абсорбции	Постоянно	210-300 °С 210-300 °С 15-20 °С	Преобразователь термоэлектрический ТХК; прибор А650-001-02; КСП-4; 0-300 °С Титрование
	Вода с охлаждаемых элементов Обогащенная фракция по HCl Фильтрат	Постоянно Один раз за цикл Перед сливом	Не менее 30 % pH~7	
Сушка, прокалка оксидов железа	Температура по зонам Продолжительность Осадок оксидов железа	Автоматический Каждая партия	600 °С 2 часа Fe не менее 46 %	Потенциометр Атомная абсорбция

6.3 Обобщение результатов исследований переработки ильменитового и аризонитового концентратов

Исследования, проведенные в НИТУ «МИСиС» и на ОАО «СМЗ» с ильменитовым и аризонитовым концентратами, подтвердили возможность селективного извлечения железа в раствор (не менее 85%) при переходе в раствор титана не более 5%. При этом содержание TiO₂ в титановом продукте составляет более 90 % (см. табл.6.9), что

превосходит качество титановых шлаков марок ШТ-1, ШТ-2*, получаемых при плавке ильменитовых концентратов в руднотермических печах на ОАО «ВСМПО-АВИСМА».

Таблица 6.9 – Характеристики синтетических рутилов, полученных в результате низкотемпературного выщелачивания активированных ильменитового и аризонитового концентратов

Процесс	Исходный концентрат	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Новый (разрабатываемый)	Ильменитовый (49,2 % Ti O ₂)	90,5	2,39	0,07	3,34	0,74	0,24
	Аризонитовый (65,8 % Ti O ₂)	90,6	2,91	1,07	1,80	1,25	0,28

Образцы искусственного рутила для анализируемых процессов (см. табл.6.9) показаны на рис.6.10.

Видно внешнее сходство полученных синтетических рутилов с рутилами, которые получают в Benilite процессе.

Переработка ильменитовых и аризонитовых концентратов по технологии приведенной на рис. 6.7 обеспечивает получение помимо синтетических рутилов:

- оксидов железа, в которые извлекается не менее 95 % Fe от его содержания в исходном сырье;
- растворы соляной кислоты после регенерации, содержащие не менее 300 г/л HCl (степень возврата HCl в процесс ~95 %).

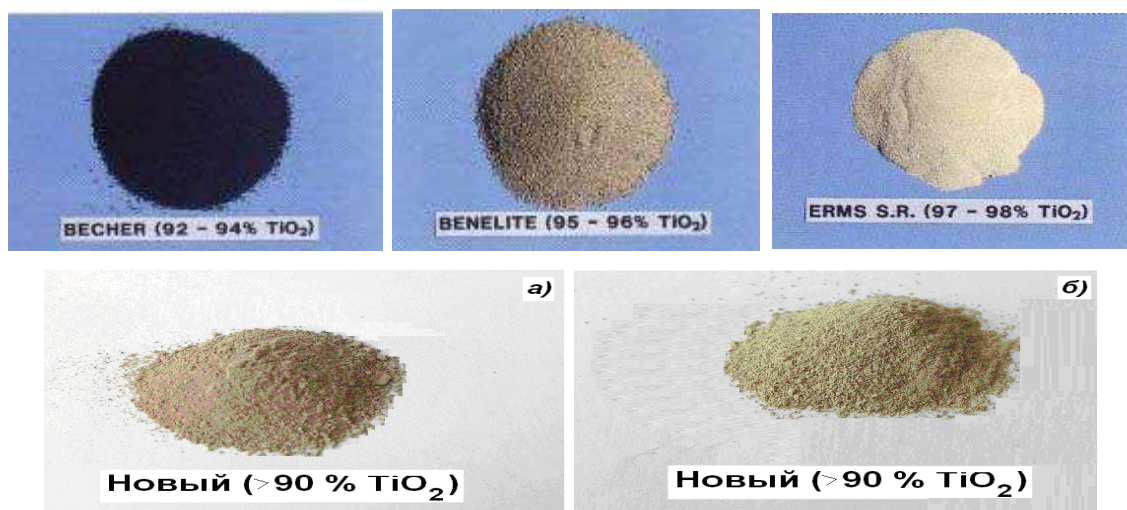


Рис. 6.10 – Образцы искусственного рутила [251], полученные различными способами (из аризонитового а) и ильменитового б) концентратов)

* 80-84 % TiO₂; не более 7,5 % FeO и не более 1,2 % MgO.

Предварительные исследования показали возможность повысить комплексность переработки ильменитового и аризонитового концентратов извлечением сопутствующих титану компонентов в товарные продукты:

- железованадиевый продукт с содержанием $V_2O_5 \sim 2,8 \%$, который в сухом виде является сырьем для получения соединений ванадия, а в прокаленном пригоден для легирования различных сплавов;

- «черновой» хромовый концентрат с содержанием $Cr_2O_3 \sim 6,4 \%$, пригодный для получения индивидуальных соединений хрома;

- оксид железа с содержанием Fe_2O_3 более 99 % применим для получения чистого железа, катализаторов в производстве аммиака, в качестве компонента керамики, цветных цемента и минеральных красок.

- марганцевый концентрат с содержанием $MnO_2 \sim 13 \%$, пригоден для легирования сплавов.

Выбор технологических аппаратов осуществлялся, исходя из следующих основных требований:

- соответствие целям и задачам технологической операции;
- надежность и простота эксплуатации;
- максимальное использование имеющегося на предприятиях оборудования (ОАО «СМЗ», ОАО «ВСМПО-АВИСМА»);
- унификация нового стандартного оборудования;
- учета опыта работы предприятий (ОАО «СМЗ», ОАО «ВСМПО-АВИСМА»).

Применение планетарных центробежных мельниц перспективно, так как в них возможно осуществить процесс измельчения за 10-30 минут, на что традиционное оборудование тратит десятки часов. Обработка же материала с целью механоактивации наиболее эффективна при небольшой продолжительности - менее 5-10 минут. А применения методики оценки ЭСКР** материала после механоактивации по данным рентгеноструктурного анализа [266] делает этот процесс активации сырья целенаправленным и эффективным, в том числе и в условиях производства.

В составе устройства 3 или 4 барабана, которые вращаются относительно центральной оси и вокруг собственной оси в противоположную сторону вращения основного барабана. Наглядно это показано на рис.6.11. На нем представлена принципиальная схема работы планетарной мельницы.

** ЭСКР - энергетического состояния кристаллической решетки

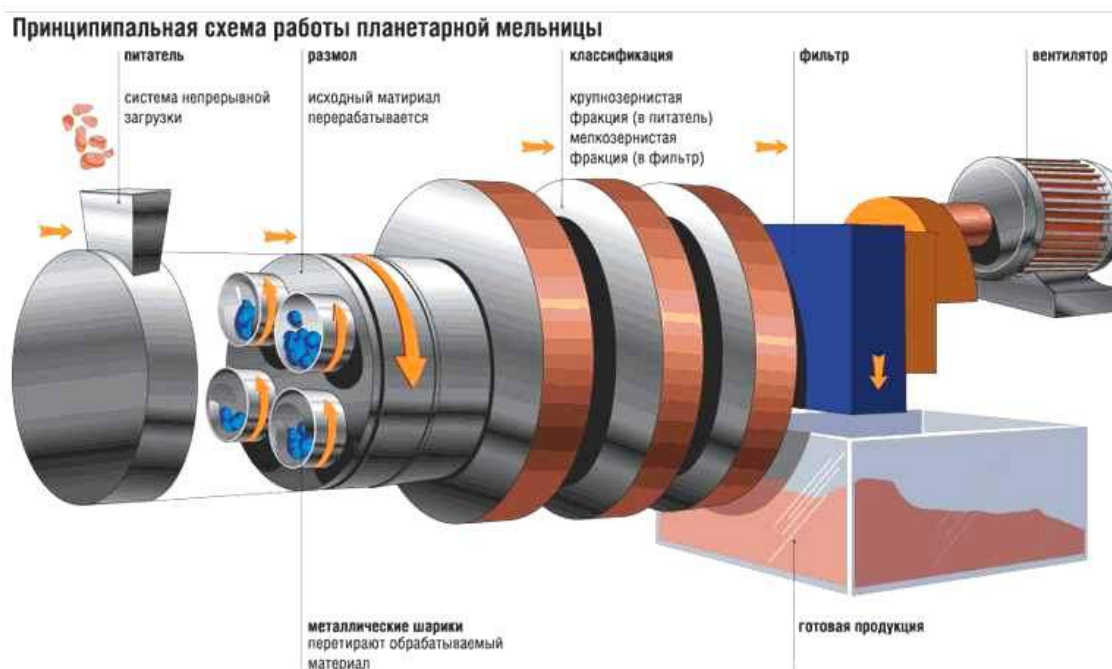


Рис.6.11 – Принципиальная схема работы планетарной мельницы [267]

Скорость вращения барабанов вокруг центральной оси определяет ускорение центробежного поля, которое может в десятки, даже сотни раз превосходить ускорения гравитационного.

В настоящее время уже производят планетарные мельницы промышленного типа (периодического и непрерывного действия) которые используют ускорение 20-25 g, что позволяет добиться производительности от 3 кг/ч до 6 т/ч по кварцевому песку класса (-10) мкм. Интенсивная механическая обработка в планетарных мельницах активизирует вещества, то есть приводит к появлению новых свойств: повышается реакционная способность в твёрдофазном состоянии и при последующей гидрометаллургической обработке [267].

Именно в России рядом предприятий (ООО «Актив-нано», компании «Техника и Технология Дезинтергации» и «Леотек», ЗАО «НОВИЦ», ЗАО «АКТИВАТОР» и др.) созданы планетарные мельницы, способные развивать высокие ускорения и обеспечивать быстрое и эффективное измельчение различных материалов в промышленном масштабе [268-271]. При этом потребляемая мощность мельниц производительностью до 6 т/ч составляет 55-70 кВт.

В связи с тем, что на эффективность механоактивации основное влияние оказывает не крупность [85], а количество запасенной энергии, которая может быть

оценена с применением методики оценки ЭСКР активированного материала по данным РСА, то целенаправленная активация позволит увеличить производительность планетарных мельниц в несколько раз за счет сокращения продолжительности механообработки.

Новый разрабатываемый способ прямого производства искусственного рутила из ильменитовых концентратов (рис.6.7) исключает энергоемкую пирометаллургическую стадию и следовательно необходимость утилизации значительных объемов газов CO_2 , что делает процесс более привлекательным по энергоэффективности и экологическому аспекту. В остальном он наиболее близок к Benilite-процессу, стадия выщелачивания которого характеризуется расходом электроэнергии и пара 30 кВт·ч/т продукта и 1,25 т/т, соответственно.

На ОАО « Гидрометаллургический завод» проведены опытно-промышленные испытания солянокислотного выщелачивания механически активированного ильменитового концентрата для селективного извлечения железа в раствор.

Ильменитовый концентрат Вольногорского ГМК (ТУ-У 14-10-005-98) механически активирован в «сухом» режиме. Энергетическое состояние кристаллической решетки ильменита после механоактивации концентрата, определенное с применением рентгеноструктурного анализа, характеризовался суммарной энергией изменения поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций равной 30 кДж/моль.

Для испытаний использован автоклав объемом 0,1 м³. Переработано 100 кг концентрата. Общий объем переработанной пульпы составил 0,5 м³ при отношении ж:т на стадии выщелачивания 5:1. Продолжительность цикла выщелачивания 0,5 часа; температура 160 °С; концентрация раствора соляной кислоты 310 г/дм³. После фильтрации получено 480 дм³ фильтрата с содержанием (г/дм³): 48 Fe; 2,8 Ti; 0,2 Ca; 0,9 Mg; 0,9 Mn; 0,2 Cr; 1,0 Al; 0,2 V. Остаточная кислотность раствора 245 г/дм³. Осадок выщелачивания после промывки высушен. Выход осадка составил 52 %. Содержание в осадке, в % масс.: 90,1 TiO₂; 0,75 Fe; 0,09 Ca; 0,10 Mg.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности селективного извлечения железа в процессе солянокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов, целевая фаза которых характеризуется суммарной энергией изменения областей когерентного рассеяния и микродеформаций равной 28-30 кДж/моль. Акт опытно-промышленных испытаний приведен в Приложение Е.

Таким образом, новый процесс с целенаправленным применением предварительной механоактивации потребует не более 50-80 кВт·ч/т продукта

электроэнергии и 1,25 т/т пара. По предварительным оценкам предприятия ОАО «ВСМПО-АВИСМА» (акт прилагается, Приложение Е) повышение эффективности вскрытия механически активированных концентратов соляной кислотой позволит снизить не менее чем на 15 % энергоемкость процесса получения искусственного рутила по сравнению с процессами требующих предварительной пирометаллургической обработки концентратов. Экономический эффект от переработки 50 тыс. тонн ильменитового концентрата в год за счет экономии электроэнергии составит 16 млн. рублей

В связи с этим новый способ может быть применен для организации производства искусственного рутила в России из доступного железо-титанового сырья, что позволит расширить объемы производства титановой продукции для ОАО «ВСМПО-АВИСМА» и сырьевую базу для ОАО «СМЗ».

Выводы по главе 6

1. На основании сравнительного анализа промышленных способов производства синтетического рутила обоснована актуальность совершенствования технологий в направлении энерго- и ресурсосбережения и повышения экологической безопасности.

2. Показана перспективность применения механоактивации для интенсификации процесса выщелачивания ильменитовых и аризонитовых концентратов. Однако рациональность режимов механоактивации и выщелачивания ($j:t=5-6$) и упрощение процесса фильтрации обеспечит кратковременная механоактивация ($\tau_{МА} \leq 3$ мин), эффективность которой контролируется по методике оценки ЭСКР целевых фаз концентратов до и после механической обработки.

3. Разработана принципиальная технологическая схема переработки механически активированных ильменитовых и аризонитовых концентратов. Определены и обоснованы режимы технологических процессов.

4. Предприятием ОАО «Соликамский магниевый завод» подтверждена применимость методики оценки ЭСКР для прогнозирования реакционной способности ильменитовых и аризонитовых концентратов в растворах соляной кислоты. В результате разработан новый способ производства искусственного рутила, который прошел успешную апробацию на ОАО «СМЗ», что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний (Приложение Е).

5. Характеристики искусственного рутила, полученного в результате выщелачивания механически активированного ильменитового и аризонитового концентратов аналогичны

характеристикам продукции Benilite-процесса, но превосходят качество титановых шлаков ОАО «ВСМПО-АВИСМА». Содержание TiO_2 не менее 90 %, Fe_2O_3 не более 3 %; ($\text{CaO}+\text{MgO}$) не более 1,5 %.

6. Опытнo-промышленные испытания на ОАО «Гидрометаллургический завод» подтвердили возможность селективного извлечения железа в процессе солянокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов. Содержание компонентов в осадке выщелачивания составило, % масс.: 90,1 TiO_2 ; 0,75 Fe; 0,09 Ca; 0,10 Mg.

7. Реализация технологии позволит снизить не менее чем на 15 % расход электроэнергии по сравнению с действующим на территории России производством. Экономический эффект от переработки 50 тыс. т/год ильменитового концентрата за счет экономии электроэнергии составит 16 млн. рублей (Приложение Е).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основании результатов системного анализа величин средней атомной энергии атомизации, силовых коэффициентов и энергоплотности построены диаграммы химической устойчивости кислородсодержащих минералов к действию кислот и предложена зависимость для расчета теоретически необходимого количества энергии (ΔE_{eff}), которое должно быть усвоено минералом при МА для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия.

2. Разработана методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) кислородсодержащих минералов РМ после МА с применением РСА, что позволило оценить величину каждого из видов энергий, связанных с изменением параметров кристаллической решетки минерала, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций.

3. Выявлен волновой характер структурных изменений ($\Delta E_d; \Delta E_s; \Delta E_e$) в кислородсодержащих минералах РМ в процессе МА, что свидетельствует о цикличности преобразования аккумулированных видов энергий. Установлен линейный характер зависимости количества суммарной энергии запасенной материалом при МА, рассчитанной по данным РСА, от энергии, связанной с изменением параметров кристаллической решетки (ΔE_d). Впервые установлены зависимости интенсивности и эффективности накопления энергии в виде поверхности ОКР (ΔE_s) и микродеформаций (ΔE_e) от свойств активируемого минерала и его крупности.

4. Разработаны критерии оценки эффективности предварительной МА кислородсодержащих минералов РМ для интенсификации их гидрометаллургического вскрытия с применением методики оценки ЭСКР, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_e$), и характером изменения энергосодержания целевого минерала.

Установлено два типа поверхностей отклика изменения энергосодержания минералов от энергии структурных нарушений, и определены условия их трансформации.

Определены закономерности изменения реакционной способности кислородсодержащих минералов РМ после МА концентратов от вида аккумулированной энергии.

Впервые установлены количественные показатели ЭСКР минералов вольфрамит, шеелита, лопарита, перовскита, ильменита, аризонита после кратковременной МА,

обеспечивающие их эффективное вскрытие при низкотемпературном выщелачивании. Установлена корреляционная зависимость экспериментально определенного оптимального значения суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_e$) от ΔE_{eff} , которое является необходимым условием эффективного гидрометаллургического вскрытия минерала РМ после кратковременной МА.

5. Апробирована методика оценки ЭСКР и даны рекомендации для усовершенствования солянокислотного способа переработки ильменитовых и аризонитовых концентратов; низкотемпературных щелочного и содового способов выщелачивания вольфрамитовых и шеелитовых концентратов с применением целенаправленной и эффективной МА.

6. Разработан новый способ производства искусственного рутила из ильменитового и аризонитового концентратов, включающий:

- предварительную механоактивацию концентратов;
- солянокислотное выщелачивание при атмосферном давлении $t=99\text{ }^{\circ}\text{C}$; т:ж=1:6; $[\text{HCl}]=35\text{ }\%$; $\tau=4-8$ часов, либо под давлением $t\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; т:ж=1:6; $[\text{HCl}]=300-310\text{ г/дм}^3$; $\tau=0,5-1$ час;
- сушку и низкотемпературное прокаливание осадков выщелачивания при $t=450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Предлагаемый способ обеспечивает селективное извлечение железа в раствор на уровне не менее 85 % при переходе в раствор титана не более 5 %.

По предварительным оценкам, повышение эффективности вскрытия механически активированных концентратов соляной кислотой позволяет снизить не менее, чем на 15 % энергоемкость процесса получения искусственного рутила по сравнению с известными способами, включающими предварительную пирометаллургическую обработку концентратов.

Таким образом, разработан подход к оценке ЭСКР кислородсодержащих минералов РМ с целью эффективного применения кратковременной предварительной МА для интенсификации низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия концентратов РМ. Впервые для определения энергосодержания и реакционной способности активированных структур применен метод РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer K. Physiklisch-chemische Kristallographie/ Meyer, K. // VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie. – Leipzig, 1968.
2. Хайнике Г. Трибохимия : Пер. с англ. / Хайнике, Г. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
3. Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling/ Zhang, D.L. // Progr. Mater. Sci. - 2004. - № 49. - P. 537-560.
4. Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации / Медведев, А.С. – М.: МИСиС, 2005.
5. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1986
6. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 155 с.
7. Balaz, P. Preparation of nano-crystalline minerals by high energy milling / E. Godocikova, L. Krillova, P. Lobotka, E. Gock // Material Science Engineering. - 2004.
8. Химическая активность и структурные особенности молибденсодержащих продуктов после механического и радиационного воздействия / А.М. Богомолов, Д.И. Закарчевный, А.А. Кальков и др. // Комплексное использование минерального сырья. - 1987. - №9. - С.23-26.
9. Каминский, Ю.Д. Опыт применения центробежных аппаратов при переработке рудного и россыпного золота / Ю.Д. Каминский, М.Г. Денисов // Докл. научн. семинара «Добыча золота. Проблемы и перспективы». – Хабаровск, 1997. - Том 3. - С. 491-492.
10. Самойлов, В.И. Разработка технологии механоактивации бериллового концентрата и последующего его механического вскрытия серной кислотой / В.И. Самойлов // Цветные металлы. - 2006. - №7. - С.63-68.
11. Самойлов, В.И. Исследование кинетики сернокислотного вскрытия механоактивированного берилла / В.И. Самойлов, Н.А. Куленова, Н.А. Байгазова // Цветные металлы. - 2010. - №3. - С.69-71.
12. Barghi, M.Sh. Effect of Specific Surface Area of a Mechanically Activated Chalcopyrite on Its Rate of Leaching in Sulfuric Acid-Ferric Sulfate Media / M.Sh. Barghi, A.H. Emami, A. Zakeri // Metallurgical and Materials Transactions B.
13. Медведев, А.С. Механоактивация в гидрометаллургии вольфрама / А.С. Медведев, Н.Н. Ракова // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. - 2001. - №6. - С.18-23.

14. Balaz, P. Механохимическое выщелачивание упорных комплексных сульфидных руд: от лабораторных испытаний к пилотным заводским экспериментам / P. Balaz, R. Kamel // Химия в интересах устойчивого развития. - 1998. - №6. - С.259-261.
15. Аманжолова, Л.У. Азотнокислотное разложение шеелитовых концентратов и разработка технологии получения товарной вольфрамсодержащей продукции / Л.У. Аманжолова // Автореф. Дис. канд. техн наук. – Алматы, 2010.
16. Amer, A.M. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concenryrate / A.M. Amer // Hydrometallurgy. - 2002. - V.67. - P.125-133.
17. Balaz, P. Non-oxidative leaching of mechanically activated stibnite / P. Balaz, V. Briancin, V. Sepelak et al. // Hydrometallurgy. - 1992. - V.31. - P.201-212.
18. Balaz, P. Thiourea leaching o silver from mechanically activated tetrahedrite / P. Balaz, J. Ficerova, R. Kammel // Hydrometallurgy. - 1996. - V.43. - P.367-377.
19. Kalinkin A.M. Mechanical activation of natural titanite and its influence on mineral decomposition / A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, V.N. Makarow // J.Miner. Process. - 2003. - V.69. - P. 143-155.
20. Tkasova, K. Mechanical activation of Minerals / K. Tkasova // Amsterdam: Elsevier Publisher. - 1989.
21. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов – М.: Недра, 1988. – 2008 с.
22. Бортников, А.В. О некоторых результатах исследований влияния характера механических воздействий при извлечении минерального сырья на показатели обогащения и гидрометаллургии / А.В. Бортников, Н.С. Михайлова, В.В. Беликов и др. // Обогащение руд. - 1984. - №6. - С. 6-10.
23. Кулебакин, В.Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах / В.Г. Кулебакин – Новосибирск: Наука, 1988. – 272 с.
24. Кулебакин, В.Г. Изменение структуры и химической активности некоторых сульфидов после сверхтонкого измельчения / В.Г. Кулебакин, Т.С. Юсупов, В.И. Молчанов // Физико-химические исследования активированных веществ. – Новосибирск. - 1975. - С. 117-124.
25. Кулебакин, В.Г. Превращения сульфидов при активировании / В.Г. Кулебакин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 209 с.
26. Гусев, Г.М. Поведение сульфидов тяжелых металлов при диспергировании / Г.М. Гусев, В.И. Молчанов // Механохимические явления при сверхтонком измельчении. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. - 1971. - С. 55-61.

27. Смагунов, В.И. Об особенности окисления пирита, активированного сверхтонким измельчением / В.И. Смагунов, Б.М. Рейнгольд, В.И. Молчанов // Журнал прикладной химии. - 1976. - Т. XIX, вып.10. - С. 2339-2341.
28. Анциферов, В.Н. Исследование кинетики измельчения диоксида циркония в дезинтеграторной установке IA 12 / В.Н. Анциферов, В.Ю. Горохов, И.Г. Севастьянова // Порошковая металлургия. Покрывтия и пленки, получаемые физико-металлургическими методами. - 1987. - Т. – 16 с.
29. Бацуев, А.А. Исследование физико-химических основ интенсификации процесса вскрытия и переработки комплексных Ta-Nb концентратов Восточной Сибири / А.А. Бацуев // Комплексное использование минерального сырья. - 1986. - №10. - С. 20-22.
30. Пряхина, Т.А. Механическая активация – перспективный способ повышения реакционной способности трудно перерабатываемого титанового сырья / Т.А. Пряхина, А.И. Воробейчик, Е.Г. Авакумов и др. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. Наук. - 1985. - №11. Вып. 4. - С. 34-41.
31. Зеликман, А.Н. Механоактивация вольфрамовых минералов / А.Н. Зеликман, А.С. Медведев, Н.Н. Ракова // Цветные металлы. - 1985. - №4. - С.61-64.
32. Balaz, P. Mechanochemistry in Nano Science and Minerals Engineering / P. Balaz // Berlin: Springer. - 2008.
33. Хинт, И.А. Основы производства силикальцитных изделий / И.А. Хинт – Л.: Госстройиздат, 1962. – 604 с.
34. Heinike G., Bock N., Harenz H., Anorg Z. // Allig. Chem. - 1970. - Bd 372. - P.162-170.
35. Егорычев, К.Н. Способ получения карбидов тугоплавких металлов/ К.Н. Егорычев, А.Г. Ермилов, В.И. Шаповалов, Ю.П. Башуров// А.с. 1027927 СССР. - 1983. - Бюлл. №25.
36. Li Jiong-yi. Synthesis of Nanograined WC-Co Hard Alloy Composite Powders by Reaction Thermal Treatment Process / Li Jiong-yi, Gao Shun-hua, Lin Xin-Ping, Gao Hai-yan, Li Yuan-yuan.// Heat Treatment of Metals –2005. - Issue 30. №7. - P.56-59.
37. Lyakhov, N.S. In Proceedings of the Second Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry / N.S. Lyakhov, G.Jimbo, M.Senna, Y.Kuwohara // Publishing Societe Powder Technology, Tokyo. - 1988. - P. 59
38. Pavlukhin Y.T., Medikov Ya.Ya., Boldyrev V.V.// J. Solid State Chem. 1984. - V. 53. - P.155.
39. Pavlukhin Yu.T., Medikov Ya.Ya., Boldyrev V.V.// Rev. Solid State Sci. 1988. - № 2. - P.603.
40. Heegn H. In Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry // Cambridge Intersci. Publ., Cambridge, - 1993. - P. 11

41. Schwarz R.B., Koch C.C.// Appl. Phys. Lett. - 1985. - V.49. - P.146
42. Maurice D.R., Courtney T.// Metal. Trans. A. - 1990. - № 21. - P. 289
43. Maurice D., Courtney T.H.// Metallurg. Mater. Trans. A. - 1994.- № 25. - P. 2091.
44. Courtney T.H.// Mater. Trans. - 1995. - V. 36 (2). - P. 110
45. Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux-Gaffet N.// Mater. Trans.JIM. - 1995. - V. 36 (2). - P.198
46. Stevulova N.S., Balintova M., Tkacova K.// J. Mater. Synth. Proc. - 2000. - V.8(5/6). - P. 265.
47. Delogu F., Deidda C., Mulas G., Schifèni L., Cocco G.// J. Mater. Sci. - 2004. - V.39. - P.5121
48. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.// Powder Technol. - 2000. - V.107 (2). - P.93 .
49. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.// Powder Technol. - 2000. - V. 107 (3). - P.197.
50. Sasikumar, C. The Effect of Mechanical Activation on Energetics and Dissolution Kinetics of Indian Beach Sand Ilmenite / C. Sasikumar // Thesis submitted for degree of doctor of philosophy in metallurgical engineering. Department of metallurgical engineering Institute of Technology Banaras Hindu University Varanasi, India - 2009. – 175 p.
51. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах: моногр. / В.А. Полубояров, О.В. Андрюшкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011. - 604 с.
52. Екобори, Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел / Т. Екобори. – М.: Металлургия, 1971.
53. Hess W. Einfub der Schubbeanspruchung und des Verformungsverhaltens bei der Druckzerkleinerung von Kugeln und kleine Partikeln:Dissertation / W. Hess // W. Hess. – Karlsruhe. - 1980.
54. Kendall K. The impossibility of comminuting small particles by compression / K. Kendall //Nature. - 1997. - V.272. - P.710-711.
55. Бацанов, С.С. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ / С.С. Бацанов, В.П. Бокарев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1980. - Т.16. №9. - С. 1650-1652.
56. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии - 2006. - Т.75.№3. - С.203-216.
57. Русанов А.И // Журн.общ.химии. - 2000. - Т.70. - С.353
58. Русанов А.И//Журн.общ.химии. - 2002. - Т.72. - С.353
59. Молчанов, В.И. Физико-химические свойства дисперсных материалов / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – М.:Недра, 1981.- 201с.

60. Еремин А.Ф., Гольдберг Е.Л., Павлов С.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. - 1985. - №6.-С.31.
61. Гольдберг Е.Л., Рыков А.И., Еремин А.Ф. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. - 1985. - №6. - С.20.
62. Ермилов, А.Г. Предварительная механоактивация: моногр. / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева. – М.:Изд. Дом МИСиС, 2012.-135 с.
63. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев – Новосибирск: Наука, 1983.
64. Boldyrev, V.V. Mechanical activation of inorganic solids / V.V. Boldyrev // Proc. 4th Japan – Russia Symposium on Mechanochemistry. Nagoya. - 1992. - P.1-20.
65. Kuriyama, M. Effect of ball size on the grinding rate of a planetary ball mill / M. Kuriyama, T. Honma, Y. Kanda // Kogaku Ronbunshu. - 1986. - №12. - P. 116-119.
66. Zhao Q.-Q. The mechanism and Grinding Limit of Planetary Ball Milling / Zhao Q.-Q., Yamada S., Jimbo G. // KONA. - 1989. - №7. - P. 26-36.
67. Gaffet N. Processing of Metals and Alloys / N. Gaffet // Materials Science and Technology. - 1991. - V.15. - P.601.
68. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. - 1994. - Т.63.№12. - С. 1031-1043.
69. Болдырев, В.В. Эффективность измельчительных аппаратов для механического активирования твердых тел / В.В. Болдырев // Обогащение полезных ископаемых. – Новосибирск:ИГД СО АН СССР. - 1977. – С.3-10.
70. Колобердин, В.И. Исследование влияния механической активации минерального сырья на скорость его обжига / В.И. Колобердин // Изв. СО АН СССР.Сер. хим. наук. - 1983. - №14.Вып.6. - С.42-45.
71. Колобердин, В.И. Влияние условий механической обработки на химическую активность минерального сырья / В.И. Колобердин // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. - 1987. - Т.30.№4. - С.113-117.
72. Параметры механоактивации и способы их оценки [Электронный ресурс] - URL: <http://www.crystallography.ru/MA/control.html> (дата обращения: 17.05.2013 г.)
73. Iasonna, A. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena / A. Iasonna, M. Magini // Acta Materialia. - 1996. - V.44.№3. - P.1109-1117.
74. Butyagin, P.Yu. Determination of energy yield of machanochemical reactions / P.Yu. Butyagin, I.K. Pavlichev // Reactivity of Solids. - 1986. - V.1. - P.361-372.

75. Streletskii, A.N. Proceedengs of II Int.Conf. of Structural Application of Mech. Alloying, Vancouver / A.N. Streletskii // ASM International Materials Park Publishing, Canada, Ohio. - 1993. - P.51.
76. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа / А.Б. Борунова, Ю.В. Жерновенкова, А.Н. Стрелецкий, В.К. Портной // Сб. научных трудов «Обработка дисперсных материалов и сред», , Одесса. - сентябрь 1999. - выпуск 9 - С. 158-160.
77. К вопросу об оценке эффективности действия различных машин в качестве механических активаторов / В.В. Болдырев, С.В. Павлов, В.А. Полубояров, А.В. Душкин // Неорганические материалы. - 1995. - Т.31. - С.1128-1138.
78. Takacs L. Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors / Takacs L., Sepelak V. // Journal of Materials Science. - 2004. - V.39. - P.P. 5487-5489.
79. Kwon, Y.S. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Kwon Y.S., Gerasimov K.B., Yoon S.K. // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. - V.346. №1-2. - P.P.276-281.
80. Takacs L. Self-sustaining reactions induced by ball milling / Takacs L. // Progress in Materials Science. - 2002. - V.47. - P.355-414.
81. Rusanov, V. On the development mechanism and kinetics of the explosive mechanochemical synthesis / Rusanov V., Chakurov Chr.// Journal of Solid State Chemistry, - 1989. - V.79. - P.181-188.
82. Егорычев, К.Н. Перспективы применения механического активирования низкоэкзотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС-технологией / К.Н. Егорычев, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов // Известия ВУЗов. Цв. Metallurgy. – 1996. – №6. – С.49-52.
83. Ермилов, А.Г. Исследование некоторых путей интенсификации вскрытия цирконовых концентратов различными реагентами / Ермилов А.Г. Автореф. дисс.... канд.техн. наук. – Москва, 1997.
84. Цыплаков, Д. С. Механоактивация глинистого сырья – эффективный способ улучшения эксплуатационных характеристик керамических материалов / Цыплаков Д. С., Корнилов А. В., Лыгина Т. З., Пермяков Е. Н.
85. Траутвайн, А.И. Асфальтобетон с использованием механоактивированных минеральных порошков на основе кремнеземсодержащего сырья. / Траутвайн А.И. Автореф. дисс. канд.техн. наук. – Белгород, 2012.

86. Юсупов, Т.С. Трибохимическая обработка кварц-полевошпатных руд при флотационном разделении / Т.С. Юсупов, Е.А. Кириллова, М.П. Лебедев // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2013. - №2. - С.147-154.
87. Штайнике, У. Механически индуцированная реакционная способность кварца и ее связь с реальной структурой / Штайнике У. //Изв. СО АН СССР. - 1985. - Вып.3.
88. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов / Молчанов В.И., Юсупов Т.С. - М.: Недра, 1981.
89. Чижевская, С.В. Влияние механической активации на процесс разложения цирконосиликатов минеральными кислотами / С.В. Чижевская, М.В. Поветкина, А.М. Чекмарев, Е.Г. Авакумов // Химия в интересах устойчивого развития. - 1998. - №6. - С. 199-205.
90. Фадеева, В.И. Тонкая кристаллическая структура феррошпинелей и гематита как характеристики неравновесного состояния / В.И. Фадеева // Итоги науки и техники. Серия. хим. термодинамики и равновесия. - 1984. - Т.6. - С.44-76.
91. Ермилов, А.Г. Методика оценки реакционной способности отдельных компонентов предварительно активированных материалов (шихт, концентратов руд) / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева //Ноу-хау зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности ГОУ ВПО МИСиС №122-012-2005 от 23 декабря 2005 года
92. Вишняков, Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов / Я.Д. Вишняков – М.: Металлургия, 1975.
93. ГОСТ 25702.0-83-ГОСТ 25702.18-83. Концентраты редкометаллические. Методы анализа. – М.:ГОСТ ССР,1994.
94. ГОСТ 11884.1-78. Концентрат вольфрамовый. Методы определения вольфрамового агидрида.-М.:ИМП Издательство Стандартов, 1999.
95. ГОСТ 29251. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования. –М.:СТИ, 2008.
96. ГОСТ 29227. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования. –М.:СТИ, 2008.
97. ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. –М.:СТИ, 2006.
98. ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия. –М.:СТИ, 20011.
99. ГОСТ 19908 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия. –М.:СТИ, 2011.

100. ГОСТ 4214. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа.–М.:СТИ,2008.
101. Петтиджон, Ф.Дж. Осадочные породы / Ф.Дж. Петтиджон – М.:Недра,1981. - 751с.
102. Методы минералогических исследований: Справочник / Под ред. А.И. Гинзбурга. – М.:Недра, 1985. - 480 с.
103. Бергер, М.Г. Седиментологическая система минералов и фундаментальные основы терригенной минералогии / М.Г. Бергер – М.:ЛЕНАНД, 2009. - 272 с.
104. Cailleux, A. Initiation a l'étude des sables et des galets / Cailleux A., Tricart J. - Paris, 1963. - 376 p.
105. Урусов, В.С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов – М.:Наука, 1975. - 335 с.
106. Зуев, В.В. Энергоплотность вещества и свойства минералов / В.В. Зуев // Обогащение руд. - 1998. - №1. - С.27-29.
107. Константы неорганических веществ: Справочник/ Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко – М.:Дрофа, 2006. - 685 с.
108. Минералогический справочник технолога-обогапителя / Б.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер, Г.А. Митенков. – Л.:Недра, 1985. - 264 с.
109. Зуев, В.В. Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов от разности электроотрицательности катионов / В.В. Зуев // Геохимия. - 1986. - №5. - С.1160-1169.
110. Булах, А.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов / А.Г. Булах, К.Г. Булах. – Л.: Недра, 1978. - 167 с.
111. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон – М.: Металлургия, 1973. - 608 с.
- 112.Оспанов, Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных процессов / Х.К. Оспанов – Алма-Ата: КазГУ, 1990. - 156 с.
113. Оспанов, Х.К. Обоснование последовательности растворения минералов бериллия / Х.К. Оспанов // Журнал неорганической химии. - 1983. - Т.28.Вып.2. - С.324-328.
114. Оспанов, Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов / Оспанов Х.К. – М.:Недра,1993. - 174 с.
115. Ospanov, Kh.K. Physical and chemical foundation for selective dissolution of minerals / Kh.K. Ospanov // London: Flint river,1993. - 167 p.
116. Ospanov, Kh.K. Theory of controlling a physico-chemical process-taking place at the interface solid-liquid / Kh.K. Ospanov // London: Flint river,2004. - 124p.

117. Оспанов, Х.К. Теория управления физико-химическими процессами, протекающими на границе твердое тело-жидкость и перспективы ее использования / Х.К. Оспанов. – Алматы: Комплекс, 2004. - 133 с.
118. Вертушков, Г.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: Справочник / Г.Н. Вертушков, В.Н. Авдонин. – М.: Недра, 1992. - 489 с.
119. Годовиков, А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. - 647 с.
120. Поваренных, А.С. Твердость минералов / А.С. Поваренных – К.: Изд-во АН УССР, 1963. - 304 с.
121. Богатырева, Е.В. Критерии оценки химической устойчивости минералов / Е.В. Богатырева // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2013, - №1
122. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: Изд-во БИНОМ, 1999. - 176 с.
123. Патент РФ №2279950 Способ получения изделий из пористого демпфирующего материала/ Ермилов А.Г., Лопатин В.Ю., Шмыгин Н.П.
124. Ибатуллин, И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев / И.Д. Ибатуллин. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2008. - 387 с.
125. Ван-Бюрен, Х.Г. Дефекты в кристаллах. Пер. с англ. / Х.Г. Ван-Бюрен. – М.: ИЛ, 1962. – 584 с.
126. Рид, В.Т. Дислокации в кристаллах / В.Т. Рид. – М.: Металлургиздат, 1957. – 279 с.
127. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
128. Новиков, И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.
129. Алаева, С.С. Моделирование процессов механической активации твердых тел на основе макроскопического квантового подхода. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук / С.С. Алаева – Иваново: ИГХТУ, 2002.
130. Полубояров, В.А. Оценка эффективности химических реакторов для механической активации твердофазного взаимодействия. Сообщ.1 / В.А. Полубояров, И.А. Паули, В.В. Болдырев, М.И. Таранцова // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. - Вып.2. - С.635-645.
131. Ермилов, А.Г. Оценка эффективности активации многофазных систем с помощью рентгеноструктурного анализа / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева, А.С. Медведев // Изв.

Вузов Цв.металлургия. - 2006. - №3. - С.28-33.

132. Бацанов, С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М.:Диалог МГУ, 2000. - 292 с.

133. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. - М.: "Высшая Школа", 1973. - 656с.

134. Ферсман, А.Е. Избранные труды. Т.4 / А.Е. Ферсман – М.:Изд-во АН СССР, 1958. - 588 с.

135. Алексеенко, В.А. Основные факторы накопления химических элементов организмами / В.А. Алексеенко // СОЖ. - 2001. - Т. 7. - № 8. - С. 20-24.

136. Зуев, В.В. Использование величин удельных энергий кристаллических решеток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств / В.В. Зуев, Г.Я. Аксенова, Н.А. Мочалов и др. // Обогащение руд. - 1999. - № 1-2. - С. 48-53.

137. Урусов, В.С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов. - М.: Наука, 1975. - 335с.

138. Зуев, В.В. Энергоплотность вещества и свойства минералов / В.В. Зуев // Обогащение руд. - 1998. - №1. - С. 27-29.

139. Зуев, В.В. Физические свойства минералов и других твердых тел как функция их энергоплотности / В.В. Зуев, Н.А. Мочалов, А.И Щербатов // Обогащение руд. - 1998. - № 4. - С. 22-28.

140. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.:Химия, 1967. - 184с.

141. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы) / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер - М.: Металлургиздат, 1963. - 416 с.

142. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. - К., 1962. - 660 с.

143. Куликов, Б.Ф. Минералогический справочник технолога - обогатителя / Куликов Б.Ф., В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер - Л.:Недра, 1978. - 206 с.

144. Богатырева, Е.В. Оценка доли энергии, запасенной при механической активации минерального сырья / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Неорганические материалы. - 2008. - том 44. №2. - С.242-247

145. Мамыров, Э.М. Дифференциация наиболее распространенных веществ литосферы по удельной энергии атомизации / Э.М. Мамыров. - Ф.:Илим, 1989. - 208 с.

146. Зуев, В.В. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные цементы) / В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. – С.-Петербург, 2006. – 139 с.
147. Вольдман, Г.М. Оценка степени воздействия при механическом активировании материалов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман, А.Г. Ермилов // Изв. Вузов. Цв. металлургия. – 1979. – №4. – С.24-26.
148. Вольдман, Г.М. Об оценке усвоенной энергии при механическом активировании / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман, А.Г. Ермилов // Изв. СО.АН СССР. Сер. хим. Наук. – 1979. – №9.Вып.4. – С.33-35.
149. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – М.:Металлургия, 1993. – 400с.
150. Басарыгин, Ю. М. Бурение нефтяных и газовых скважин. — Учеб. пособие для вузов. / Ю. М. Басарыгин, А. И. Булатов, Ю. М. Проселков. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — 632 с.
151. Деформационные свойства скальных грунтов / Статьи/ ПрогрессГео [Электронный ресурс] - URL: <http://mdgtpress.ru/articles/articles-deformacionnyye-svoistva-skalnyh-gruntov> (дата обращения: 15.05.2015 г.)
152. Беломестных, В.Н. Коэффициенты Пуассона кристалла оксида меди при изменении температуры и давления / В.Н. Беломестных, Э.Г. Соболева // Вестник Бурятского Государственного Университета. – 2014. – №3. – С.94-97.
153. Богуславский, М. А. Геолого-петрофизическая и финансово-экономическая оценка алмазности трубки «Комсомольская» (Якутия). Автореферат канд.г.-м. наук / М. А. Богуславский. – М.: 2009. – 25 с.
154. Алексеев А.Д. Эффективная поверхностная энергия / А.Д. Алексеев, Е.В. Гладкая, В.Н. Ревва, В.И. Чистоклетов // Физико-технические проблемы горного производства. - Донецк, 2001. - Выпуск 4.
155. Ходаков, Г.С. Физика измельчения / Г.С. Ходаков. – М.:Наука. – 1972. – 308 с.
156. Зеликман, А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман. – М.:Металлургия, 1986. – С.52-53.
157. Вольдман, Г.М. Исследование выщелачивания вольфрамитового концентрата раствором NaOH / Г.М. Вольдман // Цветные металлы. - 2001. - №6. - С.91-95.
158. Богатырева, Е.В. Совершенствование щелочного низкотемпературного выщелачивания вольфрамитовых концентратов. Автореф. дисс. канд. техн. наук / Е.В. Богатырева. – М.:МИСиС, 2000.

159. Медведев, А.С. Особенности разложения низкосортного вольфрамитового концентрат растворами щелочи / А.С. Медведев, Е.В. Богатырева // Цветные металлы. - 1999. - №12. - С. 66-69.
160. Amer, A.M. Investigation of the direct hydrometallurgical processing of mechanically activated low-grade wolframite concentrate / A.M. Amer // Hydrometallurgy. - 2000. - V.58. - P.251-259.
161. Liu Mao-sheng. Mechanical Activated Caustic Decomposition of Tungsten Concentrate with a High Content of Calcium / Liu Mao-sheng, Sun Pei-mei, Li yun-jiao et al. // ICHM '92. Changsha: International Academic Publishers. – 1992. - P.296-301.
162. Максимюк, И.Е. Кассетериты и вольфрамиты. Под ред. Юшко С.А. / Максимюк И.Е. – М.: Недра, 1973. - 136 с.
163. Богатырева, Е.В. Способ вскрытия вольфрамитовых концентратов / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов, А.Д. Цыренова // Пат. 2506330 Российская Федерация, МПК С22В 34/36, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2012149783/02; заявл. 22.11.2012; опубл. 10.02.2014, Бюл. №4. – 8 с.
164. Богатырева, Е.В. Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации шеелитового концентрата с помощью рентгеноструктурного анализа / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Цветные металлы. – 2013. - №3.
165. Богатырева, Е.В. Способ вскрытия шеелитовых концентратов./ Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Пат 2496896 Российская Федерация, МПК С22В 3/12, С22В 34/36, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2012143267/02; заявл. 10.10.2012; опубл. 27.10.2013, Бюл. №30. – 5 с.
166. Калинин, В.Т. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья / В.Т. Калинин, А.И. Николаев, В.И. Захаров - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1999. - 225 с.
167. Федоров, С.Г. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С.Г. Федоров, А.И. Николаев, Ю.Е. Брыляков и др. – Апатиты, 2003. - 196 с.
168. Здорик, Т.Б. Атлас минералов и руд редких металлов / Т.Б. Здорик, С.А. Горжевская, И.И. Куприянова и др. - М.: Недра, 1977. – 264 с.
169. Косынкин, В.Д. Состояние проблемы тория в России / В.Д. Косынкин, В.М. Котова, В.В. Шаталов // Химическая технология. – 2004. – №3. – С.30-35.
170. Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова / А.И. Николаев - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1991. - 118 с.
171. Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита. Научная конференция. С.-Пб. - 2001. – 285 с.

172. Л.З. Быховский. Нетрадиционные источники получения титана и редких металлов / Л.З. Быховский, В.С. Кудрин, Л.П. Тигунов и др. // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. Обзорная информация. Выпуск 4-5. М.: ЗАО «Геоинформцентр» – 2003. – 98 с.
173. Николаев, А.И. Попутное производство редкоземельных металлов при переработке перовскитового концентрата Африкандского месторождения / А.И. Николаев, В.Т. Калинин // Цветные металлы. - 2012. - №3. - С.64-69.
174. Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XXI века. Т.3 Металлургия редких и рассеянных элементов / Отв. редактор Д.В. Дробот. – М.1999.
175. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах / Д.А. Минеев. – М.:Недра, 1969.-184 с.
176. Лебедев В.Н., Локшин Э.П., Маслобоев В.А. и др. // Цветные металлы. 1997. - №8. - С.46-51.
177. Зоц, Н.В. Способ переработки лопаритового концентрата/ Н.В. Зоц, С.В. Шестаков // Пат. 2145980 РФ. дата публикации 27.02.2000
178. Кристаллическая структура лопарита / Н.В. Зубкова, Аракчеева А.В., Д.Ю. Пущаровский, Е. И. Семенов, Д. Атенцио / /Кристаллография. - 2000. - том 45. №2. - С.242-246.
179. Крохина, А.Г. Определение теплового эффекта реакции хлорирования лопарита – титанониобата редких земель / А.Г. Крохина, В.А. Крохин // Цв. Металлы. - 1975. - №5. - С.53-55.
180. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. - М.: Химия, 1978. - 392с.
181. Зуев, В.В. Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов / В.В. Зуев // Геохимия. - 1986. - №8. - С.1160-1169.
182. Куликов, Б.Ф. Минералогический справочник технолога-обогапителя / Б.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер, Г.А. Нитенков. - Л.:Недра. 1985. - 264 с.
183. Богатырева, Е.В. Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Неорганические материалы. – 2011. - т. 47. -№9.
184. Шелехов, Е.В. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов / Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова // МиТОМ. - 2000. - №8. - С. 16-19.
185. Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов, Т.А. Свиридова и др. // Неорганические материалы. - 2011. - том 47. №6. - С. 877-883.

186. Богатырева, Е.В. Способ вскрытия лопаритовых концентратов / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Патент РФ №2506333. Дата подачи заявки 22.11.1012. Опубликовано 10.02.2014 - Бюл.№4.
187. А.С. 1366476 СССР. Способ переработки перовскитового концентрата. Бюл. № 2, 1988
188. патент Германии N 285083, МПК С 01 G 23/04, 1990
189. Патент РФ № 2149908 от 27.05.2000
190. Николаев, А.И. Азотнокислотно-гидрофторидная технология переработки перовскита / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Г. Майоров, В.Б. Петров // Цветные металлы. - 2002. - №9. - С.65-68
191. Богатырева, Е.В. Способ вскрытия перовскитовых концентратов / Богатырева Е.В., Кучина И.Ю., Ермилов А.Г. // Пат. 2525025 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/06. заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2013128243/02; заявл. 20.06.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. №22. – 6 с.
192. Маслобоев, В.А. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки / В.А. Маслобоев, В.Н. Лебедев. - Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1991.-149с.
193. Резниченко, В.А. Титанаты: научные основы, технология, производство / В.А. Резниченко, В.В. Аверин, Т.В. Олюнина. – М:Наука, 2010.-267 с.
194. Обзор рынка титанового сырья в СНГ. – Инфолайн, 2011.
195. Карелин, В.А. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов: Монография / В.А. Карелин, А.И. Карелин – Томск.: Изд-во НТЛ, 2004.-221 с.
196. Садыхов, Г.Б. Новая технология переработки нефтеносных лейкоксеновых песков Ярегского месторождения с получением рутила / Г.Б. Садыхов, И.А. Зеленова, В.А. Резниченко // Наука и техника. - 2002. - №6
197. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: Металлургия, 1991
198. Скиба, Г.С. Способ разложения минерального и техногенного сырья / Скиба Г.С., Коровин В.Н., Воскобойников Н.Б., и др. // Патент РФ № 2149908.
199. Богатырева, Е.В. Способ переработки аризонитовых и ильменитовых концентратов/ Е.В. Богатырева, А.В. Чуб, А.Г. Ермилов // Пат. 2490346 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, С22В 3/10. № 2012112371/02; заявл. 02.04.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. №23. – 6 с.
200. Тарасов, А.В. Металлургия титана / А.В. Тарасов – М.:ИКЦ «Академкнига», 2003.- 328 с.

201. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ. Справочник / Р.А. Лидин, Л.Л., Андреева В.А. Молочко – М.:Дрофа, 2006. - 685 с.
202. Gille, G. Submicron and ultrafine grained hard metals for microdrills and metal cutting inserts/ G.Gille, B. Szeny, K.Dreyer et al. // 15-th International Plansee Seminar 2001. Proceedinge. - Vol 2.-P.782-816.
203. Lin Sha Gang. Получение нанокристаллического WC/Co с добавками Y/ Lin Sha Gang, Yang Gnibin e.a.// Zhongguo xitu xuebie. J. Chin. Rare Earth Soc.-2003.-21.-№ 6.-p.29-34
204. Клячко, Л.И. Нанокристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и вольфрам-кобальтовые сплавы на их основе / Л.И. Клячко, В.А. Фальковский, В.А. Смирнов – М.:ВНИИТС, 2004.
205. Третьяков, В.И. Основы металловедения и технология производства спеченных твердых сплавов / В.И. Третьяков – М.:Металлургия, 1976.
206. Либенсон, Г.А. Процессы порошковой металлургии / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий – М.:МИСиС, 2001.
207. Твердые сплавы, тугоплавкие металлы, серхтвердые материалы: Реф.сб.науч.тр. – М.:Руда и металлы, 1999. - 262 с.
208. Модификация твердого сплава ВК-8 присадкой нанопорошка карбида вольфрама / Борисенко Н.И., Пушкин В.В., Лебедев А.В., Молдавер В.А. // Металлы. - 2003. - №7-8. - С.30-31
209. Арсентьева, И. Ультрадисперсные порошки металлов / И. Арсентьева, Б. Ушаков, А. Арсентьев и др. // Национальная металлургия. - 2002. - №4. - С.66-71.
210. Иванова, В.С. Периодические изменения стабильности структуры атома и наночастиц, как отражение квантовых свойств наномира / В.С. Иванова, Т.Э. Фольманис // Тяжелое машиностроение. - 2004. - №7. - С.11-15.
211. Благовещенский, Ю.И. Наноразмерные и субмикронные порошки для твердосплавной и других отраслей порошковой металлургии / Ю.И. Благовещенский, Н.В. Кобзарев, А.В. Лебедев и др. // Технический прогресс в атомной промышленности. - 2001. - №1. - С.46-50.
212. Ермилов, А.Г. Нанокристаллические материалы из металлоорганики / А.Г. Ермилов, В.Ю. Лопатин. – М.:Изд. Дом МИСиС, 2013. – 164 с.
213. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. - М.: "Высшая Школа", 1973. - 656с.
214. Алексеенко, В.А. Основные факторы накопления химических элементов организмами / В.А. Алексеенко // СОЖ. - 2001. - Т. 7. № 8. - С. 20-24.

215. Большаков, К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 3 / К.А. Большаков. – М.: Высшая школа, 1976. - 321 с.
216. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справочное издание/ Андриевский Р.А., Спивак И.И. – Челябинск: Metallurgy, 1989. - 368 с.
217. Косолапова, Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова.- М.: Metallurgy, 1968. - 300 с.
218. Износостойкие материалы высокой твердости: сверхтвёрдые материалы, металлоподобные соединения, неметаллические бескислородные/ Информация для инженеров/НИОКР, инженерные расчеты и услуги, доска объявлений – URL: http://www.higheexpert.ru/content/hwr_materials/hard_materials.html (дата обращения:17.05.2013 г.).
219. Tungsten Carbide (WC), bulk/ Material/ An information portal for the MEMS and Nanotechnology community – URL: <http://www.memsnet.org/material/tungstencarbidewcbulk> (дата обращения:27.05.2013 г.)
220. Mc.Ginnis A.J., Thomas R., Jagannadham W., Jagannadham K. Residual stresses in a multilayer system of coatings// Copyright JCPDS – International centre for Diffraction Data, 1999. P.443-457.
221. Карбиды и сплавы на их основе/ Под ред. Г.В. Самсонова.- Киев: «Наукова думка», 1976.-305 с.
222. Костюк Г.И., Мелкозерова О.М. Оценка адгезионных характеристик контактирующих материалов с покрытиями// Авиационно-космическая техника и технология. 2011. №3. С. 16-22.
223. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Исследование прочности твердого сплава ВК8 методом конечных элементов// Химическая физика и мезоскопия. Том 11, №4.
224. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. – М.:Metallurgy, 1978.-272 с.
225. Ермилов А.Г., Ракова Н.Н., Борун А.Ф., Додонов А.М. Факторы, влияющие на процесс образования связей металл-углерод в металлоорганических смесях//Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 2007. №1. С.28-34.
226. Вольдман Г.М., Ермилов А.Г., Ракова Н.Н. Влияние кислорода на процесс получения наноразмерных порошков вольфрам- и молибденсодержащих материалов//Цветные металлы. 2007. №8.С.82-86.
227. Ермилов А.Г., Богатырева Е.В., Свиридова Т.А. Состав и параметры вольфрамсодержащих нанокристаллических структур из металлоорганики //Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 2009. №4.С. 47-51.
228. Зеликман А.Н. Молибден. – М.:Metallurgy, 1970.440 с.

229. Ермилов А.Г., Ракова Н.Н. Факторы, влияющие на термическую устойчивость метастабильных фаз субкарбидов вольфрама и молибдена//Цветные металлы. 2007. №1. С.67-69.

230. Ермилов А.Г., Ракова Н.Н. Влияние центров зародышеобразования на процесс формирования наноструктуры при разложении металлоорганических соединений//Изв. ВУЗов Цв. металлургия, 2007. №5. С. 46-54.

231. Nanocrystalline WC – Co hard metals produced by plasmachemical method/ V.Falcofsky, Y.Blagoveschski, L. Klyachko E.A. // 15-th International Plansee Seminar 2001. Proceedinge.Vol 2.-p.91-96.

232. Агентство экономической информации/Бюллетень Бизнес ТАСС №11(11)/ Металлургия – URL: <http://img.biztass.ru/2/6/metN11.pdf> (дата обращения:28.03.2014 г.)

233. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014 – URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2014-timin.pdf> (дата обращения: 29.03.2014 г.)

234. Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство. – М: Наука, 2010.-267 с.

235. The Chinuka Process: Electroextraction-refining – URL: http://wmtcorp.com/en/Jewell-ITA_TITANIUM_2012.pdf (дата обращения: 01.04.2014 г.)

236. Уракаев Ф.Х, Орынбеков Е.С., Назаркулова Ш.Н., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Кетегенов Т.А. Перспективы применения методов механической активации для получения пигментов на основе диоксида титана из отходов титаномагниевого производства// Химия в интересах устойчивого развития 13 (2005). С.317-323.

237. Тарасов А.В. Металлургия титана. - Издательство: Академкнига, 2003 г. – 328 с.

238. Патент РФ №2432410 Способ получения рутила из ильменита/ Кантаев А.С., Андреев А. А., Дьяченко А. Н., Пахомов Д. С. Дата подачи заявки: 03.12.2010. Опубликовано: 27.10.2011 Бюл. № 30.

239. Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry–URL: http://www.ndtm.by/media/files/load/Bref_Lerg_Vol_Inorg_Chem_Sol_Oth_Ind_09.07.pdf (дата обращения:26.03.2014 г.)

240. Austpac Resources NL Commercialisation of Syn-Rutile process adds value – URL: <http://www.austpacresources.com/pdfs/brokers/Wilson%20HTM%20Report%201April04.pdf> (дата обращения: 01.04.2014 г.)

241. ILUKA'S SYNTHETIC RUTILE PRODUCTION – URL: <http://www.iluka.com/docs/mineral-sands-briefing-papers/iluka's-synthetic-rutile-production-june-2012> (дата обращения: 24.03.2014 г.)
242. Synthetic rutile plant at Chandala – Production debottlenecking to 200,00 tpa - Change to environmental conditions. Report and recommendations of the Environmental Protection Authority – URL: http://epa.wa.gov.au/EPADocLib/1492_B799.pdf (дата обращения: 24.03.2014 г.)
243. Выщелачивание концентратов хлорсодержащими агентами (часть 1)/ Титан – URL: <http://syndicate2.ru/titan/796-vyschelachivanie-koncentratov-hlorsoderzhaschimi-agentami-chast-1.html> (дата обращения: 23.11.2013 г.)
244. Выщелачивание концентратов хлорсодержащими агентами (часть 2)/ Титан – URL: <http://syndicate2.ru/titan/796-vyschelachivanie-koncentratov-hlorsoderzhaschimi-agentami-chast-2.html> (дата обращения: 23.11.2013 г.)
245. ERMS Technology – URL: <http://austpacresource.com/erms.php> (дата обращения: 28.03.2014 г.)
246. Jaco Johannes Swanepoel. Process development for the removal of iron from nitrided ilmenite – URL: <http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-07112011-152909/unrestricted/dissertation.pdf> (дата обращения: 26.03.2014 г.)
247. Хабаши Ф. Химическое обогащение ильменита//Третий международный конгресс «Цветные металлы-2011». Раздел IV: Производство цветных и редких металлов, 7-9 сентября, Россия, г. Красноярск. С.288-297.
248. The ERMS SR Process: Advantages and Opportunities – URL: http://www.austpacresources.com/pdfs/techpub/TiO2_2007_JW.pdf (дата обращения: 26.03.2014 г.)
249. Estimates of Electricity Requirements for the Recovery of Mineral Commodities, with Examples Applied to Sub-Saharan Africa – URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2011/1253/report/OF11-1253.pdf> (дата обращения: 26.03.2014 г.)
250. New Technology for - Austpac Resources NL – URL: http://www.austpacresources.com/pdfs/brokers/Alpha_Securities_Report_6_November_2012.pdf (дата обращения: 26.03.2014 г.)
251. ERMS Synthetic Rutile: Ultra High Grade Feedstock for the TiO₂ Industry– URL: <http://www.austpacresources.com/pdfs/misc/Sydney%20Mining%20Club%206%20June.pdf> (дата обращения: 26.03.2014 г.)

252. Yarkadas G., Toplan H., Yildiz K. Effect of mechanical activation and iron powder addition on acidic leaching of pseudorutile// Journal of Institute of Science & Technology of Sakarya University, 2009, 13(1). P.18-21.

253. Воробейчик А.И., Пряхина Т.А., Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Самсонова Т.И. О механической активации рутильной и анатазной модификаций диоксида титана и изменении их реакционной способности // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. - 1983. - N 12. Серия химических наук, вып.5. - С.119-125.

254. Воробейчик А.И., Пряхина Т.А., Болдырев В.В. Физико-химические исследования свойств механически активированных естественных и искусственных титанатов // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. - 1983. - N 12. Серия химических наук, вып.5. - С.125-130.

255. Welham N.J., Llewellyn D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite //J. Miner Eng, 1998, 11(9). P. 827–841

256. Chen Y., Hwang T., Marsh M., Williams J.S., Mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite// Metallurgical and Materials Transactions A. May 1997, Volume 28, Issue 5. P. 1115-1121.

257. Welham N.J. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite [J]. Miner Eng, 1996, 9(12). P. 1189–1200.

258. Chen Y., Hwang T., Marsh M., Williams J.S., Study on mechanism of mechanical activation// Materials Science and Engineering: A. June 1997, Volumes 226–228, Issue 5. P. 15 P. 95–98

259. Welham N. J., Williams J. S. Carbothermic reduction of Ilmenite (FeTiO_3) and rutile (TiO_2) //Metallurgical and Materials Transactions B.December 1999, Volume 30, Issue 6. P. 1075-1081

260. Chen Y., Hwang T., Williams J.S. Ball-milling induced low-temperature carbothermic reduction of ilmenite// Mater. Lett. 1996, Volume 28, Issue 1-3. P. 55-58.

261. Chung Li, Bin Liang, HaiYu Wang. Preparation of syntetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite// Hydrometallurgy 91(2008). P.121-129

262. Chernyak A.S. Chemical processing of ores. - Moscow: Nedra, 1987. – 224 p.

263. Tan Ping, Hu Hui-Ping, Zhang Li. Effects of mechanical activation and oxidation-reduction on hydrochloric acid leaching of Panxi ilmenite concentration// Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2011 (21). P.14141-1421.

264. Sasikumar C. The Effect of Mechanical Activation on Energetics and Dissolution Kinetics of Indian Beach Sand Ilmenite. Thesis submitted for degree of doctor of philosophy in

metallurgical engineering. Department of metallurgical engineering Institute of Technology Banaras Hindu University Varanasi, India, 2009. – 175 p.

265. Пат. 2369562 Способ получения титановых концентратов с высокими содержаниями TiO_2 и низкими содержаниями радионуклидных элементов из полученных механическим обогащением концентратов анатаза / ОРТА Роналду ди Мореира (BR), ФРЕЙТАС Лину Родригис ди (BR), ТУДИ Жуан Алберту Лесса, дата публикации 10.12.2007

266. Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г. Прогнозирование реакционной способности ильменита в растворах соляной кислоты после механоактивации // Цветные металлы. - 2003. - №7.

267. Планетарные центробежные мельницы – URL: http://www.nanorf.ru/science.aspx?cat_id=394&d_no=1213&print=1&back_url=%2fscience.aspx%3fcid_id%3d394%26d_no%3d1213 (дата обращения 23.10.2013 г.)

268. Активаторы – URL: http://www.activator.ru/rus/equipment_mills.php (дата обращения 10.11.2013 г.)

269. Планетарные центробежные мельницы - URL: <http://www.rusnanonet.ru/nns/59412/info/#title> (дата обращения 23.10.2013 г.)

270. Планетарные центробежные мельницы - URL: <http://www.novic-mill.ru/about.php> (дата обращения 23.10.2013 г.)

271. Планетарные центробежные мельницы/Леотек - URL: http://www.leotec.ru/catalog/index.php?SECTION_ID=1174 (дата обращения 23.10.2013 г.)

Методика и результаты расчета энтальпии образования сложных соединений

Существует и другой метод расчета энтальпии образования сложных соединений - с применением концепции электроотрицательности [107], по которому для соединения типа $(M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}....(M_n)_{k_n}A_m$ энтальпия образования равна:

$$\Delta H^{\circ}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}....(M_n)_{k_n}A_m) = \underbrace{\sum_{n=1}^n [x_n \cdot \Delta H^{\circ}((M_n)_{y_n}A_{z_n})]}_{\text{Суммарная энтальпия простых составляющих}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{i=n-1} \left[k_i \sum_{j=i+1}^{j=n} \Delta(M_i - M_j) \right]}_{\text{Энергия взаимного влияния катионов}}, \quad (A1)$$

где $k_n = x_n \cdot y_n$, $\sum_{n=1}^n z_n = m$

i, j – индексы менее и более электроотрицательных (в парах) катионов, связанных в структуре минерала анионными мостиками, соответственно;

$$\Delta(M_i - M_j) = \left(\frac{\Delta \chi_{\kappa}}{0,102} \right)^2 - \text{энергия взаимного влияния катионов, кДж/моль;}$$

$\Delta \chi_{\kappa}$ - разность электроотрицательностей катионов;

k_i - коэффициент менее электроотрицательного (в паре) катиона.

Расчет энтальпий образования сложных соединений

Результаты расчета энтальпий образования сложных соединений по методике [181] приведены в табл. А.1.

Таблица А.1 – Результаты расчета энтальпий образования сложных соединений по уравнению (А1)

Минерал	Энтальпия образования кДж/моль	Минерал	Энтальпия образования кДж/моль
$(^{6}\text{Al}_2)^{(^{4}\text{SiO}_4)}\text{F}_2$ (топаз)	-3085	$(^{6}\text{Fe}_2)^{(^{6}\text{Ti}_3\text{O}_9)}$ (аризонит)	-3642
$(^{6}\text{Al}_2)^{(^{4}\text{Si}_4\text{O}_{10})}(\text{OH})_2$ (пирофиллит)	-5649	$(^{4}\text{Li})^{(^{4}\text{Al})}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ (петалит)	-4832
$(^{4}\text{Be}_3)^{(^{6}\text{Al}_2)^{(^{4}\text{Si}_6\text{O}_{18})}}$ (берилл)	-9047	$(^{6}\text{Li})^{(^{6}\text{Fe})}(\text{PO}_4)$ (трифилит)	-1566
$(^{4}\text{Be}_4)^{(^{4}\text{Si}_2\text{O}_7)}(\text{OH})_2$ (берtrandит)	-4594	$(^{4}\text{Mg})^{(^{6}\text{Al}_2\text{O}_4)}$ (шпинель)	-2277
$(^{8}\text{Ca}_3)^{(^{6}\text{Al}_2)^{(^{4}\text{Si}_3\text{O}_{12})}}$ (гроссуляр)	-6698	$(^{8}\text{Mg}_3)^{(^{6}\text{Al}_2)^{(^{4}\text{SiO}_4)_3}}$ (пироп)	-6296
$(^{7}\text{Ca}_2)^{(^{6}\text{Al})^{(^{4}\text{Al})}(\text{Si}_3\text{O}_8)}(\text{OH})_2$ (пренит)	-6200	$(^{6}\text{Mg}_5)^{(^{4}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})}(\text{OH})_8$ (клинохлор)	-8916
$(^{6}\text{Ca})^{(^{6}\text{Fe})}(\text{CO}_3)_2$ (анкерит)	-2214	$(^{8}\text{Mn})^{(^{6}\text{Mn}_6\text{SiO}_{12})}$ (браунит)	-3196
$(^{8}\text{Ca})^{(^{6}\text{Nb}_2\text{O}_6)}$ (ферсмит)	-2706	$(^{8}\text{Na})^{(^{6}\text{AlSi}_2\text{O}_6)}$ (жадеит)	-3017
$(^{12})^{(\text{Ce}_{0,36}\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,24})}^{(^{6}\text{Ti}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})}\text{O}_3$ (лопарит)	-3017	$(^{8}\text{Na})^{(^{4}\text{Al})^{(^{4}\text{SiO}_4)}}$ (нефелин)	-2096
$(^{6}\text{Fe},\text{Mn})^{(^{6}\text{Nb}_2\text{O}_6)}$ (колумбит)	-2428	$(^{6}\text{Na}_{12})^{(^{6}\text{Ca}_6)^{(^{4}\text{Fe}_3)^{(^{6}\text{Zr}_3)^{(^{4}\text{Si}_3\text{O}_9)_2}}}}}$ $[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ (эвдиалит)	-35723
$(^{6}\text{Fe},\text{Mn})^{(^{6}\text{Ta}_2\text{O}_6)}$ (танталит)	-2458	$(^{8}\text{Na})^{(^{6}\text{Fe})}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (эгирин)	-2577
$(^{6}\text{Fe})^{(^{6}\text{TiO}_3)}$ (ильменит)	-1219	$(^{8}\text{Y})^{(^{4}\text{NbO}_4)}$ (фергусонит)	-1936

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 1/8

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и инновациям
д.т.н., профессор

А.Р. Филоненков
« 9 » 04 2015 г.



МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МИНЕРАЛОВ ПОСЛЕ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

МИП 01-15

Выпуск 1

*Документ не подлежит передаче, воспроизведению и
копированию без разрешения руководства НИТУ МИСиС*

Москва, 2015

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 2/8

1 Общие положения

1.1 Настоящий методический материал содержит рекомендации по оценке энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) минералов после механоактивации (МА) концентратов с применением рентгеноструктурного анализа (РСА).

1.2 Основными этапами методики оценки ЭСКР минералов после МА концентратов с применением метода РСА являются:

- расчет физико-химических характеристик исходного минерала;
- определение структурных характеристик минерала до и после МА концентрата;
- расчет количества энергии, аккумулируемого минералом при МА в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки, свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций.

2 Оборудование, приборы

РСА образцов выполняется на дифрактометрах ДРОН-4 (Россия) или *Geigerflex* (*Rigaku*, Япония) с Co-K α и Cu-K α излучением при скорости сканирования 0,1-0,3 °/мин.

Могут быть также использованы дифрактометры Thermo ARL X'TRA и D8-Advance фирмы "Bruker", или аналогичные установки.

3 Методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки минералов после механоактивации концентратов с применением рентгеноструктурного анализа

3.1 Расчет физико-химических характеристик исходного минерала

Метод А.Е. Ферсмана для расчета энергии кристаллической решетки ($E_{\text{реш}}$, кДж/моль) целевого минерала заключается в суммировании энергетических коэффициентов ($\epsilon_{\text{ков}}$) ионов, составляющих кристалл:

$$E_{\text{реш}} = 1071,5 \sum \epsilon_{\text{к}}. \quad (1)$$

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 3/8

Для анионов и маловалентных катионов:

$$\varepsilon_{\text{ан}} = \frac{W^2}{2 \cdot R_i}, \quad (2)$$

где W – валентность иона;

R_i – радиусы ионов, Å.

Для остальных катионов более сложная зависимость:

$$\varepsilon_{\text{кат}} = \frac{W^2}{2 \cdot R_i} \cdot 0,75(R_i + 0,2). \quad (3)$$

Этот метод удобен при массовых оценках энергий кристаллических решеток минералов и обладает тем преимуществом, что применим к соединениям любой сложности состава, не требует знания констант Маделунга, коэффициентов межионного отталкивания.

Для расчета поверхностной энергии минерала ($E_{\text{пов}}$, Дж/м²) и модуля Юнга ($E_{\text{ю}}$, ГПа) использованы уравнения В.В. Зуева:

$$E_{\text{пов}} = 0,0025 E_{\text{реш}V} + 0,3, \quad (4)$$

$$E_{\text{ю}} = 0,453 E_{\text{реш}V}, \quad (5)$$

$$E_{\text{реш}V} = E_{\text{реш}} / V_{\text{моль}}. \quad (6)$$

где $E_{\text{реш}V}$ – удельная объемная энергия кристаллической решетки, кДж/см³;

$V_{\text{моль}}$ – мольный объем, см³.

3.2 Определение структурных характеристик минерала (параметров кристаллической решетки, размеры областей когерентного рассеяния и микродеформаций) до и после МА концентрата

Метод РСА применен для определения параметров кристаллической решетки, размеры областей когерентного рассеяния (D_i) и микродеформаций (ε_i) минералов до и после МА концентратов.

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 4/8

Полученные дифрактограммы обрабатываются с применением базы данных *ASTM* (Американского общества испытания материалов) или аналогичной базы. Изменение уширения дифракционных максимумов, их смещение и изменение интенсивности рентгеновских линий является мерой наноструктурирования и дефектности минералов после МА.

3.3 Расчет количества энергии, аккумулируемого минералом при МА в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки, свежеобразованной поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций

При допущении, что поверхностная энергия и модуль Юнга не изменяется в процессе МА, запасенная при МА энергия равна сумме изменения энергии для каждого из параметров*:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_e, \quad (7)$$

где ΔE_{Σ} – количество запасенной при МА энергии, кДж/моль; ΔE_d – количество энергии, затраченной на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s – количество энергии, запасенной в виде свежеобразованной поверхности ОКР, кДж/моль; ΔE_e – количество энергии, запасенной в виде микродеформации, кДж/моль.

В развернутом виде уравнение (7) имеет вид:

$$\Delta E_{\Sigma} = K E_{\text{реш}} + 6E_{\text{пов}}V_{\text{mol}}\left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o}\right) + \frac{3}{2}E_{\text{ю}}(\epsilon_i^2 - \epsilon_o^2)V_{\text{mol}}, \quad (8)$$

где K – относительное изменение объема элементарной ячейки $K = \left| \frac{V_i - V_o}{V_o} \right|$ (V_o, V_i – объемы

элементарной ячейки до и после механообработки, соответственно, $\left(\frac{o}{A} \right)^{-1}$); $E_{\text{реш}}$ – энергия

кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль; $E_{\text{пов}}$ – поверхностная энергия исходного материала, кДж/моль; D_i и D_o – размеры областей когерентного рассеяния

* Ноу-хау № 122-01202005 ОИС от 23 декабря 2005. Оценка доли запасенной при механоактивации энергии с помощью РСА / Ермилов А.Г., Богатырева Е.В. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС».

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 5/8

активированного и исходного материала, м; V_{mol} – мольный объем исходного вещества, м³/моль; $E_{Ю}$ – модуль Юнга для исходного вещества, ГПа; ε_i , ε_o – среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

4 Требования

4.1 Общие требования к методу рентгеноструктурного анализа и требования безопасности

4.1.1 Метод и аппаратура для реализации рентгеноструктурного анализа аттестованы на соответствие требований ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 в Системе аккредитации аналитических лабораторий.

4.1.2 Характеристика потенциально-опасных и вредных факторов в процессе проведения анализа на дифрактометрах типа ДРОН-4 (Россия), *Geigerflex (Rigaku, Япония)* и аналогичных приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Вредные факторы

Операция	Используемое оборудование и вещества	Основные и вредные факторы по ГОСТ 12.0.003		Нормируемое значение параметра
		классификация	перечень	
1	2	3	4	5
Пробоподготовка	Исходная проба в виде порошка	Физический фактор	Повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны	ПДК = 1,5 мг/м ³
Рентгеноструктурный анализ	Рентгеновские дифрактометры	Физический фактор	Повышенный уровень напряжения электрической цепи, замыкание которой может пройти через тело человека $U_H = 220$ В $f = 50$ Гц $I_H = 10$ А	$U = 2$ В; $I = 0,3$ мА.

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 6/8

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Рентгеноструктурный анализ	Рентгеновские дифрактометры	Физический фактор	Повышенный уровень тепловых излучений $q = 110 \text{ Вт/м}^2$ $S = 20 \%$	$q < 100 \text{ Вт/м}^2$; $S < 25 \%$.
		Физический Фактор	Повышенный уровень ионизирующих излучений в рабочей зоне	$L = 20 \text{ мЗв/год}$, за последовательные 5 лет не более 50 мЗв/год
		Физический фактор	Повышенная температура поверхностей оборудования и материалов $t = 32 \text{ }^\circ\text{C}$	$t \leq 45 \text{ }^\circ\text{C}$;
		Физический фактор	Повышенный уровень шума на рабочем месте	ПДУ = 60 дБА
		Физический фактор	Повышенная напряженность магнитного поля	$H_{\text{пду}} = 800 \text{ А/м}$;
Обработка результатов	Монитор, системный блок, клавиатура, мышь, матричный принтер	Физический фактор	Повышенный уровень электромагнитных излучений: – в диапазоне частот от 5 до 2000 Гц, $E = 20 \text{ В/м}$; – в диапазоне частот от 2 до 400000 Гц, $E = 2 \text{ В/м}$; – в диапазоне частот от 5 до 2000 Гц, $H = 200 \text{ мкТл}$; – в диапазоне частот от 2 до 400000 Гц, $H = 20 \text{ нТл}$.	$E = 25 \text{ В/м}$; $E = 2,5 \text{ В/м}$; $H = 250 \text{ нТл}$; $H = 25 \text{ нТл}$.
		Психофизиологический фактор	Умственное перенапряжение; перенапряжение анализаторов; монотонность труда; эмоциональные перегрузки	Не нормируется
		Физический фактор	Отсутствие или недостаток естественного света	КЕО = 1,0 %

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	<i>Выпуск 1</i>	<i>Изменение 0</i>	<i>Экземпляр № 1</i>	<i>Лист 7/8</i>

4.1.2 Все электроустановки и электроаппаратура, применяемые в процессе спектрального анализа, должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.007.0 и правилам устройства электроустановок.

4.1.3 Эксплуатация электроустановок и электроприборов должна осуществляться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.1.038, правилами технической эксплуатации электроустановок потребителей и правилами техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденных соответствующими организациями энергоснабжения.

4.1.4 При работе с источниками радиоактивных излучений следует руководствоваться требованиями санитарных правил и норм в соответствии с ОСП 72/87 и НРБ 76/87.

4.1.5 Требования пожарной безопасности должны соответствовать ГОСТ 12.1.004.

4.2 Требования охраны окружающей среды

4.2.1 Характеристика пожаровзрывоопасности – пожаро- и взрывобезопасна.

4.2.2 Контроль за соблюдением предельно-допустимых выбросов вредных веществ в атмосферный воздух должен проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02.

4.3 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению рентгеноструктурного анализа и пробоподготовки допускаются инженеры и лаборанты не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке, освоившие соответствующие методы анализа и ознакомленные с инструкциями по охране труда и технике безопасности.

4.4 Требования к анализируемой пробе

Для приготовления образца необходимое количество исследуемого вещества (примерно 300-1000 мг) тщательно растирается в ступке до получения мелкозернистого (размеры зерен порядка 40-120 мкм) однородного порошка.

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			МИП-01-15
	<i>Выпуск 1</i>	<i>Изменение 0</i>	<i>Экземпляр № 1</i>	<i>Лист 8/8</i>

5 Метрологическое обеспечение

5.1 Рентгеновский дифрактометр должен эксплуатироваться в соответствии с утвержденной инструкцией.

5.2 Все средства измерения, в том числе входящие в комплекс рентгеноструктурного анализа должны быть поверены (прокалиброваны) соответствующей службой и иметь действующее свидетельство о поверке (калибровке).

5.3 Средства измерения могут быть заменены на другие аналогичного назначения с метрологическими характеристиками не хуже указанных, за исключением средств, входящих в комплекс рентгеноструктурного анализа.

Нормативные ссылки

ГОСТ 12.0.004-90	ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
СП 2.6.1.799-99	ОСПОРБ-99. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности.
СП 2.6.1.758-99	НРБ – 99. Нормы радиационной безопасности.
СНиП 41-01-2003	Отопление, вентиляция и кондиционирование.
ГОСТ 12.4.021-75	ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.
ГОСТ 12.4.011-89	ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.
ГОСТ 12.1.004-91	ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
ГОСТ 12.1.005-88	ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
ГОСТ 17.2.3.02-78	Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.
ПОТ РМ-004-97	Правила по охране труда при использовании химических веществ. Основные правила безопасной работы в химической лаборатории»

Методический материал составили:

Ответственный исполнитель

 **Е.В. Богатырева**

Заведующий кафедрой

Цветных металлов и золота

НИТУ «МИСиС», д.т.н., проф.

 **В.П. Тарасов**

Таблица В.1- Результаты рентгенофлуоресцентного анализа исходного лопаритового концентрат и продуктов его переработки

Элемент	Содержание элементов, % масс.							
	Исходный лопарит	Кек выщелачивания образца 1.4			Кек выщелачивания образца 2.4	Кек выщелачивания образца 2.5	Кек выщелачивания образца 2.6	Кек выщелачивания образца 2.7
		т:ж=1:6 [HNO ₃]=20 % t=99 °C τ=6 ч	т:ж=1:6 [HNO ₃]=30 % t=99 °C τ=4 ч	т:ж=1:10 [HNO ₃]=63 % t=99 °C τ=4 ч	т:ж=1:6 [HNO ₃]=20 % t=99 °C τ=6 ч	т:ж=1:6 [HNO ₃]=20 % t=99 °C τ=6 ч	т:ж=1:6 [HNO ₃]=20 % t=99 °C τ=6 ч	т:ж=1:6 [HNO ₃]=30 % t=99 °C τ=6 ч
Ti	22,00	37,13	39,29	40,85	34,19	36,74	38,17	47,240
Ce	12,070	4,56	3,15	2,47	6,32	5,03	4,06	0,600
Na	6,380	1,50	0,977	0,653	2,22	1,74	1,40	0,391
Nb	5,660	9,43	9,92	9,90	8,76	9,53	9,83	7,720
La	6,360	2,27	1,60	1,25	3,28	2,48	1,97	0,254
Ca	3,190	1,09	0,800	0,689	1,58	1,21	1,02	0,430
Nd	3,470	1,24	0,862	0,693	1,82	1,42	1,09	0,169
Sr	2,540	1,09	0,808	0,680	1,54	1,17	0,952	0,279
Si	1,460	1,78	1,920	1,91	1,95	1,77	1,77	1,150
Fe	1,410	1,58	1,520	1,41	1,02	7,08	1,38	1,250
Pr	1,060	0,343	0,246	0,189	0,487	0,366	0,325	0,054
W	0,981	0,350	0,345	0,319	0,327	0,179	0,128	0,070
Al	0,837	0,0322	0,037	0,0324	0,0425	0,0202	0,0203	0,009
Th	0,729	0,272	0,226	0,194	0,345	0,280	0,249	0,091
Ta	0,441	0,823	0,871	0,883	0,737	0,816	0,831	0,660
Mn	0,277	0,0686	0,0737	-	0,0373	0,0307	0,0788	0,008
V	0,077	0,190	0,192	0,217	0,176	0,197	0,207	-
Sm	0,224	0,023	-	-	0,052	0,040	0,035	-
Sx	0,119	0,142	0,149	0,183	0,160	0,138	0,150	0,146
K	0,157	0,0237	0,0255	0,0233	0,0353	0,0265	0,0237	0,006
Zn	0,135	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0,081	0,159	0,159	0,074	0,159	0,165	0,166	0,106
Px	0,061	0,0374	0,0342	0,0717	0,0528	0,0377	0,0412	0,046
Sn	0,039	0,197	0,192	0,181	0,0286	0,0298	0,025	-
Pb	0,026	-	-	-	-	-	-	0,004
U	0,015	-	-	-	-	-	-	-
Eu	0,034	-	-	-	-	-	-	-
Tb	0,011	-	-	-	-	-	-	-
Y	0,009	-	-	-	-	-	-	-
ΣРЗЭ	23,238	8,436	4,258	4,602	11,959	9,336	7,120	1,077

Результаты анализа фазового и химического составов образцов аризонитового концентрата после механоактивации в активаторе АГО-9

Осадок после выщелачивания образца аризонитового концентрата активированного в активаторе непрерывного действия АГО-9 (1 цикл)

Элемент	Содержание, масс. доля, %
Ti	40.33
Fe	17.20
Si	0.89
Cr	1.29
Al	0.95
Mn	0.76
Mg	0.27
V	0.20
Zr	0.16
P	0.08
Cl	0.16
Nb	0.08
Zn	0.03
Ca	0.02
Pb	0.02
Co	0.01

Определение состава проводилось на спектрометре ARL 9900. Диапазон определяемых элементов: от F до U. Остаток – кислород.

Дифрактограммы

Rutile

Formula Ti O_2

Quartz - synthetic

Formula Si O_2

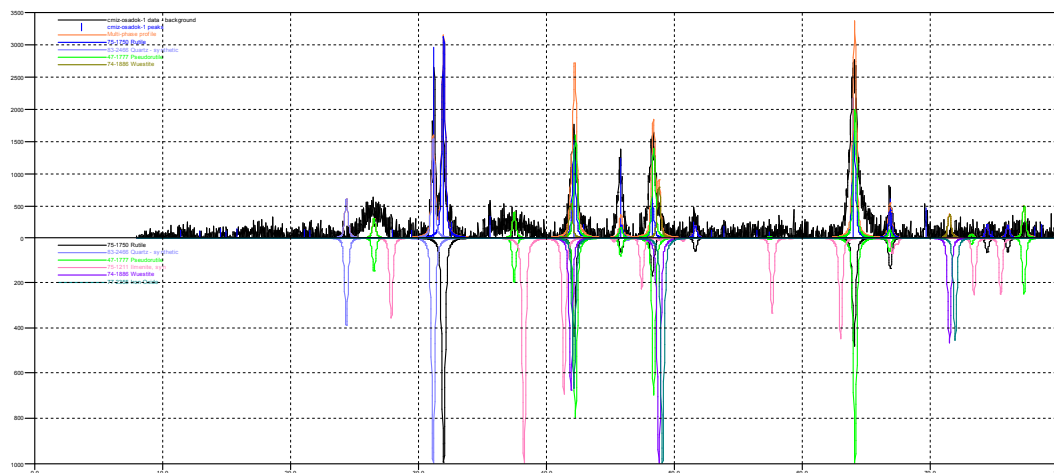
Pseudorutile

Formula $\text{Fe}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_9$

Wuestite

Formula Fe O

Graphics



Осадок после выщелачивания образца арizonитового концентрата активированного в активаторе непрерывного действия АГО-9 (2 цикла)

Элемент	Содержание, масс. доля, %
Ti	40.47
Fe	17.27
Cr	1.24
Al	0.90
Si	0.78
Mn	0.77
Mg	0.28
V	0.20
Zr	0.17
P	0.08
Cl	0.16
Nb	0.08
Zn	0.03
Ca	0.02
Pb	0.02
Cd	0.01
Co	0.01
Nd	0.01

Определение состава проводилось на спектрометре ARL 9900. Диапазон определяемых элементов: от F до U. Остаток – кислород.

Rutile

Formula Ti O_2

Silicon Oxide

Formula Si O_2

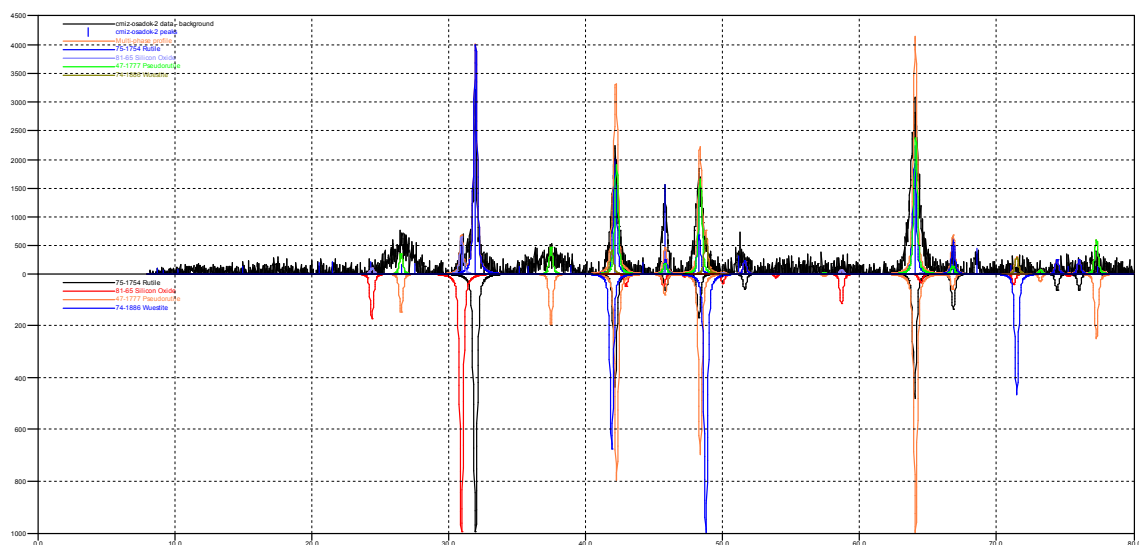
Pseudorutile

Formula $\text{Fe}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_9$

Wuestite

Formula Fe O

Graphics



Осадок после выщелачивания образца аризонитового концентрата активированного в активаторе непрерывного действия АГО-9 (3 цикла)

Элемент	Содержание, масс. доля, %
Ti	40.53
Fe	17.30
Cr	1.19
Si	0.74
Al	0.83
Mn	0.77
Mg	0.26
V	0.20
Zr	0.16
P	0.09
Cl	0.16
Nb	0.08
Ba	0.04
Cs	0.03
Zn	0.03
Ca	0.02
I	0.03
Pb	0.02
Ce	0.01
Cd	0.01
Co	0.01
Nd	0.01

Определение состава проводилось на спектрометре ARL 9900. Диапазон определяемых элементов: от F до U. Остаток – кислород.

Rutile

Formula Ti O_2

Silicon Oxide

Formula Si O_2

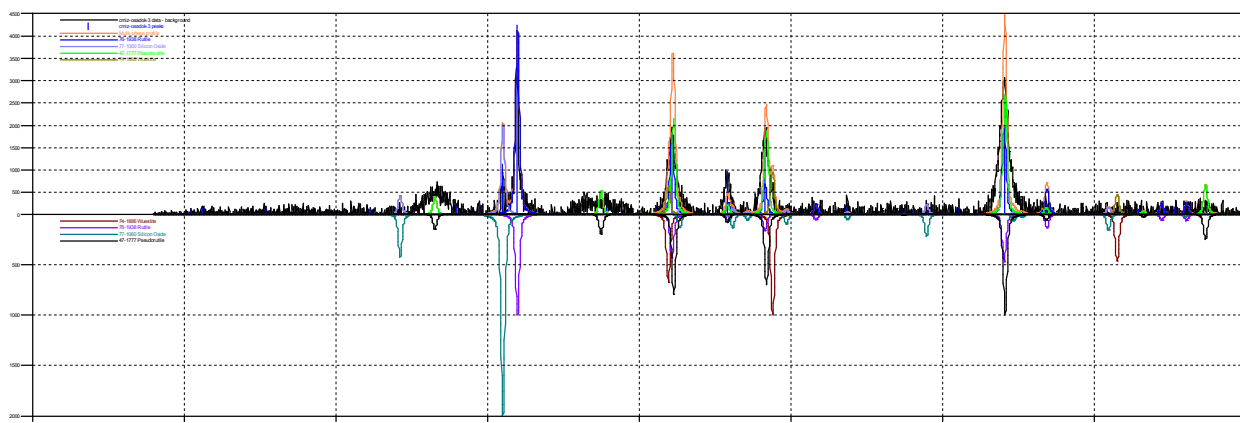
Pseudorutile

Formula $\text{Fe}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_9$

Wuestite

Formula Fe O

Graphics



Осадок после выщелачивания образца аризонитового концентрата активированного в активаторе непрерывного действия АГО-9 (7 циклов)

Элемент	Содержание, масс. %
Ti	40.80
Fe	17.09
Cr	1.18
Si	0.72
Al	0.78
Mn	0.76
Mg	0.27
V	0.21
Zr	0.17
P	0.09
Cl	0.15
Nb	0.08
Ba	0.05
Cs	0.03
Zn	0.03
Ca	0.02
Pb	0.02
I	0.02
Cd	0.01
Co	0.01
Nd	0.01

Определение состава проводилось на спектрометре ARL 9900. Диапазон определяемых элементов: от F до U. Остаток – кислород.

Matched Materials

A Titanium Oxide

Formula Ti O_2

Quartz

Formula Si O_2

Pseudorutile

Formula $\text{Fe}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_9$

Wuestite

Formula Fe O

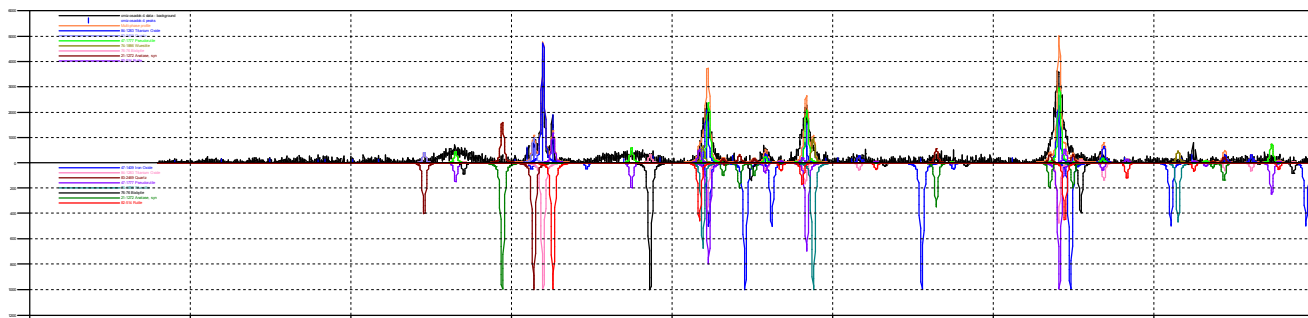
Anatase, syn

Formula Ti O_2

Rutile

Formula Ti O_2

Graphics



Оценка энергосодержания неравновесных структур карбидов вольфрама и молибдена

Существующие технологии базируются в основном на равновесных процессах, которые к настоящему времени исчерпывают свои возможности. Об этом свидетельствуют многочисленные работы по механохимии, а также повышенный интерес к нанотехнологиям [202]. Нанокарбиды вольфрама могут использоваться при получении ультрадисперсных твердых сплавов, нанокарбиды молибдена – для поверхностного легирования стальных отливок.

Значительный интерес представляют ультрадисперсные твердые сплавы на основе наноразмерных карбидов вольфрама. Низкая химическая устойчивость таких материалов требует введения стабилизирующих добавок [203]. Пути стабилизации структуры твердых сплавов следующие [204-208]:

- равномерное распределение зерен карбида вольфрама в кобальтовой связке, что достигается продолжительностью измельчения/смешивания компонентов шихты WC-Co и последующими прессованием и спеканием;
- стабилизация размеров WC, что достигается либо ведением добавок, препятствующих росту зерна, либо введением в шихту значительно более дисперсного, чем основная WC-фаза, карбида вольфрама в качестве «жертвенной» добавки, насыщающей кобальтовую связку и препятствующей перекристаллизации основной массы более крупных зерен [209].

Качество ультрадисперсного и нанокристаллического твердого сплава, а также условия его получения находятся в прямой зависимости от характеристик исходного ультрадисперсного или нанокристаллического карбида вольфрама. Качество же монокарбида вольфрама зависит от метода его получения.

Характеристики ультрадисперсных и нанокристаллических порошкообразных материалов, методы их получения и контроля свойств обобщены в работах [210,211].

Основные методы получения нанопорошков можно разделить на три группы: плазмохимические, механохимические, распылительная сушка растворов с последующей химико-термической обработкой. Как отмечено в работе [212], получение нанопорошков карбида вольфрама в плазме не позволяет достичь степени карбидизации свыше 5,5 % связанного углерода и требует дополнительной карбидизации. Механически активируемые процессы в порошковой металлургии являются универсальным методом синтеза наноматериалов. Плазменный и механохимический методы получения порошков сочетают физическое и химическое воздействие на обрабатываемый материал. Преимущества

химических способов приготовления нанопорошков заключаются в использовании простых технологических операций, не требующих сложного дорогостоящего оборудования, а также в возможности управления свойствами получаемых наноматериалов на стадии их зарождения.

В качестве исходного сырья для получения нанопорошков может служить металлоорганические соединения (МОС), т.е. химические соединения, в молекулах которых атом углерода непосредственно связан атомом металла [213].

Реакционная способность таких материалов напрямую зависит от степени их неравновесности, т.е. от количества избыточного энергосодержания (по сравнению с WC крупностью в несколько микрон, получаемым по традиционной технологии).

Для прогнозирования и управления свойствами конечного продукта уже на стадии подготовки шихты необходима оценка энергосодержания неравновесных карбидных фаз и критерии оценки эффективности воздействия на их структуру.

Цель работы – оценка энергосодержания наноразмерных фаз карбида вольфрама (WC) и молибдена (Mo_2C) полученных с помощью предварительной механоактивации (МА) шихты W-C (и последующей термообработкой при 1000 °C в инертной среде – Ar) и термодеструкцией вольфрам- и молибденсодержащих металлоорганических соединений.

В данной работе применен прямой метод оценки изменения энергосодержания неравновесных фаз карбида вольфрама (WC) и молибдена (Mo_2C) по данным РСА с применением зависимости разработанной в МИСиС, учитывающей энергии, связанные с изменением межплоскостных расстояний кристаллических решеток, областей когерентного рассеивания и микродеформаций [91]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (\text{Д.1})$$

где ΔE_{Σ} — количество запасенной при МА энергии, Дж/моль; ΔE_d — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, Дж/моль; ΔE_s — количество энергии, запасенное в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеивания (ОКР), Дж/моль; ΔE_{ε} — количество энергии, запасенное в виде микродеформации, Дж/моль.

Для применения зависимости (Д.1) необходимы значения энергии кристаллических решеток, поверхностной энергии и модуля Юнга для WC и Mo_2C (см. зависимости 1.9 - 1.11, 4.2), сведения о которых в литературе в основном отсутствуют.

Для определения энергии кристаллических решеток карбидов вольфрама и молибдена использованы методы Капустинского [214] и Ферсмана [215,138]:

$$E_{\text{реш}} = 120,2 \frac{z_{\kappa} \cdot z_a \cdot m}{r_{\kappa} + r_a} \left(1 - \frac{0,0345}{r_{\kappa} + r_a} \right), \quad (\text{Д.2})$$

$$E_{\text{реш}} = 1071,5 \sum \text{эк}, \quad (\text{Д.3})$$

где z_a, z_{κ} – заряд аниона и катиона, соответственно;

r_a, r_{κ} – радиус аниона и катиона, соответственно;

эк – энергетический коэффициент.⁴⁾

Результаты расчеты приведены в табл.Д.1

Таблица Д.1 – Энергии кристаллических решеток WC и Mo₂C

Соединение	Энергия кристаллической решетки, кДж/моль		Отклонение, %
	метод Капустинского	метод Ферсмана	
WC _{гекс}	10550,1	11679,4	9,7
Mo ₂ C _{гекс}	7227,4	7157,6	1,0

Примечание к табл.Д.1: для расчетов использованы значения ионных радиусов $r(\text{W}^{4+})=0,066$ нм, $r(\text{C}^{4-})=0,260$ нм [142], $r(\text{Mo}^{2+})=0,101$ нм [216].

Из табл.Д.1 видно, что наблюдается хорошая сходимость значений энергии кристаллической решетки как для карбида вольфрама, так и для карбида молибдена, рассчитанные двумя методами. Расхождение не превышает 9,7 и 1,0 %% для WC и Mo₂C, соответственно. В дальнейших расчетах ΔE_d будут использованы значения энергий кристаллических решеток, рассчитанных методом Ферсмана.

Анализ различных источников показал, что для WC значения модуля Юнга могут составляют $E_{\text{ю}}=720$ ГПа [217]; 722 ГПа [218]; 737 ГПа [219]; 668-714 ГПа [220]; а для Mo₂C $-E_{\text{ю}}=537$ ГПа [219]; 221 ГПа [218]; 420 ГПа [221]; 544 ГПа [222].

В работе [223] приведены зависимости (Д.4,Д.5) для расчета поверхностной энергии для различных материалов:

$$E_{\text{нов}} = 0,16\mu R, \quad (\text{Д.4})$$

⁴⁾ Для анионов $\text{эк} = \frac{z^2}{2r}$, для катионов $\text{эк} = \frac{z^2}{2r} 0,75(r + 0,2)$

$$E_{нов} = 8E_Y 10^{-12}, \quad (Д.5)$$

где $\mu = \frac{E_Y}{2(1+\nu)}$ - коэффициент Ламе;

ν - коэффициент Пуассона;

R – радиус атома [180].

Результаты расчета поверхностной энергии для WC и Mo₂C по уравнениям (Д.4,Д.5) приведены в табл.Д.2.

Следует отметить, что величины $E_{нов}$ для WC рассчитанные по уравнению (Д.4) (см. табл. Д.2) с применением коэффициента Пуассона $\nu=0,19$ удовлетворительно совпадают с величиной поверхностной энергии $E_{нов}=7,25$ Дж/м², рассчитанной при квантово-механическом моделировании [216]. В связи с этим для дальнейших расчетов энергосодержания фазы WC выбраны следующие характеристики: $E_{ю}=7,37 \cdot 10^{11}$ Па и $E_{нов}=7,12$ Дж/м². Для фазы Mo₂C выбраны характеристики: $E_{ю}=5,44 \cdot 10^{11}$ Па и $E_{нов}=4,77$ Дж/м².

Таблица Д.2 – Результаты расчета поверхностной энергии для WC и Mo₂C по уравнениям (Д.4,Д.5)

Материал	Характеристики материала		$E_{нов}$, Дж/м ² по ур. (Д.5)	$E_{нов}$, Дж/м ² , по ур. (Д.4)			
				Коэффициент Пуассона			
	R , 10 ¹⁰ м [180]	E_Y , 10 ⁻¹¹ Па		WC		Mo ₂ C	
				0,24 [220]	0,19 [224]	0,24 [221]	0,25 [222]
WC _{текс}	1,40	7,20 [217]	5,76	6,50	6,78	-	-
		7,22 [218]	5,78	6,52	6,80	-	-
		7,37 [219]	5,86	6,66	7,12	-	-
		6,68-7,14 [220]	5,34-5,71	6,03-6,45	6,29-6,72	-	-
Mo ₂ C _{текс}	1,36	2,21 [217]	1,77	-	-	1,94	1,92
		5,37 [218]	4,30	-	-	4,71	4,67
		4,20 [221]	3,36	-	-	3,69	3,66
		5,44 [222]	4,35	-	-	4,77	4,74

Следует отметить, что величины $E_{нов}$ для WC рассчитанные по уравнению (Д.4) (см. табл.Д.2) с применением коэффициента Пуансона $\nu=0,19$ удовлетворительно совпадают с величиной поверхностной энергии $E_{нов}=7,25$ Дж/м², рассчитанной при квантово-механическом моделировании [224]. В связи с этим для дальнейших расчетов энергосодержания фазы WC выбраны следующие характеристики: $E_{ю}=7,37 \cdot 10^{11}$ Па и

$E_{нов}=7,12$ Дж/м². Для фазы Mo₂C выбраны характеристики: $E_{ю}=5,44 \cdot 10^{11}$ Па и $E_{нов}=4,77$ Дж/м².

В табл. Д.3-Д.5 представлены результаты расчета энергосодержания нанокарбидов

Таблица Д.3 - Режимы МА-обработки и результаты РСА фазы WC

№ образ-ца	Режимы МА		Режимы обработки	Параметры решетки фазы WC, Å	Размер ОКР, Å	Доля микро-деформации, %	V, (Å) ³	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ
	Мш:Мк, г/г	$\tau_{МА}$, мин						кДж/моль			
Исх.	-	-	-	a=2,906 [225] c=2,837 [225]	1000	0	23,958	-	-	-	-
1.1	200:10	50	-	a=2,957 c=2,756	118±93	0,05	24,098	68,25	76,51	0,00	144,76
1.2	200:10	70	-	a=2,892 c=2,857	50±2	0,05	23,895	30,71	194,48	0,00	225,19
1.3	200:10	5	Нагрев в Ag до 1000°C $v_n=20$ град/мин	a=2,900 c=2,829	323±15	0,05	23,792	80,92	33,88	0,00	114,80
1.4	200:10	15	Нагрев в Ag до 1000°C $v_n=20-200$ град/мин	a=2,898 c=2,832	(291±5) - (239±8)	0,05	23,784	84,82	24,94-32,59	0,00	109,76 - 117,41
1.5	200:10	50	Нагрев в Ag до 1000°C $v_n=20-200$ град/мин	a=2,893 c=2,832-2,830	(182±2) - (200±2)	0,05	23,784-23,686	84,82-132,60	46,01-40,94	0,00	130,83 - 173,54
1.6	200:10	70	Нагрев в Ag до 1000°C $v_n=20$ град/мин	a=2,898 c=2,826	177±2	0,05	23,734	109,20	47,59	0,00	156,79

Примечание к табл. Д.3: для WC $V_{mol}=23,96$ см³/моль

Таблица Д.4 - Режимы термодеструкции ВМОС и результаты РСА фазы WC

№ образ-ца		Режимы обработки	Параметры решетки фазы WC, Å	Размер ОКР, Å	Доля микро-деформации, %	V, (Å) ³	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ
							кДж/моль			
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исх.		-	a=2,906 [226] c=2,837 [226]	1000	0	23,958	-	-	-	-
2.1	[226]	Нагрев в Ag до t=1000 °C	a=2,902 c=2,848	100	-	23,985	13,16	92,12	-	105,28
2.2	[226]	Нагрев в СО до t=1000 °C	a=2,896 c=2,850	139	-	23,902	27,30	65,63	-	92,93
2.3	[228]	Нагрев в Ag до t=1000 °C, разбавление ВМОС ТЭА до 8,6 %	a=2,900 c=2,841	-	-	23,893	31,69	-	-	31,69
2.4	[228]	Нагрев в Ag до t=1000 °C, разбавление ВМОС ТЭА до 44,3%	a=2,901 c=2,846	154±10	0,3	23,951	3,41	56,23	0,02	59,66

Продолжение табл. Д.4

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.5	[228]	Нагрев в Ar до t=1000 °C, разбавление ВМОС ТЭА до 71,2 %	a=2,899 c=2,846	200±100	0,3	23,918	19,50	40,94	0,02	60,46
2.6		МО-6-(1-4)	a=2,898-2,904 c=2,835-2,852	113-205	0,13-0,38	23,810-23,925	2,93-72,15	39,70-80,35	0-0,04	16,09-115,49
2.7		МО-9-(1-3)	a=2,898-2,901 c=2,835-2,837	202-468	0,1-0,18	23,793-23,859	48,26-80,44	11,64-40,44	0-0,01	59,90-116,95
2.8		МО-7-(1-2)	a=2,898 c=2,833-2,845	223	0,14	23,793-23,894	31,20-80,44	35,66	0,01	31,20-116,11
2.9		МО-8-(1-7)	a=2,889-2,903 c=2,833-2,850	110-268	0,09-0,24	23,779-23,969	5,36-87,26	27,96-82,81	0-0,02	71,88-119,37
2.10		МО-10-1	a=2,899-2,900 c=2,848-2,833	144-562	0,14-0,15	23,826-23,935	11,21-64,35	7,98-60,85	0,01	72,07-72,34

Таблица Д.5- Режимы термодеструкции МОС и результаты РСА фаз Mo₂C и MoC_x

№ образ-ца		Режимы обработки	Фаза	Параметры решетки фазы , Å	Размер ОКР, Å	Доля микро-деформац ии, %	V, (Å) ³	ΔE _d	ΔE _s	ΔE _ε	ΔE _Σ
								кДж/моль			
Исх.		-	Mo ₂ C	a=3,002 /229/; c=4,724 /229/	1000	0	42,573	-	-	-	-
			MoC _{0,25}	a=4,265	1000	0	77,582	-	-	-	-
3.1	[227]	Нагрев в СО до t=1000 °С (ММОС-2-5)	Mo ₂ C	a=3,010-3,022 c=4,739-4,745	200-400	-	42,936-43,434	61,03-144,76	9,54-25,44	-	75,87-159,60
			MoC _x	a=4,272-4,252	30	-	76,874-77,964	13,56-25,13	18,78	-	32,34-43,91
3.2	[227]	Нагрев в Аг до t=1000 °С (ММОС-2-5)	Mo ₂ C	a=3,007-3,008 c=4,738-4,744	270-389	0,05-0,12	42,870-42,896	51,45-54,31	9,99-17,19	-	62,41-68,64
			MoC _x	a=4,230-4,270	30	0	75,687-77,855	1,92-67,26	18,78	-	20,70-86,04
3.3	[230]	Начало разложения в Аг при t=757-783 °С (образцы 1-4)	Mo ₂ C	a=3,007-3,008 c=4,738-4,744	-	-	42,870-42,896	51,45-54,31	-	-	51,45-54,31
			MoC _x	a=4,230-4,270	-	-	75,687-77,855	9,69-67,26	-	-	9,69-67,26
3.4	[230]	Начало разложения в СО при t=603-669°С (образцы 1-4)	Mo ₂ C	a=3,010-3,022 c=4,739-4,756	-	-	42,936-43,434	61,03-144,76	-	-	61,03-144,76
			MoC _x	a=4,253-4,267	-	-	76,928-77,691	3,87-23,21	-	-	3,87-23,21
3.5	[231]	Нагрев в Аг при t=1000 °С (продукт 1-18)	Mo ₂ C	a=3,002-3,016 c=4,737-4,754	100-(<500*)	-	42,744-43,188	28,75-100,54	>6,36-57,23	-	52,33-118,03
			MoC _x	a=4,231-4,247	25-35	-	75,741-76,603	34,75-65,35	16,02-22,66	-	55,69-88,01
3.6	[227]	Нагрев в Аг при t=1000 °С (NH ₃ , ТЭА=(1:1)- (10:1))	Mo ₂ C	a=3,008; c=4,739	270-310	-	42,879	51,45	17,19-14,16	-	68,64-65,61
			MoC _x	a=4,236-4,230	30	-	76,010-75,687	55,80-67,26	18,78	-	74,58-86,04
3.7	[227]	Нагрев в Аг при t=1000 °С (доля добавки в МОС 10-25 %)	Mo ₂ C	a=3,008-3,016 c=4,739-4,746	102-310	-	42,879-43,171	51,45-100,54	55,99-14,16	-	67,12-118,03
			MoC _x	a=4,238-4,243	26-30	-	76,117-76,387	42,42-52,00	18,78-21,76	-	64,18-70,78

Примечание к табл. Д.5: для Mo₂C V_{mol}=22,22 см³/моль

* Результаты приближительны вследствие малого количества донной фазы

вольфрама и молибдена, полученных в результате МА и термодеструкции металлоорганических смесей (МОС). В качестве точки отсчета для оценки ΔE_s принят кристаллит размером 0,1 мкм, то есть верхняя граница наночастиц (1000 Å). Анализ энергосодержания нанокарбидов вольфрама, полученных с помощью предварительной МА, показал, что при определенных условиях механического воздействия возможно образование фазы монокарбида вольфрама уже в процессе механообработки (табл.Д.3, образцы 1.1-1.2). Данные образцы обладают наибольшим количеством запасенной энергии (144-225 кДж/моль). Обнаружено, что увеличение продолжительности МА с 50 до 70 мин сопровождается ростом доли энергии связанной с образованием новой поверхности ОКР - ΔE_s (с 76 до 194 кДж/моль) и одновременным снижением доли ΔE_d (с 68 до 30 кДж/моль), что подтверждает волновой характер усвоения энергии в процессе МА и переход одного вида энергии в другой (ΔE_d в ΔE_s). Наночастицы монокарбида вольфрама, полученного из предварительно активированных шихт с последующим нагревом до 1000°C в атмосфере аргона при различных условиях нагрева обладают значительно меньшим запасом энергии (114-182 кДж/моль), причем наибольший запас энергии характерен для шихт с наибольшей продолжительностью МА. Не исключено, что это связано с наличием высокоактивных фаз монокарбида вольфрама, образовавшихся уже на стадии предварительной механообработки до нагрева (образцы 1.1-1.2).

Фазы монокарбида вольфрама, полученные в результате термодеструкции металлоорганических смесей (табл.Д.4) [226-228] обладают значительно меньшей (в основном менее 100 кДж/моль) долей избыточной энергии. Основу этой энергии составляет поверхностная энергия вдвое меньших (по сравнению с механохимическим синтезом) кристаллитов.

Энергия, запасенная в виде нарушения кристаллической решетки ΔE_d^{MA*} значительно больше, чем ΔE_d^{MO**} 30-133 и 3-87 кДж/моль, соответственно. Соотношение поверхностной энергии обратное. ΔE_s^{MA} в два раза меньше ΔE_s^{MO} 20-50 и 60-90 кДж/моль, соответственно. Поскольку рост поверхностной энергии при переходе к наноматериалам неизбежен, можно сделать вывод, что фазы монокарбида вольфрама, полученные из

* ΔE_d^{MA} - количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, при МА

** ΔE_d^{MO} - количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, при термодеструкции металлоорганических смесей.

металлоорганики термодинамически более устойчивы, чем полученные с помощью предварительной МА.

Качество конечного продукта, в связи с высоким энергосодержанием нанофаз, несомненно зависит от степени разупорядоченности кристаллической решетки – в первую очередь от величины ΔE_d . В связи с этим по энергосодержанию образцы условно можно разделить на две группы: устойчивые (для WC $\Delta E_d < 60$ кДж/моль; Mo₂C $\Delta E_d < 70$ кДж/моль) и неустойчивые (для WC $\Delta E_d \geq 60$ кДж/моль; Mo₂C $\Delta E_d \geq 70$ кДж/моль). Первые могут быть использованы для получения нанокристаллических твердых сплавов, вторые – в качестве жертвенной фазы для стабилизации размеров карбидов вольфрама в стандартных твердых сплавах.

Наноматериалы на основе карбидов молибдена (табл.Д.5) могут использоваться для поверхностного модифицирования поверхности отливок ($\Delta E_d < 70$ кДж/моль) или легирования ($\Delta E_d \geq 70$ кДж/моль). Более устойчивые нанофазы при этом выступают в качестве центров кристаллизации, способствующие измельчению кристаллической структуры отливок. Менее устойчивые способны растворяться (за счет собственной избыточной энергии) обеспечивая микролегирование отливки.

Еще одним из направлений получения наноматериалов является использование неравновесных фаз в качестве промежуточных продуктов – например метастабильных фаз субкарбидов вольфрама и молибдена (WC_x, MoC_x) [227]. Оценку энергосодержания этих фаз проводили с использованием уравнения (Д.1). Для этого необходимы значения энергий кристаллических решеток, поверхностной энергии, модуля Юнга и молярных объемов для WC_x и MoC_x, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Установлено ранее [204], что реакционная способность метастабильных карбида вольфрама и молибдена обратно пропорциональна доле углерода в них. Доля углерода определяет параметры кристаллической решетки метастабильных субкарбидов вольфрама и молибдена. Следовательно, о реакционной способности субкарбидов можно судить по данным РСА, позволяющего определять параметры кристаллических решеток.

На основании результатов исследований, приведенных в работе [204], установлено, что изменение параметров кристаллических решеток WC_x и MoC_x в зависимости от доли углерода носят экстремальный характер (рис.Д.1,Д.2). Только действие количества углерода в субкарбидах вольфрама и молибдена противоположно.

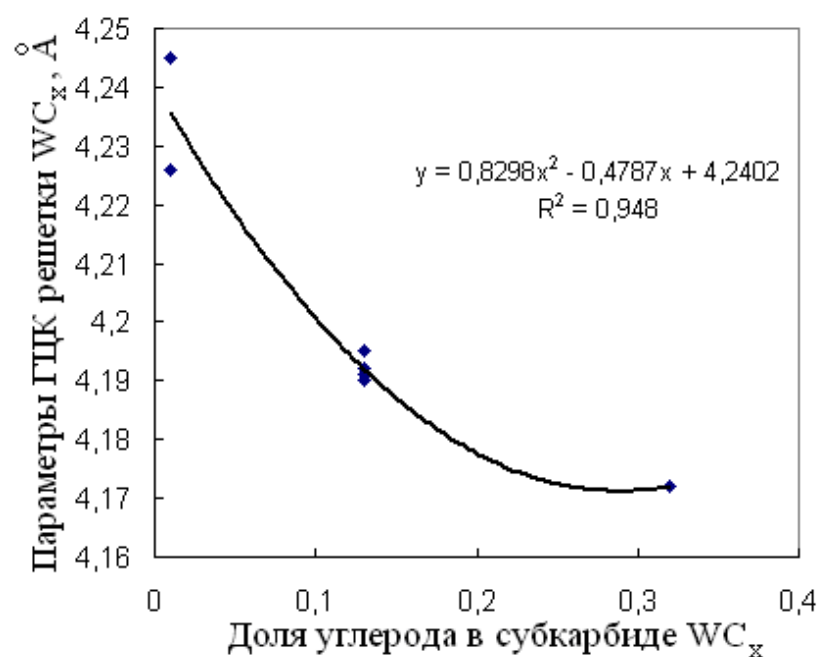


Рис.Д.1 – Влияние доли углерода в субкарбиде вольфрама на параметры ГЦК решетки фазы WC_x

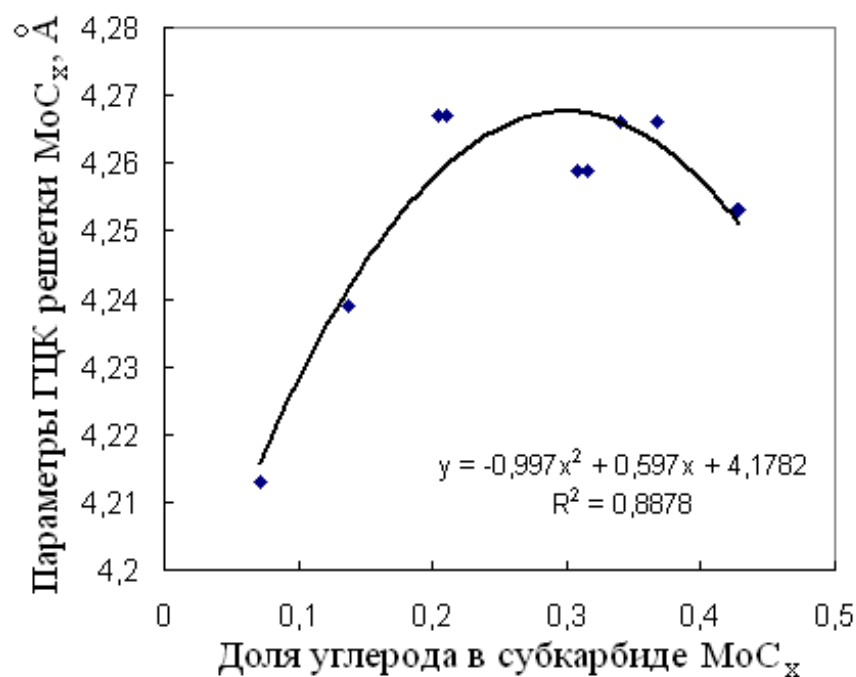


Рис. Д.2 – Влияние доли углерода в субкарбиде молибдена на параметры ГЦК решетки фазы MoC_x

Так для WC_x происходит уменьшение параметров кристаллической решетки на 1,7 % с увеличением доли углерода до 0,25-0,28, а затем их незначительное увеличение с дальнейшим ростом содержания углерода. Для MoC_x увеличение доли углерода до 0,25-0,28 приводит к росту параметров кристаллической решетки на 1,4 %, а затем их

уменьшение. В связи с этим точкой отсчета изменения энергосодержания субкарбидных фаз выбраны энергетические характеристики фаз $WC_{0,25}$ и $MoC_{0,25}$ (точки экстремума).

В соответствии с экспериментальными данными (рис.6.1 и 6.2) определены параметры ГЦК решеток WC_x и MoC_x для $x=0,25$, так $a=4,180 \text{ \AA}$ и $a=4,265 \text{ \AA}$, соответственно. В табл. Д.6 приведены результаты расчета энергий кристаллических решеток (по методу Ферсмана), поверхностной энергии, модуля Юнга [136] и мольных объемов для $WC_{0,25}$ и $MoC_{0,25}$.

Установлены следующие зависимости, связывающие изменение параметров кристаллических решеток (a) субкарбидов вольфрама (WC_x) и молибдена (MoC_x) от доли углерода (N) в субкарбидах:

$$WC_x \quad a = 0,8298 \cdot N^2 - 0,4787 \cdot N + 4,2402, \quad (Д.6)$$

$$MoC_x \quad a = -0,997 \cdot N^2 + 0,597 \cdot N + 4,1782. \quad (Д.7)$$

Представленные зависимости позволяют оценить долю углерода в субкарбидах WC_x и MoC_x по данным РСА, что особенно важно при наличии нескольких карбидных фаз в науглероживаемом материале.

Наличие параметра позволяющего контролировать содержание углерода в субкарбидах, открывает возможность контролировать, а, следовательно, и управлять, реакционной способностью формируемых фаз. Это в свою очередь открывает возможность управлять, как химическим составом, так и дисперсностью нанокристаллических порошкообразных материалов.

Таблица Д.6. Результаты расчета энергий кристаллических решеток, поверхностной энергии, модуля Юнга и мольных объемов для $WC_{0,25}$ и $MoC_{0,25}$

Параметры	Фаза субкарбида	
	$WC_{0,25}$	$MoC_{0,25}$
$E_{реш}$, кДж/моль	9204,19	2753,76
$E_{нов}$, Дж/м ²	2,85	1,04
$E_{ю}$, ГПа	476	134
V_{mol} , см ³ /моль	8,76	9,31

В табл. Д.5 и Д.7 представлены результаты расчета энергосодержания субкарбидов вольфрама и молибдена, полученных в результате МА и термодеструкции металлоорганических смесей (МОС).

Таблица Д.7 -Режимы термодеструкции МОС и результаты РСА фазы WC_x

№ образ-ца		Режимы обработки	Параметры решетки фазы WC _x , Å	Размер ОКР, Å	Доля микро-деформации, %	V, (Å) ³	ΔE _d	ΔE _s	ΔE _ε	ΔE _Σ
							кДж/моль			
Исх.		-	a=4,180	1000	0	73,035	-	-	-	-
4.1	[227]	Нагрев в Ar до t=1000 °C	a=4,234	30	-	75,902	361,31	48,43	-	409,74
4.2	[227]	Нагрев в Ar+O ₂ (менее 4 моль O ₂ на моль W) до t=1000 °C	a=4,225-4,259	30-120	-	75,419-77,254	300,44-531,70	48,43-10,99	-	348,87-542,69
4.3	[227]	Нагрев в CO до t=1000 °C	a=4,233	50	-	75,848	354,51	28,46	-	382,97
4.4	[226]	Нагрев в Ar до t=1000 °C	a=4,234	30	-	75,902	361,31	48,43	-	409,74
4.5	[226]	Нагрев в CO до t=1000 °C	a=4,233	50	-	75,848	354,51	28,46	-	382,97
4.6	[228]	Нагрев в Ar до t=1000 °C, разбавление ВМОС 44,3 % ТЭА	a=4,217	100	0,8	74,991	246,59	13,48	4,00	264,07
4.7	[228]	Нагрев в Ar до t=1000 °C, разбавление ВМОС 71,2 % ТЭА	a=4,211	51	0,35	74,672	206,30	27,87	0,77	234,94
4.8	[228]	Нагрев в Ar до t=900 °C, разбавление ВМОС 56,1 % ТЭА	a=4,124	55	0,75	70,138	365,09	25,74	3,52	394,35
4.9	[228]	Нагрев в Ar до t=900 °C, разбавление ВМОС 67,8 % ТЭА	a=4,123	37	0,48	70,087	371,52	38,99	1,44	411,95
4.10	[228]	Нагрев в Ar до t=900 °C, разбавление ВМОС 71,6 % ТЭА	a=4,197	35	0,8	73,929	112,67	41,30	4,00	157,97

Качество конечного продукта, в связи с высоким энергосодержанием метастабильных фаз субкарбидов WC_x и MoC_x , несомненно зависит от степени разупорядоченности кристаллической решетки – в первую очередь от величины ΔE_d . В связи с этим по энергосодержанию образцы условно можно разделить на две группы: устойчивые (для WC_x $\Delta E_d < 70$ кДж/моль; MoC_x $\Delta E_d < 140$ кДж/моль) и неустойчивые (для WC_x $\Delta E_d \geq 70$ кДж/моль; MoC_x $\Delta E_d \geq 140$ кДж/моль).

Фаза WC_x является промежуточной при образовании монокарбида вольфрама как при термодеструкции металлоорганики, так и при механохимическом синтезе. Степень ее разупорядоченности определяет механизм карбидизации вольфрама и размеры образующихся зерен. Чем выше доля избыточной энергии WC_x тем ниже размеры ОКР образующегося монокарбида [230]

Фаза MoC_x может быть использована в качестве модификатора отливок, механизм действия которого идентичен действию Mo_2C .

Таким образом, данная методика применима не только к анализу изменения энергосодержания материалов после МА, но и для энергетической характеристики порошковых карбидов вольфрама и молибдена еще на стадии шихтоподготовки, что важно для управления свойствами твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и для модифицирования литых изделий с применением карбидов молибдена. Достоверность применения методики подтверждено актами испытаний на предприятиях ЗАО «Техоснастка» и ОАО «Победит» (см. ниже).

Таким образом:

1. Установлено, что фазы монокарбида вольфрама, полученные из металлорганики более устойчивы, чем полученные с помощью предварительной МА.
2. Условная классификация неравновесных структур WC и Mo_2C по энергосодержанию определяет их области применения. Так устойчивые WC ($\Delta E_d < 60$ кДж/моль) применимы для получения нанокристаллических твердых сплавов, а Mo_2C ($\Delta E_d < 70$ кДж/моль) - для поверхностного модифицирования отливок. Неустойчивые WC ($\Delta E_d \geq 60$ кДж/моль) применимы в качестве жертвенной фазы для стабилизации размеров карбидов вольфрама в стандартных твердых сплавах, а Mo_2C ($\Delta E_d \geq 70$ кДж/моль)- для микролегирования отливки.
3. Выявлены зависимости связывающие изменение параметров кристаллических решеток субкарбидов вольфрама и молибдена от доли углерода в субкарбидах.

АКТ
о выполнении работ по созданию технологии легирования
и модифицирования отливок с помощью высокодисперсных и
нанокристаллических порошкообразных материалов

Настоящий акт составлен в том, что на основании проведенных опытных работ разработана и внедрена технология применения высокодисперсных и нанокристаллических материалов, прошедших контроль и отбор по методике, созданной на основе исследований и разработок выполненных в Национальном исследовательском технологическом университете МИСиС. Полученные таким образом материалы использовались для поверхностного и объемного модифицирования и легирования отливок при литье по газифицированным моделям.

Высокодисперсные и нанокристаллические материалы наносились на поверхность модели из пенополистирола или вводились в ее объем. При заполнении формы жидким сплавом легирующие или модифицирующие материалы вступают во взаимодействие с ним, образуя, таким образом, области со специальными прогнозируемыми свойствами. Предварительное определение энергосодержания порошкообразных материалов с помощью представленной методики, включающей рентгеноструктурный анализ, позволяет определять расход этих материалов и прогнозировать эффект их применения: структуру сплавов, их механические и эксплуатационные свойства.

Например, применение разработанной методики позволяет получить стали с поверхностным легированием бором глубиной до 3 мм. При этом в области легирования твердость сплава достигает 70 HRC.

Выполненные в НИТУ МИСиС разработки по данной теме рекомендуются для применения на других предприятиях.

Генеральный директор
Старший научный сотрудник
Доцент кафедры цветных металлов
и золота НИТУ МИСиС

Handwritten signature

12.12.12

Н.В.Нестеров
А.Г.Ермилов
Е.В.Богатырева

Акты испытаний



А К Т

о внедрении результатов докторской диссертации работы
Богатыревой Елены Владимировны

Настоящий акт составлен о том, что методика, разработанная в диссертационной работе представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, внедрена в процессе производства ОАО «Победит».

На основании проведенных опытных работ разработаны рекомендации по повышению технико-экономических показателей процесса переработки вольфрамовых и шеселитовых концентратов, производства тонкозернистых тяжелых сплавов и субмикронных твердых сплавов с повышенными физико-механическими свойствами. Методики по предварительному определению энергосодержания порошкообразных материалов с помощью рентгеноструктурного анализа, созданные на основе исследований и разработок, выполненных в национальном исследовательском технологическом университете МИСиС, позволяют контролировать реакционную способность порошкообразных шихт. Разработанная методика оценки энергосодержания порошковых материалов позволит оптимизировать условия активации порошковых материалов на стадии шихтования, принимать корректирующие воздействия на процесс, повысить и стабилизировать качественные характеристики конечного компактного продукта. Ряд положений диссертации использован в технологических регламентах предприятия.

Главный металлург
ОАО «Победит»

Башуров Ю.П.

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

ОАО «Воскресенские минеральные



/И.И. Кисляк/

2015 г.

испытаний предварительной механоактивации отходов производства фосфорных удобрений для интенсификации процесса перекристаллизации устойчивых форм ангидрита (CaSO_4) в гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

В рамках договора оказания услуг №050/34/13 от 01 ноября 2013 г. «Оптимизация режимов предварительной механоактивации (МА) и перекристаллизации ангидрита для эффективного извлечения РЗМ» в период с 01 ноября 2013 г. по 03 марта 2014 г. Богатыревой Еленой Владимировной проведены исследования влияния режимов предварительной механоактивации устойчивых форм ангидрита и продолжительности его последующей обработки в водных растворах на степень перехода устойчивого ангидрита (CaSO_4) в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Без механоактивации степень перекристаллизации ангидрита в двухводный гипс в кислых растворах даже при максимальной (из исследованных) продолжительности (до 12 часов) выщелачивания не превышала 5 %, а извлечение РЗМ в раствор составляло менее 6 %. В ходе выполнения работ, с применением методики оценки энергетического состояния кристаллической решётки ангидрита по данным рентгеноструктурного анализа определены значения энергий структурных нарушений в ангидрите после механоактивации, и определены режимы механоактивации, обеспечивающие высокую степень перекристаллизации устойчивой формы ангидрита в гипс (до 98%) и высокие показатели по извлечению редкоземельных металлов из ангидрита в раствор - более 90 %.

Целенаправленная механоактивация ангидрита в оптимальных режимах позволяет проводить цикл перекристаллизации: фосфогипс – ангидрит – [гипс + РЗМ в растворе] с высокими показателями по качеству получаемых продуктов и степени извлечения ценных компонентов.

Руководитель службы по техническому
развитию производства

С.В. Швецов

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
ОАО «Воскресенские минеральные
удобрения»
/И.И. Кисляк/
2015 г.
АКТ



испытаний конверсии двухводного гипса в высокопрочный гипс

Настоящий акт подтверждает, что в 2014 году для ОАО «ВМУ» Богатыревой Еленой Владимировной проведены исследования по низкотемпературной конверсии в воде двухводного гипса в высокопрочный гипс (альфа-полугидрат сульфата кальция) с применением предварительной механоактивации.

Без механоактивации степень конверсии двухводного гипса в альфа-полугидрат за 4 часа при температуре 97-100 °С выщелачивания не превысила 4 %. В ходе выполнения работ, с применением методики оценки энергетического состояния кристаллической решётки двухводного гипса по данным рентгеноструктурного анализа определены значения энергий структурных нарушений в гипсе после механоактивации, и определены режимы механоактивации, обеспечивающие высокую степень конверсии двухводного гипса в альфа-полугидрат (до 90 %).

Целенаправленная механоактивация двухводного гипса в оптимальных режимах позволяет получить высокопрочный гипс варкой в воде при атмосферном давлении при температурах 97-100 °С за 4 часа.

Руководитель службы по техническому
развитию производства


С.В. Швецов


УТВЕРЖДАЮ
Д. В. Сергеев
начальник ТТЮ
« 2 » *12* 2013 г

АКТ

испытаний солянокислотного выщелачивания аризонитового и ильменитового
концентратов после механоактивации

Настоящий акт подтверждает, что на ОАО «Соликамский магниевый завод» в 2012-2013 г. с применением методики прогнозирования эффективности механоактивации, разработанной Богатыревой Е.В., исследована реакционная способность активированных ильменитовых и аризонитовых концентратов в растворах соляной кислоты.

Испытания подтвердили, что рассчитанные по методике значения изменения энергосодержания кристаллической решетки в виде микродеформации - не менее 3 кДж/моль для ильменита и не менее 10-11 кДж/моль для аризонита обеспечивают селективное извлечение железа в раствор (не менее 85 %) при переходе в раствор титана не более 5 %. При этом содержание TiO_2 в титановом продукте составляет более 90 %, что превосходит качество титановых шлаков (70-85 % TiO_2), получаемых при плавке ильменитовых концентратов в руднотермических печах.

Методика является перспективной для контроля и прогнозирования реакционной способности в растворах соляной кислоты ильменитовых и аризонитовых концентратов после механоактивации в условиях производства и создает технологические предпосылки для производства искусственного рутила из доступного минерального сырья.

зам. н.а.з.

цех-3

М. В. Чуб

А. В. Чуб

ЦЕХ №3 *Сергеев*
Исход. № *206*
"03" *12* 2013 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор по науке и технологиям АВИСМА

_____ Д.А. Рымкевич

« 08 » ЕН 2013

2013 года

АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний по переработке ильменитовых концентратов

Основные источники для производства титана и диоксида титана - ильменитовые и рутиловые руды. Наиболее богаты по содержанию титана рутилы (более 91% TiO_2). Однако мировые запасы титана более чем на 82 % сосредоточены в ильменитах, содержащих 42-62 % TiO_2 . Реализованные в мире способы получения искусственного рутила (Бенлайт-процесс, Мурсо-процесс и др.) связаны с различными вариантами избирательного восстановления ильменитовых и других железосодержащих минералов титана с последующим выщелачиванием в кислотах (преимущественно в соляной). В России реализован пирометаллургический способ производства титановых шлаков при восстановительной плавке ильменитовых концентратов.

В работе Богатыревой Е.В. установлена возможность исключения операций предварительной пирометаллургической обработки железосодержащего титанового сырья и решения задач снижения энергоемкости производства искусственного рутила из ильменитовых концентратов без ухудшения селективности извлечения в раствор сопутствующих титану примесей (железо и др.). Результат достигнут за счет применения предварительной механоактивации концентратов для интенсификации последующего солянокислотного их разложения.

С применением методики прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности веществ после механоактивации по данным рентгеноструктурного анализа, разработанной Богатыревой Е.В., определены режимы механоактивации и условия солянокислотного выщелачивания обеспечивающие эффективное и селективное извлечение железа и других примесей при незначительных потерях титана (не более 3 %) с растворами и позволяющие создать замкнутый по хлористому водороду цикл переработки концентратов, составляющих основу сырьевой базы титановой отрасли.

Повышение эффективности вскрытия механически активированных концентратов соляной кислотой позволяет снизить не менее чем на 15 % энергоемкость процесса получения искусственного рутила с содержанием TiO_2 не менее 95 % по сравнению с процессами требующих предварительной пирометаллургической обработки концентратов. Реализация солянокислотного

вскрытия активированных ильменитовых концентратов обеспечит экономический эффект от переработки 50 тыс. тонн ильменитового концентрата в год за счет экономии электроэнергии на уровне 16 млн. рублей.

Материалы, разработанные доцентом, к.т.н. Богатыревой Е.В. приняты для последующего проектирования и строительства нового производства.

от «АВИСМА» филиал ОАО
«Корпорация ВСМПО-АВИСМА»

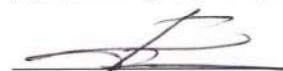
Начальник технического Управления



А.Б. Танкеев

от НИТУ «МИСиС»

Доцент кафедры ЦМиЗ



Е.В. Богатырева

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»

Генеральный директор
ОАО «Гидрометаллургический завод»

_____/М.Р. Филонов/

_____/А.С. Паршин/

« 22 » 2015 г.

« 22 » 2015 г.

АКТ

опытно-промышленных испытаний
переработки ильменитового концентрата

«20» марта 2015 г.

Комиссия в составе:

Председатель	Генеральный директор	Паршин Александр Сергеевич
Члены комиссии	Заместитель генерального директора по производству	Диканский Павел Алексеевич
	Главный инженер	Комков Дмитрий Сергеевич
	Доцент НИТУ «МИСиС»	Богатырева Елена Владимировна

составили настоящий акт о нижеследующем:

В марте 2015 г. на ОАО «Гидрометаллургический завод» проведены испытания солянокислотного выщелачивания механически активированного ильменитового концентрата для селективного извлечения железа в раствор.

Ильменитовый концентрат Вольногорского ГМК (ТУ-У 14-10-005-98) механически активирован в «сухом» режиме. Энергетическое состояние кристаллической решетки ильменита после механоактивации концентрата, определенное с применением рентгеноструктурного анализа, характеризуется суммарной энергией изменения поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций равной 30 кДж/моль.

Для испытаний использован автоклав объемом 0,1 м³. Переработано 100 кг концентрата. Общий объем переработанной пульпы составил 0,5 м³ при отношении Ж:Т на стадии выщелачивания 5:1. Продолжительность цикла выщелачивания 0,5 часа; температура 160 °С; концентрация раствора соляной кислоты 310 г/дм³. После фильтрации получено 480 дм³ фильтрата с содержанием (г/дм³): 48 Fe; 2,8 Ti; 0,2 Ca; 0,9 Mg; 0,9 Mn; 0,2 Cr; 1,0 Al; 0,2 V. Остаточная кислотность раствора 245 г/дм³. Осадок выщелачивания

после промывки высушен. Выход осадка составил 52 %. Содержание в осадке, в % масс.: 90,1 TiO_2 ; 0,75 Fe; 0,09 Ca; 0,10 Mg.

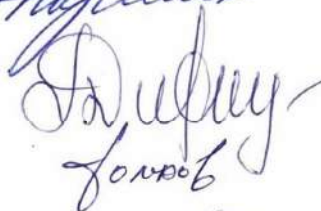
Полученные результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности селективного извлечения железа в процессе солянокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов, целевая фаза которых характеризуется суммарной энергией изменения областей когерентного рассеяния и микродеформаций равной 28-30 кДж/моль.

Председатель комиссии



А.С. Паршин

Члены комиссии



П. А. Диканский

Д.С. Комков

От НИТУ «МИСиС»



Е.В. Богатырева