

УДК 622.772.001 : 662.346.3

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЕ
И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВОЛЬФРАМИТА ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ
СТАНДАРТНОГО ВОЛЬФРАМИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

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 стандартного вольфрамитового концентрата после механоактивации по данным рентгеноструктурного анализа при последующем низкотемпературном (менее 100 °С) щелочном выщелачивании. Подтверждено влияние количества запасенной при механоактивации энергии в виде поверхностной энергии и микродеформаций на показатели последующего выщелачивания. Выведена зависимость для расчета степени выщелачивания вольфрама в раствор от энергии структурных изменений, исходной крупности и режимов выщелачивания. Методика и критерии оценки эффективности предварительной механоактивации вольфрамитовых концентратов создают технологические предпосылки для реализации энергосберегающей переработки вольфрамитовых концентратов непосредственно на горнообогатительных комбинатах.

Вольфрам, вольфрамитовый концентрат, предварительная механоактивация, щелочное выщелачивание, рентгеноструктурный анализ, энергосбережение

Вольфрамит относится к достаточно трудноскрываемым минералам, что определяет многообразие способов переработки его концентратов. Традиционные способы вскрытия вольфрамитовых концентратов (спекание с содой и селитрой при $t = 800 - 900$ °С и автоклавно-содовое выщелачивание при $t = 200 - 225$ °С) применимы для концентратов различной сортности, но являются энергоемкими. Известен также способ разложения вольфрамитовых концентратов растворами гидроксида натрия [1]. Процесс проводят в стальных реакторах с мешалкой и паровой рубашке при температуре 110–120 °С, 25–40 %-м раствором NaOH в течение 4–10 ч в зависимости от состава и крупности концентрата, температуры и концентрации щелочи.

Предварительная механоактивация (МА) вольфрамитовых концентратов в активаторе в растворе гидроксида натрия в течение 4–5 ч обеспечивает 99 %-е извлечение вольфрама в раствор при последующем выщелачивании при температуре 150–160 °С за 2 ч [2]. Однако высокая продолжительность МА приводит к повышенным энергетическим затратам при активации и технологически осложняет процесс разделения фаз пульпы после выщелачивания. В связи с этим оценка эффективности предварительной МА вольфрамитовых концентратов еще до выщелачивания растворами щелочи является актуальной.

Исследования с концентратами редких металлов [3, 4] выявили критерии оценки эффективности применения предварительной МА для последующей химической обработки активированного материала. В основу предлагаемого метода контроля энергетического состояния кристалли-

ческой решетки (метод контроля ЭСКР) материала легли возможности рентгеноструктурного анализа (РСА) оценки изменений структуры материала до и после МА. На основании расчета изменения энергии кристаллической решетки по данным РСА с применением уравнения (1):

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

где ΔE_{Σ} — количество запасенной при МА энергии, кДж/моль; ΔE_d — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s — количество энергии, запасенное в виде свежесформированной поверхности ОКР (область когерентного рассеивания), кДж/моль; ΔE_{ε} — количество энергии, запасенное в виде микродеформаций, кДж/моль.

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

Объект исследования — стандартный вольфрамитовый концентрат, содержащий %: 40.4 W, 7.23 Fe, 10.1 Mn, 2.26 Si, 7.35 Sn, 1.38 Al, 0.17 S, 0.052 Cu, 0.024 Pb, < 0.003 Mo, 1.83 P, < 0.01 As¹. Гранулометрические составы образцов концентрата –0.080 и +0.080 мм приведены на рис. 1.

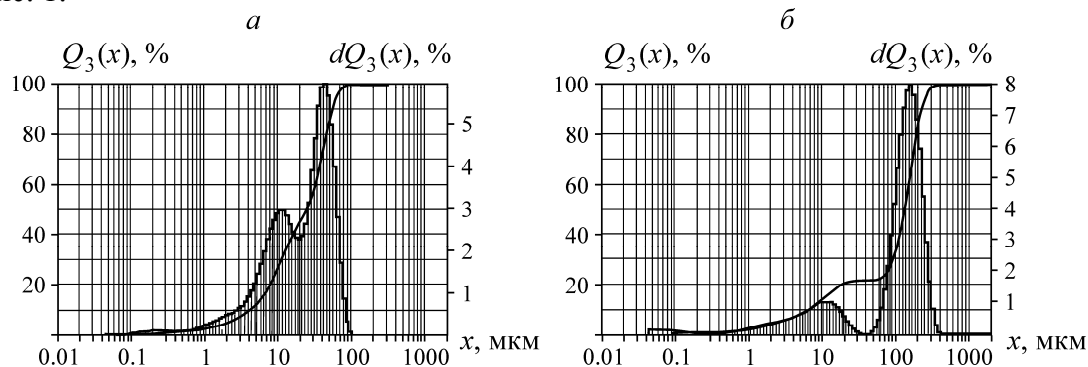


Рис. 1. Гранулометрические составы образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью: –0.080 мм (а); +0.080 мм (б)

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 [5].

В табл. 1 приведены режимы МА вольфрамитового концентрата, результаты РСА² исходного и активированного концентрата и данные расчета количества запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} по уравнению (1). Результаты расчетов (табл. 1) выявили “синусоидальный” характер зависимости ΔE_{Σ} от продолжительности МА для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью –0.080 и +0.080 мм. При этом фаза вольфрамитового образца стандартного вольфрамитового концентрата крупностью +0.080 мм усваивает за 1.5 мин МА (при одинаковых условиях механообработки) в ~9.9 раз больше энергии, чем образцы более мелкого концентрата.

¹ Химический анализ выполнен спектрально эмиссионным методом на ИСП-спектрометре SPECTRO CYROS VISION.

² Съёмка проводилась на Geigerflex фирмы RIGAKU (Япония). Излучение K_{α} Cu с применением графитового монохроматора. Шаг 0.1, выдержка 3с.

ТАБЛИЦА 1. Режимы МА-обработки стандартного вольфрамитового концентрата и результаты РСА фазы вольфрамита

Образец	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микро-деформация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_e	ΔE_{Σ}	$\Delta E_a^{эксп}$	$\Delta E_a^{ур.(4),(5)}$	кДж/моль	
Механоактивация в "сухом" режиме измельченного стандартного вольфрамитового концентрата												
1.0	Измельченный (-0.080) мм	$a = 4.793, b = 5.735, c = 4.984, \beta = 90.806$	536.4 ± 10.7	0.17 ± 0.04	—	—	—	—	—	—	—	—
1.1	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 0.5$ мин	$a = 4.795, b = 5.737, c = 4.985, \beta = 90.842$	348.8 ± 15.7	0.29 ± 0.05	28.25	5.11	1.11	34.47	16.45	14.26	—	—
1.2	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 1.0$ мин	$a = 4.796, b = 5.741, c = 4.988, \beta = 90.861$	231.2 ± 4.5	0.41 ± 0.05	72.66	12.58	2.80	88.04	9.73	15.43	—	—
1.3	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 1.5$ мин	$a = 4.797, b = 5.742, c = 4.991, \beta = 90.907$	214.1 ± 4.6	0.44 ± 0.03	101.56	14.33	3.31	119.20	15.14	15.20	—	—
1.4	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 2.0$ мин	$a = 4.803, b = 5.735, c = 4.984, \beta = 90.866$	183.7 ± 7.6	0.44 ± 0.06	61.24	18.38	3.31	82.93	16.81	17.07	—	—
1.5	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 2.5$ мин	$a = 4.808, b = 5.753, c = 5.002, \beta = 90.887$	172.8 ± 4.3	0.40 ± 0.05	292.17	20.16	2.63	314.96	14.83	14.35	—	—
Механоактивация в "сухом" режиме исходного стандартного вольфрамитового концентрата												
2.0	Исходный (+0.080) мм	$a = 4.800, b = 5.742, c = 4.991, \beta = 90.866$	> 5000	0.10 ± 0.04	—	—	—	—	—	—	—	—
2.1	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 0.5$ мин	$a = 4.815, b = 5.755, c = 4.999, \beta = 90.786$	284.8 ± 15.7	0.36 ± 0.05	207.66	17.92	2.40	227.98	70.48	49.06	—	—
2.2	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 1.0$ мин	$a = 4.782, b = 5.725, c = 4.976, \beta = 90.898$	281.8 ± 8.5	0.49 ± 0.05	286.26	18.11	4.62	308.99	72.66	55.49	—	—
2.3	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 1.5$ мин	$a = 4.877, b = 5.822, c = 5.033, \beta = 90.998$	235.8 ± 10.6	0.51 ± 0.03	1146.96	21.64	5.02	1173.62	23.43	29.11	—	—
2.4	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 2.0$ мин	$a = 4.801, b = 5.750, c = 4.993, \beta = 90.833$	198.1 ± 7.6	0.65 ± 0.06	59.49	25.79	8.28	93.56	40.52	28.31	—	—
2.5	$M_k : M_{\text{ш}} = 10 : 200; Z_{\text{ш}} = 0.15; \tau_a = 2.5$ мин	$a = 4.864, b = 5.804, c = 5.027, \beta = 91.097$	281.0 ± 8.3	0.39 ± 0.05	938.65	18.17	2.85	959.67	48.09	38.44	—	—

Примечание. $E_{\text{реш}} = 29536.97$ кДж/моль — энергия кристаллической решетки исходного материала (определена методом Ферсмана при допущении, что вольфрамит — координационный оксид); $E_{\text{пов}} = 1.97$ Дж/м² — поверхностная энергия исходного материала [6]; $E_{\gamma} = 309.86$ ГПа — модуль Юнга для исходного вещества [6]; $V_{\text{мол}} = 43.20$ см³/моль — мольный объем исходного вещества. При расчете $E_{\text{реш}}, E_{\text{пов}}, E_{\gamma}, V_{\text{мол}}$ учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите стандартного концентрата составляет 67% (определено по кристаллохимическому параметру a [7]); $M_{\text{ш}}, M_{\text{к}}$ — масса шаров и масса концентрата соответственно; $Z_{\text{ш}}$ — объемная доля шаров; τ_a — время активации; $\Delta E_d = KE_{\text{реш}}$, где K — коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки фазы концентрата; $\Delta E_s = 6E_{\text{пов}} V_{\text{мол}} (1/D_i - 1/D_0)$, $\Delta E_e = 3/2 E_{\gamma} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2) V_{\text{мол}}$; D_i, D_0 — размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м; $\varepsilon_i, \varepsilon_0$ — среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

Поскольку часть усвоенной энергии переходит из одного вида в другой (рис. 2), некоторое количество энергии неизбежно рассеивается в виде тепла и релаксации напряжений. Чем мельче обрабатываемый материал, тем больше энергии (ударной волны) проходит через частицу и рассеивается вне обрабатываемого материала. Увеличение продолжительности МА сопровождается измельчением материала, и в результате эффективность воздействия снижается. Так, при МА в течение 0.5–2 мин изменение ΔE_{Σ} для образца +0.080 мм в 1.5–2 раза больше, чем для образцов крупностью –0.080 мм, однако за 2.5 мин МА для всех образцов ΔE_{Σ} становится примерно одинаковым 18–20 кДж/моль. То же самое происходит и с энергией, запасенной в виде микродеформаций ΔE_{Σ} : за 2 мин МА ΔE_{Σ} образца крупностью +0.080 мм в ~2.5 раза выше, чем у более мелких образцов, но за 2.5 мин МА для всех образцов ΔE_{Σ} приближается к значению 2.6–2.8 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что наиболее эффективно начало механообработки, когда энергия структурных изменений значительна.

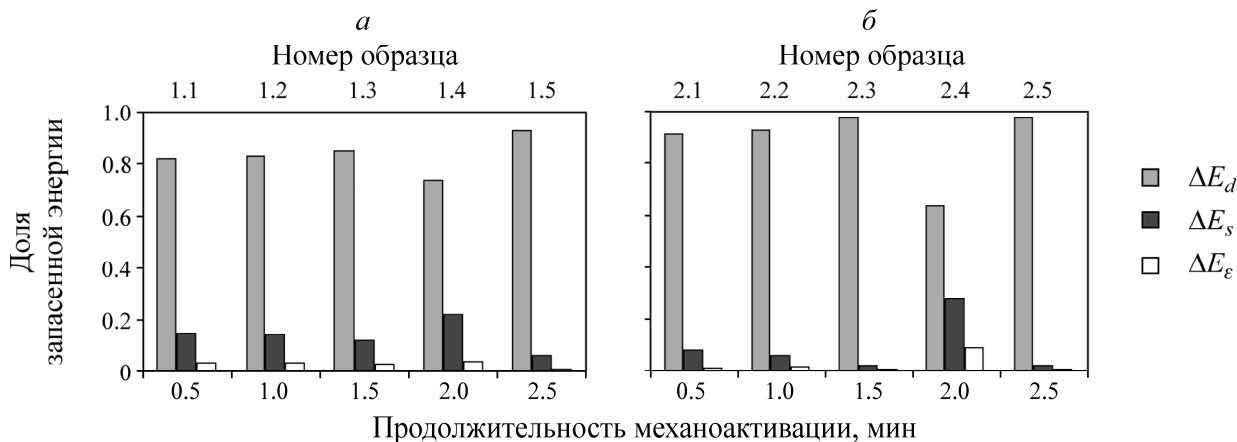


Рис. 2. Оценка соотношений энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_ϵ в ΔE_{Σ} для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл. 1): а — измельченный концентрат –0.080 мм; б — исходный концентрат +0.080 мм

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

Анализ результатов расчетов (табл. 1) выявил линейный характер зависимости ΔE_{Σ} от ΔE_d и для вольфрамита стандартного концентрата, активированного в “сухом” режиме (рис. 3):

— для фракции –0.080 мм

$$\Delta E_{\Sigma} = 1.0404\Delta E_d + 12.249, \quad R^2 = 0.9978; \quad (2)$$

— для фракции +0.080 мм

$$\Delta E_{\Sigma} = 0.9970\Delta E_d + 26.550, \quad R^2 = 0.9999, \quad (3)$$

где R^2 — аппроксимация.

Свободный член уравнений (2), (3) характеризует способность вольфрамита накапливать структурные дефекты, влияющие на изменение ΔE_s и ΔE_ϵ . По данным гранулометрического анализа в образце крупностью –0.080 мм доля фракции менее 56 мкм составляет ~90%, тогда как для концентрата крупностью +0.080 мм доля фракции более 0.056 мм ~77%. На данном этапе исследований соотношением доли фракции больше или меньше 56 мкм можно объяснить увеличение свободного члена в уравнении (3) по сравнению с уравнением (2) с 12.3 до 26.6.

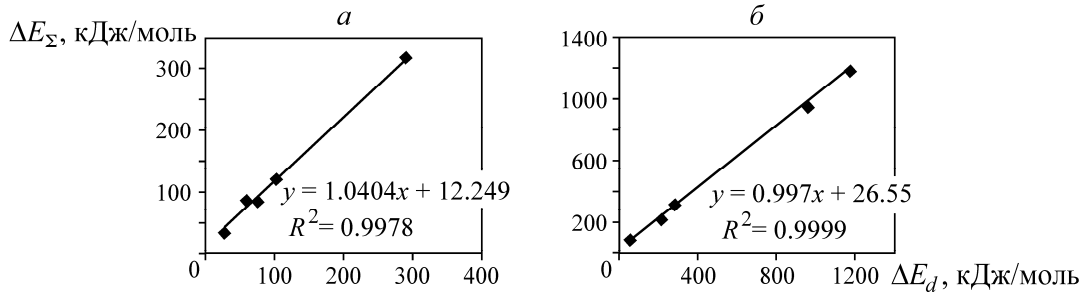


Рис. 3. Зависимости изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы вольфрамита, активированного в “сухом” режиме при $M_{ш} : M_{к} = 200 : 10$ стандартного вольфрамитового концентрата: *a* — измельченный концентрат крупностью -0.080 мм; *б* — исходный концентрат крупностью $+0.080$ мм

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

Поскольку скорость гидрометаллургических процессов, как правило, определяется условиями контакта реагента с извлекаемым материалом и скоростью диффузии по границам зерен, то большее влияние на реакционную способность фазы вольфрамита должна оказывать суммарная энергия $\Delta E_s + \Delta E_e$.

Для установления взаимосвязи между расчетными и экспериментальными значениями количества запасенной при МА энергии проведены кинетические и технологические исследования. Кинетические исследования выщелачивания³ образцов вольфрамитового концентрата и механически активированных образцов выполняли согласно методике [8]. На основании экспериментальных данных построены кинетические зависимости степени выщелачивания α от времени τ и по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны зависимости $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ (рис. 4) и определены количества энергии, усвоенные вольфрамитом, по изменению энергии активации процесса щелочного низкотемпературного выщелачивания исходного и активированного материала ($\Delta E_a = E_a^{исх} - E_a^*$) (см. табл. 1).

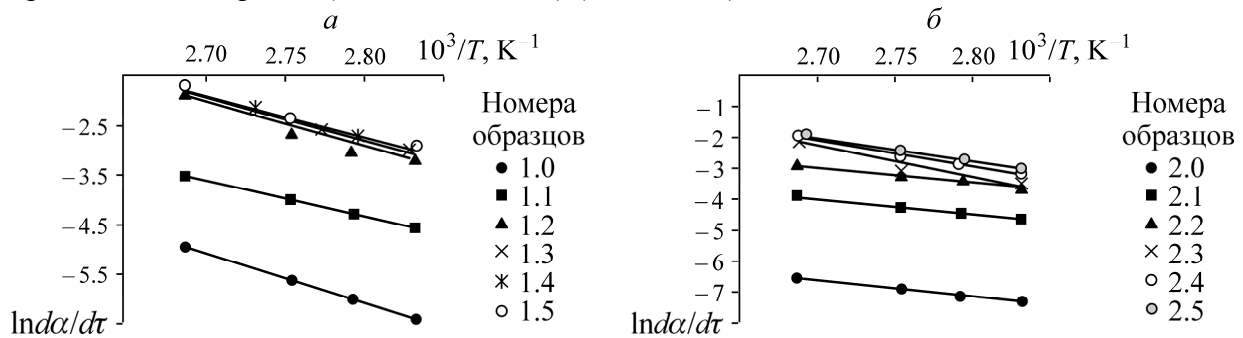


Рис. 4. Зависимость $\ln d\alpha/d\tau$ от $1/T_i \cdot 10^3$ для образцов механически активированного вольфрамитового концентрата (номера образцов соответствуют номерам и режимам МА в табл. 1): *a* — измельченный концентрат крупностью -0.080 мм; *б* — исходный концентрат крупностью $+0.080$ мм

Исследование зависимостей $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d для стандартного вольфрамитового концентрата при различных режимах МА выявило экспоненциальные зависимости для активированных в “сухом” режиме образцов концентрата крупностью $+0.080$ мм и линейную для образца крупностью -0.080 мм (рис. 5).

³ Режимы кинетических исследований $T : Ж = 1 : 100$; $t = 80 - 99$ °С; $[NaOH] = 10\%$.

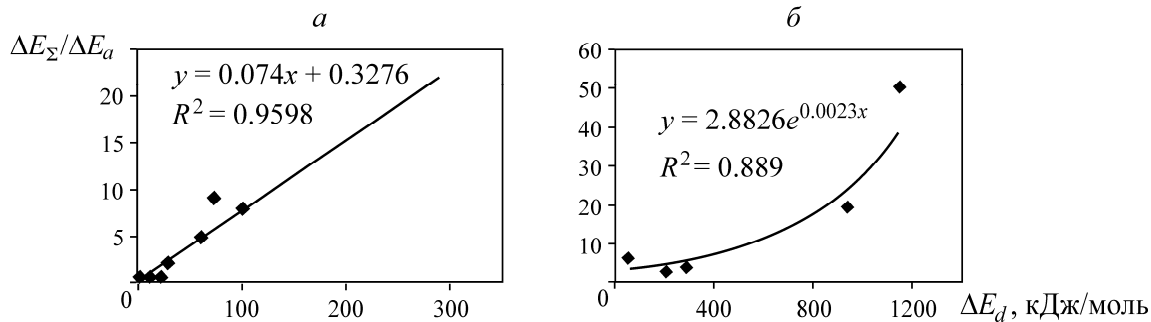


Рис. 5. Зависимости изменения $\Delta E_{\Sigma} / \Delta E_a$ от ΔE_d для фазы вольфрамита стандартного концентрата при “сухом” режиме МА ($M_{ш} : M_{к} = 200 : 10$): *a* — измельченный концентрат крупностью -0.080 мм; *б* — исходный концентрат крупностью $+0.080$ мм

На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного щелочного выщелачивания стандартного вольфрамитового концентрата по данным РСА с применением уравнения (1). Так, для фазы вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата после МА ($M_{ш} : M_{к} = 200 : 10$):

— в “сухом” режиме измельченного концентрата -0.080 мм

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{0.0740 \Delta E_d + 0.3276}, \quad R^2 = 0.9598; \quad (4)$$

— в “сухом” режиме исходного концентрата $+0.080$ мм

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_{\Sigma}}{2.8826 e^{0.0023 \Delta E_d}}, \quad R^2 = 0.8890. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены результаты расчета ΔE_a по уравнениям (4), (5).

Поверхности отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания стандартного вольфрамитового концентрата ΔE_a от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и $\Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}$) после МА концентрата в “сухом” режиме $M_{ш} : M_{к} = 200 : 10$ представлены на рис. 6.

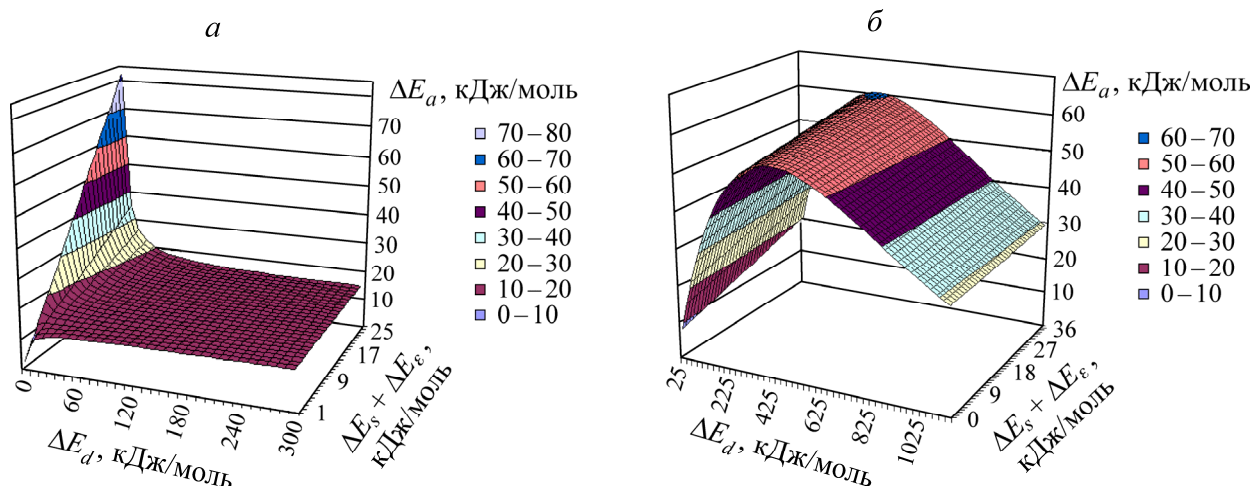


Рис. 6. Поверхности отклика изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания вольфрамита стандартного вольфрамитового концентрата ΔE_a от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА: *a* — измельченный концентрат -0.080 мм; *б* — исходный концентрат $+0.080$ мм

Из рис. 6б видно, что для образцов концентрата крупностью +0.080 мм, активированных в “сухом” режиме, зависимость изменения энергии активации процесса щелочного выщелачивания до и после механоактивации от энергии структурных изменений в вольфрамите стандартного вольфрамитового концентрата носит экстремальный характер и область максимальных значений соответствует области $\Delta E_a = 60 - 70$ кДж/моль, когда ΔE_d принимает значения 350–450 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)$ — более 34 кДж/моль.

Для образца крупностью –0.080 мм (рис. 6а) вид поверхности отклика отличается от приведенной на рис. 6б. Она асимптотически приближается к значениям $\Delta E_a = 10 - 20$ кДж/моль на значительном участке, тогда как в области $\Delta E_d \leq 40$ кДж/моль и $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon = 7 - 27$ кДж/моль наблюдается рост количества запасенной при МА энергии ΔE_a с 20 до 80 кДж/моль. Максимальные значения ΔE_a достигаются при $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ более 16 кДж/моль.

Технологические исследования (табл. 2) подтвердили ранее обнаруженный факт зависимости степени извлечения не от суммарного количества аккумулированной энергии ΔE_s , а от ее вида $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$ [9, 10], где ΔE_s — энергия внутренних межкристаллитных границ, а не характеристика общей поверхности материала. Причем при низкотемпературном выщелачивании (Т : Ж = 1 : 6, [NaOH] = 20 %, $t = 99$ °С, $\tau = 3$ ч) стандартного вольфрамитового концентрата после МА в “сухом” режиме максимальные извлечения вольфрама в раствор для рассматриваемых образцов достигаются при $\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon > 15 - 20$ кДж/моль (см. рис. 6), что соответствует максимальным значениям изменения энергии активации.

ТАБЛИЦА 2. Результаты выщелачивания активированного и неактивированного стандартного вольфрамитового концентрата (Т : Ж = 1 : 6, $t = 99$ °С, $\tau = 3$ ч)

Образец	[NaOH], %	Извлечение WO ₃ в раствор, %	Образец	[NaOH], %	Извлечение WO ₃ в раствор, %
1.0	10	35.36	2.0	9	6.78
	15	60.59		15	21.02
	25	96.83		20	22.54
		25		49.01	
1.1	10	65.80	2.1	9	58.84
	15	87.84		15	69.25
	25	99.21		20	89.50
		25		94.79	
1.2	10	92.79	2.2	9	61.88
	15	98.99		15	96.65
	25	99.32		20	98.54
		25		98.05	
1.3	10	97.28	2.3	9	71.40
	15	99.15		15	99.15
	25	99.42		20	99.21
		25		99.32	
1.4	10	99.71	2.4	9	86.13
	15	99.45		15	99.10
	25	99.73		20	99.10
		25		99.20	
1.5	10	99.83	2.5	15	99.23
	15	99.78		20	99.31
	25	99.56		25	99.43

Примечание. Режимы МА и количества усвоенной вольфрамитом энергии представлены в табл. 1.

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью – 0.080 мм получены зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений при следующих режимах выщелачивания:

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 10\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -6.8696 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}; \quad (6)$$

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 15\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -9.1595 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}; \quad (7)$$

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 25\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -17.1740 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}. \quad (8)$$

Для образцов стандартного вольфрамитового концентрата крупностью + 0.080 мм получены зависимости степени выщелачивания от энергии структурных изменений (9)–(12) при следующих режимах выщелачивания:

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 9\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -1.6220 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}; \quad (9)$$

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 15\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -2.8623 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}; \quad (10)$$

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 20\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -2.5761 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}; \quad (11)$$

$$t = 99^{\circ}\text{C}, \quad \text{Ж} : \text{T} = 6, \quad [\text{NaOH}] = 25\%, \quad \tau = 3 \text{ ч},$$

$$\ln(1 - \alpha_W) = -5.1522 \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}. \quad (12)$$

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

$$\ln(1 - \alpha_W) = -a \frac{(\text{Ж} : \text{T}) C_{\text{NaOH}} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}, \quad (13)$$

где a — коэффициент.

Значения коэффициента a зависят от концентрации раствора реагента и крупности концентрата. Так, для концентрата крупностью – 0.080 мм изменение концентрации NaOH с 10 до 25 % приводит к изменению значения коэффициента a с 6.8696 до 17.1740, а для концентрата крупностью + 0.080 мм изменение концентрации NaOH с 9 до 25 % сопровождается изменением значения коэффициента a с 1.6220 до 5.1522.

Зависимости коэффициентов a от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью – 0.080 и + 0.080 мм приведены на рис. 7.

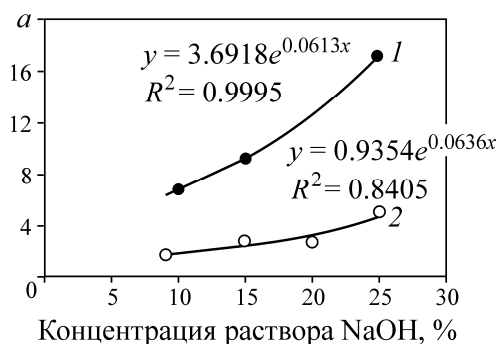


Рис. 7. Зависимость коэффициента a от концентрации раствора NaOH для фазы вольфрамита активированного стандартного вольфрамитового концентрата крупностью: -0.080 мм (1); $+0.080$ мм (2)

На данном этапе исследований для режимов выщелачивания $t = 99$ °С, Ж : Т = 6, $\tau = 3$ ч расчет коэффициента a возможен по зависимости

$$a = -4.102X e^{0.0611X - 0.027C_{NaOH}}, \quad (14)$$

где X — доля фракции (-0.056 мм) в концентрате до МА; C_{NaOH} — концентрация раствора NaOH, %.

Тогда зависимость (13) примет вид:

$$\ln(1 - \alpha_w) = -4.102X e^{0.0611X - 0.027C_{NaOH}} \frac{(Ж : Т) C_{NaOH} \tau}{RT} e^{0.36(\Delta E_s + \Delta E_e)^{0.6}}. \quad (15)$$

С применением зависимостей (6)–(12) описаны результаты технологических исследований стандартного вольфрамитового концентрата после МА по данным РСА. На рис. 8 представлена корреляция экспериментальных и расчетных данных.

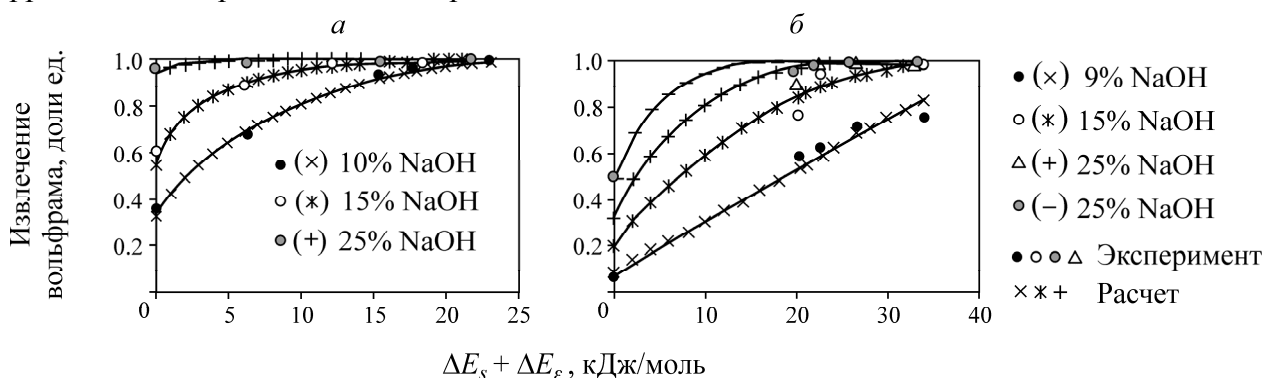


Рис. 8. Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины $\Delta E_s + \Delta E_e$ при выщелачивании стандартного вольфрамитового концентрата (“сухой” режим МА, $M_{ш} : M_k = 200 : 10$): a — измельченный концентрат -0.080 мм; b — исходный концентрат $+0.080$ мм

ВЫВОДЫ

Показана возможность прогнозирования изменения энергии активации процессов выщелачивания и реакционной способности фазы вольфрамита вольфрамитового концентрата по данным РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала. Определены энергии структурных изменений в вольфрамите, обеспечивающие извлечение вольфрама в раствор при низ-

котемпературном (~100 °С) щелочном выщелачивании на уровне 99%. Целенаправленное применение МА позволит снизить энергоемкость процесса вскрытия стандартных вольфрамитовых концентратов и организовать их переработку непосредственно на горно-обогатительных комбинатах, что сократит транспортные расходы в структуре себестоимости вольфрамовой продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зеликман А. Н.** *Металлургия тугоплавких редких металлов.* — М: Metallurgy, 1986. — 440 с.
2. **Liu M., Sun P., Li Y. et al.** Mechanical activated caustic decomposition of tungsten concentrate with a high content of calcium, Proc. of 2nd Int. Conf. on Hydrometallurgy “ICHM ’92”. — Changsha: Int. Acad. Publ., 1992. — P. 296–301.
3. **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. — С. 877–883.
4. **Bogatyreva E. V., Ermilov A. G., Podshibyakina K. V.** Investigation influence of structure parameters variation on wolframite reactivity during mechanical activation, III Int. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”, Novosibirsk, 2009. — 110 p.
5. **Шелехов Е. В., Свиридова Т. А.** Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. — 2000. — № 8. — С. 16–19.
6. **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.
7. **Максимюк И. Е.** Кассетериты и вольфрамиты / под ред. С. А. Юшко. — М.: Недра, 1973. — 136 с.
8. **Вольдман Г. М., Зеликман А. Н.** Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Metallurgy, 1993. — 400 с.
9. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г.** Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации шеелитового концентрата с помощью рентгеноструктурного анализа // Цв. металлы. — 2013. — № 3. — С. 60–64.
10. **Богатырева Е. В., Ермилов А. Г.** Оценка эффективности предварительной механоактивации низкосортного вольфрамитового концентрата с применением рентгеноструктурного анализа. Ч. 2 // Цв. металлы. — 2014. — № 7. — С. 58–61.

Поступила в редакцию 23/IX 2014