

УДК 669.273:622.772:662.346.3

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АККУМУЛИРОВАННОЙ ЭНЕРГИИ  
НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ**

**Е. В. Богатырева, А. Г. Ермилов**

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

Опробован метод прямой оценки количества аккумулированной при механоактивации энергии фазами вольфрамитового, лопаритового и шеелитового концентратов с помощью данных рентгеноструктурного анализа. Предложены зависимости для расчета изменения количества энергии, аккумулированной фазами концентратов редких металлов при “сухом” и “мокрым” режимах механоактивации.

*Механоактивация, рентгеноструктурный анализ, редкие металлы, вольфрамит, лопарит, шеелит*

Для выбора эффективных условий механоактивации (МА) различных по природе материалов и выбора активатора необходимы критерии оценки степени механического воздействия и его эффективности. Несомненно, что различные по прочности кристаллические решетки способны запасать (аккумулировать) энергию с различной скоростью, что особенно важно для многокомпонентных систем. Использование методики оценки количества усвоенной энергии обрабатываемым материалом может не только сократить объемы исследования, но и обеспечить контроль за степенью активации для уже разработанных процессов.

Ранее предпринимались попытки установить взаимосвязь между усвоенной цирконом энергии при механохимической обработке со скоростью и изменением энергии активации процесса спекания активированной шихты [1, 2]. Эффективность же предварительной механоактивации\* для интенсификации химических и металлургических процессов до сих пор определяется в основном эмпирически. В связи с этим поиск более универсальной методики оценки количества усвоенной энергии материалом при механоактивации является актуальным.

Контроль количества усвоенной при МА энергии может осуществляться с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) [3] на периодически отбираемых пробах активированного материала по зависимости, разработанной на кафедре редких металлов МИСиС для простой системы W – С:

\*Предварительная механоактивация не имеет свойственных механохимической обработке недостатков, таких, как: снижение эффективности механического воздействия на исходные материалы и значительное повышение энергозатрат по мере накопления продуктов реакции, которые, в свою очередь, могут тормозить взаимодействие исходных компонентов.

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_{\Sigma}$  — количество запасенной при МА энергии, Дж/моль;  $\Delta E_d$  — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, Дж/моль;  $\Delta E_s$  — количество энергии, запасенное в виде свежееобразованной поверхности ОКР, Дж/моль;  $\Delta E_{\varepsilon}$  — количество энергии, запасенное в виде микродеформации, Дж/моль.

Цель работы — установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой фазами концентратов редких металлов при МА, и показателями рентгеноструктурного анализа активированного материала.

Объекты исследования — стандартный и низкосортный вольфрамитовые, шеелитовый и лопаритовый концентраты. Химический и фазовый составы концентратов редких металлов приведены в табл. 1.

Механоактивации подвергали:

- стандартный вольфрамитовый концентрат двух фракций  $(-0.071 + 0.056)$  и  $(-0.125 + 0.106)$  мм;
- исходный (неизмельченный) низкосортный вольфрамитовый концентрат, содержащий 93.8 % фракции  $(-2.00 + 0.071)$  мм;
- исходный шеелитовый концентрат, содержащий ~ 90 % фракции  $(-0.071)$  мкм;
- измельченный лопаритовый концентрат, содержащий 89.9 % фракции  $(-0.100 + 0.010)$  мм.

Для МА концентратов использовали центробежную планетарную мельницу (ЦПМ) ЛАИР-0.015 с развиваемым ускорением 25 g; мелющие тела — стальные шары диаметром 5–8 мм. Механоактивации в “сухом” режиме были подвергнуты все перечисленные выше концентраты, а в “мокрое” режиме — низкосортный вольфрамитовый концентрат.

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

В табл. 2 приведены режимы МА перечисленных концентратов, результаты РСА исходных и активированных концентратов редких металлов и результаты расчета количества запасенной при МА энергии  $\Delta E_{\Sigma}$ .

Анализ результатов расчетов выявил линейный характер зависимости  $\Delta E_{\Sigma}$  от  $\Delta E_d$  (рис. 1). Так, для:

- шеелита, активированного в “сухом” режиме:

$$\Delta E_{\Sigma} = 0.9173\Delta E_d + 23.328; \quad (2)$$

- вольфрамит стандартного концентрата, активированного в “сухом” режиме:

$$\Delta E_{\Sigma} = 0.9308\Delta E_d + 13.309; \quad (3)$$

- вольфрамит низкосортного концентрата, активированного в “сухом” режиме:

$$\Delta E_{\Sigma} = 0.9221\Delta E_d + 22.413; \quad (4)$$

- вольфрамит низкосортного концентрата, активированного в “мокрое” режиме:

$$\Delta E_{\Sigma} = 1.0689\Delta E_d + 1.860; \quad (5)$$

- лопарита, активированного в “сухом” режиме:

$$\Delta E_{\Sigma} = 1.0860\Delta E_d + 1.381. \quad (6)$$

ТАБЛИЦА 1. Химический и фазовый составы концентратов редких металлов

| Концентрат                      | Содержание фаз по РФА |         | Содержание элементов, мас. % |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
|---------------------------------|-----------------------|---------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|---|
|                                 | Фаза                  | мас., % | W                            | Fe   | Mn   | Si   | Sn   | Al   | S    | Cu    | Pb    | Mo     | P    | As    | Ca   | Ti    | P3Э   | Nb   | Na   | Ta   | Th   |   |
| Стандартный<br>вольфрамитовый   | MnWO <sub>4</sub>     | 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 <sub>2</sub>      | 6.8     |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
|                                 | SnO <sub>2</sub>      | 8.5     |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
| Низкоосортный<br>вольфрамитовый | FeWO <sub>4</sub>     | 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 <sub>2</sub>      | 8.4     |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
|                                 | SiO <sub>2</sub>      | 6.8     |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
|                                 | FeCO <sub>3</sub>     | 60.8    |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
| Шеллитовый                      | CaWO <sub>4</sub>     | 61.7    | 35.6                         | —    | —    | 1.23 | —    | —    | 0.46 | 0.16  | —     | <0.003 | 1.19 | —     | 22.3 | —     | —     | —    | —    | —    | —    | — |
|                                 | CaCO <sub>3</sub>     | 38.3    |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |
| Лопаритовый                     | (Na,Ca,Ce)            | 100     | —                            | —    | —    | 1.02 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —    | —     | 5.29 | 21.67 | 27.44 | 5.73 | 5.12 | 0.49 | 0.43 | — |
|                                 | (Ti,Nb)O <sub>3</sub> |         |                              |      |      |      |      |      |      |       |       |        |      |       |      |       |       |      |      |      |      |   |

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

ТАБЛИЦА 2. Режимы МА-обработки, результаты РСА минералов редких металлов в концентратах и изменения энергии активации процесса выщелачивания

| №  | Режим<br>МА-обработки  | Период<br>решетки  | Размер<br>ОКР | Микроде-<br>формация,<br>% | $\Delta E_d$ | $\Delta E_s$ | $\Delta E_\varepsilon$ | $\Delta E_\Sigma$ | $\Delta E_a^{\text{exp}}$ | $\Delta E_a^{\text{eq.7-11}}$ |
|--|--|--|---------------|----------------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|
|  |  |  |               |                            | кДж/моль     |              |                        |                   |                           |                               |
| 1  | 2  | 3  | 4             | 5                          | 6            | 7            | 8                      | 9                 | 10                        | 11                            |
| <i>Стандартный вольфрамитовый концентрат</i> |  |  |               |                            |              |              |                        |                   |                           |                               |
| 1.0  | Измельченный<br>–0.07+0.056 мм   | $a = 4.795;$<br>$b = 5.736;$<br>$c = 4.987;$<br>$\beta = 90.827$ | 530±50        | 0.20±0.01                  | —            | —            | —                      | —                 | —                         | —                             |
| 1.1  | $M_K:M_{\text{ш}} = 4:80;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.796;$<br>$b = 5.738;$<br>$c = 4.986;$<br>$\beta = 90.830$ | 454±10        | 0.26±0.01                  | 10.55        | 1.61         | 0.55                   | 12.72             | 28.3                      | 33.7                          |
| 1.2  | $M_K:M_{\text{ш}} = 1:20;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.795;$<br>$b = 5.737;$<br>$c = 4.988;$<br>$\beta = 90.831$ | 310±10        | 0.25±0.01                  | 10.98        | 6.84         | 0.45                   | 18.27             | 63.8                      | 47.9                          |
| 1.3  | $M_K:M_{\text{ш}} = 4:20;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.796;$<br>$b = 5.739;$<br>$c = 4.987;$<br>$\beta = 90.843$ | 309±10        | 0.32±0.01                  | 21.54        | 6.89         | 1.25                   | 29.69             | 57.8                      | 61.4                          |
| 1.4  | $M_K:M_{\text{ш}} = 1:80;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.790;$<br>$b = 5.739;$<br>$c = 4.990;$<br>$\beta = 90.851$ | 170±50        | 0.42±0.01                  | 2.15         | 20.41        | 2.74                   | 25.30             | 71.3                      | 80.8                          |
| 2.0  | Измельченный<br>–0.125+0.106<br>мм   | $a = 4.794;$<br>$b = 5.737;$<br>$c = 4.988;$<br>$\beta = 90.789$ | 700±50        | 0.17±0.01                  | —            | —            | —                      | —                 | —                         | —                             |
| 2.1  | $M_K:M_{\text{ш}} = 4:80;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.796;$<br>$b = 5.739;$<br>$c = 4.988;$<br>$\beta = 90.857$ | 369±10        | 0.38±0.01                  | 22.18        | 6.55         | 2.32                   | 31.05             | 78.7                      | 63.3                          |
| 2.2  | $M_K:M_{\text{ш}} = 1:20;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.792;$<br>$b = 5.737;$<br>$c = 4.988;$<br>$\beta = 90.885$ | 160±50        | 0.35±0.01                  | 13.14        | 24.63        | 1.88                   | 39.65             | 98.0                      | 99.0                          |
| 2.3  | $M_K:M_{\text{ш}} = 4:20;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.795;$<br>$b = 5.737;$<br>$c = 4.988;$<br>$\beta = 90.831$ | 360±50        | 0.25±0.01                  | 5.38         | 6.89         | 0.67                   | 12.95             | 41.1                      | 38.5                          |
| 2.4  | $M_K:M_{\text{ш}} = 1:80;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.794;$<br>$b = 5.735;$<br>$c = 4.985;$<br>$\beta = 90.826$ | 330±50        | 0.24±0.01                  | 28.42        | 8.18         | 0.35                   | 36.96             | 82.4                      | 65.5                          |
| 2.5  | $M_K:M_{\text{ш}} = 1:20;$<br>$Z_{\text{ш}} = 0.15;$<br>$\tau_a = 1.0$ мин | $a = 4.800;$<br>$b = 5.742;$<br>$c = 4.991;$<br>$\beta = 90.866$ | 450±20        | 0.37±0.01                  | 79.89        | 4.06         | 2.17                   | 86.11             | 65.8                      | 48.2                          |

Продолжение табл. 2.

| 1   | 2  | 3  | 4       | 5          | 6      | 7     | 8    | 9      | 10   | 11   |
|---|--|--|---------|------------|--------|-------|------|--------|------|------|
| 2.6   | $M_k:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 1.5$ мин | $a = 4.797;$<br>$b = 5.743;$<br>$c = 4.990;$<br>$\beta = 90.858$ | 277±10  | 0.38±0.01  | 60.72  | 11.15 | 2.32 | 74.19  | 37.6 | 63.8 |
| 2.7   | $M_k:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.0$ мин | $a = 4.794;$<br>$b = 5.740;$<br>$c = 4.989;$<br>$\beta = 90.880$ | 266±10  | 0.45±0.01  | 20.67  | 11.91 | 3.48 | 36.06  | 60.8 | 76.1 |
| <i>Низкосортный вольфрамитовый концентрат (МА в "сухом" режиме)</i> |  |  |         |            |        |       |      |        |      |      |
| 3.0   | Исходный   | $a = 4.764;$<br>$b = 5.721;$<br>$c = 4.972;$<br>$\beta = 90.459$ | > 5000  | —          | —      | —     | —    | —      | —    | —    |
| 3.1   | $M_k:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.750;$<br>$b = 5.720;$<br>$c = 4.966;$<br>$\beta = 90.376$ | 640±100 | 0.33 ± 0.1 | 127.64 | 7.96  | 2.19 | 137.79 | 11.8 | 9.9  |
| 3.2   | $M_k:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.768;$<br>$b = 5.729;$<br>$c = 4.976;$<br>$\beta = 90.717$ | 300±50  | 0.60 ± 0.1 | 88.73  | 16.99 | 7.25 | 112.97 | 19.9 | 21.8 |
| 3.3   | $M_k:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.760;$<br>$b = 5.718;$<br>$c = 4.976;$<br>$\beta = 90.421$ | 485±50  | 0.38±0.04  | 16.39  | 10.51 | 2.91 | 29.81  | 35.2 | 36.1 |
| 3.4   | $M_k:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.758;$<br>$b = 5.726;$<br>$c = 4.974;$<br>$\beta = 90.510$ | 300±50  | 0.60±0.1   | 0.22   | 16.99 | 7.25 | 24.46  | 36.6 | 44.6 |
| 3.5   | $M_k:M_{ш} = 4:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.766;$<br>$b = 5.726;$<br>$c = 4.968;$<br>$\beta = 90.397$ | 738±30  | 0.29±0.01  | 14.64  | 6.91  | 1.69 | 23.24  | 34.6 | 29.4 |
| 3.6   | $M_k:M_{ш} = 4:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.768;$<br>$b = 5.722;$<br>$c = 4.973;$<br>$\beta = 90.357$ | 475±15  | 0.41±0.01  | 36.28  | 10.73 | 3.38 | 50.39  | 47.8 | 36.8 |
| 3.7   | $M_k:M_{ш} = 4:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.771;$<br>$b = 5.725;$<br>$c = 4.980;$<br>$\beta = 90.579$ | 1030±60 | 0.37±0.01  | 111.47 | 4.95  | 2.76 | 119.18 | 12.7 | 12.9 |
| 3.8   | $M_k:M_{ш} = 4:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.771;$<br>$b = 5.724;$<br>$c = 4.974;$<br>$\beta = 90.596$ | 323±20  | 0.38±0.02  | 70.38  | 15.78 | 2.91 | 89.07  | 25.0 | 27.3 |
| 3.9   | $M_k:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 1.0$ мин | $a = 4.769;$<br>$b = 5.718;$<br>$c = 4.975;$<br>$\beta = 90.391$ | 426±20  | 0.45±0.02  | 33.66  | 11.96 | 4.08 | 49.70  | 45.4 | 38.8 |

Продолжение табл. 2.

| 1  | 2   | 3  | 4       | 5           | 6      | 7     | 8    | 9      | 10   | 11   |
|--|---|--|---------|-------------|--------|-------|------|--------|------|------|
| 3.10   | $M_K:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 1.5$ мин              | $a = 4.772;$<br>$b = 5.722;$<br>$c = 4.977;$<br>$\beta = 90.432$ | 299±20  | 0.47±0.02   | 84.80  | 17.05 | 4.45 | 106.30 | 19.3 | 22.6 |
| 3.11   | $M_K:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.0$ мин              | $a = 4.760;$<br>$b = 5.725;$<br>$c = 4.970;$<br>$\beta = 90.601$ | 301±20  | 0.52±0.02   | 16.83  | 16.93 | 5.44 | 39.20  | 30.9 | 46.9 |
| 3.12   | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 1.0$ мин              | $a = 4.766;$<br>$b = 5.721;$<br>$c = 4.970;$<br>$\beta = 90.255$ | 232±15  | 0.35±0.02   | 1.09   | 21.93 | 2.47 | 25.49  | 63.2 | 45.5 |
| 3.13   | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 1.5$ мин              | $a = 4.759;$<br>$b = 5.726;$<br>$c = 4.974;$<br>$\beta = 90.49$  | 200±15  | 0.33 ± 0.02 | 6.56   | 25.44 | 2.19 | 34.19  | 58.9 | 53.1 |
| 3.14   | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.0$ мин              | $a = 4.766;$<br>$b = 5.718;$<br>$c = 4.975;$<br>$\beta = 90.20$  | 178±10  | 0.42±0.02   | 15.52  | 28.58 | 3.55 | 47.65  | 48.8 | 58.9 |
| <i>Низкосортный вольфрамитовый концентрат (МА в "мокрое" режиме)</i> |   |  |         |             |        |       |      |        |      |      |
| 4.1  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.768;$<br>$b = 5.719;$<br>$c = 4.969;$<br>$\beta = 90.496$ | 867±90  | 0.36±0.01   | 47.45  | 0.78  | 2.16 | 50.39  | 28.6 | 31.2 |
| 4.2  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.760;$<br>$b = 5.722;$<br>$c = 4.973;$<br>$\beta = 90.419$ | 618±100 | 0.33±0.03   | 57.49  | 3.14  | 1.74 | 62.37  | 41.0 | 33.1 |
| 4.3  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:3:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.770;$<br>$b = 5.722;$<br>$c = 4.969;$<br>$\beta = 90.329$ | 646±50  | 0.30±0.01   | 18.91  | 2.79  | 1.36 | 23.06  | 25.1 | 27.0 |
| 4.4  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:3:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.766;$<br>$b = 5.722;$<br>$c = 4.976;$<br>$\beta = 90.341$ | 839±200 | 0.35±0.04   | 2.11   | 0.98  | 2.01 | 5.10   | 16.8 | 12.6 |
| 4.5  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.767;$<br>$b = 5.720;$<br>$c = 4.970;$<br>$\beta = 90.479$ | 521±100 | 0.33±0.03   | 42.46  | 4.68  | 1.74 | 48.88  | 31.2 | 33.0 |
| 4.6  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.752;$<br>$b = 5.720;$<br>$c = 4.963;$<br>$\beta = 90.310$ | 296±50  | 0.39±0.04   | 176.44 | 12.10 | 2.61 | 191.15 | 38.5 | 37.8 |
| 4.7  | $M_K:M_B:M_{ш} =$<br>$= 1:3:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 4.758;$<br>$b = 5.719;$<br>$c = 4.969;$<br>$\beta = 90.352$ | 588±100 | 0.32±0.03   | 108.92 | 3.56  | 1.61 | 114.09 | 31.4 | 35.0 |

Продолжение табл. 2.

| 1                             | 2  | 3   | 4             | 5           | 6      | 7     | 8    | 9      | 10    | 11    |
|-------------------------------|--|---|---------------|-------------|--------|-------|------|--------|-------|-------|
| 4.8                           | $M_K:M_B:M_{ш} = 1:3:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 4.754;$<br>$b = 5.718;$<br>$c = 4.970;$<br>$\beta = 0.378$ | 311±60        | 0.40±0.04   | 133.03 | 11.27 | 2.77 | 147.07 | 38.6  | 37.7  |
| <i>Щеелитовый концентрат</i>  |  |   |               |             |        |       |      |        |       |       |
| 5.0                           | Исходный   | $a = 5.224;$<br>$c = 11.361$                                    | 806±5         | 0.007±0.005 | —      | —     | —    | —      | —     | —     |
| 5.1                           | $M_K:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.239;$<br>$c = 11.361$                                    | 643±4         | 0.033±0.006 | 168.22 | 1.63  | 0.03 | 169.88 | 14.2  | 18.1  |
| 5.2                           | $M_K:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин       | $a = 5.224;$<br>$c = 11.306$                                    | 174±2         | 0.183±0.015 | 141.62 | 23.41 | 0.68 | 165.71 | 27.3  | 24.4  |
| 5.3                           | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.228;$<br>$c = 11.327$                                    | 366±3         | 0.204±0.005 | 42.93  | 7.75  | 0.83 | 51.51  | 27.5  | 25.6  |
| 5.4                           | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин       | $a = 5.324;$<br>$c = 11.338$                                    | 144±1         | 0.321±0.016 | 52.65  | 29.63 | 2.05 | 84.33  | 32.6  | 37.2  |
| 5.5                           | $M_K:M_{ш} = 4:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.239;$<br>$c = 11.361$                                    | 683±4         | 0±0.006     | 168.22 | 1.16  | 0    | 169.38 | 14.3  | 18.0  |
| 5.6                           | $M_K:M_{ш} = 4:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин       | $a = 5.239;$<br>$c = 11.359$                                    | 409±3         | 0.109±0.005 | 163.03 | 6.26  | 0.24 | 169.53 | 27.30 | 19.22 |
| 5.7                           | $M_K:M_{ш} = 4:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.245;$<br>$c = 11.374$                                    | 590±4         | 0.044±0.005 | 269.36 | 2.38  | 0.04 | 271.77 | 7.6   | 8.3   |
| 5.8                           | $M_K:M_{ш} = 4:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин       | $a = 5.243;$<br>$c = 11.367$                                    | 362±3         | 0.150±0.005 | 228.70 | 7.95  | 0.45 | 237.09 | 13.4  | 12.0  |
| <i>Лопаритовый концентрат</i> |  |   |               |             |        |       |      |        |       |       |
| 6.0                           | Исходный   | $a = 5.494;$<br>$c = 7.783$                                     | >5000         | 0.10        | —      | —     | —    | —      | —     | -     |
| 6.1                           | $M_K:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.495;$<br>$c = 7.772$                                     | 3510±<br>±100 | 0.11        | 17.46  | 0.90  | 0.02 | 18.38  | 48.8  | 49.9  |
| 6.2                           | $M_K:M_{ш} = 1:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин       | $a = 5.484;$<br>$c = 7.777$                                     | 633±30        | 0.28        | 73.40  | 4.98  | 0.78 | 79.16  | 67.1  | 66.8  |
| 6.3                           | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.495;$<br>$c = 7.782$                                     | 1093±60       | 0.14        | 3.98   | 2.88  | 0.11 | 6.97   | 55.7  | 40.7  |
| 6.4                           | $M_K:M_{ш} = 1:80;$<br>$Z_{ш} = 0.60;$<br>$\tau_a = 2.5$ мин       | $a = 5.486;$<br>$c = 7.771$                                     | 381±20        | 0.39        | 74.11  | 8.28  | 1.61 | 84.00  | 71.3  | 70.3  |
| 6.5                           | $M_K:M_{ш} = 4:20;$<br>$Z_{ш} = 0.15;$<br>$\tau_a = 0.5$ мин       | $a = 5.497;$<br>$c = 7.773$                                     | 2099±<br>±160 | 0.10        | 3.19   | 1.50  | 0    | 4.69   | 35.7  | 29.3  |

Окончание табл. 2.

| 1   | 2  | 3                            | 4             | 5    | 6     | 7    | 8    | 9     | 10   | 11   |
|-----|--|------------------------------|---------------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| 6.6 | $M_k:M_{ш} = 4:20$ ;<br>$Z_{ш} = 0.15$ ;<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 5.493$ ;<br>$c = 7.780$ | $1571 \pm 80$ | 0.14 | 12.49 | 2.01 | 0.11 | 14.61 | 53.8 | 49.4 |
| 6.7 | $M_k:M_{ш} = 4:80$ ;<br>$Z_{ш} = 0.60$ ;<br>$\tau_a = 0.5$ мин | $a = 5.494$ ;<br>$c = 7.777$ | $1157 \pm 65$ | 0.12 | 12.85 | 2.73 | 0.05 | 15.63 | 41.9 | 51.9 |
| 6.8 | $M_k:M_{ш} = 4:80$ ;<br>$Z_{ш} = 0.60$ ;<br>$\tau_a = 2.5$ мин | $a = 5.493$ ;<br>$c = 7.776$ | $857 \pm 50$  | 0.17 | 21.01 | 3.68 | 0.21 | 24.90 | 54.8 | 59.3 |

Пр и м е ч а н и е.  $M_k:M_{ш}$  — соотношение масс концентрата и шаров в барабане;  $M_k:M_B:M_{ш}$  — соотношение масс концентрата, воды и шаров в барабане мельницы;  $Z_{ш}$  — степень заполнения барабана мельницы шарами;

Для расчета приняты следующие значения:

— для стандартного вольфрамитового концентрата фаза вольфрамита имеет  $E_{реш} = 29536.97$  кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что вольфрамит — координационный оксид),  $E_{пов} = 1.97$  Дж/м<sup>2</sup> [5],  $E_{ю} = 309.86$  ГПа [5],  $V_{mol} = 43.20$  см<sup>3</sup>/моль. При расчете  $E_{реш}$ ,  $E_{пов}$ ,  $E_{ю}$ ,  $V_{mol}$  учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите низкосортного концентрата составляет 67 % (определено по кристаллохимическому параметру  $a$  [6]);

— для низкосортного вольфрамитового концентрата фаза вольфрамита имеет  $E_{реш} = 29616.26$  кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что вольфрамит — координационный оксид),  $E_{пов} = 2.04$  Дж/м<sup>2</sup> [5],  $E_{ю} = 322.83$  ГПа [5],  $V_{mol} = 41.56$  см<sup>3</sup>/моль. При расчете  $E_{реш}$ ,  $E_{пов}$ ,  $E_{ю}$ ,  $V_{mol}$  учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите низкосортного концентрата составляет 30 % (определено по кристаллохимическому параметру  $a$  [6]);

— для шеелитового концентрата фаза шеелита имеет  $E_{реш} = 29251.95$  кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что шеелит — координационный оксид),  $E_{пов} = 1.74$  Дж/м<sup>2</sup> [5],  $E_{ю} = 266.82$  ГПа [5],  $V_{mol} = 49.66$  см<sup>3</sup>/моль;

— для лопаритового концентрата фаза лопарита имеет  $E_{реш} = 16675.5$  кДж/моль (определена методом Ферсмана при допущении, что лопарит — координационный оксид),  $E_{пов} = 1.39$  Дж/м<sup>2</sup> [5],  $E_{ю} = 199.26$  ГПа [5],  $V_{mol} = 37.91$  см<sup>3</sup>/моль.

Установлено, что для лопарита, обладающего меньшей энергией кристаллической решетки (16675.5 кДж/моль) из рассматриваемых минералов, и вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата, активированного в “мокрое” режиме, в линейной зависимости  $\Delta E_{\Sigma} = f(\Delta E_d)$  угловой коэффициент  $k$  равен 1.09; 1.07 и минимальный свободный член ( $c$ ) 1.381; 1.860 соответственно. Тогда как для шеелита и вольфрамитов, активированных в “сухом” режиме, значения  $k \approx 0.91 - 0.93$ , а  $c$  составляет 23.328, 13.309 и 22.413 соответственно. Вероятно, это связано с различием в способности минералов аккумулировать дефекты при механоактивации. Так, для лопарита, шеелита, вольфрамита стандартного и вольфрамита низкосортного концентратов эффективная энергия разрушения составляет (в Дж/м<sup>2</sup>): 11.88; 15.90; 18.84 и 19.25 соответственно [5], т. е. минералы с большей энергией кристаллической решетки аккумулируют дефектов больше, но это справедливо только для “сухого” режима МА. Однако различие в значениях  $c$  для вольфрамитов стандартного и низкосортного концентратов требует дополнительных исследований.



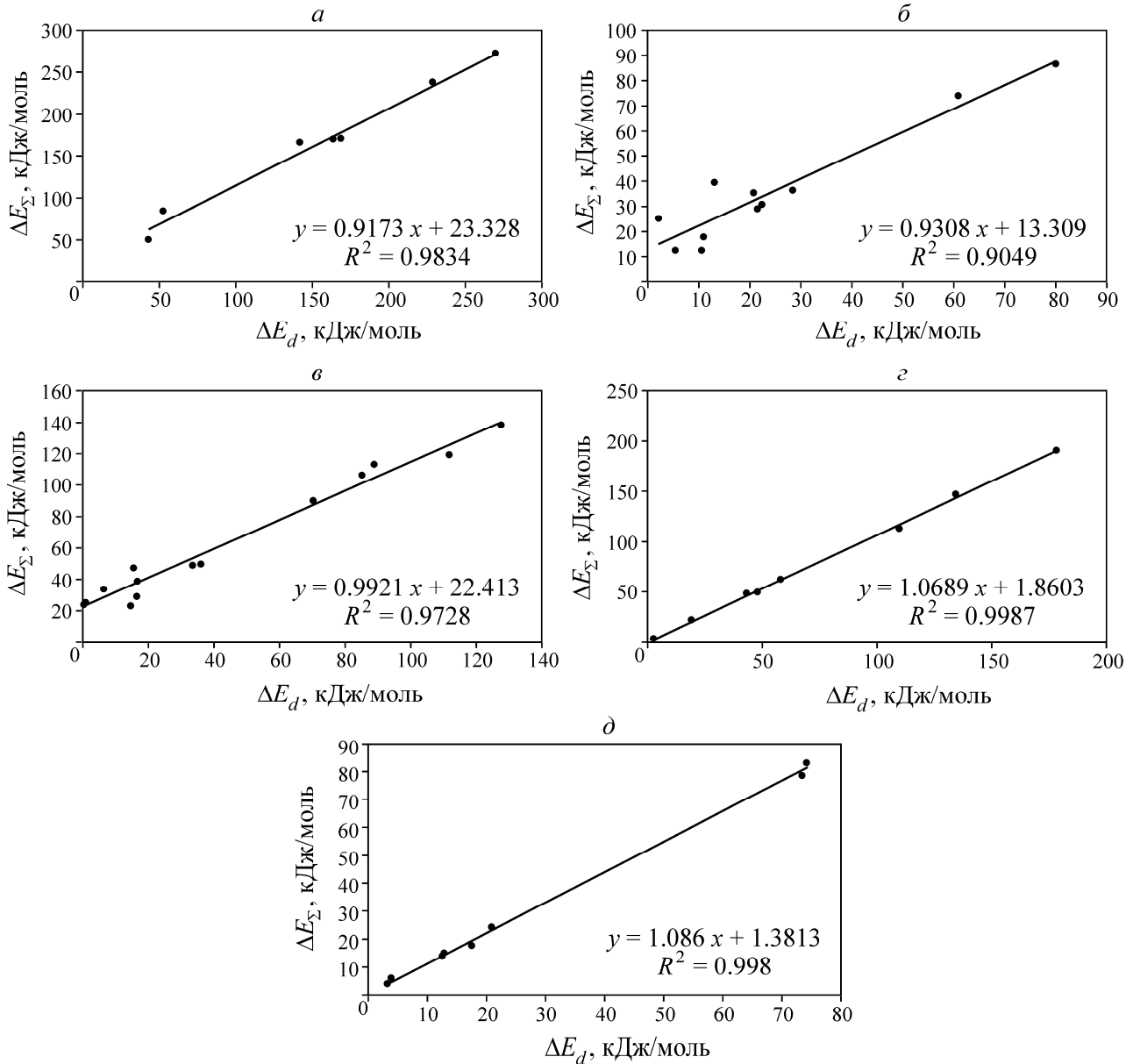


Рис. 1. Зависимость изменения  $\Delta E_{\Sigma}$  от  $\Delta E_d$  для фазы: а — шеелита (“сухая” МА); б — вольфрамита стандартного концентрата (“сухая” МА); в — вольфрамита низкосортного концентрата (“сухая” МА); г — вольфрамита низкосортного концентрата (“мокрая” МА); д — лопарита (“сухая” МА)

При МА в “мокрое” режиме минералы со значительной энергией решетки ведут себя как минералы с малой энергией кристаллической решетки, т. е. аккумулируют энергию в виде дефектов структуры в меньших количествах. Это связано с влиянием эффекта Ребиндера при МА в “мокрое” режиме, в результате чего запасенная энергия расходуется в основном на измельчение обрабатываемого материала [7]. Сопоставление гранулометрических составов лопаритового и низкосортного вольфрамитового концентратов после 0.5 и 2.5 мин МА подтвердило предположение (рис. 2).

Так, фракционный состав низкосортного вольфрамитового концентрата с увеличением продолжительности МА меняется незначительно (рис. 2а), тогда как для лопарита характерно увеличение количества мелких фракций в несколько раз (рис. 2б). Энергии кристаллических реше-

ток фаз низкосортного вольфрамитового концентрата вольфрамита  $E_{\text{реш}} = 29616.26$  кДж/моль и основной породы сидерита  $E_{\text{реш}} = 21129.98$  кДж/моль значительно превышают энергию кристаллической решетки лопарита.

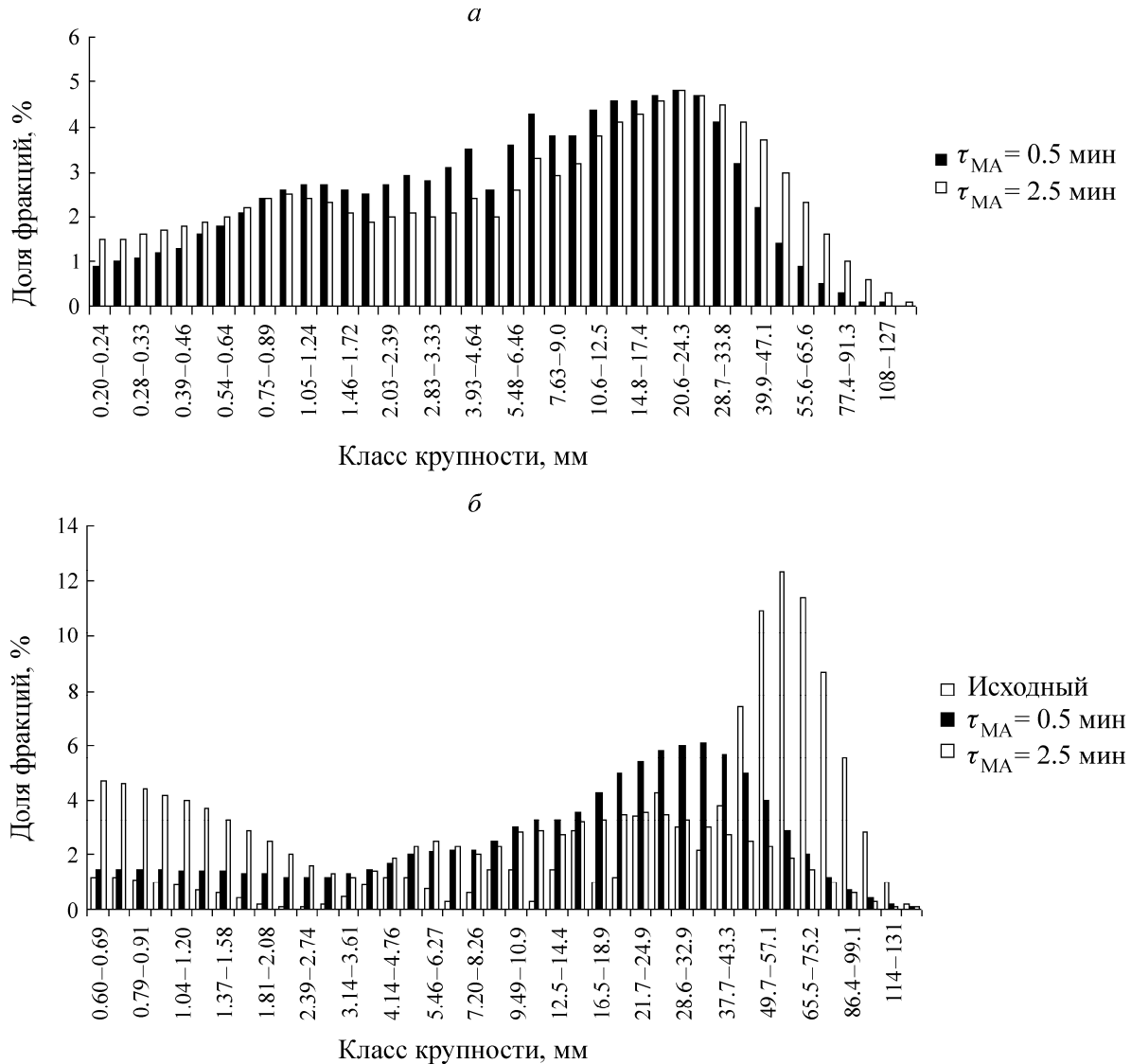


Рис. 2. Изменение гранулометрического состава низкосортного вольфрамитового (а) и лопаритового (б) концентратов после МА в течение 0.5 и 2.5 мин

МА применяли для интенсификации низкотемпературного ( $t \leq 99^\circ\text{C}$ ) щелочного выщелачивания стандартного и низкосортного вольфрамитовых концентратов, низкотемпературного содового выщелачивания шеелитового концентрата и низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания лопаритового концентрата.

Кинетические исследования выщелачивания исходных концентратов и механически активированных образцов проводили согласно методике [8]. На основании экспериментальных данных построены кинетические зависимости степени выщелачивания ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ), по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости  $\ln(d\alpha/d\tau)$  от  $1/T_i \cdot 10^{-3}$

([9–11], рис. 3) и определены количества энергии, усвоенные минералами редких металлов, по изменению энергии активации процессов выщелачивания исходного и активированного материала ( $\Delta E_a = E_a - E_a^*$ ) (см. табл. 2).

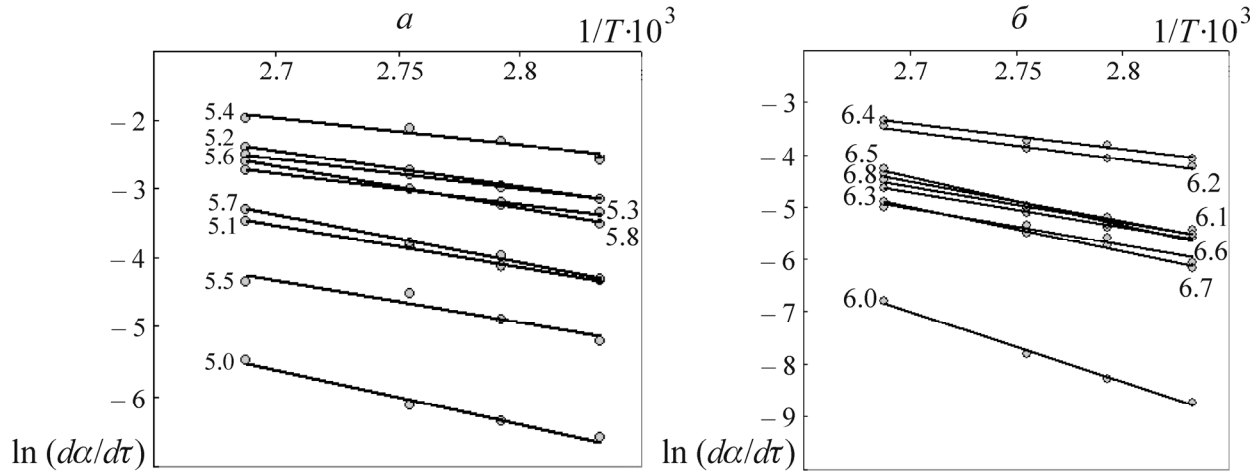


Рис. 3. Зависимость  $\ln(d\alpha/d\tau)$  от  $1/T_i \cdot 10^{-3}$  для исходного концентрата и механически активированного при различных режимах: а — шеелитовый; б — лопаритовый

Исследование зависимостей  $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$  от  $\Delta E_d$  для рассматриваемых материалов выявило линейную зависимость для лопарита и вольфрамита низкосортного концентрата (МА в “мокрое” режиме), а для всех остальных образцов экспоненциальную зависимость (рис. 4).

На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации по результатам РСА для предварительно активированных минералов редких металлов. Так, для:

- шеелита:  $\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{1.1877 \exp(0.0123 \Delta E_d)}$ ; (7)

- вольфрамит стандартного концентрата:  $\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0.2984 \exp(0.0224 \Delta E_d)}$ ; (8)

- вольфрамит низкосортного концентрата после МА в “сухом” режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0.54547 \exp(0.0254 \Delta E_d)}; \quad (9)$$

- вольфрамит низкосортного концентрата после МА в “мокрое” режиме:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0.0267 \Delta E_d + 0.3483}; \quad (10)$$

- лопарита:  $\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0.0146 \Delta E_d + 0.1133}$ . (11)

В табл. 2 приведены результаты расчета  $\Delta E_a^{eq7-11}$  по уравнениям (7)–(11). Между экспериментальными и расчетными значениями изменения энергии активации наблюдается корреляция.

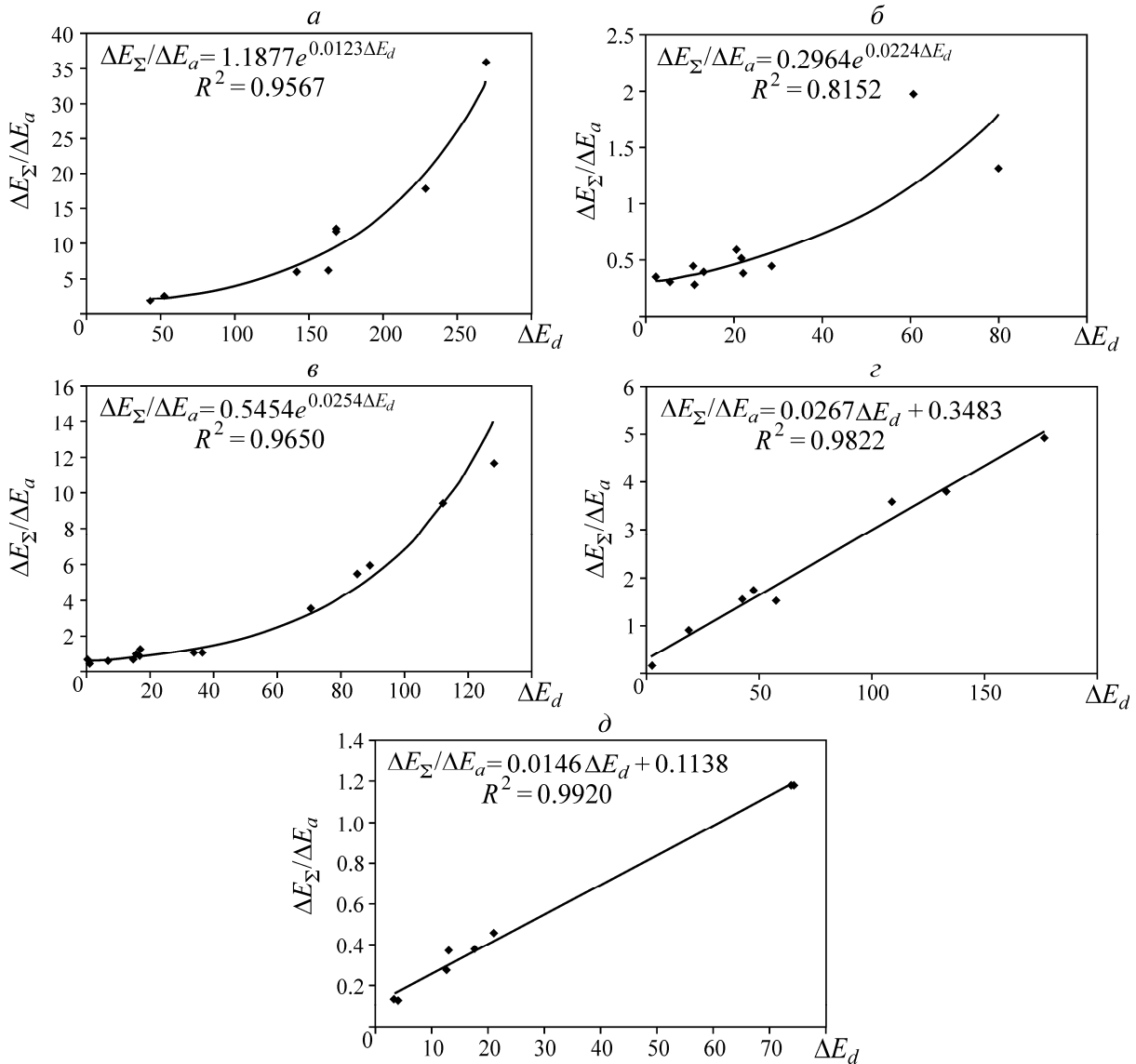


Рис. 4. Зависимость изменения  $\Delta E_{\Sigma}/\Delta E_a$  от  $\Delta E_d$  для фазы: а — шеелита (“сухая” МА); б — вольфрамита стандартного концентрата (“сухая” МА); в — вольфрамита низкосортного концентрата (“сухая” МА); г — вольфрамита низкосортного концентрата (“мокрая” МА); д — лопарита (“сухая” МА)

На рис. 5 приведены поверхности отклика изменения энергии активации процессов выщелачивания редких металлов ( $\Delta E_a$ ) от структурных изменений в минералах редких металлов на основании данных РСА ( $\Delta E_d$  и  $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$ ).

Видно, что для лопарита и вольфрамита низкосортного концентрата, активированного в “мокром” режиме, зависимости  $\Delta E_a$  от  $\Delta E_d$  и  $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$  на значительном участке поверхности асимптотически приближаются к значению  $\Delta E_a$ , равному 71 и 38 кДж/моль соответственно. Причем приближение к асимптоте происходит в случае лопарита при  $\Delta E_d > 70$  кДж/моль, а для вольфрамита низкосортного концентрата, активированного в “мокром” режиме, при  $\Delta E_d > 100$  кДж/моль. Для остальных образцов, активированных в “сухом” режиме, зависимости  $\Delta E_a$  от  $\Delta E_d$  и  $(\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon})$  носят экстремальный характер. Максимальное изменение энер-

гии активации для шеелита  $\sim 29$  кДж/моль достигается при  $\Delta E_d = 70$  кДж/моль. Вольфрамит стандартного концентрата характеризуется максимальным изменением  $\sim 70$  кДж/моль, которое достигается при  $\Delta E_d = 30$  кДж/моль, тогда как для вольфрамита низкосортного концентрата рассматриваемые величины составляют соответственно  $\sim 45$  и  $15$  кДж/моль.

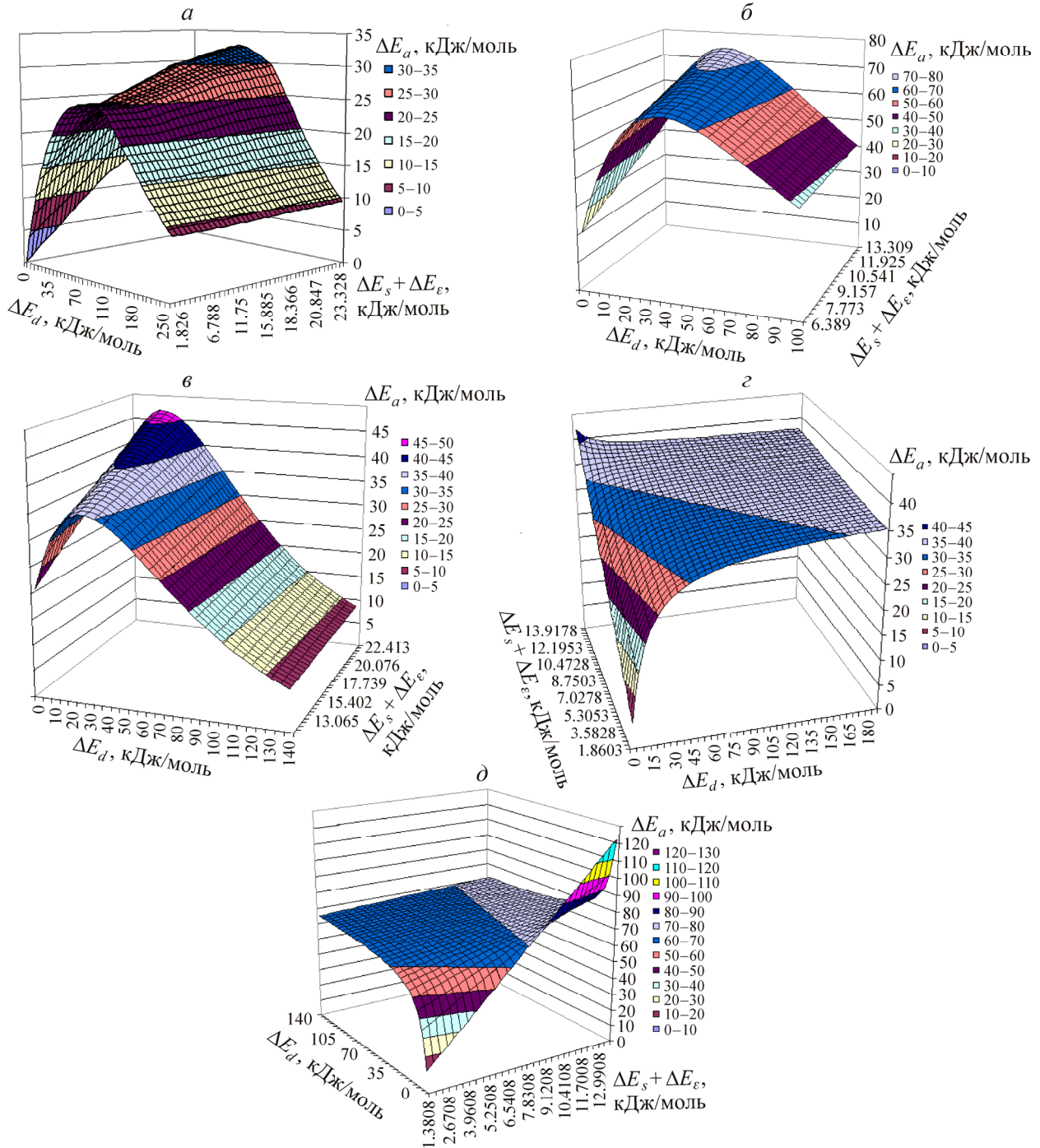


Рис. 5. Поверхности отклика изменения энергии активации процесса выщелачивания ( $\Delta E_a$ ) от структурных изменений в минерале на основании данных РСА ( $\Delta E_d$  и ( $\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$ )) после МА для: а — шеелита ("сухая" МА); б — вольфрамита стандартного концентрата ("сухая" МА); в — вольфрамита низкосортного концентрата ("сухая" МА); г — вольфрамита низкосортного концентрата ("мокрая" МА); д — лопарита ("сухая" МА)

**ВЫВОДЫ**

Показана возможность расчета изменения энергии активации процессов выщелачивания вольфрамитовых, лопаритового и шеелитового концентратов по данным рентгеноструктурного анализа. Контроль за энергетическим состоянием материала после механоактивации с целью управления гидрометаллургическими процессами позволит снизить расход реагентов и энергии, интенсифицировать разработку и внедрение новых технологических процессов, а также совершенствовать существующие.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Ермилов А. Г.** Исследование влияния механического активирования на разложение циркона спеканием с карбонатом кальция: науч. тр. МИСиС. — М.: Metallurgia, 1979. — № 117.
2. **Вольдман Г. М., Зеликман А. Н., Ермилов А. Г.** Оценка степени воздействия при механическом активировании материалов // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1979. — № 4.
3. **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.
4. **Шелехов Е. В., Свиридова Т. А.** Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. — 2000. — № 8.
5. **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.
6. **Максимюк И. Е.** Кассетериты и вольфрамиты / под ред. С. А. Юшко. — М.: Недра, 1973.
7. **Медведев А. С.** Выщелачивание и его способы интенсификации. — М.: МИСиС, 2005.
8. **Вольдман Г. М., Зеликман А. Н.** Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Metallurgia, 1993.
9. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Подшибякина К. В.** Оценка доли запасенной энергии при механоактивации вольфрамитового концентрата // Неорг. материалы. — 2009. — Т. 45. — № 11.
10. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Свиридова Т. А., Савина О. С., Подшибякина К. В.** Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов // Неорг. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 6.
11. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г.** Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата // Неорг. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 9.

*Поступила в редакцию 27/XII 2012*