

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.772.001:662.346.3

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ИЛЬМЕНитОВОГО И АРИЗОНитОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Е. В. Богатырева¹, А. В. Чуб², А. Г. Ермилов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: Helen_Vogatureva@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия

²ОАО “Соликамский магниевый завод”, ул. Правды, 9, г. Соликамск, Россия

Показана возможность прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности аризонитового и ильменитового концентратов после механоактивации по данным рентгеноструктурного анализа. Установлено различие в характере изменения энергосодержания ильменита и аризонита после механоактивации от энергии структурных нарушений в минералах. Подтверждено влияние количества запасенной при механоактивации энергии в виде поверхностной энергии и микродеформаций на показатели последующего выщелачивания. Методика и критерии оценки эффективности предварительной механоактивации аризонитового и ильменитового концентратов создают технологические предпосылки для производства искусственного рутила из доступного минерального сырья.

Ильменитовый концентрат, аризонитовый концентрат, механоактивация, солянокислотное выщелачивание, рентгеноструктурный анализ

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). Из ильменитового сырья производят титановый шлак (70–85 % TiO_2) и синтетический рутил (95–98 % TiO_2). Эти титановые полупродукты с высоким содержанием TiO_2 наиболее предпочтительны для получения из них металла, пигментного диоксида титана и другой товарной продукции [1].

Все способы получения искусственного рутила сильно усложняют технологию и увеличивают стоимость переработки ильменитовых концентратов [2, 3], поэтому в России при переработке ильменитовых концентратов используется только процесс восстановительной плавки этих концентратов [2].

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 титансодержащих концентратов.

В настоящее время нет четкого представления о том, как и в каком виде может запасаться энергия после предварительной МА. Одни исследователи связывают эффект от предварительной МА (интенсификацию скорости реагирования) с дефектами и дислокациями, другие — с увеличением удельной поверхности активированного материала [4]. Однако тот факт, что отжиг активированных материалов сопровождается снижением химической активности (иногда до уровня даже ниже, чем у исходного неактивированного материала [5]) 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 [6]:

- 1) энергия — универсальная характеристика 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 [7–10]. Однако точно выделить работу, затраченную на образование одного типа дефектов, на данном этапе не представляется возможным [11]. При этом запасенная при активации энергия зависит не только от плотности дислокаций, но и от характера их взаимного расположения и взаимодействия с точечными дефектами. Даже в упрощенной постановке задача точной оценки энергии взаимодействия дефектов в обозримом будущем кажется маловероятной [6]. 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 их разрушение [12].

В связи с изложенным 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, а запасенная при активации энергия, по данным РСА, равна сумме изменения энергии для каждого из параметров [13]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \underbrace{K \cdot E_{\text{latt}}}_{\Delta E_d} + \underbrace{6E_{\text{surf}} \cdot V_{\text{mol}}(1/D_i - 1/D_o)}_{\Delta E_s} + \underbrace{3/2E_Y(\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2)V_{\text{mol}}}_{\Delta E_{\varepsilon}}, \quad (1)$$

где ΔE_{Σ} — количество запасенной при МА энергии, кДж/моль; K — коэффициент относительного 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, Å^3); E_{latt} — энергия кристаллической ре-

шетки исходного материала, кДж/моль; E_{surf} — поверхностная энергия исходного материала, кДж/моль; D_i, D_o — размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м; V_{mol} — мольный объем исходного вещества, м³/моль; E_Y — модуль Юнга для исходного вещества, ГПа; $\varepsilon_i, \varepsilon_o$ — 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_ε — 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 титансодержащим минералом при МА концентрата, реакционной способностью минерала и показателями РСА активированного материала.

Объекты исследования:

1) аризонитовый концентрат крупностью более 100 мкм 98.4%, содержащий, %: Fe 14.5, Ti 28.9, Al 0.82, Cr 0.52, Mn 0.59, Mg 0.19, Ca 0.16;

2) ильменитовый концентрат крупностью более 100 мкм 98%, содержащий, %: Fe 23.1, Ti 29.5, Mg 0.46.

Результаты рентгенофазового анализа аризонитового и ильменитового концентратов (табл. 1) свидетельствуют о содержании фаз аризонита и ильменита в соответствующих концентратах на уровне 57.3 и 47.3%.

ТАБЛИЦА 1. Результаты рентгенофазового анализа аризонитового и ильменитового концентратов

Фаза	Доля фазы, %		Фаза	Доля фазы, %	
	объемная	весовая		объемная	весовая
Аризонитовый концентрат			Ильменитовый концентрат		
Fe ₂ Ti ₃ O ₉	54.3 ± 1.8	57.3 ± 1.9	FeTiO ₃	43.5 ± 0.1	47.3 ± 0.1
FeTiO ₃	13.9 ± 0.8	6.6 ± 0.4	TiO ₂	12.8 ± 0.1	12.2 ± 0.1
TiO ₂	22.4 ± 1.6	28.7 ± 1.9	SiO ₂	4.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
SiO ₂	9.4 ± 1.6	7.4 ± 1.3	FeOOH	38.8 ± 0.1	37.5 ± 0.1

Активацию концентратов проводили в “сухом” режиме в центробежной планетарной мельнице марки ЛАИР-0.015 с развиваемым ускорением 25g, 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 [14]. Дифрактограммы приведены на рис. 1.

В табл. 2 представлены режимы МА концентрата, результаты РСА исходного и активированных концентратов и результаты расчета количества запасенной при МА энергии ΔE_Σ . Выбор условий МА определялся необходимостью исследования реакционной способности концентрата

тов при незначительной продолжительности МА (не более 3.5 мин). Для расчета приняты следующие значения: для фазы арizonита кристаллическая решетка $E_{latt} = 52985.68$ кДж/моль (определена методом Ферсмана), $E_{surf} = 1.68$ Дж/м² [15], $E_{\gamma} = 255.02$ ГПа [15], $V_{mol} = 87.91$ см³/моль; для фазы ильменита энергия кристаллической решетки $E_{latt} = 16286.80$ кДж/моль (определена методом Ферсмана), $E_{surf} = 1.54$ Дж/м² [15], $E_{\gamma} = 228.14$ ГПа [15], $V_{mol} = 32.34$ см³/моль. Следует отметить, что в образцах 3.5–3.7 после МА появляется фаза оксида железа, что, вероятно, связано с частичным разложением ильменита.

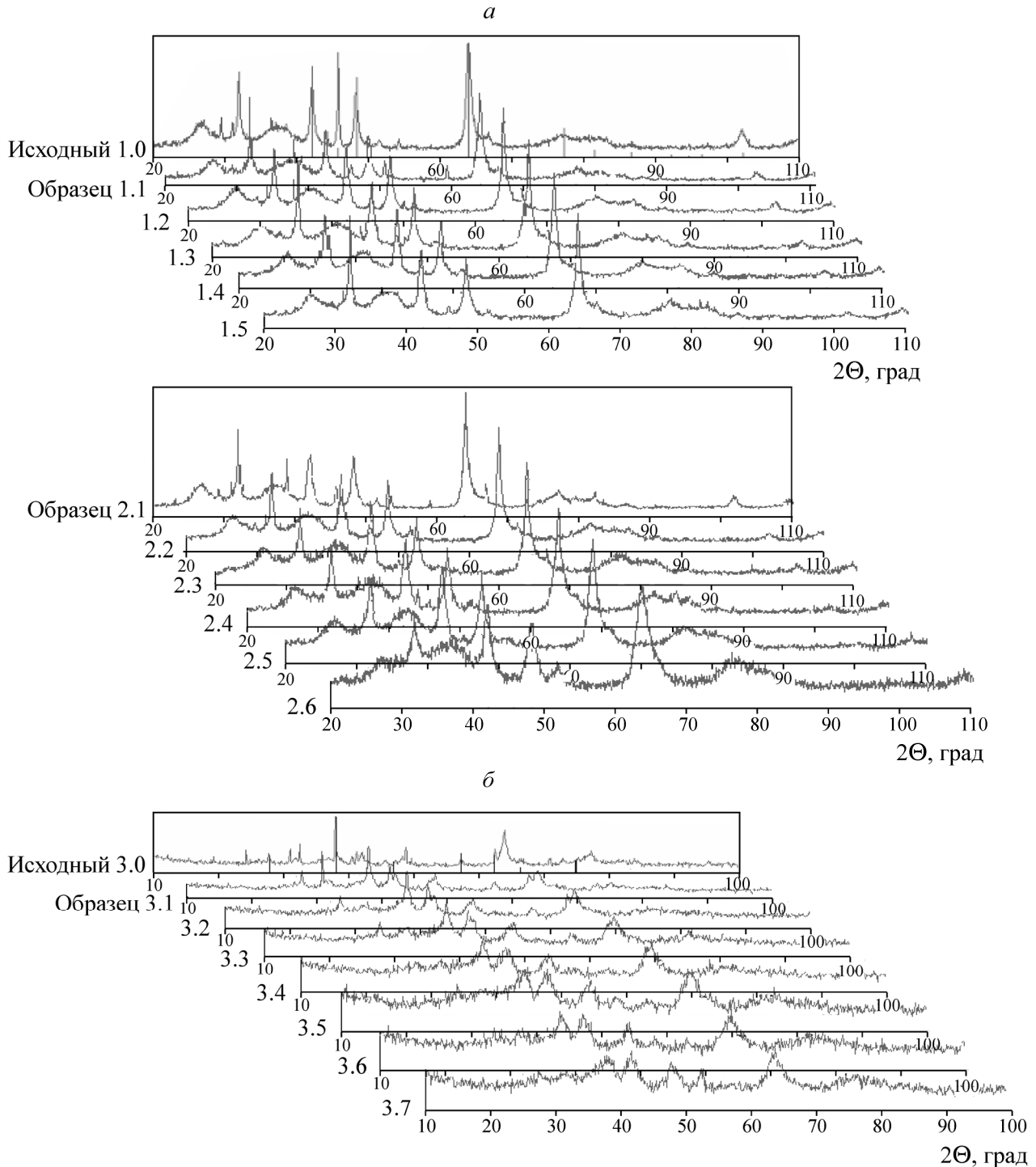


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и активированного арizonитового (*a*) и ильменитового (*б*) концентратов (показаны линии фазы арizonита и ильменита)

Для фазы арizonита арizonитового концентрата зависимости изменения количества различных видов усвоенной энергии от продолжительности механообработки в интервале 0.25–3.0 мин представлены на рис. 2. Изменение каждого из видов энергии во времени имеет волновой характер при явной тенденции к росту каждого из видов. Увеличение интенсивности механообработки (при изменении соотношения $M_{ш} : M_{к}$) сопровождается снижением периода колебаний всех видов запасенной энергии. Такой сложный характер изменения количества усвоенной энергии объясняет высокую нестабильность результатов применения механоактивации.

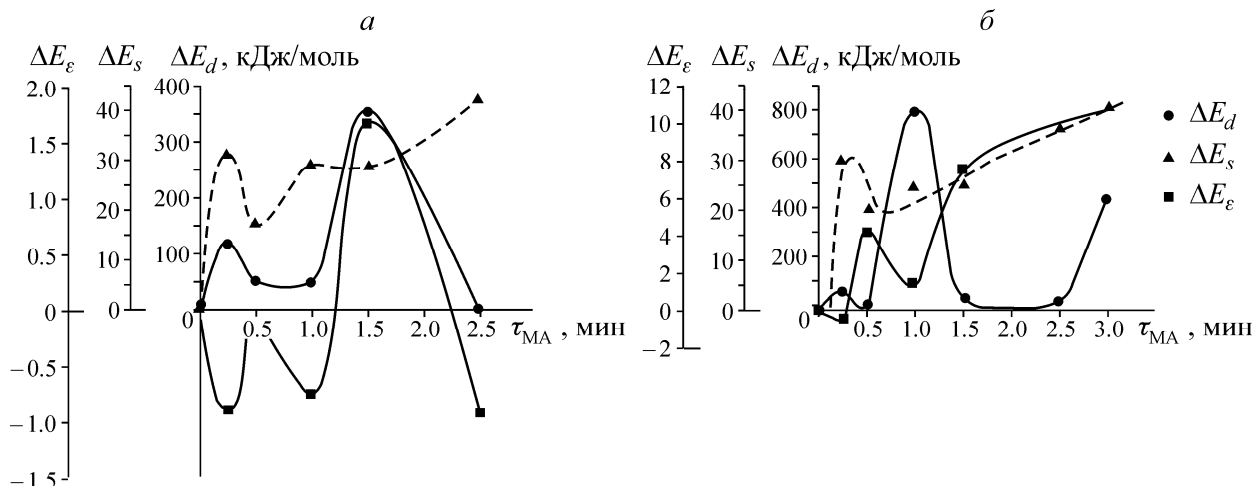


Рис. 2. Зависимость изменения количества усвоенных видов энергии фазой арizonита от продолжительности механообработки арizonитового концентрата: а — $M_{ш} : M_{к} = 800 : 40$; б — $M_{ш} : M_{к} = 800 : 10$

Первичным и наиболее значимым видом усвоенной энергии является энергия изменения ближнего порядка кристаллической решетки (изменение объема элементарной ячейки ΔE_d). При достижении критического значения данный вид энергии трансформируется (расходуется) на изменение размеров областей когерентного рассеивания с увеличением поверхностной энергии данной структуры: $\Delta E_d \rightarrow \Delta E_s$. Энергия микродеформаций, имеющая наименьшее значение, как правило, имеет максимум в точках трансформации ΔE_d в ΔE_s . Это отчетливо видно на гистограммах вклада запасенных видов энергии в ΔE_{Σ} (рис. 3).

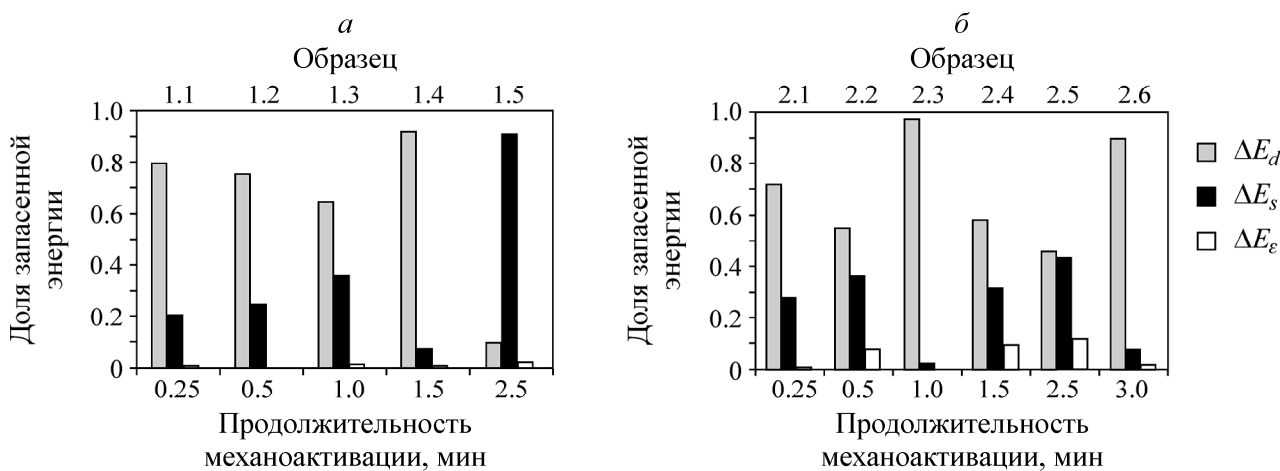


Рис. 3. Оценка соотношений энергий $\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_{\epsilon}$ в ΔE_{Σ} для фазы арizonита арizonитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл. 2): а — $M_{ш} : M_{к} = 800 : 40$; б — $M_{ш} : M_{к} = 800 : 10$

Из табл. 2 видно, что максимальным количеством энергии ΔE_{Σ} и ΔE_d характеризуется образец 2.3. Однако на основании предыдущих исследований, выполненных на других концентратах редких металлов [16, 17], можно предположить, что основное влияние на реакционную способность арizonита при последующем выщелачивании будет оказывать суммарное количество энергий ΔE_s и ΔE_{ε} , т. е., предположительно, образец 2.6 будет иметь максимальную реакционную способность по сравнению с другими образцами.

ТАБЛИЦА 2. Режимы МА-обработки и результаты РСА арizonитового и ильменитового концентратов

Образец	Режим МА		Параметры решетки арizonита	ОКР	Доля микроискажений, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_{ε}	ΔE_{Σ}	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$		$\Delta E_a^{\text{eq.4.5}}$
	$M_{\text{ш}} : M_{\text{к}}$	$\tau_{\text{МА}}$, мин								по Fe по Ti		
			Å	кДж/моль								
Арizonитовый концентрат												
1.0 Исх.	—	—	$a=2.87155$ $c=4.59485$	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 Исх.	—	—	$a=5.080$ $c=14.601$	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

Для фазы ильменита ильменитового концентрата зависимости изменения количества различных видов усвоенной энергии от продолжительности механообработки в интервале 0.5–3.5 мин представлены на рис. 4. Как и для арizonита, 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 составляет более 97%.

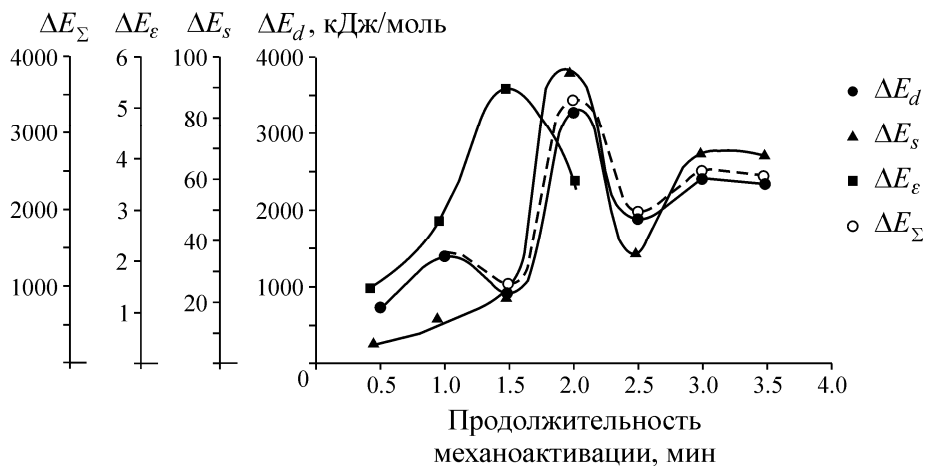


Рис. 4. Зависимость изменения количества усвоенных видов энергии фазой ильменита от продолжительности механообработки ильменитового концентрата

Из табл. 2 видно, что для фазы ильменита максимальным количеством энергии ΔE_Σ и ΔE_d , $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$ характеризуется образец 3.4. Предположительно, образец 3.4 и будет иметь максимальную реакционную способность по сравнению с другими образцами.

Анализ результатов расчетов (табл. 2) выявил линейный характер зависимости ΔE_Σ от ΔE_d для фазы:

аризонита

$$\Delta E_\Sigma = 1.0017\Delta E_d + 32.063, \quad \Delta R^2 = 0.9985; \quad (2)$$

ильменита

$$\Delta E_\Sigma = 1.0353\Delta E_d - 19.163, \quad \Delta R^2 = 0.9999. \quad (3)$$

Свободный член уравнений (2), (3) характеризует способность фазы арizonита и ильменита накапливать структурные дефекты, влияющие на изменение энергий ΔE_s и ΔE_ϵ .

Для определения взаимосвязи результатов РСА активированных образцов арizonитового концентрата с изменением энергосодержания и реакционной способности фазы арizonита проведены кинетические и технологические исследования.

Ввиду того, что и железо и титан при солянокислотном выщелачивании переходят в солянокислый раствор, представляло интерес исследовать кинетику процесса для двух металлов.

Кинетические исследования выщелачивания* исходного арizonитового концентрата и механически активированных образцов проводили согласно методике, изложенной в работе [18]. На основании экспериментальных данных построены кинетические зависимости степени выщелачивания α железа и титана от времени τ , по начальным участкам кинетических кривых

*Режимы кинетических исследований Т : Ж = 1 : 100, $t = 80-99^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}] = 20\%$.

рассчитаны зависимости $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ (рис. 5) и определено количество энергии, усвоенное аризонитом, по изменению энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания исходного и активированного материала ($\Delta E_a = E_a^{\text{исх}} - E_a^*$) (см. табл. 2).

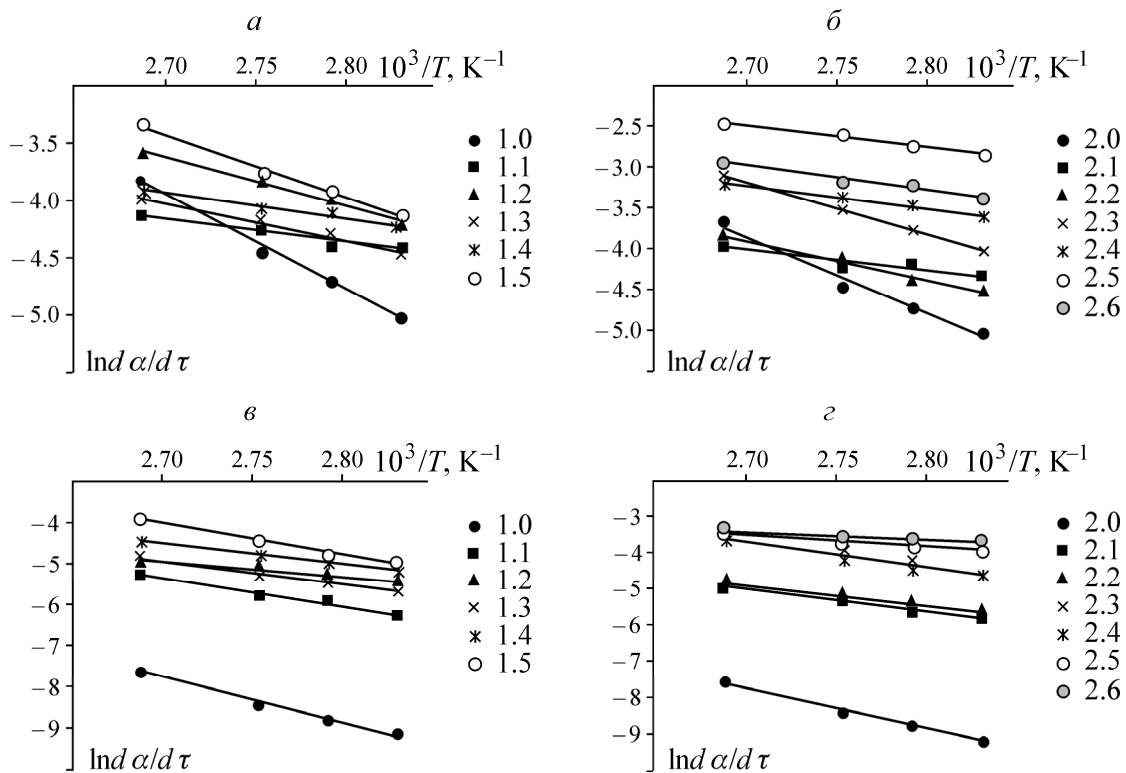


Рис. 5. Зависимость $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходных и механически активированных образцов аризонитового концентрата: а, б — по железу, в, г — по титану: а, в — “сухой” режим МА неизмельченного концентрата при $M_{\text{ш}} : M_{\text{к}} = 800 : 40$; б, г — то же при $M_{\text{ш}} : M_{\text{к}} = 800 : 10$ (нумерация образцов соответствует табл. 2)

Исследование зависимостей $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы аризонита неизмельченного аризонитового концентрата при МА в “сухом” режиме выявило экспоненциальную зависимость, идентичную как для железа, так и для титана (рис. 6). Это может свидетельствовать о том, что несмотря на присутствие в аризонитовом концентрате до ~29% фазы рутила (см. табл. 1) и ввиду высокой энергии кристаллической решетки последнего ($E_{\text{latt}} = 12322.3$ кДж/моль), на начальном этапе солянокислотного выщелачивания в раствор переходит титан из фазы аризонита.

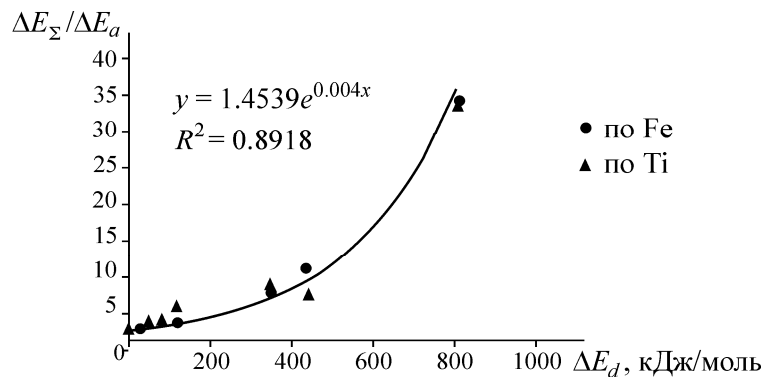


Рис. 6. Зависимость изменения $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы аризонита аризонитового концентрата

На основании полученных результатов с арizonитовым концентратом оценку изменения энергии активации процесса выщелачивания ильменита вели по титану (в связи со значительным содержанием в концентрате фазы FeOOH, см. табл. 1). Результаты кинетических исследований обработаны аналогично результатам для арizonита (рис. 7, табл. 2).

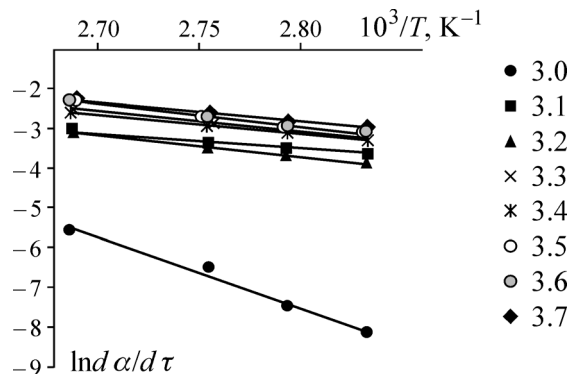


Рис. 7. Зависимость $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для исходных и механически активированных образцов ильменитового концентрата (по титану) (нумерация образцов соответствует табл. 2)

Для арizonитового и ильменитового концентратов получены зависимости для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного солянокислотного выщелачивания по данным РСА. Так, в “сухом” режиме МА для фазы: арizonита

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{1.4539e^{0.004\Delta E_d}}; \quad (4)$$

ильменита

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0.0097\Delta E_d + 0.4003}. \quad (5)$$

Поверхности отклика изменения энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания арizonитового и ильменитового концентрата ΔE_a от энергии структурных изменений в целевых минералах на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$)) после МА концентрата в “сухом” режиме приведены на рис. 8. Видна разница в характере аккумуляции энергии целевыми минералами при МА. Для арizonита зависимость имеет экстремальный характер и область максимальных значений соответствует области, когда ΔE_d составляет от 100 до 340 кДж/моль и $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$ более 25 кДж/моль. Для ильменита при условиях, когда ΔE_d принадлежит области значений 0–1300 кДж/моль и величина $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$ минимальна или $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$ менее 40 кДж/моль и ΔE_d минимальна, наблюдается рост количества запасенной энергии от 0 до 100 кДж/моль, а затем ΔE_a достигает практически постоянного значения 100–110 кДж/моль в значительной области энергий структурных изменений.

Для выявления взаимосвязи энергосодержания образцов арizonитового и ильменитового концентратов после МА с реакционной способностью целевых минералов проведены технологические исследования. Результаты этих исследований по низкотемпературному выщелачиванию приведены в табл. 3. Видно, что увеличение продолжительности выщелачивания и арizonитового концентрата реагента способствует извлечению железа в раствор, тогда как для титана

наблюдается обратная картина. Так, для образца 2.5 при выщелачивании 36%-м раствором HCl за 1 и 7 ч в раствор переходит железа 63.48 и 71.21 %, титана — 36.68 и 8.72 % соответственно, что может свидетельствовать о наложении на процесс выщелачивания процесса коагуляции (старения) свежесформованного оксида титана. Снижение концентрации реагента приводит к снижению извлечения в раствор как железа, так и титана: за 7 ч выщелачивания образца 2.5 20%-м раствором HCl извлечение железа и титана в раствор составило 53.19 и 2.96 % соответственно.

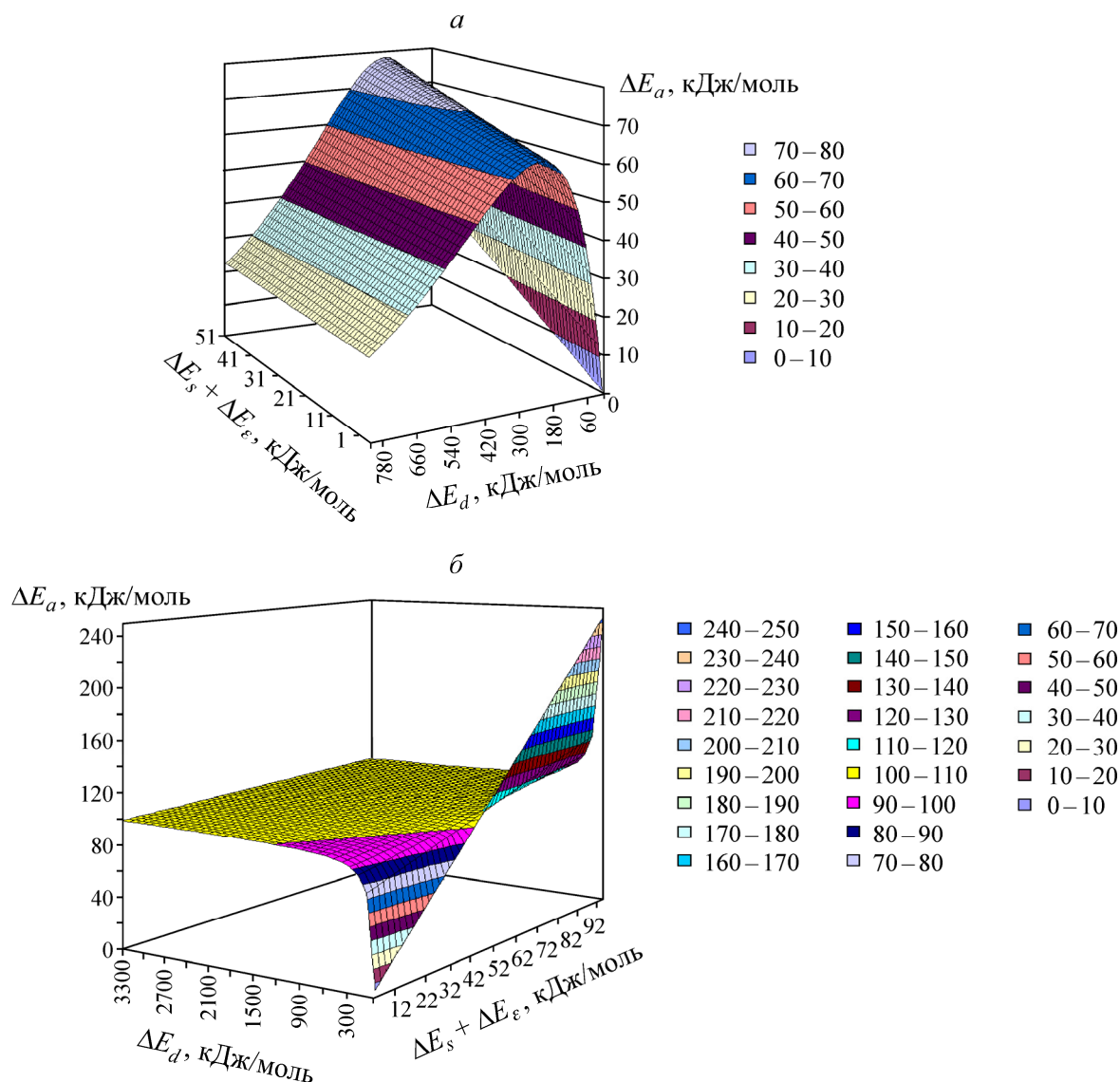


Рис. 8. Поверхность отклика изменения энергии активации процесса солянокислотного выщелачивания арizonита арizonитового концентрата ΔE_a (а) и ильменита ильменитового концентрата ΔE_a (б) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$)

Предположения о взаимосвязи реакционной способности образцов с энергией структурных нарушений в минерале титана арizonите подтвердились. Однако следует отметить, что для арizonита реакционная способность лучше коррелирует с накоплением энергии в виде микродеформаций (рис. 9) [19]. Видно, что максимальное извлечение достигается у образцов, которые запасли энергию в виде ΔE_ϵ на уровне ~10 кДж/моль и более.

ТАБЛИЦА 3. Результаты технологических исследований низкотемпературного ($t = 99^{\circ}\text{C}$) выщелачивания арizonитового и ильменитового концентратов

Образец	Условия выщелачивания			Извлечение, %					
	Т:Ж	[HCl], %	τ , ч	Fe		Ti			
				эксперимент	расчет по (6), (7), (9), (10)				
Арizonитовый концентрат									
1.0	1:6	36	1	8.63	8.79	6.65			
1.1				11.35	13.50	4.69			
1.2				12.60	9.34	5.97			
1.3				13.47	11.47	13.94			
1.4				18.60	17.21	19.10			
1.5				18.20	10.39	28.30			
2.1				14.35	10.88	8.22			
2.2				19.37	19.34	10.93			
2.3				18.76	11.05	18.28			
2.4				35.09	35.15	22.78			
2.5				33.12	41.76	29.13			
2.6				60.11	68.27	4.75			
1.0				1:6	36	7	10.61	11.57	5.44
1.1							15.27	19.34	8.10
1.2	14.93	12.45	8.28						
1.3	20.68	15.94	10.91						
1.4	20.42	25.71	10.54						
1.5	22.11	14.16	7.78						
2.1	16.73	14.86	8.29						
2.2	22.80	28.75	13.39						
2.3	22.41	15.14	5.89						
2.4	60.20	54.29	9.00						
2.5	71.21	63.96	8.72						
2.6	87.00	91.86	1.03						
2.4	1:6	14	1				9.23	—	0
		20					19.35		4.54
2.5	1:6	36	1	33.12	29.13				
			6	59.10	12.88				
		20	1	31.88	5.29				
			7	53.19	2.96				
2.6	1:6	36	1	19.14	2.19				
				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	18.14	0				
				6	53.09	0			
		4	50.62	1.17					
	5	4	26.26	1.03					
Ильменитовый концентрат									
3.0	1:6	36	1	45.09	45.12	22.72			
			6	53.52	52.76	6.46			
3.1			1	65.14	67.97	34.15			
			6	80.46	85.05	0.39			
3.2			1	75.58	75.32	10.60			
			6	91.70	92.30	0.29			
3.3			1	81.58	80.25	16.57			
			6	95.24	95.83	2.86			
3.4			1	86.17	94.01	12.11			
			6	97.21	99.92	2.92			
3.5			1	86.79	83.01	15.01			
			6	97.55	97.30	2.13			
3.6			1	87.16	90.41	25.06			
			6	98.05	99.56	2.32			
3.7	1	89.51	90.38	14.08					

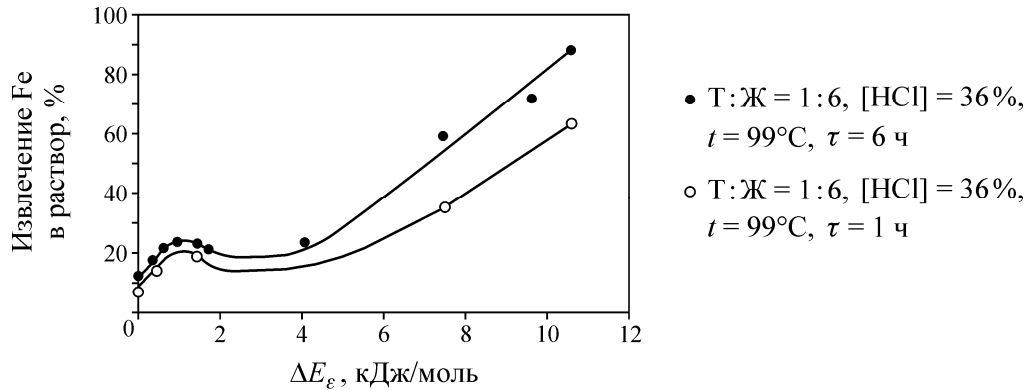


Рис. 9. Зависимость извлечения железа в раствор при выщелачивании арizonитового концентрата раствором соляной кислоты

Исследования показали, что наблюдается селективное извлечение железа, а титан преимущественно остается в осадке. Так, при выщелачивании арizonитового концентрата, активированного 3 мин (образец 2.6), за 9 ч при 99°C раствором 36 % HCl достигается 94 % извлечение железа в раствор при извлечении титана не более 2.5 %.

Результаты технологических исследований с арizonитовым концентратом удовлетворительно описываются зависимостями:

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж}:\text{T} = 6, \quad \tau = 1 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{Fe}}) = -0.092 e^{0.077(\Delta E_\varepsilon)^{0.75} \Delta E_a}; \tag{6}$$

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж}:\text{T} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 7 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{Fe}}) = -0.123 e^{0.0092(\Delta E_\varepsilon)^{0.75} \Delta E_a}, \tag{7}$$

где ΔE_a — изменение энергии активации рассчитано с применением уравнений (2) и (4).

На данном этапе исследований обобщенная зависимость реакционной способности арizonита от энергии структурных изменений имеет вид

$$\ln(1 - \alpha_{\text{Fe}}) = -0.092 \tau^{0.15} e^{\frac{1.1 C_{\text{HCl}} (\text{Ж}:\text{T}) \tau^{-1.09} (\Delta E_\varepsilon)^{0.75} \Delta E_a}{RT}}. \tag{8}$$

Поверхности отклика реакционной способности фазы арizonита при выщелачивании арizonитового концентрата раствором соляной кислоты от энергии структурных изменений в минерале приведены на рис. 10.

Установлено, что области максимальных значений степени выщелачивания железа в раствор при выщелачивании арizonитового концентрата ($t = 99^\circ\text{C}$, $\text{Ж}:\text{T} = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 7$ ч) соответствуют областям, когда энергия ΔE_a принимает значения от 80 до 440 кДж/моль, а ΔE_ε — не менее 8 кДж/моль.

Для ильменитового концентрата реакционная способность хорошо коррелирует с количеством суммарной энергии $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$. Так, при $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ более 40 кДж/моль при режимах выщелачивания $t = 99^\circ\text{C}$, $\text{Ж}:\text{T} = 6$, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 6$ ч достигается приемлемое для производства селективное извлечение железа в раствор на уровне более 97%, титана — не более 3%.

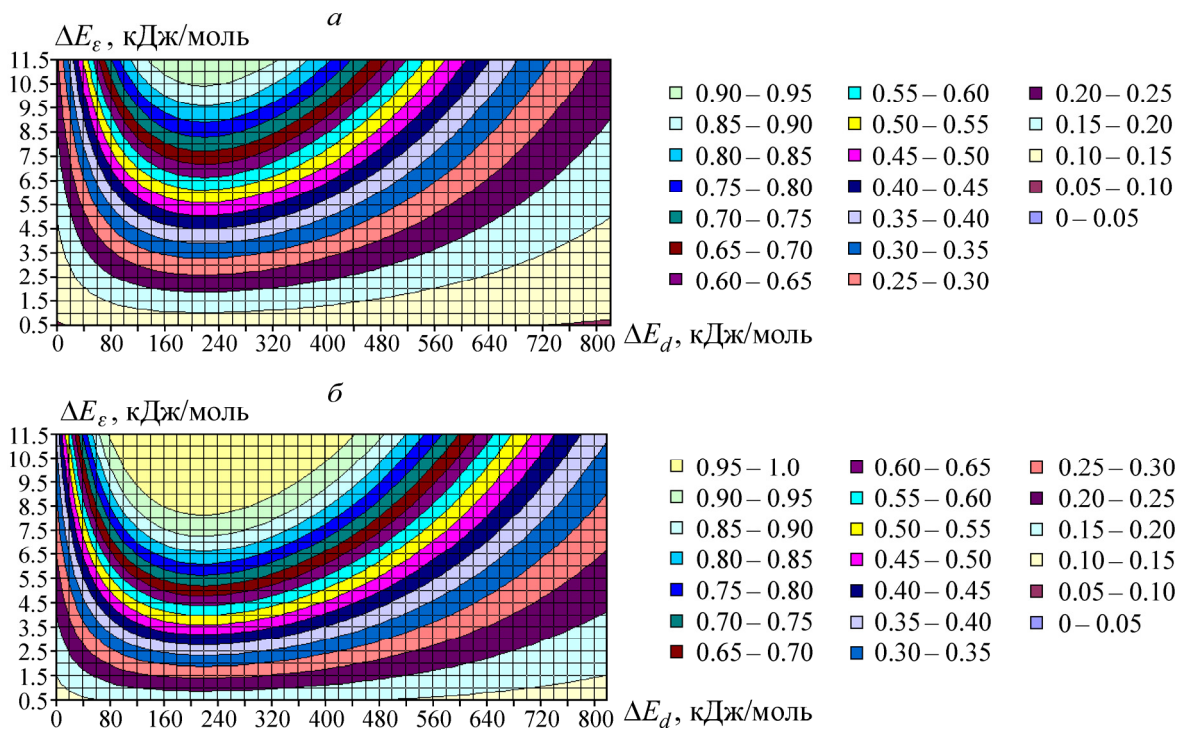


Рис. 10. Поверхности отклика изменения реакционной способности фазы арizonита в процессе солянокислотного низкотемпературного выщелачивания арizonитового концентрата (α_{Fe} , дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ΔE_ε) при: *а* — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 6, [HCl] = 36%, $\tau = 1$ ч; *б* — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 6, [HCl] = 36%, $\tau = 7$ ч

Результаты технологических исследований с ильменитовым концентратом приведены на рис. 11 и удовлетворительно описываются зависимостями:

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж : Т} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 1 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{Fe}}) = -0.60e^{0.31(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0.35}}; \quad (9)$$

$$t = 99^\circ\text{C}, \quad \text{Ж : Т} = 6, \quad [\text{HCl}] = 36\%, \quad \tau = 6 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{Fe}}) = -0.75e^{0.45(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0.35}}. \quad (10)$$

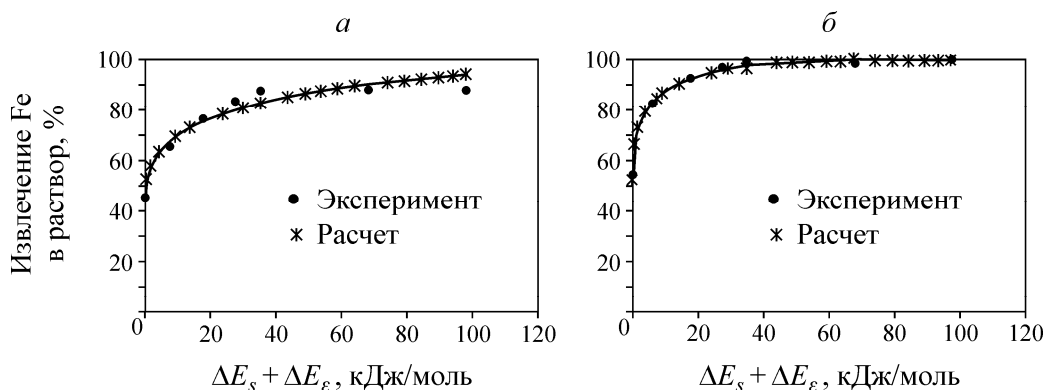


Рис. 11. Зависимость извлечения железа в раствор при выщелачивании ильменитового концентрата раствором соляной кислоты при: *а* — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 6, [HCl] = 36%, $\tau = 1$ ч; *б* — $t = 99^\circ\text{C}$, Ж : Т = 6, [HCl] = 36%, $\tau = 6$ ч

На данном этапе исследований обобщенная зависимость реакционной способности ильменита от энергии структурных изменений имеет вид

$$\ln(1 - \alpha_{\text{Fe}}) = -0.60\tau^{0.125} e^{\frac{4.437C_{\text{HCl}}(\text{Ж:Т})\tau^{0.21}(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.35}}{RT}} \quad (11)$$

Установлено, что приемлемое для производства селективное извлечение железа в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании ($t = 99^\circ\text{C}$, Ж:Т = 6, $[\text{HCl}] = 36\%$, $\tau = 6$ ч) ильменитового концентрата после МА в “сухом” режиме, характеризующемся значением $\Delta E_s + \Delta E_e$ более 38 кДж/моль.

Для увеличения скорости выщелачивания активированных образцов концентратов на предприятии ОАО “СМЗ” проведены технологические исследования при повышенных температурах (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4. Результаты технологических исследований выщелачивания аризонитового и ильменитового концентратов при повышенных температурах

Образец	Условия выщелачивания				Извлечение, %	
	Т:Ж	$[\text{HCl}]$, г/л	t , °С	τ , мин	Fe	Ti
Аризонитовый концентрат						
1.0	1:5	300	110	10	32.36	7.47
1.5		300	160	20	20.70	24.80
2.5	1:5	300	110	20	43.42	16.55
				40	44.53	8.43
		300	160	20	88.29	0.88
				40	94.24	0.62
				40	93.97	0.33
				60	97.10	1.26
Ильменитовый концентрат						
3.6	1:5	310	160	15	0.9657	1.34
3.6		310	160	30	0.9829	0.67

Из табл. 4 видно, что при повышенных температурах наблюдается более интенсивное и селективное извлечение железа в раствор выщелачивания. Приемлемые для производства показатели по извлечению железа достигаются при температуре $\sim 160^\circ\text{C}$ для аризонита за 60 мин, а для ильменита за 15–30 мин против 9 и 6 ч при $\sim 100^\circ\text{C}$ соответственно. Кроме того, наилучший результат по селективному выщелачиванию железа из титансодержащего сырья при повышенных температурах получен на тех же образцах, что и при низкотемпературном выщелачивании. Это подтверждает применимость методики оценки эффективности предварительной механоактивации при различных режимах последующего выщелачивания активированного материала.

ВЫВОДЫ

Показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процессов выщелачивания и реакционной способности аризонитовых и ильменитовых концентратов по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала. Определено количество энергий структурных изменений в ильмените и аризоните, обеспечивающих селективное извлечение железа при солянокислотном низкотемпературном (99°C) выщелачивании на уровне 94–98 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко В. А., Аверин В. В., Олюнина Т. В. Титанаты: научные основы, технология, производство. — М.: Наука, 2010.
2. **Фундаментальные проблемы** Российской металлургии на пороге XXI века. Т. 3. Металлургия редких и рассеянных элементов / отв. ред. Д. В. Дробот. — М.: РАЕН, 1999.
3. **Медведев А. С.** Выщелачивание и способы его интенсификации. — М.: МИСиС, 2005.
4. **Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П.** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: БИНОМ, 1999.
5. **Пат. № 2279950 РФ.** Способ получения изделий из пористого демпфирующего материала / А. Г. Ермилов, В. Ю. Лопатин, Н. П. Шмыгин // Оpubл. в БИ. — 2006. — № 20.
6. **Ибатуллин И. Д.** Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев. — Самара: ГТУ, 2008.
7. **Ван-Бюрен Х. Г.** Дефекты в кристаллах / пер. с англ. — М.: ИЛ, 1962.
8. **Рид В. Т.** Дислокации в кристаллах. — М.: Металлургиздат, 1957.
9. **Китель Ч.** Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
10. **Новиков И. И.** Дефекты кристаллического строения металлов. — М.: Металлургия, 1983.
11. **Полубояров В. А., Андриюшкова О. В., Паули И. А., Коротаева З. А.** Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011.
12. **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.
13. **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.
14. **Шелехов Е. В., Свиридова Т. А.** Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. — 2000. — № 8.
15. **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.
16. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Свиридова Т. А., Савина О. С., Подшибякина К. В.** Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов // Неорган. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 6.
17. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г.** Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата // Неорган. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 9.
18. **Вольдман Г. М., Зеликман А. Н.** Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1993.
19. **Пат. № 2490346 РФ.** Способ переработки арizonитовых и ильменитовых концентратов / Е. В. Богатырева, А. В. Чуб, А. Г. Ермилов // Оpubл. в БИ. — 2013. — № 23.

Поступила в редакцию 7/XI 2013