

УДК 622.772.001:662.346.3

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ  
МЕХАНОАКТИВАЦИИ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА  
С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

**Е. В. Богатырева, А. Г. Ермилов, О. В. Хохлова**

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”  
E-mail: Helen\_Bogatureva@mail.ru,  
119049, г. Москва, Россия*

Показана возможность прогнозирования эффективных режимов механоактивации (МА) лопаритового концентрата для интенсификации его последующего азотнокислотного выщелачивания по данным рентгеноструктурного анализа. Установлено влияние вида запасенной энергии на изменение энергии активации и реакционную способность лопарита. Предложены зависимости извлечения РЗЭ в азотнокислый раствор от энергии структурных изменений в лопарите после МА и режимов выщелачивания.

*Лопаритовый концентрат, механоактивация, азотнокислотное выщелачивание, рентгеноструктурный анализ*

По запасам редкоземельных руд Россия занимает одно из ведущих мест в мире. Однако структура минерально-сырьевой базы России и качество редкоземельного сырья существенно отличаются от зарубежных. При отсутствии собственно редкоземельных месторождений, основные запасы редких земель сосредоточены главным образом в комплексных редкометаллических рудах, как правило, не имеющих аналогов в мире.

Лопарит в настоящее время — единственный рудный материал в России, из которого в промышленном масштабе методом прямого хлорирования извлекаются РЗЭ легкой группы. Наиболее значимый элемент легкой группы РЗЭ — неодим, который является важным элементом конструкции автомобилей с гибридными двигателями и устройств альтернативной энергетики [1, 2].

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°C, что приводит к повышенной энергоемкости производства, значительному уменьшению срока службы хлоратора и увеличению количества отработанной футеровки, загрязненной радиоактивными продуктами, подлежащими захоронению в спецхранилищах [3].

Работа выполнена в рамках договора между НИТУ “МИСиС” и ОАО “ВНИИХТ” № 1/2012 от 20.11.2012, реализуемого при финансовой поддержке по постановлению Правительства Российской Федерации № 218 от 09.04.2010 г.

Более перспективной при расширении объемов производства РЗЭ и более экологически чистой является кислотно-хлоридная технология. Однако приемлемые для производства показатели по извлечению РЗЭ в азотнокислый раствор при температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$  обеспечивает предварительная механоактивация (МА) лопаритового концентрата [4], но отсутствие методики прогнозирования свойств веществ после МА сдерживает применение этого мощного процесса интенсификации химических и металлургических процессов.

Для выбора эффективных условий механоактивации различных по природе материалов и выбора активатора необходимы критерии оценки степени механического воздействия и его эффективности.

Использование методики оценки количества усвоенной энергии обрабатываемым материалом может не только сократить объемы исследования, но и обеспечить контроль за степенью (условиями) активации для уже разработанных процессов. Контроль может осуществляться с помощью РСА [5] на периодически отбираемых пробах активированного материала по зависимости, разработанной на кафедре редких металлов МИСиС для простой системы W–C:

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

где  $\Delta E_{\Sigma}$  — 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,  $\text{\AA}^3$ );  $E_{\text{latt}}$  — энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль;  $E_{\text{surf}}$  — поверхностная энергия исходного материала, кДж/моль;  $D_i, D_o$  — размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м;  $V_{\text{mol}}$  — мольный объем исходного вещества,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ;  $E_Y$  — модуль Юнга для исходного вещества, ГПа;  $\varepsilon_i, \varepsilon_o$  — среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала;  $\Delta E_d$  — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;  $\Delta E_s$  — количество аккумулированной энергии, связанное с изменением размеров области когерентного рассеивания (ОКР), кДж/моль;  $\Delta E_{\varepsilon}$  — количество аккумулированной энергии, связанное с изменением доли микродеформаций, кДж/моль.

Уникальность этого подхода состоит в возможности оценки изменения энергосодержания системы и соответственно прогнозирования реакционной способности веществ с помощью РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала.

Однако применимость этого прямого метода для прогнозирования не только простых, но и сложных систем после МА при последующей гидрометаллургической переработке требовало экспериментального подтверждения.

Цель работы — установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой фазой лопарита лопаритового концентрата при МА, реакционной способностью минерала и показателями рентгеноструктурного анализа (РСА) активированного материала.

Механоактивации подвергали лопаритовый концентрат крупностью 89.9% фракции  $(-0.100 + 0.010)$  мм, содержащего, % (масс.): 36.12  $\text{TiO}_2$ , 32.14  $\text{PZr}_2\text{O}_3$ , 8.20  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.60  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 7.40  $\text{CaO}$ , 6.90  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.19  $\text{SiO}_2$ , 1.72  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.49  $\text{ThO}_2$ , 0.08  $\text{ZrO}_2$ , 4.16 прочих.

Активацию 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 [6].

В табл. 1 приведены режимы МА лопаритового концентрата, результаты РСА исходного и активированного концентрата и результаты расчета количества запасенной при МА энергии  $\Delta E_{\Sigma}$ .

ТАБЛИЦА 1. Режимы МА-обработки и результаты РСА лопаритового концентрата

Номер образца	Режим МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микродеформация, %	$\Delta E_d$	$\Delta E_s$	$\Delta E_e$	$\Delta E_{\Sigma}$	$\Delta E_a^{\text{эксп}}$	$\Delta E_a^{\text{расч}}$
					кДж/моль					
		Å								
0	Исходный	$a = 5.494$ $c = 7.783$	> 5000	0.10	—	—	—	—	—	—
1	$M_K : M_{\text{ш}} = 10 : 200$ , $Z_{\text{ш}} = 0.15$ , $\tau_a = 0.5$ мин	$a = 5.495$ $c = 7.772$	$3510 \pm 100$	0.11	18	1	0	19	48.75	49.92
2	$M_K : M_{\text{ш}} = 10 : 200$ , $Z_{\text{ш}} = 0.15$ , $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 5.484$ $c = 7.777$	$633 \pm 30$	0.28	73	5	1	79	67.09	66.81
3	$M_K : M_{\text{ш}} = 10 : 800$ , $Z_{\text{ш}} = 0.60$ , $\tau_a = 0.5$ мин	$a = 5.495$ $c = 7.782$	$1093 \pm 60$	0.14	4	3	0	7	55.72	40.44
4	$M_K : M_{\text{ш}} = 10 : 800$ , $Z_{\text{ш}} = 0.60$ , $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 5.486$ $c = 7.771$	$381 \pm 20$	0.39	74	8	2	84	71.31	70.28
5	$M_K : M_{\text{ш}} = 40 : 200$ , $Z_{\text{ш}} = 0.15$ , $\tau_a = 0.5$ мин	$a = 5.497$ $c = 7.773$	$2099 \pm 160$	0.10	3	2	0	5	35.73	29.34
6	$M_K : M_{\text{ш}} = 40 : 200$ , $Z_{\text{ш}} = 0.15$ , $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 5.493$ $c = 7.780$	$1571 \pm 80$	0.14	13	2	0	15	53.75	49.42
7	$M_K : M_{\text{ш}} = 40 : 800$ , $Z_{\text{ш}} = 0.60$ , $\tau_a = 0.5$ мин	$a = 5.494$ $c = 7.777$	$1157 \pm 65$	0.12	13	3	0	16	41.95	51.94
8	$M_K : M_{\text{ш}} = 40 : 800$ , $Z_{\text{ш}} = 0.60$ , $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 5.493$ $c = 7.776$	$857 \pm 50$	0.17	21	4	0	25	54.76	59.28

Примечание. Для расчета приняты следующие значения:  $E_{\text{latt}} = 16\,700$  кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что лопарит — координационный оксид),  $E_{\text{suff}} = 1.39$  Дж/м<sup>2</sup> [7],  $E_{\gamma} = 199.26$  ГПа [7],  $V_{\text{mol}} = 37.91$  см<sup>3</sup>/моль.

Из табл. 1 видно, что образцы 2 и 4 обладают максимальной  $\Delta E_{\Sigma}$  и только образец 4 имеет максимальное значение  $\Delta E_s$ . На основании предыдущих исследований с вольфрамитовым концентратом [8] можно предположить, что именно образец 4 и будет обладать максимальной реакционной способностью.

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 выполняли по методике [9]. На основании экспериментальных данных построены кинетические зависимости степени выщелачивания  $\alpha$  от времени  $\tau$  и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости  $\ln d\alpha/d\tau$  от  $1/T_i \cdot 10^{-3}$  (рис. 1). Определены количества энергии, усвоенные лопаритом, по изменению энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания исходного и активированного материала ( $\Delta E_a = E - E_a^*$ ) (см. табл. 1).

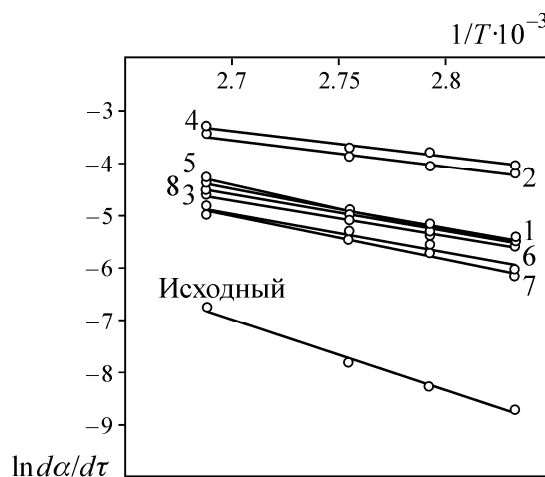


Рис. 1. Зависимость  $\ln d\alpha/d\tau$  от  $1/T_i \cdot 10^{-3}$  для исходного концентрата и механически активированного при различных режимах (образцы 1 – 8)

На основании результатов расчета по уравнению (1) и кинетических исследований получены полуэмпирическая зависимость и поверхность отклика изменения энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания лопарита  $\Delta E_a$  от структурных изменений в минерале на основании данных РСА ( $\Delta E_d$  и  $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ ) после МА в “сухом” режиме (рис. 2):

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0.0146\Delta E_d + 0.1133} \quad (2)$$

Из рис. 2 видно, что 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  $\Delta E_a$  с 10 до 60 кДж/моль. Две значительные области поверхности характеризуются практически постоянными значениями  $\Delta E_a$  (60–70 и 70–80 кДж/моль). Максимальные значения  $\Delta E_a$  достигаются при  $(\Delta E_s + \Delta E_e) > 9$  кДж/моль при минимальных значениях  $\Delta E_d$ .

\*Режимы кинетических исследований: Т:Ж = 1:100; t = 80–99°C; [HNO<sub>3</sub>] = 30 %.

Таким образом, на основании данных РСА лопарита до и после МА возможно контролировать энергетическое состояние активированного минерала.

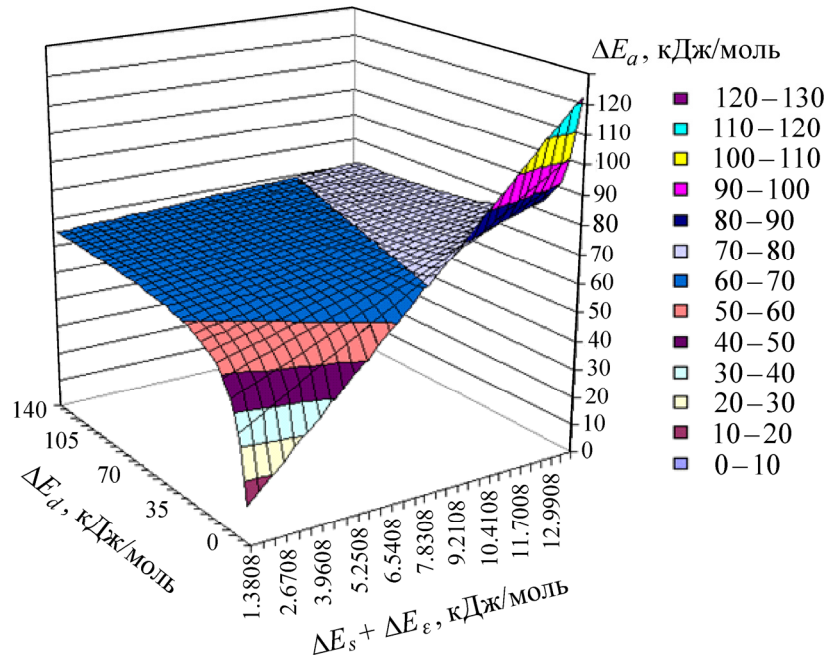


Рис. 2. Поверхность отклика изменения энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания лопарита  $\Delta E_a$  от структурных изменений в минерале на основании данных РСА ( $\Delta E_d$  и  $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon)$ ) после МА в “сухом” режиме

Однако данные технологических исследований, режимы и результаты которых приведены в табл. 2, показали большее влияние на реакционную способность лопарита 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 энергии  $\Delta E_d$  более 70 кДж/моль. Это свидетельствует о решающем влиянии диффузионной составляющей на процессы низкотемпературного выщелачивания лопаритового концентрата. Соответствующие зависимости приведены на рис. 3, а их математическое описание дано ниже.

Так, для режимов выщелачивания:

- $t = 99^\circ\text{C}$ , Ж : Т = 6,  $[\text{HNO}_3] = 30\%$ ,  $\tau = 6$  ч,

$$\ln(1 - \alpha_{\text{PЗЭ}}) = -0.0288(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon) e^{\frac{0.1011(\text{Ж:Т})C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau \cdot \Delta E_d}{RT}}; \tag{3}$$

- $t = 99^\circ\text{C}$ , Ж : Т = 6,  $[\text{HNO}_3] = 30\%$ ,  $\tau = 4$  ч,

$$\ln(1 - \alpha_{\text{PЗЭ}}) = -0.0299(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon) e^{\frac{0.1007(\text{Ж:Т})C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau \cdot \Delta E_d}{RT}}; \tag{4}$$

- $t = 99^\circ\text{C}$ , Ж : Т = 10,  $[\text{HNO}_3] = 63\%$ ,  $\tau = 4$  ч,

$$\ln(1 - \alpha_{\text{PЗЭ}}) = -0.0428(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon) e^{\frac{0.0316(\text{Ж:Т})C_{\text{HNO}_3} \cdot \tau \cdot \Delta E_d}{RT}}, \tag{5}$$

где  $\alpha_{\text{PЗЭ}}$  — степень выщелачивания РЗЭ в раствор.

Установлено, что приемлемое для производства извлечение РЗЭ в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании (Т:Ж = 1:6; [HNO<sub>3</sub>] = 30 %; t = 99°C; τ = 6 ч) лопаритового концентрата, активированного в течение 2.5 мин.

ТАБЛИЦА 2. Результаты технологических исследований

Образец	Режимы выщелачивания				Извлечение РЗЭ в раствор, %	
	Т:Ж	t, °C	τ, ч	[HNO <sub>3</sub> ], %	Эксперимент	Расчет по уравнениям (3)–(5)
0 (исходный)	1:6	99	4	30	1.52	—
1	1:6	99	4	30	5.09	4.46
	1:6	99	6	30	5.06	5.29
	1:10	99	4	63	6.64	6.58
2	1:6	99	4	30	68.78	56.32
	1:6	99	6	30	76.13	89.74
	1:10	99	4	63	51.36	81.43
3	1:6	99	4	30	11.19	9.38
	1:6	99	6	30	11.31	9.47
	1:10	99	4	63	19.69	13.27
4	1:6	99	4	30	72.76	81.66
	1:6	99	6	30	99.70	98.04
	1:10	99	4	63	99.7	94.38
5	1:6	99	4	30	3.62	6.21
	1:6	99	6	30	4.13	6.20
	1:10	99	4	63	3.51	8.83
6	1:6	99	4	30	9.75	7.79
	1:6	99	6	30	9.59	8.71
	1:10	99	4	63	12.10	11.28
7	1:6	99	4	30	6.19	11.46
	1:6	99	6	30	8.07	12.78
	1:10	99	4	63	7.47	16.43
8	1:6	99	4	30	22.46	17.78
	1:6	99	6	30	26.53	21.48
	1:10	99	4	63	32.87	25.48

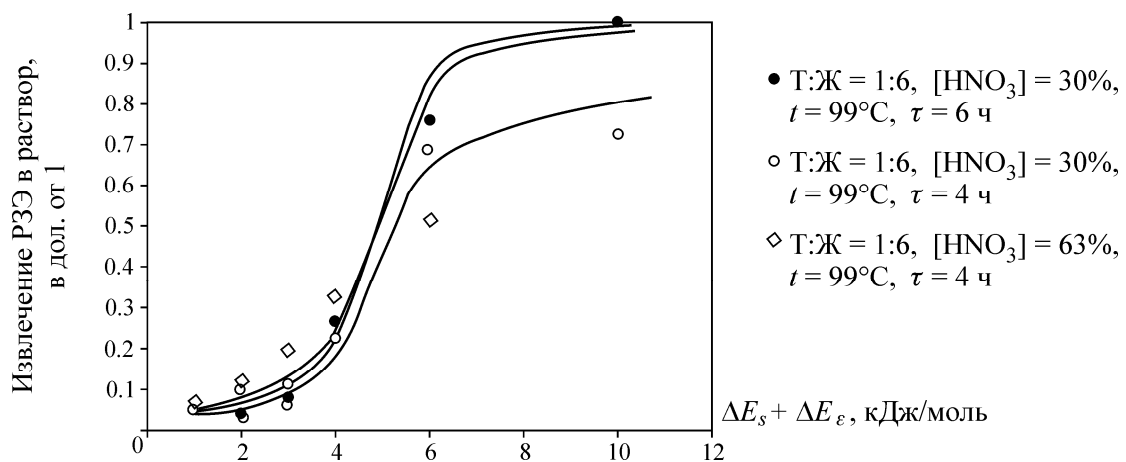


Рис. 3. Зависимость извлечения РЗЭ в раствор от  $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$

**ВЫВОДЫ**

Показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процессов выщелачивания и реакционной способности лопаритового концентрата по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала. Определены оптимальные режимы МА и обеспечено извлечение РЗМ при азотнокислом выщелачивании на уровне 99.7% с использованием низкоконцентрированных растворов реагента при температуре 99°C.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Казанцев В. В.** О перспективе рационального освоения редкоземельных объектов России // Сб. науч. тр. междунар. конф. “Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение”. — М., 2012.
2. **Носовский А. М.** Обсуждение развития производства РЗЭ в России // Сб. науч. тр. междунар. конф. “Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение”. — М., 2012.
3. **Фундаментальные проблемы** Российской металлургии на пороге XXI в. — Т. 3: Металлургия редких и рассеянных элементов / отв. ред. Д. В. Дробот. — М.: Изд-во РАН, 1999.
4. **Медведев А. С.** Выщелачивание и способы его интенсификации. — М.: МИСиС, 2005.
5. **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.
6. **Шелехов Е. В., Свиридова Т. А.** Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МИТОМ. — 2000. — № 8.
7. **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.
8. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Свиридова Т. А., Савина О. С., Подшибякина К. В.** Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47. — № 6.
9. **Вольдман Г. М., Зеликман А. Н.** Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1993.

*Поступила в редакцию 14/V 2013*