На правах рукописи



БОГАТЫРЕВА Елена Владимировна

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ЭФФЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ВСКРЫТИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ

Специальность 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

доктора технических наук

Москва 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Официальные оппоненты:

Аввакумов Евгений Григорьевич	доктор химических наук, профессор, г. Новосибирск
Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы	доктор технических наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), заведующий лабораторией проблем металлургии комплексных руд им. академика И. П. Бардина
Мамяченков Сергей Владимирович	доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Ведущая организация:	Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС)

Защита состоится «07» октября 2015 года в 14:30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский Вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте http://www.misis.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т. А.

Автореферат разослан «24» июня 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  Лобова Т. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Научно-технический уровень современной промышленности в значительной степени определяется применением редких металлов (РМ) и их соединений. Себестоимость металлургической переработки сырья РМ определяется затратами на сырье (более 50 %), энергозатратами, материалами и реагентами. В связи с этим и исчерпанием природных ресурсов современные технологии переработки сырья РМ должны обеспечивать ресурсо- и энергосбережение, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов в товарные продукты, быть гибкими и многоцелевыми.

Химическая стойкость большинства минералов РМ обуславливает необходимость применения интенсивных методов воздействия на их структуру. Одним из наиболее перспективных направлений интенсификации гидрометаллургического вскрытия минерального сырья является его предварительная механоактивация (МА).

Широкому применению предварительной МА препятствует нестабильность получаемого эффекта. Механоактивация сопровождается изменением внутренней энергии обрабатываемого материала и удельной поверхности. Соотношение вклада этих составляющих в увеличение потенциальной энергии активированного материала определяется условиями механообработки. Если работа диспергирования количественно определяется по изменению поверхностной энергии, то внутреннюю энергию, аккумулированную материалом, в основном, оценивают косвенными методами, что связано с применением физических и химических методов разрушающих образец и требующих значительное количество активированного материала. Несмотря на многолетние исследования, проблема оценки энергетического состояния активированных структур с целью прогнозирования их реакционной способности остается актуальной. Поэтому основными эмпирическими критериями эффективности МА до сих пор являются величина удельной поверхности и продолжительность механообработки, которые не всегда являются объективными.

Значительный вклад в развитие данного направления внесли отечественные - Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Бутягин П.Ю., Уракаев Ф.Х., Молчанов В.И., Юсупов Т.С., Ляхов Н.З., Вольдман Г.М., Бацанов С.С., Егорычев К.Н., Левашов Е.А., Кулебакин В.Г., Полубояров В.А., Ермилов А.Г., Рогачев А.С., Косенко Н.Ф. и др., и зарубежные Thiessen H., Heinicke G., Steinike U. (Германия), Kubo T. (Япония) , Tkacova K. (Чехия), Balaz P.(Словакия), Welham N.J.(Канада), Bowden E.M. (Великобритания), Bernard F. (Франция), Gutman E.M., Lin I.J. (Израиль), и другие ученые.

Учитывая высокое энергопотребление процесса МА, эффективность его применения в промышленных технологиях вскрытия кислородсодержащего редкометального сырья экономически целесообразно при кратковременном воздействии (не более 5 минут). Такой вариант реализации МА обеспечит энергосбережение процесса вскрытия сырья РМ, снижение вероятности фазовых превращений и аморфизации, что упростит фильтрацию пульпы после выщелачивания. Однако изменение свойств минералов РМ в концентратах при кратковременной МА мало изучено.

Из основных методов исследования активированных материалов (РСА, ДТА, ИК спектроскопия, ЯМР, ЭПР) для оценки степени механического воздействия наиболее перспективен метод РСА, который позволяет определить ряд информативных характеристик внутренних структурных нарушений – изменение параметров кристаллической решетки, размеры ОКР и величины микродеформаций.

В НИТУ «МИСиС» была предпринята попытка оценить изменение внутренней энергии простой системы W-C после МА по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) и предложено уравнение, учитывающее вклад энергий, связанных с изменением параметров кристаллической решетки (ΔE_d), размеров ОКР (ΔE_S) и величиной микродеформаций (ΔE_ε). Применение РСА и предложенного уравнения для оценки изменения энергосодержания сложных минеральных систем после МА требует разработки концепции, связывающей степень структурных нарушений в активированном минерале с аккумулированной им энергией, для прогнозирования реакционной способности минералов РМ после МА еще на стадии подготовки к металлургической переработке.

Цель работы. Разработка критериев прогнозирования реакционной способности минералов редких металлов на основе анализа их энергетического состояния после механоактивации и создание энергосберегающих технологических решений первичного вскрытия редкометалльного сырья

Задачи работы:

1) на основе системного анализа энергетических характеристик кислородсодержащих минералов выявить тенденции изменения их химической устойчивости в растворах кислот;

2) для выявления взаимосвязи термодинамических и кинетических характеристик материала экспериментально исследовать характер структурных превращений в кислородсодержащих минералах РМ при различных условиях МА концентратов;

3) определить критерии оценки эффективности кратковременной предварительной МА концентратов редких металлов по данным РСА для прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности целевых минералов;

4) разработать практические рекомендации целенаправленного и эффективного применения кратковременной МА для интенсификации низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащих концентратов РМ;

5) провести апробацию разработанных технологических решений первичного вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья.

Положения, выносимые на защиту:

- математическая зависимость для оценки энергии, которая должна быть аккумулирована минералом в процесе МА (ΔE_{eff}) для эффективного гидрометаллургического вскрытия, разработанная на основе системного анализа кислородсодержащих минералов по химической устойчивости к действию кислот и энергоплотности;

- методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) кислородсодержащих минералов РМ после МА концентратов с применением РСА и установленные закономерности изменения их энергосодержания (ΔE_a) и реакционной способности от вида аккумулированной энергии;

- установленные зависимости влияния крупности исходного концентрата и физико-химических свойств целевого минерала на эффективность и интенсивность аккумуляции энергии в виде свежеобразованной поверхности ОКР и микродеформаций;

- разработанные критерии оценки эффективности кратковременной предварительной МА кислородсодержащих минералов РМ, определяемые как сумма энергий, аккумулированных в виде свежеобразованной поверхности ОКР и микродеформаций, и характером изменения энергосодержания целевого минерала;

- результаты укрупненных и опытно-промышленных испытаний усовершенствованного солянокислотного способа вскрытия предварительно активированного ильменитового концентрата для производства искусственного рутила.

Научная новизна.

1. Выявлен волновой характер структурных изменений ($\Delta E_d; \Delta E_S; \Delta E_\varepsilon$) в кислородсодержащих минералах РМ в процессе МА, что свидетельствует о цикличности преобразования аккумулированных видов энергий. Установлены закономерности изменения энергосодержания (ΔE_a) и реакционной способности кислородсодержащих минералов РМ после МА концентратов от вида аккумулированной энергии, физико-химических свойств целевого минерала и крупности исходного концентрата, что позволяет прогнозировать поведение системы после кратковременной МА.

2. Разработаны критерии оценки эффективности предварительного МА кислородсодержащих минералов РМ для интенсификации их гидрометаллургического

вскрытия, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежеобразованной поверхности ОКР и микродеформаций $(\Delta E_S+\Delta E_\varepsilon)$, и характером изменения энергосодержания целевого минерала.

3. На основании результатов системного анализа 100 кислородсодержащих минералов по химической устойчивости к действию кислот и энергоплотности предложено уравнение для расчета теоретически необходимого количества энергии (ΔE_{eff}), которое должно быть аккумулировано минералом при МА для последующего эффективного его гидрометаллургического вскрытия. Установлена корреляционная зависимость экспериментально определенного оптимального значения суммы энергий $(\Delta E_S+\Delta E_\varepsilon)$ от ΔE_{eff}

Практическая значимость и реализация результатов работы.

1. Разработана «Методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки минералов после механоактивации концентратов с применением рентгеноструктурного анализа», которая прошла апробацию на вольфрамитовых, шеелитовом, лопаритовом, перовскитовом, аризонитовом и ильменитовом концентратах. Определены оптимальные значения ЭСКР для целевых фаз этих концентратов по данным РСА, обеспечивающие при минимальной продолжительности МА (не более 2,5-3 минут) в режиме «равновесного измельчения» высокую степень извлечения в раствор целевого компонента при последующем низкотемпературном ($t \leq 100$ ^oC) гидрометаллургическом вскрытии - более 98 % вольфрама из вольфрамитовых (низкосортного и стандартного) и шеелитовых концентратов; более 98 % РЗМ из лопаритового и перовскитового концентратов; селективное извлечение железа (не менее 95 %) из аризонитового и ильменитового концентратов.

2. Установлено, что целенаправленная кратковременная МА обеспечивает энергоэффективность процесса вскрытия концентратов РМ, что обусловлено: снижением продолжительности механообработки в 3-5 раз по сравнению с опубликованными данными; уменьшением температуры вскрытия (с 180-225 ^oC для шеелита, с 140-200 ^oC для перовскита) до 90-100 ^oC; возможностью получения искусственного рутила из ильменитового и аризонитового концентратов гидрометаллургическим способом, исключающим предварительный пирометаллургический передел (850-1100 ^oC).

3. Разработаны рекомендаций по повышению технико-экономических показателей процесса переработки вольфрамовых концентратов для ОАО «Победит», что подтверждено актом внедрения.

4. Предприятием ОАО «Соликамский магниевый завод» подтверждена применимость методики оценки ЭСКР для прогнозирования реакционной способности ильменитовых и аризонитовых концентратов в растворах соляной кислоты. В результате разработан новый способ производства искусственного рутила, который прошел успешную апробацию на ОАО «СМЗ», что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний.

5. Опытно-промышленные испытания на ОАО «Гидрометаллургический завод» подтвердили возможность селективного извлечения железа в процессе солянокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов. Содержание компонентов в осадке выщелачивания составило, % масс.: 90,1 TiO_2; 0,75 Fe; 0,09 Ca; 0,10 Mg.

6. Реализация солянокислотного вскрытия активированных ильменитовых концентратов обеспечит экономический эффект от переработки 50 тыс. тонн концентрата в год за счет экономии электроэнергии на уровне 16 млн. рублей, что подтверждено актом ОАО «ВСМПО-АВИСМА».

7. Апробирована применимость методики оценки ЭСКР материала после МА для энергетической характеристики порошковых карбидов вольфрама и молибдена (акт внедрения ОАО «Техоснастка»), а также продуктов переработки фосфогипса (акты испытаний ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»).

8. Способы вскрытия перечисленных концентратов и взаимосвязь ЭСКР целевых минералов редкометалльных концентратов с их реакционной способностью защищены 5 патентами РФ.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается использованием комплекса физико-химических методов исследований, представленным объемом экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных конференциях по химической технологии (Москва 2007, 2012); Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж 2008); Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (Москва 2009); III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Новосибирск 2009, 2013); Международных научно-практических конференциях: «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2010» (Одесса, 2010), «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010, 2011, 2014» (Одесса 2010, 2011, 2014), «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2012» (Одесса, 2012); Первой научно-практической конференции «Перспективы

добычи, производства и применения РЗМ» (Москва 2011); Международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение» (REE-2012) (Москва 2012); Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» (Москва 2012); «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Санкт-Петербург 2013); V Международной научно-технической конференции «Металлургические процессы и оборудование» (Донецк, 2013); IV научно-практической конференции с международным участием «Естественные науки: достижения нового века» (Рас-Аль-Хайма 2014); 46th International October Conference of Mining and Metallurgy (Bor, Serbia 2014); Международной научно-технической конференция «Современные инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых» (Москва 2015)

Публикации. Общее число публикаций по теме диссертации – 62, в том числе 1 монография; 25 статей, в том числе 21 – в журналах Перечня ВАК, 5 патентов Российской Федерации; 1 ноу-хау; 30 докладов и тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура работы и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников из 271 наименования, 6 приложений. Диссертация содержит 332 страницы основного текста, включая 67 таблиц, 134 рисунка.

Личное участие автора заключается в определении актуальности, цели и постановке задач исследований, разработке методик, организации и проведении исследований, обработке, анализе и обобщении результатов исследований; формулировании выводов; организации и участии в апробации.

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность доктору технических наук А.Г. Ермилову за ценные рекомендации и обсуждение диссертационного материала, а также заведующему НИЛ СТМ НИТУ "МИСиС" к.т.н Н.И. Полушину и научному сотруднику ЦКМ НИТУ "МИСиС" к.ф.-м.н. Т.А. Свиридовой за организацию и проведение рентгеноструктурных исследований, заместителю начальника опытного цеха ОАО «СМЗ» д.т.н. А.В. Чубу и главному металлургу ОАО «Победит» Ю.П. Башурову за интерес и помощь в подготовке укрупненных исследований, в.н.с. НИТУ "МИСиС" В.В. Истомину-Костровскому, руководству и сотрудникам ОАО «ВСМПО-АВИСМА», ОАО «ВМУ» и ОАО «ГМЗ».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ современного состояния исследований в области механических методов активации твердых веществ, контроля за энергетическим состоянием и реакционной способностью активированного материала.

Широкому применению эффекта предварительной механоактивации препятствует нестабильность получаемого результата. Это вызвано значительным количеством факторов, влияющих на конечный результат: выбор активатора; режимы механообработки; условия дальнейшей обработки активированного материала.

Для сопоставимости получаемых результатов механоактивации ранее было введено понятие *доза* - количество энергии, прокаченной через обрабатываемый материал за все время обработки. Однако, доза прокаченной энергии, даже с учетом доли попадающей на обрабатываемый материал, не дает информации о количестве энергии усвоенной материалом и совсем не учитывает особенности самого материала. Кроме того, различные дефекты по-разному влияют на химические процессы.

Появление многочисленных и разнообразных активаторов вызвало проблему оценки эффективности их работы.

Одним из распространенных критериев эффективности активаторов является соотношение удельной поверхности порошка и энергии, затраченной на измельчение. Именно с этой позиции в основном исследуются активаторы и их параметры, несмотря на то, что процессы уменьшения размеров частиц и механическая активация – это не одно и то же. Так, в диссертационной работе Траутваин А.И. на тему «Асфальтобетон с использованием механоактивированных минеральных порошков на основе кремнеземсодержащего сырья» показано, что достижение максимальной величины удельной поверхности материала, активированного в различных активаторах, не гарантирует максимальной концентрации активных центров, а, следовательно, и эффективности МА. Следует отметить, что проблема универсальной оценки эффективности аппаратов, используемых в качестве механических активаторов, не решена до сих пор.

Метод рентгеноструктурного анализа позволяет оценить изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, среднеквадратичную микродеформацию и размеры блоков когерентного рассеивания материала. Изменению каждого из этих параметров соответствует изменение энергии кристаллической решетки обрабатываемого материала. Применение уравнения, разработанного в НИТУ «МИСиС» позволяет не только оценить общий уровень запасенной энергии, но и степень активации каждого, из составляющих шихту ингредиентов. Это особенно важно при механообработке минералов и других многокомпонентных систем.

Таким образом, применение метода РСА перспективно для прогнозирования изменения энергосодержания и реакционной способности твердых тел (минералов, концентратов) после МА.

Во второй главе изложены методики исследований и характеристики образцов концентратов РМ.

В качестве объектов исследования выбраны кислородсодержащие минеральные концентраты РМ - тугоплавких и редкоземельных (РЗМ). Данный выбор обусловлен высокой востребованностью этих металлов в высокотехнологичных отраслях экономики, необходимостью повышения энергоэффективности способов их первичного вскрытия и расширения сырьевой базы.

Характеристики концентратов РМ:

- низкосортный вольфрамитовый содержит, в % масс.: 12,7 W; 25,2 Fe; 3,86 Mn; 2,83 Si; 9,09 Sn; 1,53 Al; 0,56 S; 0,23 Cu; 0,18 Pb; <0,003 Mo; 1,79 P; 0,31 As; фазовый состав, в % масс.: 24,0 $FeWO_4$; 8,4 SnO_2; 6,8 SiO_2; 60,8 $FeCO_3$;

- стандартный вольфрамитовый содержит, в % масс.: 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; <0,01As; фазовый состав, в % масс.: 84,7 $(Fe,Mn)WO_4$; 8,5 SnO_2; 6,8 SiO_2;

- шеелитовый содержит, в % масс.: 35,6 W; 22,3 Ca; 1,23 Si; 0,46 S; 0,16 Cu; <0,003 Mo; 1,19 P; фазовый состав, в % масс.: 61,7 $CaWO_4$; 38,3 $CaCO_3$;

- лопаритовый содержит, в % масс.: 27,44 РЗМ; 21,67 Ti; 5,73 Nb; 5,29 Ca; 5,12 Na; 1,02 Si; 0,49 Ta; 0,43Th ; фазовый состав, в % масс.: > 95 $(Na,Ca,Ce)(Ti,Nb)O_3$;

- перовскитовый содержит, в % масс.: 2,50 РЗМ; 28,70 Ti; 25,72 Ca; 1,97 Si; 0,68 Nb; 0,03 Ta; 0,09Th ; фазовый состав, в % масс.: 91,9 $CaTiO_3$; 8,1 Ti_8O_{15};

- ильменитовый содержит, в % масс.: 29,5 Ti, 23,1 Fe; 0,47 Mn; 0,16 Cr; 0,13 V; 0,15 Ca; 0,45 Mg; 0,63 Al.содержание фаз, в % масс.: 47,3 Fe Ti O_3; 12,2 Ti O_2 ; 2,93 Si O_2; 37,5 Fe OOH.

- аризонитовый содержит, в % масс.: 28,9 Ti; 18,5 Fe; 1,02 P; 0,8 Mn; 0,58 Si; содержание фаз, в % масс.: 57,3 Fe_2 Ti_3 O_9; 6,62 Fe Ti O_3; 28,7 Ti O_2 ; 7,4 Si O_2.

В исследованиях были использованы концентраты следующих ГОКов: Депутатского – вольфрамитовые; Тырныаузского – шеелитовый; Ловозерского - лопаритовый и перовскитовый; Вольногорского – ильменитовый, аризонитовый.

Механоактивацию материалов проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки ЛАИР-0.015 периодического действия и цикл исследований проведен в ПЦМ непрерывного действия марки АГО-9.

В диссертационной работе использован комплекс исследований: химический, рентгеноструктурный, рентгенофазовый, спектрально-эмиссионный, рентгенофлюоресцентный, трансмиссионная электронная микроскопия. Дисперсность продуктов определялась методами ситового и седиментационного анализов.

В третьей главе приведены результаты анализа существующих методов оценки химической устойчивости минералов и определены критерии оценки реакционной способности кислородсодержащих минералов до и после механоактивации.

Энергия атомизации ($E_{ат}$, кДж/моль) является универсальной энергетической характеристикой кристаллической решетки минералов. Для корректного сопоставления энергий атомизации различных простых и сложных по составу минералов необходимо использовать удельные энергии атомизации, отнесенными к единице объема минерала, т.е. энергоплотности (E_V, кДж/см^3)

С использованием справочных данных по энтальпиям образования веществ, плотностям минералов, потенциалам ионизации, эффективным радиусам катионов рассчитаны энергоплотности 100 кислородсодержащих минералов и силовые характеристики их катионов (таблица 1).

На основании полученных результатов построены диаграммы устойчивости к кислотам (рисунок 1*а*) и изменения энергоплотности (рисунок 1*б*) простых и сложных оксидов, гидроксидов и силикатов в зависимости от величины средней атомной энергии атомизации ($\overline{E_{ат}}$, кДж/(моль·атом) и силовой характеристики катионов (γ_i) (рисунок1).

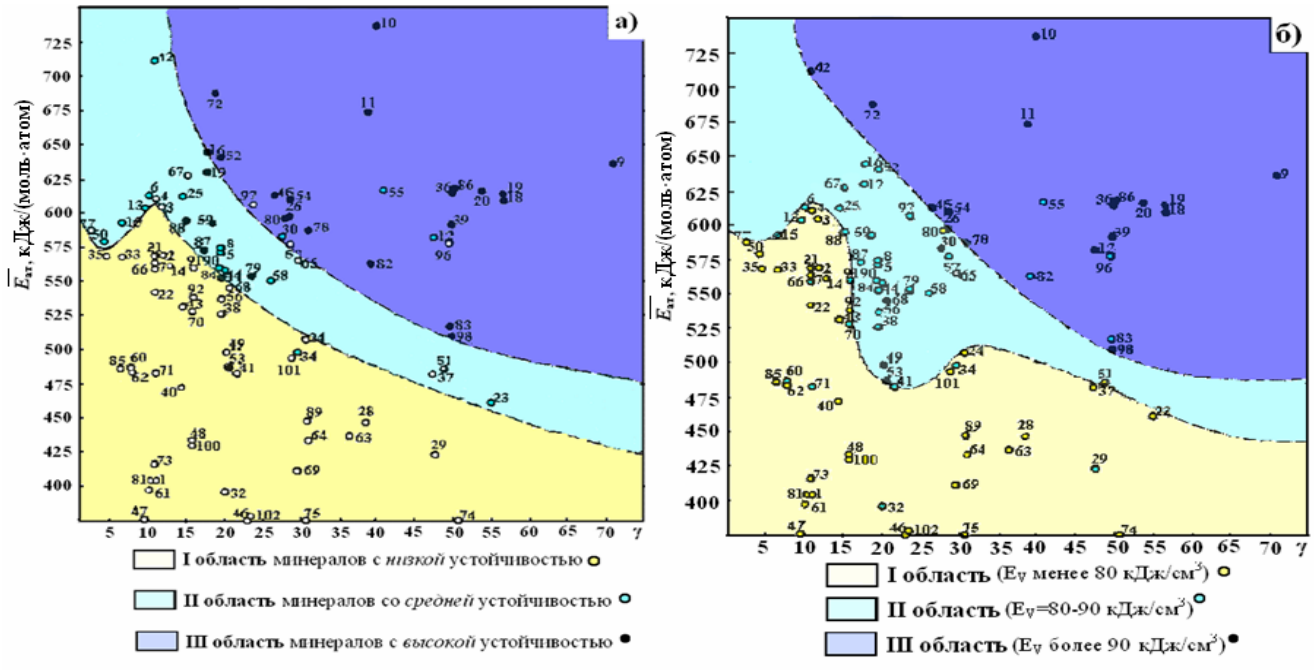


Рисунок 1 –Диаграммы устойчивости к кислотам (а) и энергоплотности (б) простых и сложных оксидов, гидроксидов, силикатов от $\overline{E_{ат}}$ и γ_i (нумерация соответствует номеру минерала в таблице 1)

Диаграммы на рисунке 1 практически идентичны, что свидетельствует о корреляции растворимости минералов в кислотах с величиной энергоплотности. На диаграммах можно выделить три основные области минералов по устойчивости к воздействию кислот:

Таблица 1 – Энергетические характеристики минералов

№	Минерал	E_V	A	№	Минерал	E_V	A
1	$^{(6)}Al_2O_3$ (корунд)	117,8-132,9	-	**51**	$^{(12)}K[^{(4)}Al^{(4)}Si_2O_6]$ (лейцит)	65,6-66,9	45,8
2	$^{(6)}AlOOH$ (диаспор)	112,5-119,3	-	**52**	$^{(10)}K[^{(4)}Al^{(4)}Si_3O_8]$ (микроклин)	71,4	41,5
3	$^{(6)}Al_2[^{(4)}SiO_4]F_2$ (топаз)	98,9-104,7	3,0	**53**	$^{(12)}K^{(6)}Mg_3[^{(4)}Al^{(4)}Si_3O_{10}]F$ (флогопит)	72,2-76,2	6,7
4	$^{(6)}Al_4[^{(4)}Si_4O_{10}](OH)_8$(каолин(ит))	88,7-91,1	~3,0	**54**	$^{(12)}K^{(6)}Fe_3{}^{(4)}SO_4(OH)_6$ (ярозит)	69,7-74,2	8,9
5	$^{(6)}Al_2[^{(4)}SiO_4]O$ (андалузит)	94,7-97,7	3,0	**55**	$^{(4)}Li[^{(4)}Al^{(4)}SiO_4]$ (эвкриптит)	83,6-86,8	13,1
6	$^{(6)}Al_2[^{(4)}Si_4O_{10}](OH)_2$ (пирофиллит)	85,0-93,0	~3,0	**56**	$^{(4)}Li^{(4)}Al^{(4)}Si_4O_{10}$ (петалит)	76,0-79,1	3,1
7	$^{(9)}Ba^{(3)}CO_3$ (витерит)	60,6-62,0	44,3	**57**	α-$^{(8)}Li^{(6)}Al[^{(4)}Si_2O_6]$ (α-сподумен)	100,4	2,5
8	$^{(12)}Ba^{(4)}SO_4$ (барит)	56,2	61,3	**58**	β-$^{(8)}Li^{(6)}Al[^{(4)}Si_2O_6]$ (β-сподумен)	74	-
9	$^{(4)}Be^{(6)}Al_2O_4$ (хризоберилл)	118,0-134,8	1,0	**59**	$^{(6)}Li^{(6)}Fe^{(4)}PO_4$ (трифилит)	72,2-78,8	13,4
10	$^{(4)}Be_3{}^{(6)}Al_2(^{(4)}Si_6O_{18})$ (берилл)	86,6-96,6	2,5	**60**	$^{(4)}Li_3{}^{(4)}PO_4$ (литтиофосфит)	84,8	24,9
11	$^{(4)}Be_2{}^{(4)}SiO_4$ (фенакит)	112,1-115,9	2,3	**61**	$^{(4)}Mg^{(6)}Al_2O_4$ (шпинель)	85,5-97,4	1,2
12	$^{(4)}Be_4[^{(4)}Si_2O_7](OH)_2$(бертрандит)	102,4-104,8		**62**	$^{(8)}Mg_3{}^{(6)}Al_2[^{(4)}SiO_4]_3$ (пироп)	102,5-109,5	5,4
13	$^{(8)}Ca_3{}^{(6)}Al_2{}^{(4)}Si_3O_{12}$ (гроссуляр)	93,0-101,2	1,1	**63**	$^{(6)}Mg_5{}^{(4)}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ (клинохлор)	84,0-90,4	3,5
14	$^{(7)}Ca_2{}^{(6)}Al[^{(4)}Al^{(4)}Si_3O_8](OH)_2$(пренит)	80,5-86,2	4,9	**64**	$^{(6)}Mg^{(3)}CO_3$ (магнезит)	93,4-99,8	15,5
15	$^{(6)}Ca^{(4)}CO_3$ (кальцит)	74,0-79,7	22,1	**65**	$^{(6)}MgO$ (периклаз)	89,7-97,2	-
16	$^{(9)}Ca^{(3)}CO_3$ (арагонит)	82,5-85,4	38,8	**66**	$^{(6)}Mg(OH)_2$ (брусит)	81,7	-
17	$^{(6)}Ca^{(6)}Fe(^{(3)}CO_3)_2$ (анкерит)	77,0-82,3	13,2	**67**	$^{(6)}Mg_2{}^{(4)}SiO_4$ (форстерит)	90,0	5,8
18	$^{(8)}Ca_2{}^{(6)}Mg_5[^{(4)}Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ (тремолит)	82,0-84,8	6,8	**68**	$^{(6)}Mg_3[^{(4)}Si_4O_{10}](OH)_2$ (тальк)	80,5-88,1	5,8
19	$^{(8)}Ca^{(6)}Mg[^{(4)}Si_2O_6]$ (диопсид)	89,7-92,7	7,7	**69**	$^{(6)}MnO_2$ (пиролюзит)	74,8-76,3	-
20	$^{(8)}Ca^{(4)}MoO_4$ (повеллит)	71,0-76,0	15,2	**70**	$^{(6)}Mn^{(3)}CO_3$ (родохрозит)	82,6-84,9	18,2
21	$^{(8)}Ca^{(6)}Nb_2O_6$ (ферсмит)	93,7-97,7	6,1	**71**	$^{(8)}Mn^{(6)}Mn_6SiO_{12}$ (браунит)	66,9-69,8	-
22	$^{(9)}Ca_2{}^{(7)}Ca_3(^{(4)}PO_4)_3F$ (апатит-фтор)	74,8	17,4	**72**	$^{(6)}Mn^{(4)}SiO_3$ (родонит)	72,7-84,5	6,8
23	$^{(9)}Ca_2{}^{(7)}Ca_3(^{(4)}PO_4)_3(OH)$	74,9	17,4	**73**	$^{(6)}Mn_2{}^{(4)}SiO_4$ (тефроит)	71,7-74,7	6,8
24	$^{(8)}Ca^{(4)}SO_4$ (ангидрит)	64,8	24,5	**74**	$^{(8)}Na^{(6)}AlSi_2O_6$ (жадеит)	95,6-98,5	5,4
25	$^{(8)}CaSO_4{\cdot}2H_2O$ (гипс)	65,3	24,5	**75**	$^{(8)}Na[^{(4)}Al^{(4)}SiO_4]$ (нефелин)	72,9	22,9
26	$^{(6)}Ca^{(4)}SiO_3$	72,6-75,2	8,3	**76**	$^{(8)}Na^{(4)}Be^{(4)}PO_4$ (бериллонит)	78,5	6,3
27	$^{(12)}Ca^{(6)}TiO_3$ (перовскит)	87,7-92,2	8,7	**77**	$^{(6)}Na_{12}{}^{(6)}Ca_6{}^{(4)}Fe_3{}^{(6)}Zr_3[^{(4)}Si_3O_9]_2[Si_9O_{24}(OH)_3]_2$ (эвдиалит)	71,0-78,6	7,4
28	$^{(7)}Ca^{(6)}TiO^{(4)}SiO_4$ (сфен)*	88,8	3,6	**78**	$^{(8)}Na^{(8)}Ca^{(6)}Nb_2O_6F$ (пирохлор II)	67,9-89,3	6,1
29	$^{(8)}Ca^{(4)}WO_4$ (шеелит)	73,8-78,9	13,7	**79**	$^{(8)}Na^{(6)}Fe^{(4)}Si_2O_6$ (эгирин)	81,0-85,8	2,9
30	$^{(11)}Ce^{(3)}CO_3F$ (бастнезит)	84,4-89,6	25,8	**80**	$^{(12)}Na^{(6)}NbO_3$ (луешит)	76,1-79,6	23,9
31	$^{(9)}Ce^{(4)}PO_4$ (монацит)	76,6-86,6	14,5	**81**	$^{(4)}PbO$ (глет)	27,7	-
32	$^{(12)}(Ce_{0,36}Na_{0,4}Ca_{0,24})^{(6)}(Ti_{0,88}Nb_{0,12})O_3$ (лопарит)	81,3-86,7	6,4	**82**	$^{(6)}PbO_2$ (платтнерит)	37,3-38,3	
33	$^{(2)}Cu_2O$ (куприт)	44,1-47,2	-	**83**	$^{(9)}Pb^{(3)}CO_3$ (церуссит)	56,6-58,3	38,8
34	$^{(4)}CuO$ (тенорит)	53,9-59,4	-	**84**	$^{(9)}Pb^{(4)}CrO_4$ (крокоит)	46,5	25,0
35	$^{(4)}Cu_3(^{(3)}CO_3)_2(OH)_2$ (азурит)	69,5-73,2	8,2	**85**	$^{(8)}Pb^{(4)}MoO_4$ (вульфенит)	49,8-55,3	15,2
36	$^{(6)}Cu_2{}^{(3)}CO_3(OH)_2$ (малахит)	75,1	14,1	**86**	$^{(12)}Pb^{(4)}SO_4$ (англезит)	48,1-50,4	40,8
37	$^{(4)}Cu^{(4)}SiO_3{\cdot}H_2O$ (диоптаз)	74,3-75,9	3,1	**87**	$^{(8)}Pb^{(4)}WO_4$ (штольцит)	55,3-58,1	13,7
38	$^{(6)}Fe^{(3)}CO_3$ (сидерит)	88,5	16,3	**88**	$^{(4)}SiO_2$ (кварц)	80,6	-
39	$^{(4)}Fe^{(6)}FeO_3$ (маггемит)	70,7-73,7	-	**89**	$^{(6)}SnO_2$ (касситерит)	57,6-65,8	-
40	$^{(6)}(Fe,Mn)^{(6)}Nb_2O_6$ (колумбит)	76,2-96,8	3,3	**90**	$^{(12)}Sr^{(4)}SO_4$ (целестин)	61,6-63,2	40,8
41	$^{(6)}Fe_2O_3$ (гематит)	79,7	-	**91**	$^{(6)}TiO_2$ (рутил)	100,1-104,9	-
42	$^{(6)}FeOOH$ (гетит)	81,7	-	**92**	$^{(8)}ThO_2$ (торианит)	56,6-65,3	-
43	$^{(6)}Fe_2{}^{(4)}SiO_4$ (фаялит)	81,1	6,1	**93**	$^{(8)}Th[^{(4)}SiO_4]$ (торит)	49,3-86,2	5,3
44	$^{(6)}(Fe,Mn)^{(6)}Ta_2O_6$ (танталит)	71,8-92,1	3,3	**94**	$^{(8)}Y^{(4)}NbO_4$ (фергусонит)	93,0-99,7	6,1
45	$^{(6)}Fe^{(6)}Ta_2O_6$ (тапиолит)	79,0-88,0	3,1	**95**	$^{(8)}Y^{(4)}PO_4$ (ксенотим)	85,1-89,0	10,2
46	$^{(6)}Fe^{(6)}TiO_3$ (ильменит)	86,9-90,6	2,7	**96**	$^{(4)}Zn^{(6)}Al_2O_4$ (ганит)	84,2-96,9	1,1
47	$^{(6)}Fe_2{}^{(6)}Ti_3O_9$ (аризонит)	92,5	1,4	**97**	$^{(6)}Zn^{(3)}CO_3$ (смитсонит)	79,0-86,7	14,8
48	$^{(6)}(Fe,Mn)^{(6)}WO_4$ (вольфрамит)	76,1-85,1	7,2	**98**	$^{(4)}ZnO$ (цинкит)	48,9-50,7	-
49	$^{(12)}K^{(6)}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ (алунит)	72,9-78,5	8,2	**99**	$^{(4)}Zn_2{}^{(4)}SiO_4$ (виллемит)	58,3-62,8	3,2
50	$^{(12)}K^{(6)}Al_2[^{(6)}Al^{(4)}Si_3O_{10}](OH)_2$ (мусковит)	81,8-91,9	3,9	**100**	$^{(6)}ZrO_2$ (бадделеит)	102,3-107,7	-
				101	$^{(8)}Zr^{(4)}SiO_4$ (циркон)	103,9	4,1

I – область минералов с *низкой* устойчивостью (E_V менее 80 кДж/см^3) (кальцит, шеелит, эвдиалит, апатит, β-сподумен и др.); II – область минералов со *средней* устойчивостью (E_V 80-90 кДж/см^3), которые требуют активации для интенсификации процесса гидрометаллургического вскрытия (перовскит, ильменит, вольфрамит, лопарит, пирохлор, клинохлор, смитсонит и др.); III – область минералов с *высокой* устойчивостью (E_V более 90 кДж/см^3), которые чаще всего вскрывают только пирометаллургическими методами (аризонит, бадделеит, циркон, α - сподумен, рутил, фенакит, берилл, корунд и др.).

Известно, что степень однородности (анизодесмичности) связей (A) в кристалле оказывает большое влияние на свойства минералов. Анализ результатов расчетов A (таблице1) выявил, что минералы с повышенной устойчивостью к кислотам находятся в области E_V более 80 кДж/см^3 и A менее 8.

Следовательно, на основании сведений о E_V, A и γ_i для кислородных соединений можно качественно прогнозировать их реакционную способность до МА.

В связи с тем, что задача МА – придать минералу такое количество энергии, которое позволит ему сдвинуться в область легкого растворения, то для прогнозирования реакционной способности минералов после МА необходимо определить количество энергии, которое обеспечит их эффективное гидрометаллургическое вскрытие (ΔE_{eff}). Учитывая, что существует связь между энергией атомизации минерала и его реакционной способностью, выведено уравнение для расчета теоретически необходимого количества энергии $\Delta E_{eff,}$ которое должно быть аккумулировано минералом при МА*:*

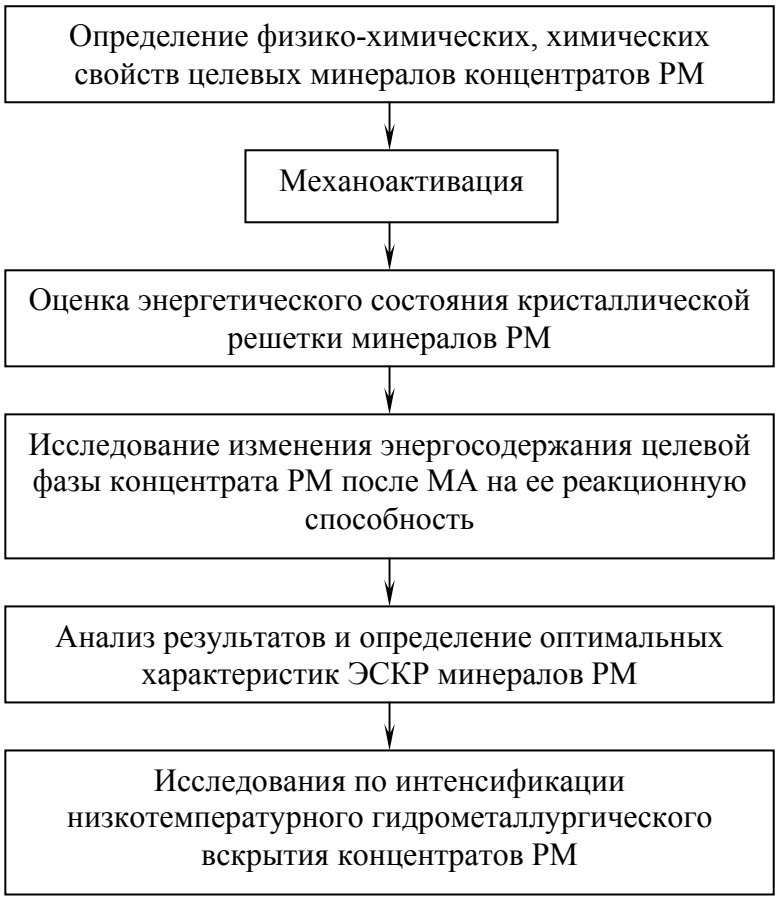
$$\Delta E_{eff} = \frac{|E_V - 80|}{\rho} \cdot Mr \text{, кДж/моль} \qquad (1)$$

где ρ - плотность минерала, г/см^3;

Mr –масса минерала, г/моль.

Значение энергоплотности E_V ~80 кДж/см^3 принята как условная величина, выше которой требуется активация кислотного вскрытия. Уравнение (1) позволяет рассчитывать ΔE_{eff} не только для интенсификации кислотного вскрытия упорных минералов, но и вскрытия щелочными реагентами хорошо разлагаемых кислотами минералов.

В четвертой главе изложена методология оценки ЭСКР минералов редких металлов после МА концентратов с применением рентгеноструктурного анализа. Принципиальная схема разработанной методологии приведена ниже.



Метод РСА позволяет оценить изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, величину микродеформации и размеры ОКР с достаточной степенью точности. При допущении, что (удельная) поверхностная энергия[*] и модуль Юнга не изменяется в процессе МА, запасенная при МА энергия равна сумме изменения энергии для каждого из параметров[**]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon}, \qquad (2)$$

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 свежеобразованной поверхности ОКР, кДж/моль; ΔE_{ε} – количество энергии запасенное в виде микродеформации, кДж/моль.

В развернутом виде уравнение (2) имеет вид:

$$\Delta E_{\Sigma} = K\, E_{реш} + 6E_{пов}V_{mol}\left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o}\right) + \frac{3}{2}E_{ю}\left(\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2\right)V_{mol}, \qquad (3)$$

[*] Допущение принято в связи с отсутствием базы данных поверхностных свойств наночастиц минералов и на основании теории вторичной структуры кристаллов, согласно которой существенное изменение свойств начинается при размере кристалла менее 10^{-5}-10^{-6} см

[**] Зависимость выведена А.Г. Ермиловым для простой системы W-C

где K^* – относительное изменение 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, $\begin{pmatrix} o \\ A \end{pmatrix}^{-1}$); $E_{\text{реш}}$ – энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль; $E_{\text{пов}}$ – (удельная) поверхностная энергия исходного материала, кДж/м^2; D_{i} и D_{o} – размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м; V_{mol} – мольный объем исходного вещества, м^3/моль; $E_{\text{ю}}$ – модуль Юнга для исходного вещества, ГПа; ε_i, ε_o – среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

Характеристики минералов РМ необходимые для расчета по уравнению (3) такие как: $E_{\text{пов}}$ и $E_{\text{ю}}$ определены с применением уравнений В.В. Зуева, $E_{\text{реш}}$ – по уравнению А.Е. Ферсмана.

Разумеется, один метод не охватывает всей глубины энергетических изменений объекта при механоактивации, но он позволяет оценить величину усвоенной энергии количественно[**].

Сопоставление результатов расчета аккумулированной энергии по уравнению (3) с изменением энергии активации процесса последующего низкотемпературного вскрытия и степенью выщелачивания целевого компонента позволит установить корреляционные зависимости между ними для прогнозирования изменения энергосодержания минерала РМ и его реакционной способности после МА по данным РСА.

Разработанная методология позволит оценить оптимальное ЭСКР минералов РМ после кратковременной МА, что обеспечит высокие показатели вскрытия концентратов при последующей гидрометаллургической переработке.

Методология апробирована на всех перечисленных выше концентратах.

В пятой главе приведены результаты апробации методологии оценки ЭСКР минералов РМ после МА концентратов по данным РСА и определены критерии оценки эффективности предварительной МА для интенсификации гидрометаллургического вскрытия.

Условия МА и реагенты выщелачивания приведены в таблице 2. Выбор ускорения 25g

---

[*] Целесообразность применения относительного, а не абсолютного изменения объема элементарной ячейки установлена автором в исследованиях с минеральными системами

[**] Не исключено, что в предлагаемом уравнении может появиться дополнительный член (или члены) описывающий иные виды усвоенной энергии.

связан возможностями существующих промышленных механоактиваторов, а невысокая продолжительность МА до 2,5-4 минут снизит расход электроэнергии; вероятность фазовых изменений в минеральных концентратах; степень аморфизации, что упростит фильтрацию пульпы после выщелачивания. Выбор реагентов выщелачивания обусловлен технико-экономическими показателями процесса: снижение энергоемкости; селективность извлечения целевого компонента; регенерация реагента; упрощение аппаратурного оформления.

Таблица 2 – Условия и режимы механоактивации концентратов редких металлов

Концентрат	Предвари-тельная обработка	Крупность, мм	Доля фракции (-0,056) мкм	Условия МА				Реагент выщела-чивания
				$М_Ш:М_К$	$М_Ш:М_В:М_К$	Zш %	$\tau_{МА}$, мин	
Низкосортный вольфрамитовый	исходный	-2,0	5,9	200:10; 200:40 800:10; 800:40	–	15 60	0,5-2,5	NaOH
	измельченный	-0,15	55,7					
	измельченный	-0,15	55,7	–	200:10:10; 200:30:10 800:10:10; 800:30:10	15 60	0,5-2,5	
Стандартный вольфрамитовый	измельченный	-0,41	23,0	200:10; 200:40; 800:10; 800:40	–	15 60	0,5-2,5	NaOH
	измельченный	-0,10	90,4					
Шеелитовый	исходный	-0,09	99	200:10; 200:40; 800:10; 800:40	–	15 60	0,5-3,0	Na_2CO_3
Лопаритовый	измельченный	-0,26	48,3	200:10; 200:40 800:10; 800:40	–	15 60	0,5-3,5	HNO_3
	измельченный	-0,08	99,4	800:10	–	60		
Перовскитовый	исходный	-0,20	28,6	800:10	–	60	0,5-4,0	HNO_3
Аризонитовый	исходный	-0,31	0,2	800:10	–	60	0,5-3,0	HCl
Ильменитовый	исходный	-0,39	1,5	800:10	–	60	0,5-3,0	HCl

Примечание. $М_Ш:М_К$ -массовое соотношение шаров к концентрату в барабане; $М_Ш:М_В:М_К$ –массовое соотношение шаров к воде и концентрату в барабане; Zш – степень заполнения барабана мельницы шарами; ускорение 25 g

Энергетические характеристики целевых минералов РМ исследуемых концентратов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Энергетические характеристики минералов РМ

Минерал	*Е*реш, кДж/моль	*Е*пов, Дж/м^2
Вольфрамит: -стандартного концентрата; -низкосортного концентрата	 29536,97 29616,26	 1,97 2,04
Шеелит	29251,95	1,74
Лопарит	16675,50	1,39
Перовскит	15858,20	1,45
Аризонит	52985,68	1,68
Ильменит	16286,80	1,54

Минералы в большинстве случаев деформируются как упругохрупкие тела. Резонно предположить, что при МА будет происходить интенсивное изменение удельной

поверхности минеральных концентратов, которая и будет, в основном, определять свойства материала после МА.

Исследованиями А.С. Поваренных ранее показана корреляция прочности минералов с их микротвердостью. В данной работе на основании расчетов установлена взаимосвязь микротвердости минералов и коэффициента Пуассона (ν), определены области значений ν для минералов: *I*– низкие ν=0,08-0,16 (весьма хрупкие минералы - кварц, гематит и др); *II* – средние ν=0,17-0,30 (хрупкие – ильменит, перовскит, вольфрамит и др.); *III* – повышенные ν=0,31-0,34 (слабо пластичные – циркон и др.). Рассматриваемые в работе целевые минералы концентратов РМ в основном принадлежат области *II*.

Известно, что разрушение твердых тел сопровождается пластической деформацией. Г.С. Ходаковым отмечается, что отличительной чертой хрупких тел можно считать не отсутствие, а лишь меньшую величину пластического деформирования. Пластическое деформирование таких материалов как алмаз, кварц, корунд (т.е. весьма хрупких) не существенно при разрушении крупных образцов, но в процессах измельчения его роль становится более значительной. Кроме того, анизотропия свойств минералов может проявляться не только в виде различия механических характеристик, но и в виде различного характера разрушения (в одном направлении кристалл разрушается хрупко, а в другом разрушению предшествует большая пластическая деформация). Таким образом, необходимо установить изменение энергии при образовании новой поверхности в процессе кратковременной МА концентратов РМ ($\Delta G_{\text{пов}}$) и ее вклад в энергетическое состояние целевых минералов после МА.

Эффективность применения методологии оценки ЭСКР целевых минералов после МА концентратов по данным РСА в полной мере показана на вольфрамитовом концентрате. Данный выбор обусловлен большим объемом исследований с этим видом сырья, выполненных в том числе и в МИСиС под руководством А.Н. Зеликмана, Г.М. Вольдмана, А.С. Медведева, и др.

Для выяснения причин нестабильности применения результатов МА проведены исследования изменения удельной поверхности концентрата и видов энергий, аккумулированных фазой вольфрамита, от продолжительности механообработки.

Установлено, что увеличение удельной поверхности активируемого материала происходит в течение первых 0,5 минут механообработки, а затем (при τ_{MA}<2,5 мин) в зависимости от режимов МА (истирающий или ударный) и крупности материала либо остается практически неизменным, либо уменьшается из-за агрегации частиц (рисунок 2). Изменение поверхностной энергии концентрата при этом $\Delta G_{\text{пов}}$ составило 0,5-1,3 кДж/моль.

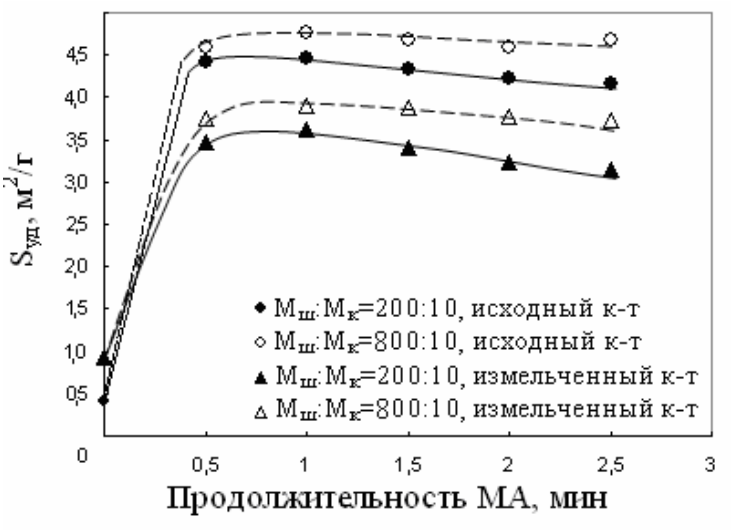
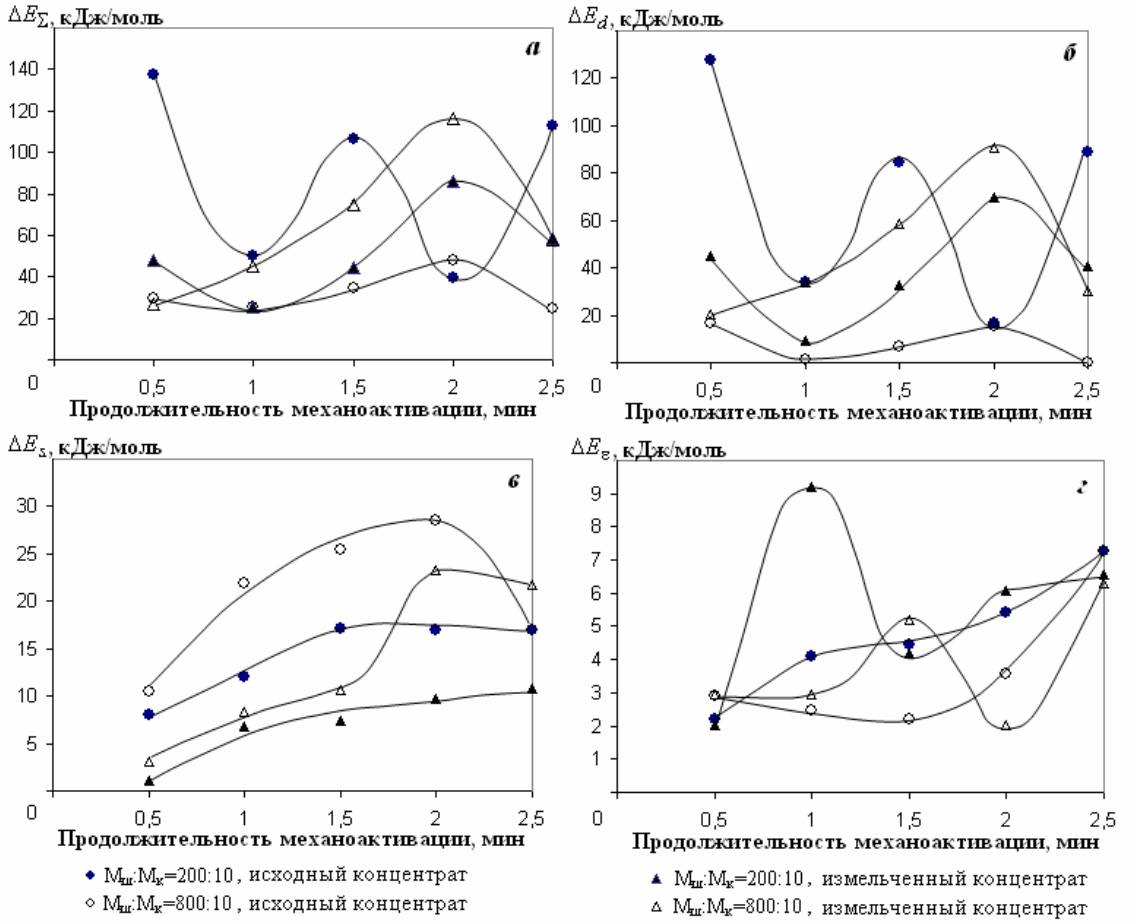


Рисунок 2 – Изменение удельной поверхности низкосортного вольфрамитового концентрата после МА

Исследование структуры фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата выявило динамику структурных изменений в процессе МА, приводящую к конверсии аккумулированных видов энергии (ΔE_d , ΔE_S , ΔE_ε , ΔE_Σ) (рисунки 3,4).



а - ΔE_Σ , *б* - ΔE_d , *в* - ΔE_S , *г* - ΔE_ε

Рисунок 3 – Динамика изменения энергий ΔE_Σ, ΔE_d, ΔE_S и ΔE_ε, усвоенных фазой вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата от продолжительности МА

Выполнены расчеты и установлено, что каждого из видов энергии во времени имеет волновой характер. Причем изменение энергий не хаотично. Для разных режимов МА меняется только амплитуда колебаний и интервал перехода из одного вида энергии в другой (рисунок 3). При этом 1 этап процесса МА связан с образованием новой поверхности (рисунок 2) и существенным изменение изменением ближнего порядка кристаллической решетки минерала, т.е ΔE_d (20-140 кДж/моль). На 2 этапе происходит частичная релаксация внутренних напряжений, что сопровождается полной или частичной трансформацией энергии ΔE_d в энергию свежеобразованной поверхности ОКР - ΔE_s (до 5-21 кДж/моль) и энергию микродеформаций - ΔE_ε (до 2-9 кДж/моль). Трансформации ΔE_d в ΔE_S

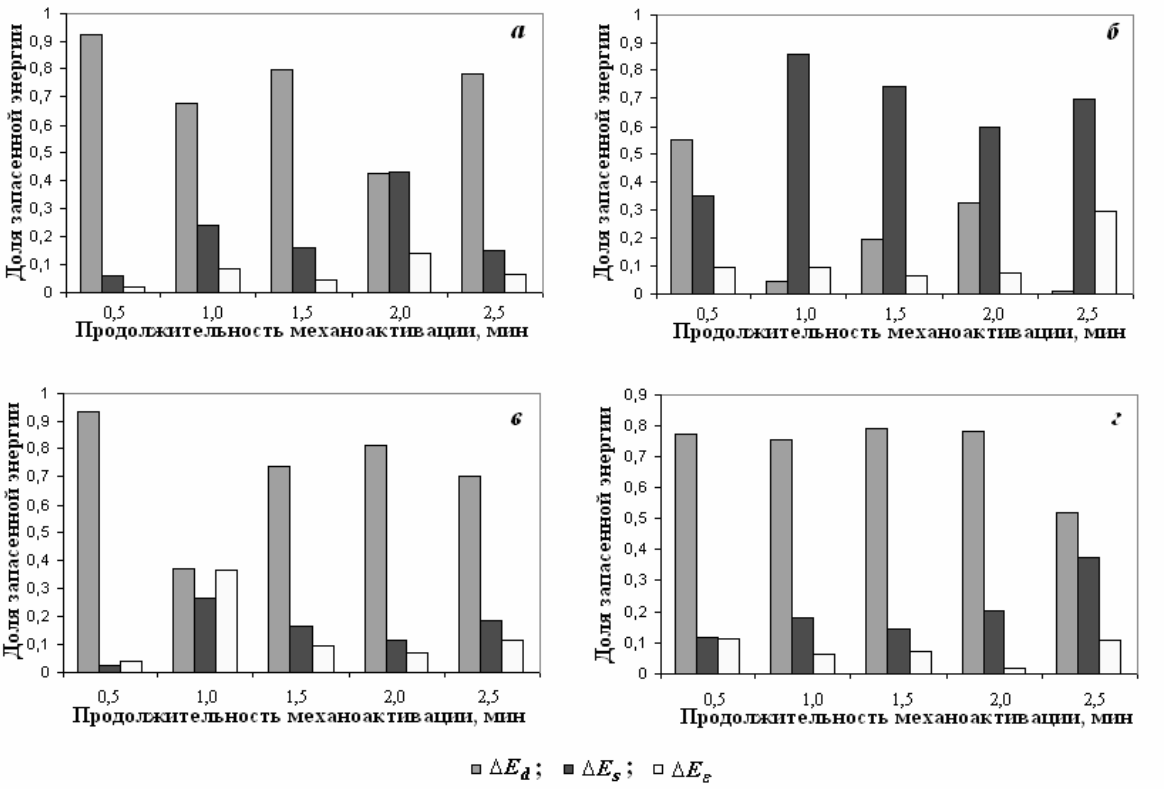


Рисунок 4 – Гистограммы вклада энергий ΔE_d , ΔE_S , ΔE_ε в ΔE_Σ для фазы вольфрамита низкосортного вольфрамитового концентрата: *а* – $М_ш$:$М_к$=200:10, исходный концентрат; *б* – $М_ш$:$М_к$=800:10, исходный концентрат; *в* –$М_ш$:$М_к$=200:10, измельченный концентрат; *г* – $М_ш$:$М_к$=800:10, измельченный концентрат

соответствует максимальное значение энергии ΔE_ε, что объяснимо, так как перед превращением напряжение наибольшее (рисунок 4). Удельная поверхность материала остается практически стабильной (рисунок 2). На 3 этапе происходит вторичная деформация кристаллической решетки минерала, т.е рост ΔE_d до 20-80 кДж/моль. На определенной стадии механической обработки вещество уже не «удерживает» подводимую энергию, что сопровождается частичной гибелью возникших структурных дефектов (рисунок 3*в*).

Следует отметь, что количество энергии аккумулированное материалом в виде $\Delta G_{\text{пов}}$ в процессе кратковременной МА на 1-3 порядка ниже значений энергий ΔE_d и ΔE_S.

Аналогичные зависимости выявлены для всех рассматриваемых минералов РМ.

Сложный характер изменения количества усвоенной энергии объясняет высокую нестабильность результатов применения МА.

Таким образом, величина удельной поверхности активированных концентратов кислородсодержащих минералов РМ и продолжительность механообработки не являются объективными показателями эффективности кратковременной МА, что обусловлено стабильностью удельной поверхности, незначительной величиной энергии $\Delta G_{\text{пов}}$ по сравнению с ΔE_d, ΔE_S, ΔE_ε, ΔE_Σ и волновым характером изменения аккумулированных видов энергии ΔE_d, ΔE_S, ΔE_ε при $\tau_{\text{МА}}$>0,5 мин. В связи с вышеизложенным для кислородсодержащего сырья РМ наиболее эффективно начало механообработки, когда изменение ΔE_d и ΔE_S максимально.

Наиболее значимый вклад в суммарную энергию ΔE_Σ вносит энергия ΔE_d (рисунки 3*а,б*). На основании анализа результатов оценки ЭСКР целевых фаз перечисленных выше концентратов с применением РСА установлены линейные зависимости энергии ΔE_Σ от ΔE_d типа (таблица 4):

$$\Delta E_\Sigma = k\Delta E_d + C, \qquad (4)$$

где k – коэффициент интенсивности накопления целевым минералом суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$);

C – параметр эффективности накопления минералом энергии ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$).

Параметры k и C важны для прогнозирования структурных изменений минералов в процессе МА.

На основании проведенных исследований выведены эмпирические зависимости для расчета C, т.е. количества суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), которое может быть аккумулировано минералом при релаксации первичной деформации кристаллической решетки ($\Delta E_d \to 0$):

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}}(1-\varphi), \qquad \text{для } \varphi \le 0{,}5 \qquad (5)$$

$$C = 10^{-3} \cdot E_{\text{реш}}\varphi, \qquad \text{для } \varphi \ge 0{,}5, \qquad (6)$$

Таблица 4– Зависимости ΔE_Σ от ΔE_d для фаз концентратов РМ

№	Концентрат	Доля фракции (-0,056) мм, %	Доля фракции среднего диаметра		Предварительная обработка/ Режим МА	Целевая фаза	$\Delta E_\Sigma = f(\Delta E_d)$	Расчетное значение C	$E^{эф}_{разр}$, Дж/м^2	k	
			мкм	%							
1	Вольфрамитовый низкосортный[2]	5,9	-	-	исходный/ «сухой»	$(Fe,Mn)WO_4$	$\Delta E_\Sigma = 0{,}9223\,\Delta E_d + 22{,}408$	19,88	17,7-19,8	0,9223	-
2		55,7	-	-	измельченный/ «сухой»		$\Delta E_\Sigma = 1{,}1089\,\Delta E_d + 10{,}304$	11,77		-	1,1089
3		55,7	-	-	измельченный/ «мокрый»		$\Delta E_\Sigma = 1{,}0689\,\Delta E_d + 1{,}8648$	-		-	1,0689
4	Вольфрамитовый стандартный	90,4*[1]	-20,0	45	измельченный/ «сухой»	$(Fe,Mn)WO_4$	$\Delta E_\Sigma = 1{,}0404\,\Delta E_d + 12{,}249$	13,29		-	1,0404
5		23,0 *	-40	21	измельченный/ «сухой»		$\Delta E_\Sigma = 0{,}9970\,\Delta E_d + 26{,}550$	23,33		0,9970	-
6	Шеелитовый	99,0	-	-	исходный/ «сухой»	$CaWO_4$	$\Delta E_\Sigma = 0{,}8894\,\Delta E_d + 28{,}932$	28,96	15,9-17,0	-	0,8894
7	Лопаритовый	48,3*	-4,79	7,9	измельченный/ «сухой»	$(Ce_{0,36}Na_{0,4}Ca_{0,24})(Ti_{0,88}Nb_{0,12})O_3$	$\Delta E_\Sigma = 1{,}0861\,\Delta E_d + 1{,}3795$	1,32	12,2-12,9	1,0861	-
8		99,4	-	-	измельченный/ «сухой»		$\Delta E_\Sigma = 0{,}9382\,\Delta E_d + 13{,}4900$	16,58		-	0,9382
9	Перовскитовый	28,6	-	-	исходный/ «сухой»	$CaTiO_3$	$\Delta E_\Sigma = 1{,}0628\,\Delta E_d + 5{,}6779$	4,54	12,3-12,9	1,0628	-
10	Аризонитовый	0,2	-	-	исходный/ «сухой»	$Fe_2Ti_3O_9$	$\Delta E_\Sigma = 1{,}0017\,\Delta E_d + 32{,}063$	52,88	16,3	1,0017	-
11	Ильменитовый	1,5	-	-	исходный/ «сухой»	$FeTiO_3$	$\Delta E_\Sigma = 1{,}0353\,\Delta E_d - 19{,}163$	16,04	13,3-13,9	1,0353	-

[1] Для образцов с «*» характерно бимодальное распределение частиц концентрата по крупности, для остальных – нормальное распределение по Гауссу;
[2] Основная фаза низкосортного вольфрамитового концентрат – сидерит ($E_{реш}$=21130 кДж/моль)

где φ - доля фракции (-0,056) мм при нормальном распределении крупности частиц по Гауссу;

$E_{реш}$ – энергия кристаллической решетки минерала, кДж/моль.

При бимодальном распределении крупности частиц в концентрате в уравнениях (5,6) необходимо учитывать долю фракции менее среднего диаметра.

Результаты расчетов *C* приведены в таблице 4, наблюдается хорошая корреляция экспериментальных и расчетных значений. Сопоставление *C* для фазы вольфрамита низкосортного концентрата с энергиями ΔE_S и ΔE_ε (рисунки 3*в,г*) выявило совпадение значений *C* с величиной ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), которое достигается для исходного и измельченного концентрата при $M_Ш$:$M_К$ 800:10 и 200:10, соответственно, за 1 мин механообработки.

В зависимости (4) коэффициент *k* характеризует интенсивность накопления целевым минералом структурных дефектов, влияющих на величину суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), в результате релаксации деформации кристаллической решетки, т.е. $\Delta E_d \to 0$. Так образцы с $k<1$ накапливают структурные дефекты, влияющие на величину суммы энергии ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$) интенсивнее на начальном этапе, тогда как образцы с $k>1$ накапливают эти дефекты в течение продолжительной МА (рисунок 3 *в*).

Системный анализ коэффициентов *k* минералов РМ рассматриваемых концентратов различной крупности и физико-химических свойств минералов выявил критерии оценки величины *k*:

- доля фракции (-0,056) мм концентрата (φ);

- величина эффективной энергии разрушения минерала - $E^{эф}_{разр}$, Дж/м^2 (таблица 4).

Так для минерала $k<1$, если $E^{эф}_{разр} > 17$ Дж/м^2, а $\varphi<0,5$ и $k>1$, если $E^{эф}_{разр} > 17$ Дж/м^2, а $\varphi>0,5$.

Следовательно, крупностью концентрата перед МА можно регулировать количество энергии, запасаемое минералами в виде свежеобразованной поверхности ОКР и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$), и интенсивность ее накопления.

Кинетические исследования проведены для оценки изменения энергосодержания целевых фаз активированных концентратов (t=80-99^{o}C) и определения корреляционных зависимостей изменения энергии активации процесса гидрометаллургического вскрытия от энергии структурных нарушений в минералах.

На рисунке 5 приведены зависимости изменения энергии активации (ΔE_a) процесса щелочного выщелачивания низкосортного вольфрамитового концентрата от продолжительности МА.

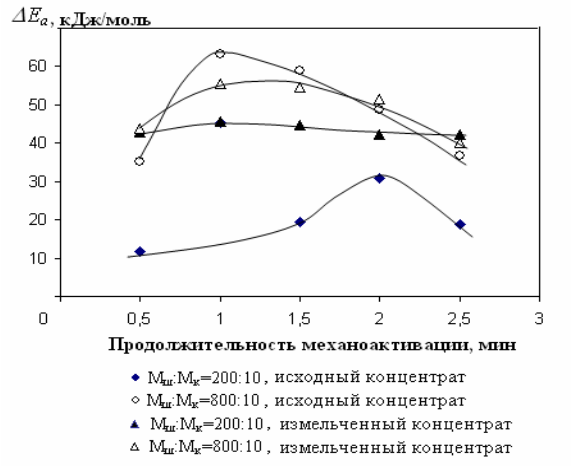


Рисунок 5 - Зависимость изменения энергии активации процесса выщелачивания вольфрамита от продолжительности МА низкосортного вольфрамитового концентрата различной крупности

Вид зависимостей свидетельствует о том, что продолжительность МА не является объективным показателем эффективности механообработки. Необходима энергетическая оценка состояния активированного материала после МА.

Исследования выявили различие в характере взаимосвязи ΔE_Σ с ΔE_a. Установлено, что у крупнодисперсных (исходных) концентратов для фаз вольфрамита, перовскита, аризонита (по Fe) зависимость $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d имеет экспоненциальный характер, тогда как для фаз лопарита, ильменита (по Fe) зависимость линейна, а для мелкодисперсных концентратов лопарита и шеелита - зависимость экспоненциальна. На основании полученных результатов предложены зависимости для оценки изменения энергии активации по результатам РСА для предварительно активированных минералов РМ (таблица 5).

На рисунке 6 приведены поверхности отклика изменения энергии активации процесса выщелачивания низкосортного вольфрамитового концентрата (ΔE_a) от структурных изменений в вольфрамите на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$)). Для исходного концентрата поверхность изменения энергии активации от энергии структурных изменений носит экстремальный характер, а для измельченного концентрата имеет вид плато. Такого рода поверхности отклика выявлены и для остальных концентратов.

Результаты исследований и анализ физико-химических свойств перечисленных минералов легли в основу предварительной систематизации минералов с учетом влияния крупности концентратов до МА на характер зависимости экспериментальных значений ΔE_a и энергии структурных изменений (рассчитанных по данным РСА). В систематизации учтены: 1) (удельная) поверхностная энергия минералов ($E_{\text{пов}}$, Дж/м^2) (таблица 3); 2) степень анизодесмичности связей в минерале (таблица 1).

Таблица 5 – Влияние энергии структурных изменений в минералах РМ после МА концентратов на энергию активации процесса низкотемпературного вскрытия

№	Концентрат/ Целевая фаза	Предварительная обработка/ Режим МА	Доля фракции (-0,056) мм, %	$\Delta E_a = f(\Delta E_\Sigma)$
1	Вольфрамитовый низкосортный/ $(Fe,Mn)WO_4$	исходный/ «сухой»	5,9	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}5454\, e^{0{,}0254\,\Delta E_d}}$
2		измельченный/ «сухой»	55,7	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}0227\,\Delta E_d + 0{,}2221}$
3		измельченный/ «мокрый»	55,7	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}0267\,\Delta E_d + 0{,}3471}$
4	Вольфрамитовый стандартный/ $(Fe,Mn)WO_4$	измельченный/ «сухой»	94,4	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}0740\,\Delta E_d + 0{,}3276}$
5		измельченный/ «сухой»	10,2	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{2{,}8826\, e^{0{,}0023\,\Delta E_d}}$
6	Шеелитовый/ $CaWO_4$	исходный/ «сухой»	99,0	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{1{,}3073 \cdot e^{0{,}0118\,\Delta E_d}}$
7	Лопаритовый/ $(Ce_{0,36}Na_{0,4}Ca_{0,24})(Ti_{0,88}Nb_{0,12})O_3$	измельченный/ «сухой»	48,3	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}0146 \cdot \Delta E_d + 0{,}1137}$
8		измельченный/ «сухой»	99,4	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}5606 \cdot e^{0{,}0103 \cdot \Delta E_d}}$
9	Перовскитовый/ $CaTiO_3$	исходный/ «сухой»	28,6	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}4255 \cdot e^{0{,}0241\,\Delta E_d}}$
10	Аризонитовый/ $Fe_2Ti_3O_9$	исходный/ «сухой»	0,2	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{1{,}4539 \cdot e^{0{,}004\,\Delta E_d}}$
11	Ильменитовый/ $FeTiO_3$	исходный/ «сухой»	1,5	$\Delta E_a = \frac{\Delta E_\Sigma}{0{,}0097 \cdot \Delta E_d + 0{,}4003}$

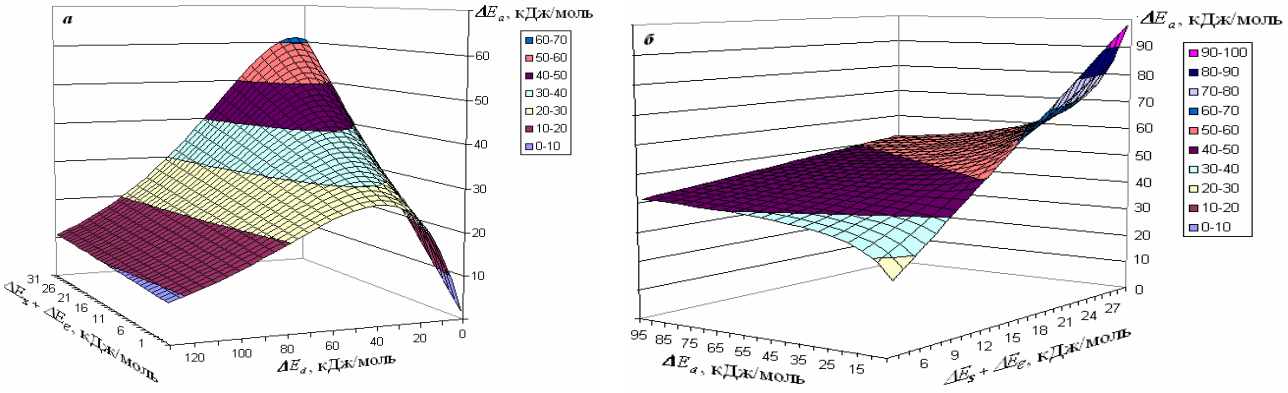


Рисунок 6 - Поверхности отклика изменения энергии активации процесса выщелачивания (ΔE_a) от структурных изменений в минерале вольфрамит на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) после МА низкосортного концентрата в «сухом» режиме: а – исходный концентрат; б – измельченный концентрат

На основании результатов системного анализа для крупнодисперсных концентратов (с преобладанием фракции +0,056 мм) построена диаграмма оценки характера изменения энергосодержания минерала после МА концентрата от энергии структурных нарушений (рисунок 7).

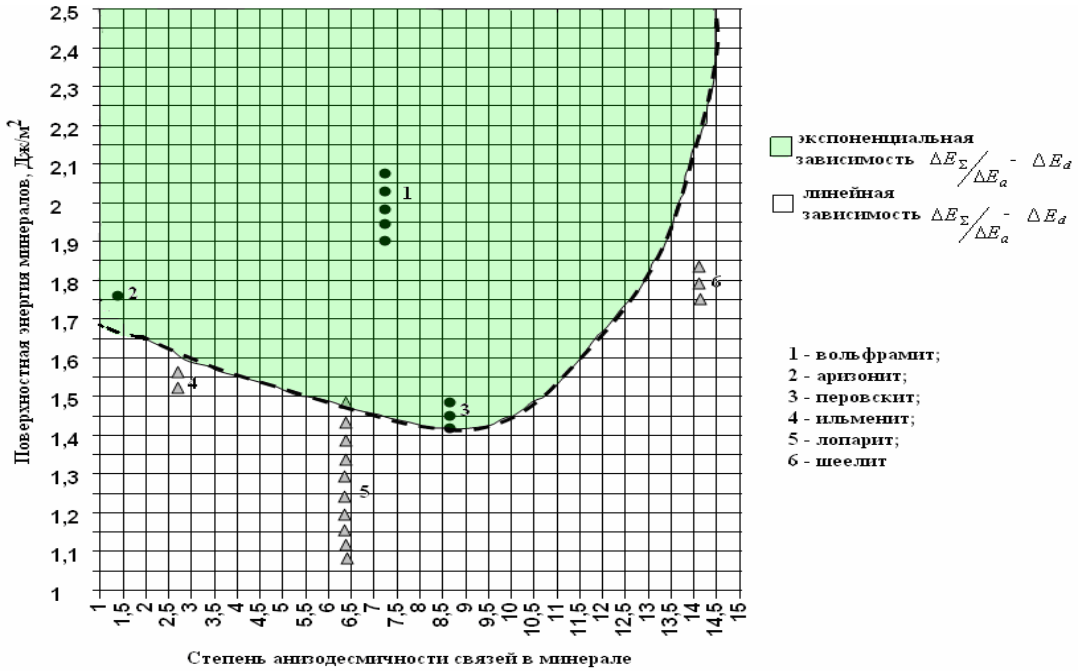


Рисунок 7 – Диаграмма оценки характера изменения энергосодержания минерала после МА концентрата от энергии структурных нарушений (для крупнодисперсных концентратов)

Так, для крупнодисперсных концентратов, целевые минералы которых попадают в область со степенью анизодесмичности связей в минерале менее 9 и поверхностной энергии более 1,4 Дж/м^2 зависимость $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d экспоненциальная и поверхность отклика изменения энергосодержания от энергии структурных изменений носит экстремальный характер, для минералов оставшейся области зависимость $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d линейная и поверхность имеет вид плато.

Граница перехода на диаграмме (рисунок 7) аппроксимирована полиномиальной линией тренда, и получено уравнение:

$$k_E = 0{,}0016A^3 - 0{,}0227A^2 + 0{,}0468A + 1{,}6622, \qquad (7)$$

где k_E - критерий оценки характера изменения энергосодержания минерала после МА концентрата.

Так, если для целевого минерала $k_E < E_{\text{пов}}$, то зависимость $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d экспоненциальная, а поверхность изменения энергосодержания от энергии структурных нарушений носит экстремальный характер (тип показан на рисунке 6*а*). Если для целевого минерала $k_E > E_{\text{пов}}$, то зависимость $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d линейная, а поверхность изменения

энергосодержания от энергии структурных нарушений имеет вид плато (тип показан на рисунке 6*б*)

Для мелкодисперсных концентратов зависимость обращается.

Таким образом, тип поверхности изменения энергосодержания от энергии структурных нарушений определяет интенсивность накопления минералом энергии при МА концентрата. Экстремальная поверхность соответствует более интенсивному накоплению энергии, но в виду волнового характера изменения энергии, удержание системы в области максимальных значений накопленной энергии затруднено. Для поверхности другого типа накопление материалом энергии идет менее интенсивно, но попадание и удержание в области высоких значений энергии более вероятно. Это необходимо учитывать для получения стабильных результатов МА особенно в условиях производства.

Для оценки влияния энергии структурных изменений ($\Delta E_d; \Delta E_S; \Delta E_\varepsilon$) в минералах РМ после МА концентратов на их реакционную способность при гидрометаллургическом вскрытии проведены технологические исследования.

Режимы технологических исследований приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Режимы выщелачивания концентратов РМ после МА

Концентрат	Реагент	Концентрация реагента, % (г/дм^3)	т:ж	Продолжительность выщелачивания, ч
Низкосортный вольфрамитовый	NaOH	20	1:6	2;3
Стандартный вольфрамитовый	NaOH	10;15;20;25	1:6	3
Шеелитовый	Na_2CO_3	(200);(250)	1:6; 1:10; 1:12	3;6
Лопаритовый	HNO_3	20;30;55;63	1:6	4;6
Перовскитовый	HNO_3	30	1:6	3;6
Аризонитовый	HCl	10;14;20;36; (300)	1:6; 1:12	0,2;0,3;0,7;1;4;6;7;9
Ильменитовый	HCl	36; (310)	1:6	0,25;0,5;1;6

Примечание: температуры выщелачивания перовскитового концентрата 90-99 ^oC; ильменитового и аризонитового 99, 160 ^oC; для всех остальных 99 ^oC

Технологические исследования показали большее влияния на реакционную способность фазы вольфрамита низкосортного и стандартного концентратов суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) (рисунок 8).

Причем для одинаковых режимов выщелачивания (t=99 ^oC; ж:т=6; [NaOH]=20 %; τ=3 ч) для фазы вольфрамита как низкосортного, так и стандартного вольфрамитового концентратов зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины энергии структурных изменений ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) практически идентичны. Различие наблюдается только на начальном участке, что может свидетельствовать о влиянии на процесс содержания фазы вольфрамита в концентрате (рисунок 9).

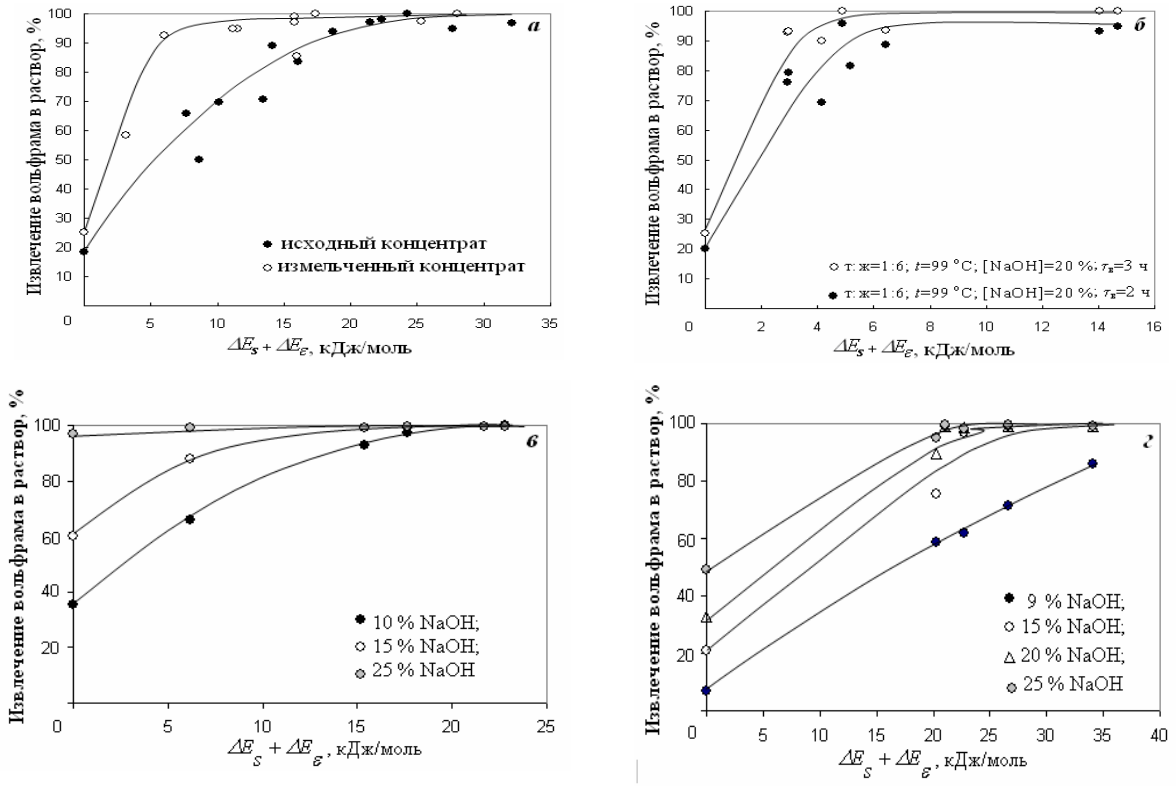


Рисунок 8 - Зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$)при выщелачивании: - низкосортного вольфрамитового концентрата при t=99 °С; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau_в$=3 ч: *а* – «сухой» режим МА; *б* – «мокрый» режим МА; - стандартного вольфрамитового концентрата при t=99 °С; ж:т=6; $\tau_в$=3 ч: *в*– «сухой» режим МА измельченного концентрата (-0,080) мм; *г* - «сухой» режим МА исходного концентрата (+0,080) мм.

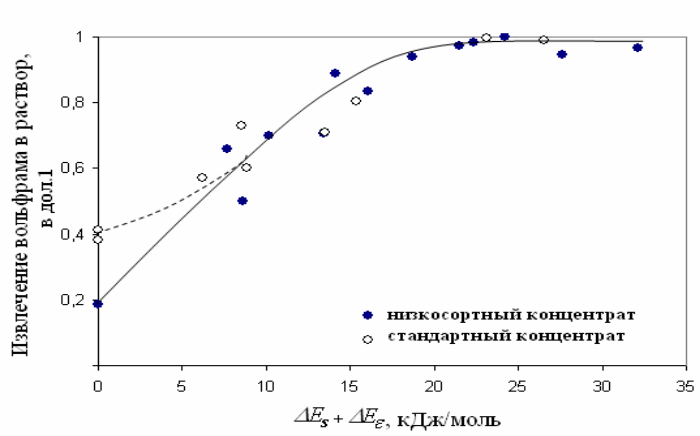


Рисунок 9 - Зависимости извлечения вольфрама в раствор от величины ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$)при выщелачивании низкосортного и стандартного вольфрамитовых концентратов при t=99 °С; ж:т=6; [NaOH]=20 %; $\tau_в$=3 ч

Таким образом, с помощью РСА с достаточной степенью точности возможно оценивать ЭСКР целевой фазы при различных содержаниях ее в концентратах.

Установлено, что приемлемое для производства извлечение вольфрама в раствор достигается при низкотемпературном выщелачивании (т:ж=1:12; [Na_2CO_3]=250 г/л; t=99 °С; τ=6 ч) шеелитового концентрата, активированного в течение 1,5- 2,5 мин (рисунок10).

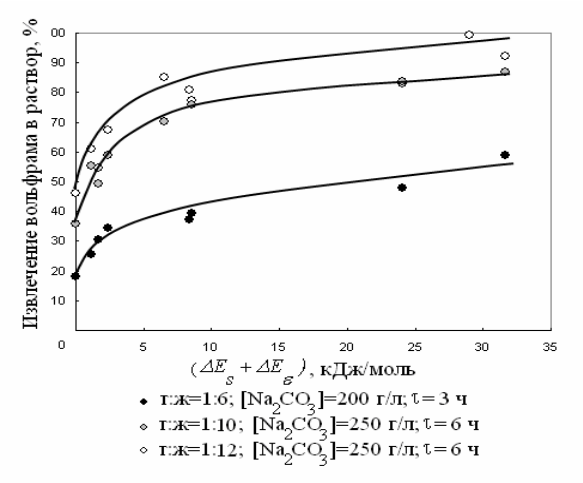


Рисунок 10 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от величины ($\Delta Es + \Delta E\varepsilon$) при содовом низкотемпературном (t=99 °С) выщелачивании активированного шеелитового концентрата ($\tau_{МА}$ ≤2,5 мин)

Дальнейшее повышение продолжительности МА приводит к снижению извлечения вольфрама в раствор, несмотря на высокие значения энергии ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$)- более 32 кДж/моль

Для выяснения причин снижения извлечения вольфрама в раствор при $\tau_{МА}$ >2,5 мин проанализирована диаграмма изменения энергосодержания фазы шеелита от энергии структурных изменений (рисунок 11). Установлено, что образцы с продолжительностью МА 3,0; 3,5 и 4 мин, характеризующиеся высокими значениями ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) более 32 кДж/моль, попадают в области изменения энергосодержания 20-25; 20-25 и 10-15 кДж/моль (рисунок 11), соответственно, т.е не в область максимально возможного количества запасенной энергии.

Следовательно, в зависимостях по оценке реакционной способности от энергии структурных изменений необходимо учитывать составляющую ΔE_a. Результаты расчетов приведены на рисунке 12.

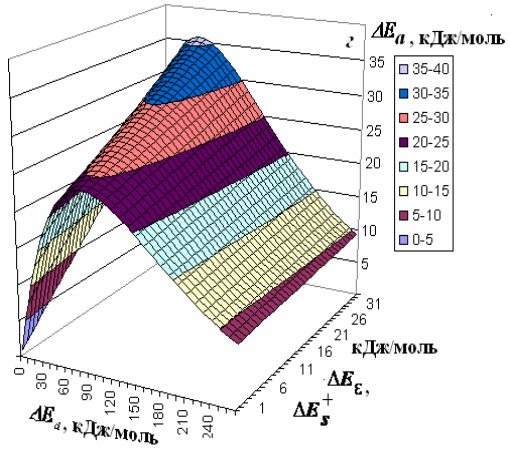


Рисунок 11 - Поверхность отклика изменения энергии активации процесса выщелачивания (ΔEa) от энергии структурных изменений в шеелите ΔEd и ($\Delta Es + \Delta E\varepsilon$) после МА концентрата

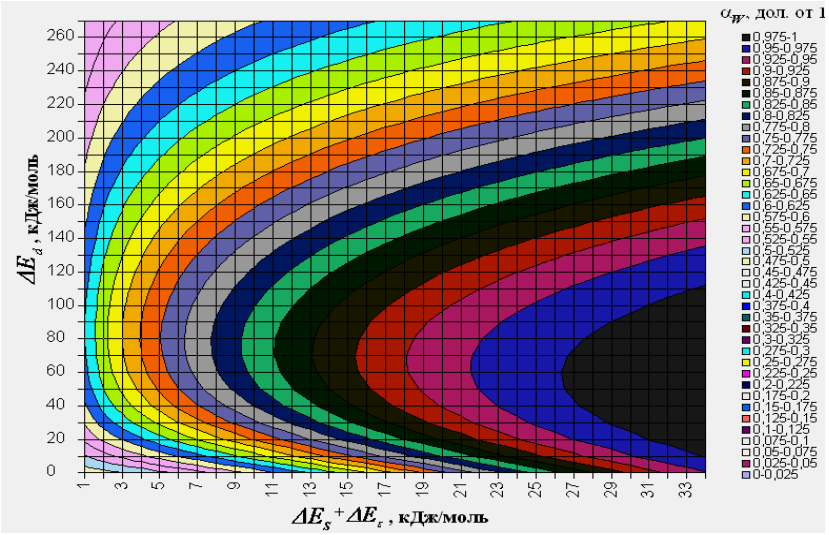


Рисунок 12 - Поверхность отклика изменения реакционной способности фазы шеелита в процессе содового низкотемпературного выщелачивания (t=99 °С; ж:т=12; $[Na_2CO_3]$=250 г/л; τ=6 ч) шеелитового концентрата (α_W, дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta Es + \Delta E\varepsilon$))

Для мелкодисперсного лопаритового концентрата значительное влияние на реакционную способность помимо ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) оказывает ΔE_a. Поверхности отклика реакционной способности фазы лопарита при выщелачивании лопаритового концентрата раствором азотной кислоты от энергии структурных изменений в минерале приведены на рисунке 13.

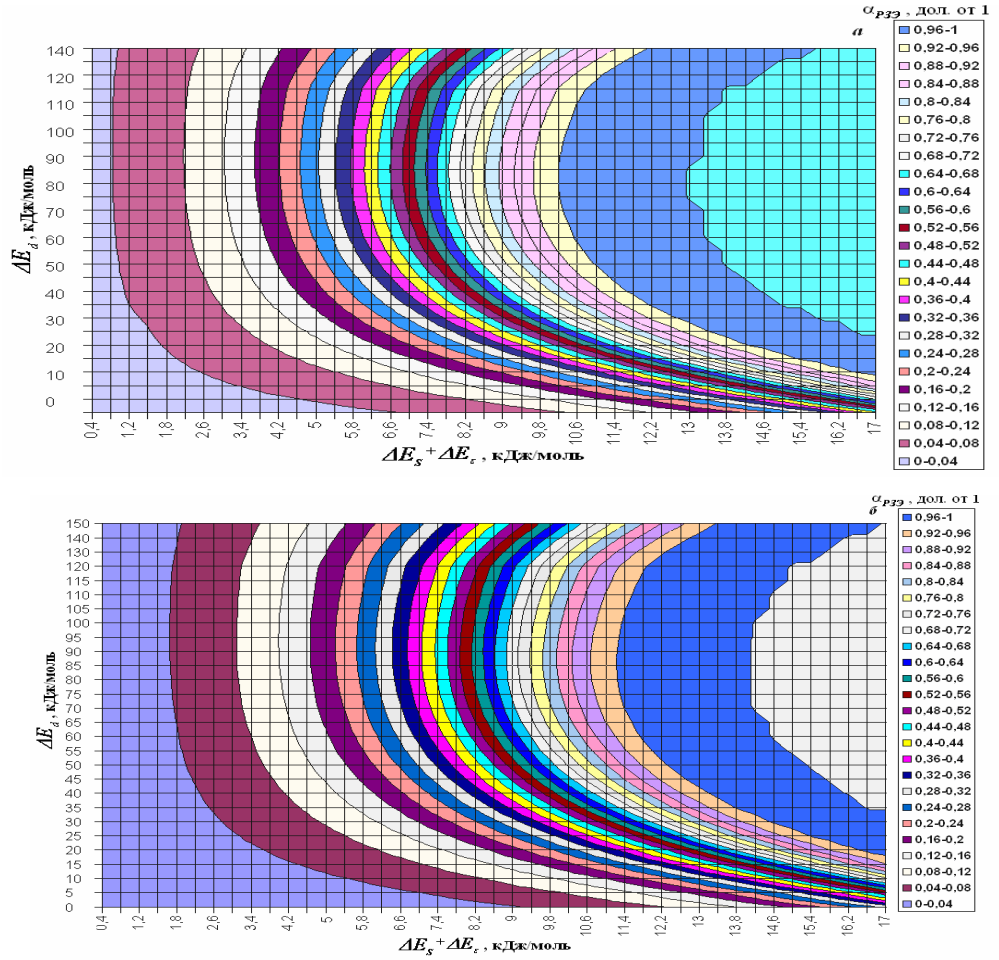


Рисунок 13 – Поверхности отклика изменения реакционной способности фазы лопарита в процессе азотнокислотного низкотемпературного выщелачивания дисперсного лопаритового концентрата ($\alpha_{РЗМ}$, дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$)): *а* – $t = 99°C$, ж : т = 6, $[HNO_3] = 30\%$, $\tau = 6$ ч; *б* – $t = 99°C$, ж : т = 6, $[HNO_3] = 20\%$, $\tau = 6$ ч

Зависимости реакционной способности фазы перовскита перовскитового концентрата в растворах азотной кислоты от величины энергии ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) в интервале температур 90-99 ^{o}C приведены на рисунке 14.

Поверхности отклика реакционной способности фазы аризонита при выщелачивании аризонитового концентрата раствором соляной кислоты (в течение 1 и 7 часов) от энергии структурных изменений ΔE_d и ΔE_ε в минерале приведены на рисунок 15.

Видно, что области максимальных значений степени выщелачивания железа в

раствор при выщелачивании аризонитового концентрата ($t = 99°C$, ж:т=6, $[HCl] = 36\%$, $\tau = 7$ ч) соответствуют областям, когда энергия ΔE_d принимает значения от 80 до 440 кДж/моль, а ΔE_ε не менее 8 кДж/моль.

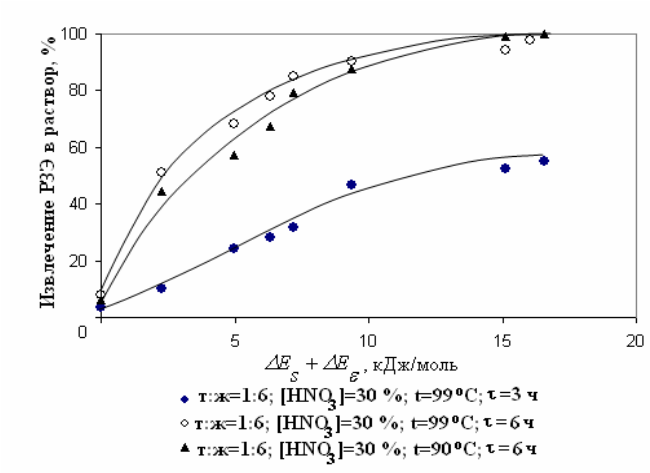


Рисунок 14 - Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения РЗМ в раствор от величины ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) при выщелачивании перовскитового концентрата

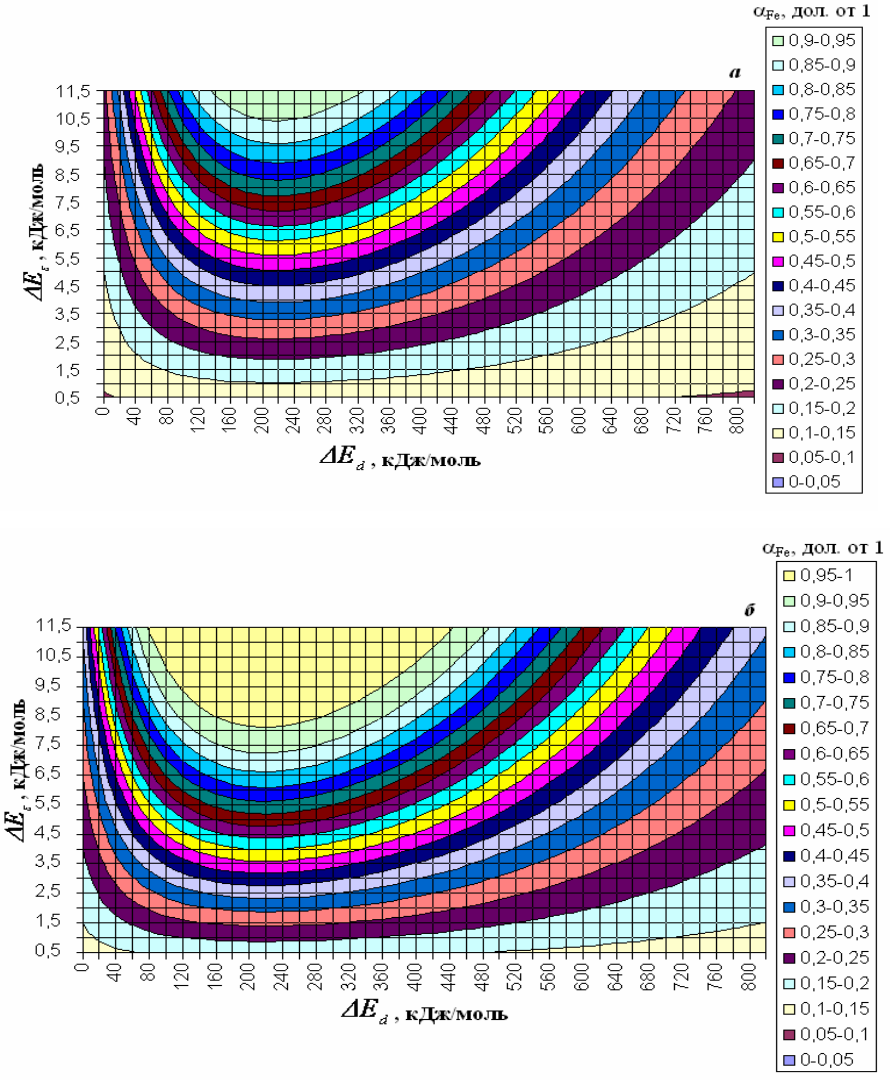


Рисунок 15 – Поверхности отклика изменения реакционной способности фазы аризонита в процессе солянокислотного низкотемпературного выщелачивания аризонитового концентрата (α_{Fe}, дол. от 1) от энергии структурных изменений в минерале на основании данных РСА (ΔE_d и ΔE_ε) при: *а* - $t = 99°C$, ж : т = 6, $[HCl] = 36\%$, $\tau = 1$ ч; *б* - $t = 99°C$, ж : т = 6, $[HCl] = 36\%$, $\tau = 7$ ч

Для ильменитового концентрата реакционная способность хорошо коррелируется с величиной суммарной энергии ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$) (рисунок 16).

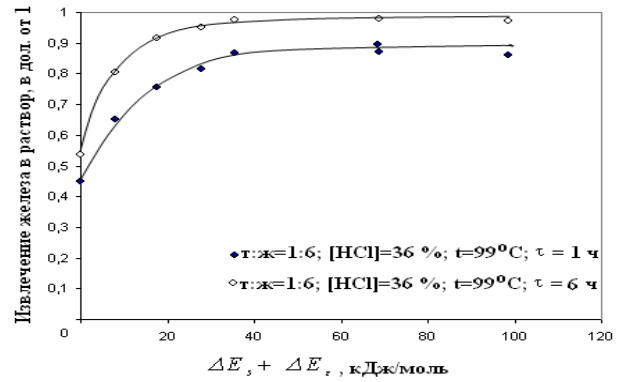


Рисунок 16 - Зависимость извлечения железа в раствор при выщелачивании ильменитового концентрата раствором соляной кислоты от ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$)

В виду незначительного изменения поверхностной энергии концентратов при кратковременной МА и на основании вышеизложенного установлено, что для образцов с экспоненциальной зависимостью $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d и имеющих неблагоприятную термодинамику (константа равновесия ≤1) (лопарит, шеелит, аризонит) реакционная способность минералов зависит от величины ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) и ΔE_a следующим образом:

$$ln(1-\alpha_{Me}) = -a \cdot exp\left[b \cdot \Delta E_a \left(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon\right)^x\right]. \qquad (8)$$

В остальных случаях, в том числе для образцов с линейной зависимостью $\Delta E_\Sigma / \Delta E_a$ от ΔE_d реакционная способность минералов зависит в явном виде от ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$), так как $\Delta E_a \approx$const:

$$ln(1-\alpha_{Me}) = -a \cdot exp\left[b \cdot \left(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon\right)^x\right], \qquad (9)$$

где *a*,*b*– коэффициенты, учитывающие режимы выщелачивания.

Значения показателя степени (*x*) в зависимостях (8) и (9) для рассматриваемых минералов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения показателя степени (*x*) в зависимостях (8) и (9) для минералов РМ

Минерал	*x*	Минерал	*x*
Аризонит*	0,75	Лопарит	0,8
Вольфрамит	0,6	Перовскит	0,4
Ильменит	0,35	Шеелит	0,35

В результате проведенных исследований определены количественные показатели ЭСКР ильменита, аризонита, вольфрамита, шеелита, лопарита и перовскита обеспечивающие при последующем низкотемпературном выщелачивании концентратов редких металлов высокую степень извлечения целевых металлов в раствор (таблица 8)

* показатель степени приведен с учетом только ΔE_ε

Таблица 8 – Экспериментальные значения ΔE_d , ΔE_S , ΔE_ε для некоторых минералов редких и редкоземельных металлов и режимы гидрометаллургической обработки концентратов, обеспечивающие высокие показатели вскрытия

Номер	Предварительная обработка/ Режим МА	ΔE_d	$\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$	Оптимальные режимы выщелачивания	Извлечении в раствор целевого компонента,%
		кДж/моль			
Стандартный вольфрамитовый концентрат (фаза вольфрамита)					
1	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [NaOH]=20 % t = 99°C $\tau_в$ = 3 ч	W 38.3
2	исходный/ «сухой»	-	≥24		W 98.1
3	измельченный/ «сухой»	-	≥16		W 99,3
Низкосортный вольфрамитовый концентрат (фаза вольфрамита)					
4	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [NaOH]=20 % t = 99°C $\tau_в$ = 3 ч	W 25.4
5	исходный/ «сухой»	-	≥24		W 99.9
6	измельченный/ «сухой»	-	≥16		W 99.9
7	измельченный/ «мокрый»	-	≥16		W 99.9
Лопаритовый концентрат (фаза лопарита)					
8	измельченный (крупный)	-	-	Т:Ж=1:6; $[HNO_3]$=30 % t = 99°C $\tau_в$ = 6 ч	РЗМ 1.7
9	измельченный (крупный)/ «сухой»	-	≥9,5		РЗМ 99.9
10	измельченный/ «сухой»	45-120	≥9,5		РЗМ 99.0
Шеелитовый концентрат (фаза шеелита)					
11	исходный (флотационный)	-	-	Т:Ж=1:12; $[Na_2CO_3]$ = 250 г/л; t = 99°C $\tau_в$ = 6 ч	W 52.1
12	исходный (флотационный)/ «сухой»	10-110	≥26,5		W 97.0
Первскитовый концентрат (фаза перовскита)					
13	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; $[HNO_3]$=30 % t = 99°C $\tau_в$ = 6 ч	РЗМ 7,9
14	исходный/ «сухой»	15-45	≥15		РЗМ 98,3
Аризонитовый концентрат (фаза аризонита)					
15	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [HCl]=36 % t = 99°C $\tau_в$ = 7 ч	Fe 10,61
16	исходный/ «сухой»	90-330	≥42		Fe 87.0
Ильменитовый концентрат (фаза ильменита)					
17	исходный	-	-	Т:Ж=1:6; [HCl]=36 % t = 99°C $\tau_в$ = 6 ч	Fe 53,52
18	исходный/ «сухой»	-	≥28		Fe 97,2

Значения суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), рассчитанные по данным РСА и обеспечивающие максимальное вскрытие кислородсодержащих редких металлов, были сопоставлены со значениями ΔE_{eff} (уравнение 1).На основании этого, выведена зависимость

для расчета суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), обеспечивающей максимальную степень вскрытия минералов при последующем низкотемпературном выщелачивании, от ΔE_{eff} (уравнение 10, рисунок 17):

$$(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon) = 1{,}3457 \Delta E_{eff}^{0.514}, \quad R^2 = 0{,}8541, \qquad (10)$$

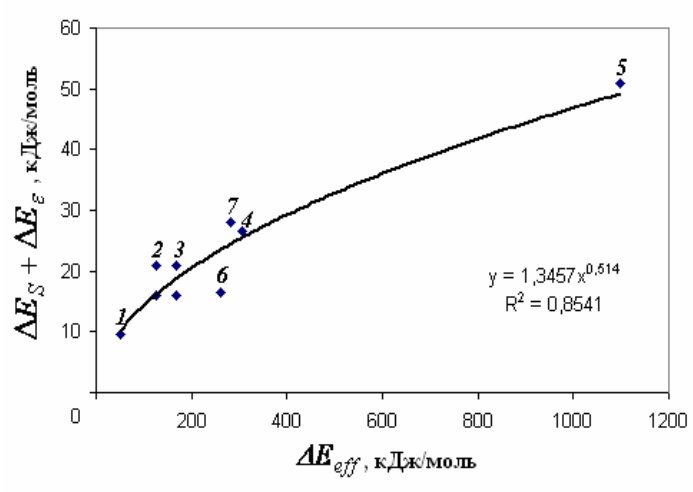


Рисунок 17 - Зависимости энергий ΔE_S и ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), запасенных минералами при МА в «сухом» режиме, от ΔE_{eff} для: *1* – лопарита; *2* – вольфрамита стандартного концентрата; *3* – вольфрамита низкосортного концентрата; *4* – шеелита; *5* – аризонита; 6 – перовскита; 7 – ильменита

Однако, достижение оптимального значения суммы энергий ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$) при МА является необходимым, но не всегда достаточным условием эффективного разложения целевого минерала. В случаях, когда процесс выщелачивания целевого минерала термодинамически неблагоприятен (K~1) и поверхность отклика энергосодержания от величины энергий структурных изменений ΔE_d и ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$) носит экстремальный характер, дополнительным условием является попадание в область максимальных значений ΔE_a, т.е. соответствующих значений ΔE_d. Более привлекательным с технологической точки зрения, являются такие условия организации процесса МА, которые бы определяли эффективность МА только по одному критерию –значению ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$).

Установленные количественные показатели ЭСКР для целевых фаз концентратов РМ позволяют:

- прогнозировать реакционную способность минералов → гибкость процесса вскрытия;

-достичь эффект от МА в течение 2,5-4 минут → энергоэффективность;

-воспроизводить результаты МА не только в лабораторном масштабе, но и в производственном;

- обеспечивают возможность реализации энергсберегающих способов вскрытия рекометалльного сырья.

Показана возможность применения методики оценки ЭСКР для:

- энергетической характеристики порошковых карбидов вольфрама и молибдена еще на стадии шихтоподготовки, что важно для управления свойствами твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и для модифицирования литых изделий с применением карбидов молибдена". На основании проведенных опытных работ, на предприятии ОАО

«Техоснастка» разработана и внедрена технология применения высокодисперсных и нанокристаллических материалов, прошедших контроль и отбор по методике ЭСКР. Выполнение работ подтверждено актом предприятия.

- реализации низкотемпературной конверсии (t=97-100 ^{o}C) механически актививированного двуводного гипса в высокопрочный гипс (альфа-полугидрат сульфата кальция) в воде. Выполнение работ подтверждено актом испытаний ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

- определения режимов МА, обеспечивающих высокую степень перекристаллизации устойчивых форм ангидрита ($CaSO_4$) в гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) до 98 % и высокие показатели по извлечению РЗМ из ангидрита в раствор (более 90 %). Выполнение работ подтверждено актом испытаний ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

В шестой главе рассмотрено практическое применение методики оценки ЭСКР для технологии получения искусственного рутила из ильменитовых и аризонитовых концентратов.

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) или искусственный рутил (90-98 % TiO_2). Эти титановые полупродукты с высоким содержанием TiO_2 наиболее предпочтительны для получения из них металла, пигментного диоксида титана и другой товарной продукции.

Реализованные в мире способы получения искусственного рутила (Benilite-процесс, Becher-процесс и др.) связаны с различными вариантами избирательного восстановления ильменитовых и других железосодержащих минералов титана с последующим выщелачиванием в кислотах (преимущественно в соляной (рисунок 18).

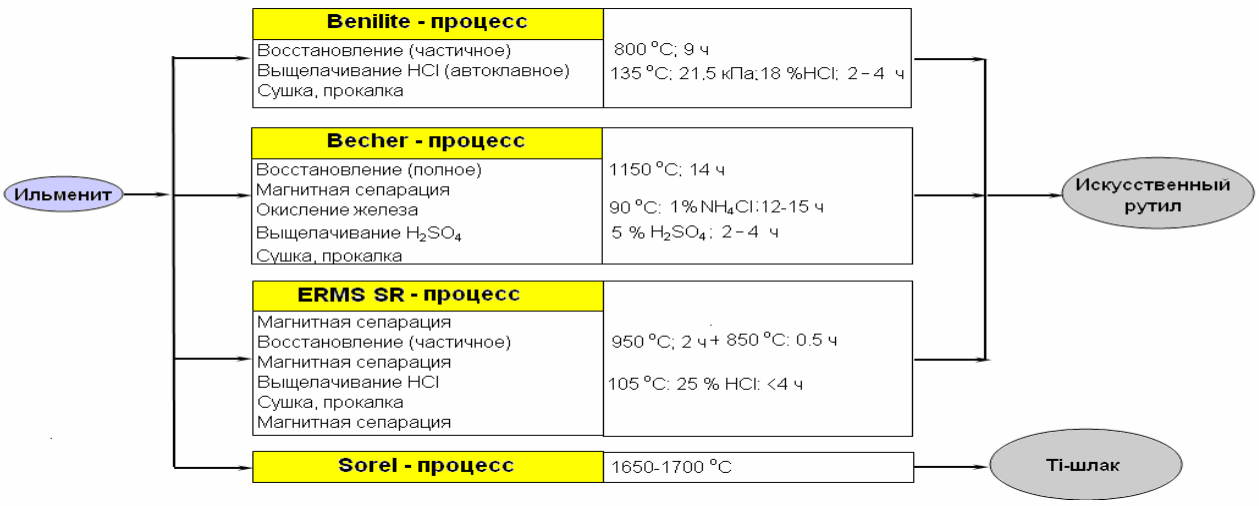


Рисунок 18 - Способы первичной переработки титановых концентратов

В России при переработке ильменитовых концентратов используется только процесс восстановительной плавки этих концентратов при температуре 1650-1700 ^{o}C (Sorel-процесс). Расход электроэнергии при этом составляет 1900-2100 кВт.ч/т шлака. В связи с высокой ценой на электроэнергию необходимо снижение энергоемкости производства. Дополнительные операции процессов производства искусственного рутила сложны в реализации и сопровождаются выделением газов CO_2 в количестве от 1,3 до 2,5 т/т TiO_2.

Решить проблему снижения энергоемкости вскрытия железосодержащих титановых концентратов возможно целенаправленным применением предварительной МА для интенсификации последующего солянокислотного разложения. Выбор реагента обусловлен более легкой регенерацией соляной кислоты, которая отработана в промышленном масштабе.

Для активации процесса взаимодействия ильменита с соляной кислотой применена предварительная механоактивация неизмельченных концентратов в «сухом» режиме в течение 2-3 мин при ускорении *a*=25g в планетарной центробежной мельнице. Целенаправленность механообработки состояла в аккумуляции фазами ильменита и аризонита указанных выше количеств энергий (таблица 8). Последующее солянокислотое выщелачивание возможно осуществлять при атмосферном давлении (t=99 ^{o}C; т:ж=1:6; [HCl]=35 %; τ=4-8 часов), либо под давлением (t~160 ^{o}C; т:ж=1:6; [HCl]=300-310 г/дм^3; τ=0,5-1 час) (рисунок19).

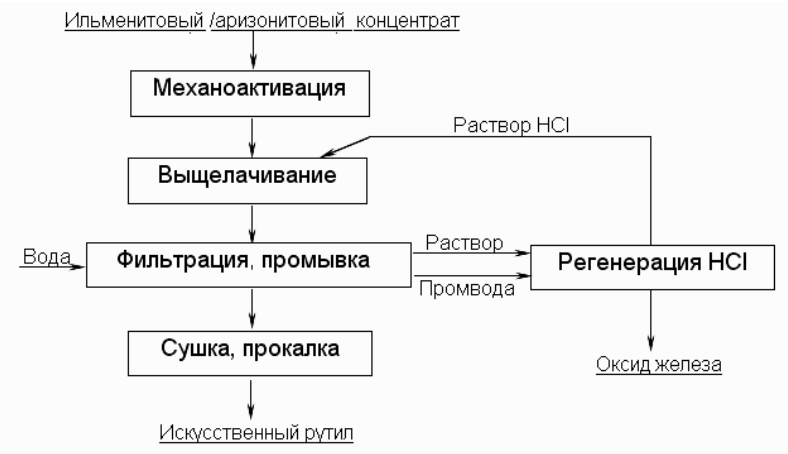


Рисунок 19 – Принципиальная схема нового способа производства искусственного рутила

Укрупненные лабораторные исследования, проведенные на ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ»), подтвердили возможность селективного извлечения железа в раствор (не менее 85%) из ильменитового и аризонитового концентратов при переходе в раствор титана не более 5%. При этом содержание TiO_2 в титановом продукте составляет более 90 % (таблица 9).

Таблица 9 – Характеристики синтетических рутилов

Исходный концентрат	Содержание компонентов в искусственном рутиле, %					
	TiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO
Ильменитовый (49,2 % $Ti O_2$)	90,5	2,39	0,07	3,34	0,74	0,24
Аризонитовый (65,8 % $Ti O_2$)	90,6	2,91	1,07	1,80	1,25	0,28

Сравнительный анализ рассмотренных выше процессов производства искусственного рутила и титанового шлака из ильменитовых концентратов и разработанного приведен в таблице 10.

Таблица 10 - Показатели производства искусственного рутила и титанового шлака из ильменитовых концентратов различными способами

Процесс	Содержание TiO_2 (%) в			Расход электроэнергии, кВт·ч/т продукта	Характеристики процесса
	концен-трате	Конечном продукте			
Sorel (плавка на шлак)	36-50	шлак	70-85	1900-2100	Высокая цена электроэнергии Выход газов CO_2 ~2,35 т/т
Becher	≥57	искусственный рутил	92-94	300-350	Расход угля 0,65-0,85 т/т Выход газов CO_2 ~2,42 т/т
Benilite	широкий интервал	искусственный рутил	90-93	30	Расход угля 0,54 т/т Расход пара 1,25 т/т Выход газов CO_2 ~2,0 т/т
ERMS SR	широкий интервал	искусственный рутил	>97	?	Расход топлива 0,35-0,40 т/т Общие энергозатраты не менее 2300 кВт·ч/т Выход газов CO_2 ~1,3 т/т
Новый	широкий интервал	искусственный рутил	>90	50-80	Расход пара 1,25 т/т Отсутствует образование газов CO_2 в основном процессе

Примечание: расход электроэнергии для процессов производства искусственного рутила приведен только для стадии выщелачивания

Предлагаемый способ прямого получения искусственного рутила из ильменитовых концентратов исключает энергоемкую пирометаллургическую стадию, необходимость утилизации значительных объемов газов CO_2, что делает процесс более привлекательным по энергосбережению и экологии. Новый способ потребует не более 50-80 кВт·ч/т продукта электроэнергии и 1,25 т/т пара.

По предварительным оценкам повышение эффективности вскрытия механически активированных концентратов соляной кислотой позволяет снизить не менее, чем на 15 % энергоемкость процесса получения искусственного рутила по сравнению с процессами требующих предварительной пирометаллургической обработки концентратов. В связи с этим новый способ может быть применен для увеличения объемов производства титановой

продукции, выпускаемой компанией ОАО «ВСМПО-АВИСМА» и для расширения сырьевой базы для ОАО «СМЗ».

Опытно-промышленные испытания на ОАО «Гидрометаллургический завод» по переработке 100 кг ильменитового концентрата ОАО «ВГМК» подтвердили возможность селективного извлечения железа в процессе солянокислотного выщелачивания механически активированных ильменитовых концентратов. Содержание компонентов в осадке выщелачивания – искусственном рутиле составило, в % масс.: 90,1 TiO_2; 0,75 Fe; 0,09 Ca; 0,10 Mg. Выход осадка 52 %.

Реализация солянокислотного вскрытия активированных ильменитовых концентратов обеспечит экономический эффект от переработки 50 тыс. тонн концентрата в год за счет экономии электроэнергии на уровне 16 млн. рублей, что подтверждено актом ОАО «ВСМПО-АВИСМА».

Общие выводы

1. На основании результатов системного анализа величин средней атомной энергии атомизации, силовых коэффициентов и энергоплотности построены диаграммы химической устойчивости кислородсодержащих минералов к действию кислот и предложена зависимость для расчета теоретически необходимого количества энергии (ΔE_{eff}), которое должно быть усвоено минералом при МА для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия.

2. Разработана методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) кислородсодержащих минералов РМ после МА с применением РСА, что позволило оценить величину каждого из видов энергий, связанных с изменением параметров кристаллической решетки минерала, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций.

3. Выявлен волновой характер структурных изменений ($\Delta E_d; \Delta E_S; \Delta E_\varepsilon$) в кислородсодержащих минералах РМ в процессе МА, что свидетельствует о цикличности преобразования аккумулированных видов энергий. Установлен линейный характер зависимости количества суммарной энергии запасенной материалом при МА, рассчитанной по данным РСА, от энергии, связанной с изменением параметров кристаллической решетки (ΔE_d). Впервые установлены зависимости интенсивности и эффективности накопления энергии в виде поверхности ОКР (ΔE_S) и микродеформаций (ΔE_ε) от свойств активируемого минерала и его крупности.

4. Разработаны критерии оценки эффективности предварительной МА кислородсодержащих минералов РМ для интенсификации их гидрометаллургического вскрытия с применением методики оценки ЭСКР, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежеобразованной поверхности ОКР и микродеформаций ($\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon$), и характером изменения энергосодержания целевого минерала. Установлено два типа поверхностей отклика изменения энергосодержания минералов от энергии структурных нарушений, и определены условия их трансформации. Определены закономерности изменения реакционной способности кислородсодержащих минералов РМ после МА концентратов от вида аккумулированной энергии. Впервые установлены количественные показатели ЭСКР минералов вольфрамита, шеелита, лопарита, перовскита, ильменита, аризонита после кратковременной МА, обеспечивающие их эффективное вскрытие при низкотемпературном выщелачивании. Установлена корреляционная зависимость экспериментально определенного оптимального значения суммы энергий

$(\Delta E_S+\Delta E_\varepsilon)$ от ΔE_{eff}, которое является необходимым условием эффективного гидрометаллургического вскрытия минерала РМ после кратковременной МА.

5. Апробирована методика оценки ЭСКР и даны рекомендации для усовершенствования солянокислотного способа переработки ильменитовых и аризонитовых концентратов; низкотемпературных щелочного и содового способов выщелачивания вольфрамитовых и шеелитовых концентратов с применением целенаправленной и эффективной МА.

6. Разработан новый способ производства искусственного рутила из ильменитового и аризонитового концентратов, включающий:

- предварительную механоактивацию концентратов;

- солянокислотое выщелачивание при атмосферном давлении t=99 ^oC; т:ж=1:6; [HCl]=35 %; τ=4-8 часов, либо под давлением t~160 ^oC; т:ж=1:6; [HCl]=300-310 г/дм^3; τ=0,5-1 час;

- сушку и низкотемпературное прокаливание осадков выщелачивания при t=450 ^oC.

Предлагаемый способ обеспечивает селективное извлечение железа в раствор на уровне не менее 85 % при переходе в раствор титана не более 5 %. По предварительным оценкам, повышение эффективности вскрытия механически активированных концентратов соляной кислотой позволяет снизить не менее, чем на 15 % энергоемкость процесса получения искусственного рутила по сравнению с известными способами, включающими предварительную пирометаллургическую обработку концентратов.

Таким образом, разработан подход к оценке ЭСКР кислородсодержащих минералов РМ с целью эффективного применения кратковременной предварительной МА для интенсификации низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия концентратов РМ. Впервые для определения энергосодержания и реакционной способности активированных структур применен метод РСА.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Ермилов А.Г., Богатырева Е.В. Предварительная механоактивация. Монография. – М.: Изд. Дом МИСиС,2012.-135 с.
2. Возможные причины низкой эффективности механоактивации/ А.Г. Ермилов, А.С. Медведев, Е.В. Богатырева и др. //Цветные металлы. – 1998. – №5. – С. 81-84.
3. Медведев, А.С. Разложение вольфрамитовых концентратов растворами NaOH в присутствии части отвального кека/ А.С. Медведев, Е.В. Богатырева // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – №6. – С. 20-24.
4. Ермилов, А.Г. Оценка эффективности активации многофазных систем с помощью рентгеноструктурного анализа/ А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева, А.С.Медведев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – №3. – С. 28-33.
5. Bogatyreva, E.V. Energy Stored in Mineral Raw Materials during Mechanical Activation / E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov // Inorganic Materials.– 2008.–Vol. 44(2).– P.242-247.
6. Ермилов, А.Г. Состав и параметры вольфрамсодержащих нанокристаллических структур / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева, Т.А. Свиридова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. – №4. – С. 47-51.
7. Manufacturing porous materials from metalorganic mixtures: Report 1 / V.Y. Lopatin , V.S. Levchenko , A.G. Ermilov , E.V. Bogatyreva , I.A. Mailyants // Russian Journal of Non-Ferrous Metals.– 2009.– Vol.50 (4). –P. 412-418
8. Manufacturing porous materials from metalorganic mixtures: Report 2 / V.Y. Lopatin , V.S. Levchenko , A.G. Ermilov , E.V. Bogatyreva , I.A. Mailyants // Russian Journal of Non-Ferrous Metals.– 2009.– Vol.50 (5). –P. 545-551.
9. Богатырева, Е.В. Оценка доли запасенной энергии при механоактивации вольфрамитового концентрата / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов, К.В. Подшибякина // Неорганические материалы. – 2009. – том 45. – №12. – С.
10. Ермилов, А.Г. Получение наноматериалов из металлорганических соединений вольфрама и молибдена / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева, Т.А. Свиридова // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47. – №6. – С. 702-709.
11. Bogatyreva, E. V. Effect of Mechanical Activation Time on the Reactivity of Wolframite Concentrates / E. V. Bogatyreva, A.G. Ermilov, T.A. Sviridova, O.S. Savina, K.V. Pogshibyakina // Inorganic Materials. – 2011.– Vol.47(7). – P. 791-797
12. Богатырева, Е.В. Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47. – №9. – С. 1115-1121.
13. Богатырева, Е.В. Критерии оценки химической устойчивости минералов / Е.В. Богатырева // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – №1. – С. 153-169.
14. Bogatyreva, E.V. Effect of accumulated energy quantity on structural changes in rare metal concentrates under mechanical activation / E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov // Journal of Mining Science. – 2013. – Vol. 49(2). – P.296-307 .
15. Богатырева, Е.В. Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации шеелитового концентрата с помощью рентгеноструктурного анализа / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов //Цветные металлы. – 2013. – №3. – С. 60-64
16. Bogatyreva, E.V. X-ray crystal analysis to forecast efficiency of mechanical pre-activation of loparite concentrate / E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov, O.V. Khokhlova // Journal of Mining Science. – 2013. – Vol. 49(4). – P.664-669 .
17. Богатырева, Е.В. Прогнозирование реакционной способности аризонита и ильменита в растворах соляной кислоты после механоактивации / Е.В. Богатырева, А.В. Чуб, А.Г. Ермилов // Цветные металлы. – 2013. – №7. – С. 57-64.
18. Богатырева, Е.В. Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации ильменитового и аризонитового концентратов с применением рентгеноструктурного

анализа / Е.В. Богатырева, А.В. Чуб, А.Г. Ермилов // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых.– 2014. – №2. – С. 169-183.
19. Богатырева, Е.В. Оценка эффективности предварительной механоактивации перовскитового концентрата / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Металлургические процессы и оборудование.– 2014.– №2.– С. 5-11.
20. Bogatyreva, E.V. Estimation of efficiency of preliminary mechanical activation of low-grade tungstenite concentrate by x-ray diffraction analysis. Part 1 / E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov // Tsvetnye Metally. – 2014. – №6. – P.64-69
21. Bogatyreva, E.V. Estimation of efficiency of preliminary mechanical activation of low-grade tungstenite concentrate by x-ray diffraction analysis. Part 2 / E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov // Tsvetnye Metally. – 2014. – №7. – P.58-61.
22. Bogatyreva, E.V. Evaluating the energy content of nonequilibrium tungsten and molybdenum carbide structures / E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – Vol.53. – №7-8. – P.431-442.
23. Богатырева, Е.В. Оценка эффективности механоактивации низкосортного вольфрамитового концентрата / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Вестник МГОУ. Серия «Техника и технология» – 2011. – №2.– С. 11-20.
24. Лопатин, В.Ю. Получение пористых материалов из металлоорганических смесей / В.Ю. Лопатин, А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева, И.А. Маилянц // Республиканский межведомственный сборник научных трудов «Порошковая металлургия» Выпуск 31. – Минск, 2008. – С. 205-208.
25. Богатырева, Е.В. Применение механоактивации для интенсификации гидрометаллургической переработки низкосортных вольфрамитовых концентратов / Е.В. Богатырева, А.С.Медведев // Вестник МГОУ. Серия «Техника и технология» – 2011. – №3. – С. 22-29.
26. Богатырева, Е.В. Применение РСА для оценки эффективности предварительной механоактивации концентратов / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов // Академический журнал Западной Сибири – 2014. – №4. – С.43-44.
27. Пат. 2490346 Российская Федерация, МПК C22B 34/12, C22B 3/10. Способ переработки аризонитовых и ильменитовых концентратов/ Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г.; заявитель и патентообладатель Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г. – № 2012112371/02; заявл. 02.04.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. №23. – 6 с.
28. Пат 2496896 Российская Федерация, МПК C22B 3/12, C22B 34/36. Способ вскрытия шеелитовых концентратов./ Богатырева Е.В., Ермилов А.Г.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2012143267/02; заявл. 10.10.2012; опубл. 27.10.2013, Бюл. №30. – 5 с.
29. Пат. 2506333 Российская Федерация, МПК C22B 59/00, C22B 34/00. Способ вскрытия лопаритовых концентратов/ Богатырева Е.В., Ермилов А.Г.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2012149782/02; заявл. 22.11.2012; опубл. 10.02.2014, Бюл. №4. – 7 с.
30. Пат. 2506330 Российская Федерация, МПК C22B 34/36. Способ вскрытия вольфрамитовых концентратов / Богатырева Е.В., Ермилов А.Г., Цыренова А.Д.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2012149783/02; заявл. 22.11.2012; опубл. 10.02.2014, Бюл. №4. – 8 с.
31. Пат. 2525025 Российская Федерация, МПК C22B 59/00, C22B 3/06. Способ вскрытия перовскитовых концентратов / Богатырева Е.В., Кучина И.Ю., Ермилов А.Г.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – №2013128243/02; заявл. 20.06.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. №22. – 6 с.
32. Ноу-хау № 122-01202005 ОИС от 23 декабря 2005. Оценка доли запасенной при механоактивации энергии с помощью РСА / Ермилов А.Г., Богатырева Е.В. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС».