

УДК 622.772.001:662.346.3

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ШЕЕЛИТА
НА ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

Е. В. Богатырева, А. Г. Ермилов

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Показана возможность прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности шеелитового концентрата после механоактивации по данным рентгеноструктурного анализа при последующем низкотемпературном (менее 100°C) содовом выщелачивании. Установлен сложный характер изменения энергосодержания и реакционной способности шеелита после механоактивации от энергий структурных нарушений в минерале. Подтверждено влияние количества запасенной при механоактивации энергии в виде поверхностной энергии и микродеформаций на показатели последующего выщелачивания. Методика и критерии оценки эффективности предварительной механоактивации шеелита создают технологические предпосылки для реализации энергосберегающей переработки шеелитовых концентратов непосредственно на горно-обогатительных комбинатах.

Вольфрам, шеелитовый концентрат, предварительная механоактивация, содовое выщелачивание, рентгеноструктурный анализ, энергосбережение

В соответствии с прогнозируемым ростом производства продукции машиностроения в России, в том числе для оборонных целей, ожидается рост спроса на редкие металлы (титан, вольфрам, молибден, ниобий, тантал, цирконий, рений, ванадий, бериллий, редкоземельные металлы и др.) не менее чем в 2.5 раза к 2020 г. [1].

По объему минерально-сырьевой базы вольфрама (шеелитовых и вольфрамитовых руд) Россия занимает второе место в мире после Китая. Переработка вольфрамовых руд и производство концентратов осуществляются непосредственно в местах добычи. Горно-обогатительные предприятия Приморского края выпускают шеелитовые концентраты, а Сибири — вольфрамитовые.

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 $\sim 100^\circ\text{C}$ [2]. 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 используют большей частью для переработки богатых и чистых шеелитовых концентратов, но применяют и для концентратов с низким содержанием карбонатов.

В работе [3] показана возможность существенного изменения реакционной способности стандартного шеелитового концентрата на стадии автоклавно-содового выщелачивания после механоактивации (МА) в течение не менее 9 мин. Однако сведения об эффективном низко-

температурном содовом выщелачивании шеелитовых концентратов отсутствуют. В связи с этим, а также учитывая современные тенденции (энерго- и ресурсосбережение), совершенствование способа вскрытия шеелитовых концентратов растворами соды является актуальным.

Предварительная МА позволяет в значительной степени интенсифицировать процессы, связанные с переработкой минерального сырья. Однако выбор эффективных условий МА даже для простых систем с помощью традиционных (косвенных) методов оценки количества запасенной энергии (калориметрия, ДТА, по скорости химического взаимодействия и др.) затруднен в связи с необходимостью разрушения образца, возможностью рассеивания энергии, трудоемкостью, значительным расходом материала и реагентов. Поэтому разработка прямых методов оценки количества запасенной энергии целесообразна.

Процесс МА сопровождается образованием в активируемом материале различного вида дефектов [4–7]. Дефекты, возникающие при МА и ускоряющие взаимодействие, имеют тенденцию к рекомбинации, т. е. механическая энергия расходуется как на образование дефектов, так и на их последующее разрушение [8]. При этом накопление любого вида дефектов в твердом теле не подчиняется кинетике первого порядка, а проходит через максимум. Следовательно, существуют области значений аккумулированных видов энергий при МА материала, обеспечивающие достижение максимального эффекта на стадии химической обработки. Дальнейший подвод энергии становится нецелесообразным и может сопровождаться переактивацией материала.

Исследования с концентратами редких металлов [9, 10] выявили критерии оценки эффективности применения предварительной МА для последующей химической обработки активированного материала. В основу предлагаемого метода контроля энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСР) материала легли возможности рентгеноструктурного анализа (РСА) оценки изменений структуры материала до и после МА. Изменения структуры оказались связанными с энергией, аккумулированной веществом при МА, и реакционной способностью при последующем низкотемпературном выщелачивании.

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 запасенная при активации энергия равна сумме изменения энергии для каждого из параметров [11]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \underbrace{K \cdot E_{\text{реш}}}_{\Delta E_d} + \underbrace{6E_{\text{пов}} \cdot V_{\text{мол}} \left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_0} \right)}_{\Delta E_s} + \underbrace{\frac{3}{2} E_{\text{ю}} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2) V_{\text{мол}}}_{\Delta E_e}, \quad (1)$$

где ΔE_{Σ} — количество запасенной при МА энергии, кДж/моль; $K = |(V_i - V_0)/V_0|$ — коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки (V_0, V_i — объемы элементарной ячейки до и после механообработки соответственно, \AA^3); $E_{\text{реш}}$ — энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль; $E_{\text{пов}}$ — поверхностная энергия исходного материала, кДж/м²; D_i, D_0 — размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м; $V_{\text{мол}}$ — мольный объем исходного вещества, м³/моль; $E_{\text{ю}}$ — модуль Юнга для исходного вещества, ГПа; $\varepsilon_i, \varepsilon_0$ — среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала; ΔE_d — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s — количество энергии, запасенное в виде свежесформированной поверхности области когерентного рассеивания (ОКР), кДж/моль; ΔE_e — количество энергии, запасенное в виде микродеформаций, кДж/моль.

Численно оценив каждую из составляющих уравнения (1), можно определить количество запасенной при предварительной активации энергии, т. е. изменение энергосодержания активированного материала, и сопоставить это изменение с реакционной способностью активированных фаз.

Цель работы — установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой шеелитом при МА концентрата, реакционной способностью минерала и показателями рентгеноструктурного анализа активированного материала.

Объект исследования — шеелитовый концентрат, имеющий 99 % фракций (-0.056) мм (рис. 1) и содержащий, %: 35.6 W; 22.3 Ca; 1.23 Si; 0.46 S; 0.16 Cu; <0.003 Mo; 1.19 P. Химический анализ выполнен спектрально эмиссионным методом на ИСП-спектрометре SPECTRO CYROS VISION.

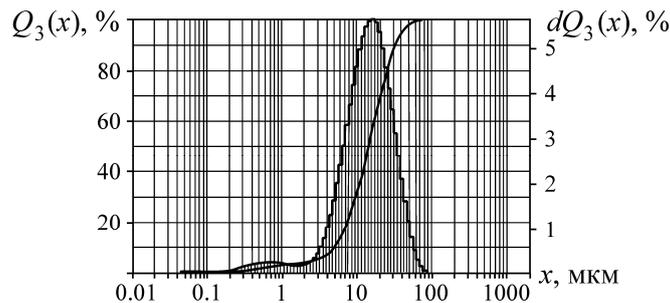


Рис. 1. Гранулометрический состав исходного шеелитового концентрата

Активацию концентрата 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. Структурные характеристики фаз концентратов редких металлов определяли методом РСА на установке ДРОН-4 с компьютерной расшифровкой дифрактограмм с помощью данных ASTM [12].

В табл. 1 приведены режимы МА шеелитового концентрата, результаты РСА исходного и активированного концентрата и результаты расчета количества запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} по уравнению (1). Съемка проводилась на Geigerflex фирмы RIGAKU, излучение $K\alpha_{Cu}$ с применением графитового монохроматора, шаг 0.1, выдержка 3 с.

Результаты расчетов (табл. 1) установили волновой характер зависимости ΔE_{Σ} от продолжительности МА для шеелитового концентрата, активированного в “сухом” режиме при $M_{ш}:M_{к} = 800:10$ (рис. 2), 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 ростом амплитуды колебаний. Увеличение продолжительности МА с 0.5 до 2.5 мин приводит к росту энергии ΔE_s с ~ 7.8 до ~ 29.6 кДж/моль. Дальнейшее увеличение продолжительности МА с 2.5 до 4.0 мин не сопровождается изменением ΔE_s . В интервале 2.5–4.0 мин МА наблюдается резкое уменьшение энергии ΔE_s на фоне значительного роста ΔE_d . Наибольшее количество энергии ΔE_{Σ} аккумулировано образцами шеелитового концентрата 7 и 14, полученных в истирающем режиме при $M_{ш}:M_{к} = 800:40$, $Z_{ш} = 0.60$, $\tau_a = 0.5$ мин и $M_{ш}:M_{к} = 800:10$, $Z_{ш} = 0.60$, $\tau_a = 4.0$ мин. Для них ΔE_{Σ} составило 271.8 и 256.8 кДж/моль соответственно. Причем только образцы 12 ($M_{ш}:M_{к} = 800:10$, $Z_{ш} = 0.60$, $\tau_a = 3.0$ мин) и 14 характеризуются максимальным количеством энергии ΔE_s 32.6 и 32.3 кДж/моль соответственно, но низкими значениями энергии $\Delta E_{\varepsilon} \sim 0.3$ и 0.1 кДж/моль. Однако образец 4 ($M_{ш}:M_{к} = 800:10$, $Z_{ш} = 0.60$, $\tau_a = 2.5$ мин) обладает сочетанием высоких значений энергий $\Delta E_s = 29.63$ и 2.05 кДж/моль.

ТАБЛИЦА 1. Результаты МА-обработки и результаты РСА шеелитового концентрата

Образец	Режим МА-обработки	Период решетки		Размер ОКР	Микро-деформация, %	кДж/моль						
		А				ΔE_d	ΔE_s	ΔE_e	ΔE_Σ	$\Delta E_a^{экс}$	$\Delta E_a^{ур(2)}$	
0	Исходный	$a = 5.224, c = 11.361$		806 ± 5	0.007 ± 0.005	—	—	—	—	—	—	—
1	$M_{ш}: M_k = 200:10, Z_{ш} = 0.15, \tau_a = 0.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 200:10, Z_{ш} = 0.15, \tau_a = 2.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 0.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 2.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 200:40, Z_{ш} = 0.15, \tau_a = 0.5$ мин	$a = 5.239, c = 11.361$		683 ± 4	0 ± 0.006	168.22	1.16	0	169.38	14.29	17.86	
6	$M_{ш}: M_k = 200:40, Z_{ш} = 0.15, \tau_a = 2.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:40, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 0.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:40, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 2.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 1.0$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 1.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 2.0$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 3.0$ мин	$a = 5.238, c = 11.357$		132.9 ± 1.7	0.118 ± 0.034	146.62	32.62	0.28	179.52	21.38	24.34	
13	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 3.5$ 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	$M_{ш}: M_k = 800:10, Z_{ш} = 0.60, \tau_a = 4.0$ 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. Шеелит имеет энергию кристаллической решетки $E_{реш} = 29251.95$ кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что шеелит — координационный оксид); $E_{пов} = 1.74$ Дж/м²; $E_{ю} = 266.82$ ГПа; $V_{мол} = 49.66$ см³/моль; $M_{ш}$, M_k — масса шаров и масса концентрата соответственно; $Z_{ш}$ — объемная доля шаров; τ_a — время активации

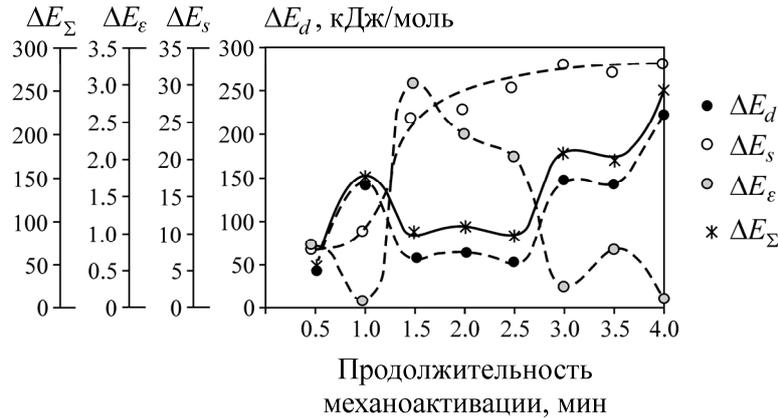


Рис. 2. Зависимости изменения количества энергии, усвоенных фазой шеелита шеелитового концентрата, от продолжительности механоактивации в “сухом” режиме при $M_{ш} : M_k = 800 : 10$

Таким образом, у фазы шеелита сложный характер изменения количества усвоенных энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_ϵ , ΔE_Σ от продолжительности МА (рис. 2) и наблюдается переход одного вида энергии в другой, что объясняет высокую нестабильность результатов применения механоактивации.

Для 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 методике [14]. Режимы кинетических исследований $T : Ж = 1 : 100$, $t = 80 - 99^\circ C$, $[Na_2CO_3] = 200$ г/л. На основании экспериментальных данных построены кинетические зависимости степени выщелачивания α от времени τ . По начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ (рис. 3) и определены количества энергии, усвоенные шеелитом, по изменению энергии активации процесса содового выщелачивания исходного и активированного материала (см. табл. 1).

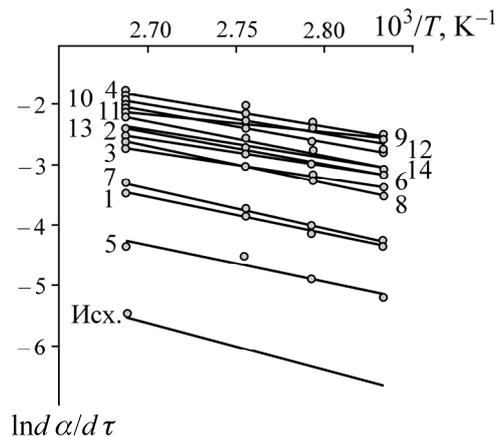


Рис. 3. Зависимость $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходного шеелитового концентрата и механически активированного при различных режимах (образцы 1–14). Нумерация образцов соответствует нумерации образцов табл. 1

Исследование зависимостей $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d для шеелитового концентрата при различных режимах МА выявило экспоненциальную зависимость (рис. 4).

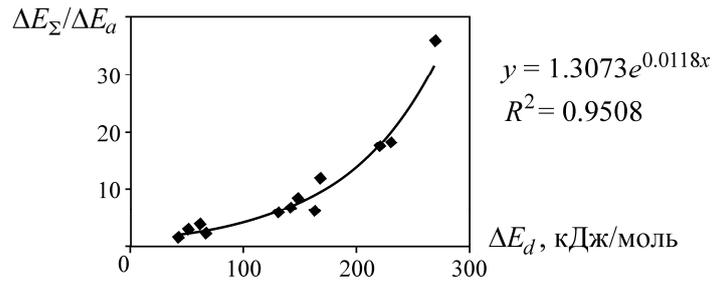


Рис. 4. Зависимость изменения $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы шеелита шеелитового концентрата (“сухая” МА)

На основании полученных результатов предложена зависимость для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного содового выщелачивания шеелитового концентрата по данным РСА с применением формулы (1). Так, для шеелита после МА шеелитового концентрата в “сухом” режиме

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{1.30731e^{0.0118\Delta E_d}} \quad (2)$$

В табл. 1 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнению (2), а на рис. 5 — поверхность отклика изменения энергии активации процесса содового выщелачивания шеелита (ΔE_a) от структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $\Delta E_s + \Delta E_{\epsilon}$) после МА в “сухом” режиме.

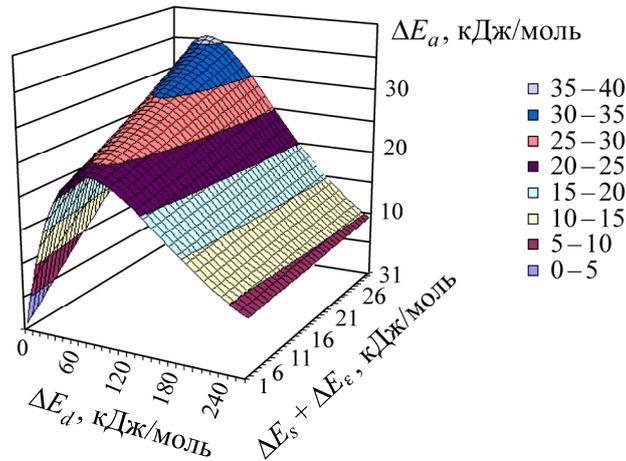


Рис. 5. Поверхность отклика изменения энергии активации процесса содового низкотемпературного выщелачивания шеелита шеелитового концентрата ΔE_a от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $\Delta E_s + \Delta E_{\epsilon}$)

Согласно рис. 5, для шеелитового концентрата, активированного в “сухом” режиме, зависимости изменения энергии активации процесса содового выщелачивания до и после механоактивации от энергии структурных изменений в фазе шеелита носят экстремальный характер и область максимальных значений соответствует области $\Delta E_a = 30\text{--}40$ кДж/моль, когда ΔE_d принимает значения до 100 кДж/моль, а $\Delta E_s + \Delta E_{\epsilon}$ — более 19 кДж/моль.

Результаты технологических исследований (табл. 2) показали большее влияние на реакционную способность фазы шеелита после МА шеелитового концентрата при последующем низкотемпературном содовом выщелачивании суммы энергий $\Delta E_s + \Delta E_{\epsilon}$, полученных при различных режимах МА.

Установлено, что приемлемое для производства извлечение вольфрама в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании (Т:Ж = 1:12, [Na₂CO₃] = 250 г/л, t = 99 °С, τ = 6 ч) шеелитового концентрата, активированного в течение 1.5–2.5 мин [15].

Для образцов шеелитового концентрата (τ_{МА} ≤ 2.5 мин) получены зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений при следующих режимах выщелачивания:

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж:Т} = 6, \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 200 \text{ г/л}, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0.1503 \frac{(\text{Ж:Т}) C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \tau}{RT} e^{0.51(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)^{0.35}}; \quad (3)$$

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж:Т} = 6, \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250 \text{ г/л}, \quad \tau = 6 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0.0962 \frac{(\text{Ж:Т}) C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \tau}{RT} e^{0.51(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)^{0.35}}; \quad (4)$$

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж:Т} = 10, \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250 \text{ г/л}, \quad \tau = 6 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0.0866 \frac{(\text{Ж:Т}) C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \tau}{RT} e^{0.51(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)^{0.35}}; \quad (5)$$

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж:Т} = 12, \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250 \text{ г/л}, \quad \tau = 6 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -0.1030 \frac{(\text{Ж:Т}) C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \tau}{RT} e^{0.51(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)^{0.35}}. \quad (6)$$

ТАБЛИЦА 2. Результаты технологических исследований выщелачивания активированного и неактивированного шеелитового концентрата при t = 99 °С

Образец	Режимы выщелачивания			Извлечение вольфрама в раствор, %	Образец	Режимы выщелачивания			Извлечение вольфрама в раствор, %	
	Т:Ж	τ, ч	[Na ₂ CO ₃], г/л			Т:Ж	τ, ч	[Na ₂ CO ₃], г/л		
0	1:6	3	200	18.11	6	1:12	6	250	85.22	
	1:12	6	250	46.19		1:10	6	250	70.13	
	1:10	6	250	35.95		1:6	3	200	34.48	
1	1:6	3	200	30.55	7	1:12	6	250	67.27	
	1:12	6	250	54.48		1:10	6	250	58.77	
	1:10	6	250	49.21		1:6	3	200	37.26	
2	1:6	3	200	47.83	8	1:12	6	250	80.75	
	1:12	6	250	83.13		1:12	6	250	90.25	
	1:10	6	250	83.73		1:6	6	250	64.31	
3	1:6	3	200	39.32	10	1:12	6	250	96.98	
	1:12	6	250	77.18		1:6	6	250	74.16	
	1:10	6	250	75.79		1:12	6	250	99.18	
4	1:6	3	200	58.98	11	1:6	6	250	70.24	
	1:12	6	250	92.03		12	1:12	6	250	88.75
	1:10	6	250	86.73		13	1:12	6	250	91.30
5	1:6	3	200	25.58	14	1:12	6	250	88.50	
	1:12	6	250	60.97						
	1:10	6	250	55.37						

С применением зависимостей (3)–(6) описаны результаты технологических исследований шеелитового концентрата после МА (τ_{МА} ≤ 2.5 мин) по данным РСА. На рис. 6 приведена корреляция экспериментальных и расчетных данных. Установлено, что дальнейшее повышение продолжительности МА приводит к снижению извлечения вольфрама в раствор, несмотря на высокие значения энергий ΔE_S + ΔE_ε (более 32 кДж/моль).

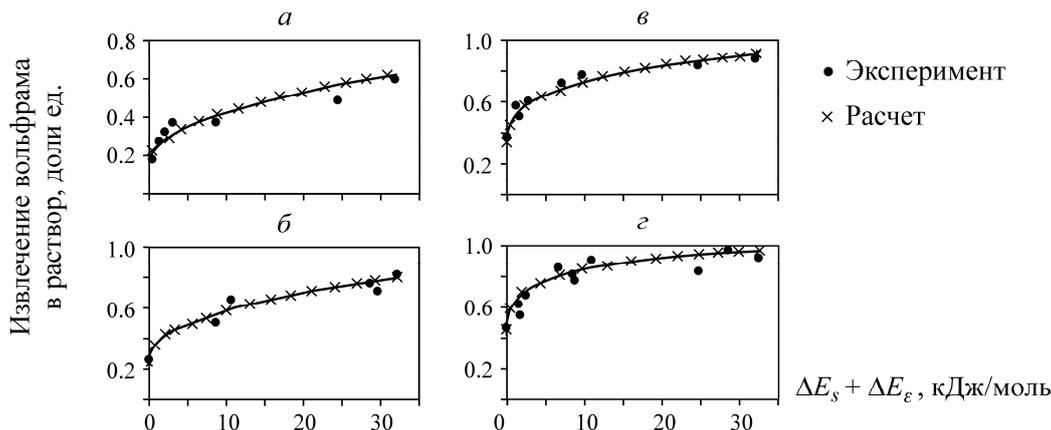


Рис. 6. Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ при выщелачивании активированного шеелитового концентрата ($\tau_{MA} \leq 2.5$ мин): а — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 6, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 200$ г/л, $\tau = 3$ ч; б — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 6, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250$ г/л, $\tau = 6$ ч; в — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 10, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250$ г/л, $\tau = 6$ ч; г — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 12, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250$ г/л, $\tau = 6$ ч

Для выяснения причин снижения извлечения вольфрама в раствор при $\tau_{MA} > 2.5$ мин проанализирована диаграмма изменения энергосодержания фазы шеелита от энергии структурных изменений (рис. 5). Выявлено, что образцы 12, 13, 14, характеризующиеся высокими значениями $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ более 32 кДж/моль, попадают в области изменения энергосодержания ΔE_a соответственно 20–25, 20–25 и 10–15 кДж/моль (рис. 5), 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 оценке реакционной способности от энергии структурных изменений необходимо учитывать составляющую ΔE_d (т. е. ΔE_a). Так, для режимов выщелачивания $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 12, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250$ г/л, $\tau = 6$ ч зависимость реакционной способности фазы шеелита от энергии структурных изменений имеет вид

$$\ln(1 - \alpha_w) = -0.1116 \frac{(\text{Ж} : \text{Т}) C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \tau}{RT} e^{0.017 \Delta E_a (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0.35}}, \quad (7)$$

где ΔE_a рассчитано по уравнению (2).

Поверхность отклика реакционной способности фазы шеелита при выщелачивании активированного шеелитового концентрата раствором соды от энергии структурных изменений в минерале приведена на рис. 7.

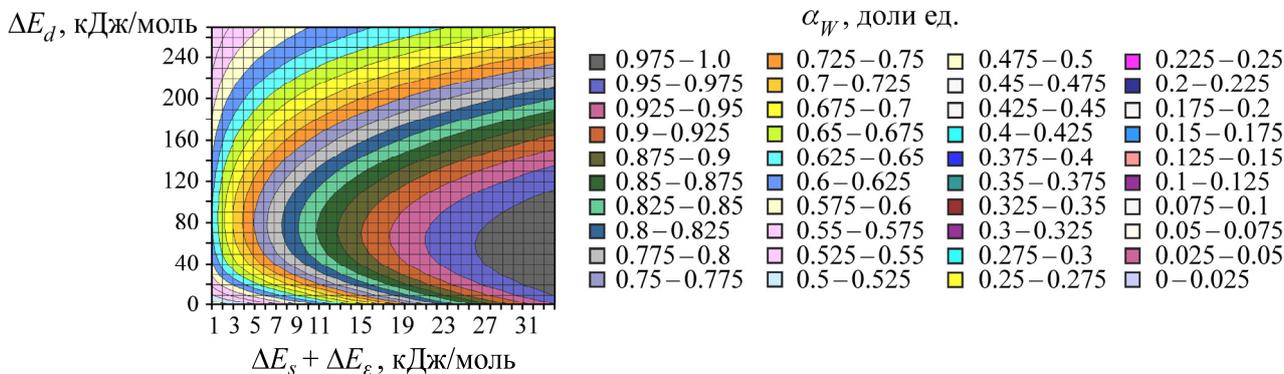


Рис. 7. Поверхность отклика изменения реакционной способности фазы шеелита в процессе содового низкотемпературного выщелачивания шеелитового концентрата (α , доли ед.) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$)

Установлено, что области максимальных значений степени выщелачивания вольфрама в раствор (более 97.5%) при выщелачивании шеелитового концентрата ($t = 99^{\circ}\text{C}$, $\text{Ж:Т} = 12$, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 250$ г/л, $\tau = 6$ ч) соответствуют области, когда энергия ΔE_d принимает значения 10–110 кДж/моль, а $\Delta E_s + \Delta E_e$ более 26.5 кДж/моль. Результаты расчета удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Исследованный способ вскрытия шеелитового концентрата запатентован [16].

ВЫВОДЫ

Показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процессов 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. Определена величина энергии структурных изменений в шеелите, обеспечивающая извлечение вольфрама в раствор при низкотемпературном (99°C) содовом выщелачивании на уровне 97–99%.

Метод ЭСКР и критерии оценки эффективности предварительной МА шеелитового концентратов создают технологические предпосылки для реализации энергосберегающей первичной переработки шеелитовых концентратов непосредственно на горно-обогатительных комбинатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стратегия развития металлургической промышленности России на период до 2020 года. — URL: <http://old.minpromtorg.gov.ru/ministry/programm/2> (Дата обращения 23.06.2014).
2. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 440 с.
3. Медведев А. С. Выщелачивание и способы его интенсификации. — М.: МИСиС, 2005. — 240 с.
4. Ван-Бюрен Х. Г. Дефекты в кристаллах: пер. с англ. — М.: ИЛ, 1962. — 610 с.
5. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. — М.: Металлургиздат, 1957. — 279 с.
6. Китиль Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. — 791 с.
7. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. — М.: Металлургия, 1983. — 232 с.
8. Полубояров В. А., Паули И. А., Болдырев В. В., Таранцова М. И. Оценка эффективности химических реакторов для механической активации твердофазного взаимодействия. Сообщ. 1 // Химия в интересах устойчивого развития. — 1994. — Вып. 2. — С. 635–645.
9. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г. Особенности механоактивации фаз концентратов редких металлов // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. — М.: ВИАМ, 2012. — 125 с.
10. Bogatyreva E. V., Ermilov A. G., Podshibyakina K. V. Investigation influence of structure parameters variation on wolframite reactivity during mechanical activation, III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” May 27-30, 2009, Novosibirsk. — 110 p.
11. Ермилов А. Г., Сафонов В. В., Дорошко Л. Ф. и др. Оценка доли запасенной при предварительной механической активации энергии с помощью рентгенографии // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2002. — № 3. — С. 48–53.
12. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. — 2000. — № 8. — С. 16–19.
13. Зуев В. В., Аксенова Г. А., Мочалов Н. А. и др. Исследование величин удельных энергий кристаллических решеток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств // Обогащение руд. — 1999. — № 1, 2. — С. 48–53.
14. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1993. — 399 с.
15. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г. Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации шеелитового концентрата с помощью рентгеноструктурного анализа // Цв. металлы. — 2013. — № 3. — С. 60–64.
16. Пат. 2496896 РФ. Способ вскрытия шеелитовых концентратов / Е. В. Богатырева, А. Г. Ермилов // Оpubл. в БИ. — 2013. — № 30.

Поступила в редакцию 25/VI 2014