

УДК 622.778

*М.А. ГУЛЮТА, В.А. АНДРЕЕВ, К.С. ВОРОНЦОВ, В.В. ГОЛОВКО, Ю.Н. МАКАСЕЕВ, В.Л. СОФРОНОВ***ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РУД ЭЛЬКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С БИФТОРИДОМ АММОНИЯ**

Приведены результаты расчета основных термодинамических параметров браннерита – титаната урана, основной составляющей рудных концентратов урансодержащих минералов Эльконского месторождения, а также результаты термодинамических расчетов реакций взаимодействия основных компонентов этих руд с бифторидом аммония.

Ключевые слова: бифторид аммония, браннерит, минерал, руда, уран.

Введение

В Северском технологическом институте НИЯУ МИФИ проводятся исследования по разработке комплексной технологии извлечения урана и золота из упорных руд и концентратов Эльконского месторождения. Урановые руды Эльконского района являются малокарбонатными алюмосиликатными, на ~ 40–60 % сложенные очень мелким минералом, не характерным для урановых руд – полевым шпатом, в котором рассеяны мелкие кристаллы пирита, содержащие золото в виде мельчайших выделений. В том же агрегате полевого шпата и золотоносного пирита присутствуют карбонаты (кальцит и др.). Уран, в основном, представлен упорным минералом – браннеритом, образующим в руде мелкие включения размером 0,01–0,1 мм, очень устойчивым и трудно растворимым в серной кислоте [1–3]. Трудность переработки таких руд связана с их особым минералогическим составом и чрезвычайно мелкими размерами выделений минералов, содержащих полезные компоненты.

Ранее нами было показано [4], что при проведении процесса выщелачивания урана сернокислыми и азотнокислыми растворами различных концентраций в присутствии ионов Fe^{3+} с концентрациями (0,5–0,7 г/л) и пиролюзита (10–20 г/кг) при температуре 70–80 °С удалось достигнуть степени выщелачивания урана 40–60 % при продолжительности выщелачивания 2–4 ч. Введение окислителей в растворы кислот позволило увеличить степень выщелачивания урана, но незначительно, до 60–70 %, что также экономически нецелесообразно.

Для разрушения силикатной матрицы предложено использовать раствор бифторида аммония (БФА). Результаты исследований показывают, что предварительная обработка измельченной руды растворами БФА позволяет разрыхлить и даже разрушить прочные структуры минералов кварца, силикатов и полевого шпата, с включениями браннерита, за счет частичного удаления кремния в раствор, делая его более доступными для выщелачивания урана. Степень выщелачивания урана возрастает с 50–70 до 93–98 %, это подтверждает факт дополнительного выщелачивания урана растворами минеральных кислот (на уровне 30–50 %) непосредственно из браннерита [4].

Для установления вероятностного механизма активации руды провели термодинамическую оценку возможности протекания реакций взаимодействия основных компонентов руды с бифторидом аммония.

Термодинамические расчеты основных реакций

Как было указано выше, особенностью руд Эльконского месторождения является высокое содержание в них кремния (в виде кварца и силикатов), алюминия, железа и титана. Уран содержится в основном в виде титаната урана – браннерита $\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2$, а также в виде оксидов.

Усредненный химический состав исходных рудных концентратов приведен в табл. 1.

При обработке браннеритового концентрата бифторидом аммония возможно взаимодействие как основных составляющих руды, так и непосредственно соединений урана с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. Рассмотрим термодинамику возможных реакций в системе рудный концентрат – $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. Термодинамические расчеты осложняются тем, что для ряда веществ отсутствуют или приводятся лишь при-

близительные оценочные значения их термодинамических характеристик [5, 6]. Расчеты провели с помощью программы HSC CHEMISTRY 5.0. Исходные предполагаемые реакции в указанной выше системе и полученные результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 1

Усредненный химический состав исходных рудных концентратов

Соединение/элемент	Содержание, мас. %	Соединение/элемент	Содержание, мас. %
SiO ₂	57,55	Na ₂ O	1,08
TiO ₂	1,50	K ₂ O	7,03
Al ₂ O ₃	12,12	CaCO ₃	7,65
Fe ₂ O ₃	4,34	CaF ₂	1,22
FeO	1,15	U	0,115
MnO	0,03	Au, г/т	0,76
CaO	5,16	Mo	<0,002
SiO ₂	57,55	Na ₂ O	1,08

Таблица 2

Возможные реакции, протекающие в системе рудный концентрат – NH₄F·HF

№ реакции	Исх. в-во	Возможная реакция
1	SiO ₂	SiO ₂ + 3NH ₄ F·HF = (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2H ₂ O + NH ₃ ↑
2	SiO ₂	SiO ₂ + 3,5NH ₄ F·HF = (NH ₄) ₃ SiF ₇ + 2H ₂ O + 0,5NH ₃ ↑
3	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + 6NH ₄ F·HF = 2(NH ₄) ₃ AlF ₆ + 3H ₂ O
4	CaO	CaO + NH ₄ F·HF = CaF ₂ + H ₂ O + NH ₃ ↑
5	TiO ₂	TiO ₂ + 3NH ₄ F·HF = (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2H ₂ O + NH ₃ ↑
6	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + 3NH ₄ F·HF = (NH ₄) ₃ FeF ₆ + 3H ₂ O
7	FeO	FeO + NH ₄ F·HF = FeF ₂ + H ₂ O + NH ₃ ↑
8	CuO	CuO + NH ₄ F·HF = CuF ₂ + H ₂ O + NH ₃ ↑
9	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ + 6NH ₄ F·HF = 2YF ₃ + 3H ₂ O + 6NH ₄ F
10	Ce ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃ + 6NH ₄ F·HF = 2CeF ₃ + 3H ₂ O + 6NH ₄ F
11	MoS ₂	MoS ₂ + 4NH ₄ F·HF = MoF ₄ + 2H ₂ S + 4NH ₄ F
12	MnO	MnO + NH ₄ F·HF = MnF ₂ + H ₂ O + NH ₃ ↑
13	MgO	MgO + NH ₄ F·HF = MgF ₂ + H ₂ O + NH ₃ ↑
14	Na ₂ O	Na ₂ O + NH ₄ F·HF = 2NaF + H ₂ O + NH ₃ ↑
15	K ₂ O	K ₂ O + NH ₄ F·HF = 2KF + H ₂ O + NH ₃ ↑
16	CaCO ₃	CaCO ₃ + NH ₄ F·HF = CaF ₂ + CO ₂ + H ₂ O + NH ₃ ↑
17	UO ₂	UO ₂ + 4NH ₄ F·HF = UF ₄ + 4NH ₄ F + 2H ₂ O
18	UO ₃	UO ₃ + 2NH ₄ F·HF = UO ₂ F ₂ + 2NH ₄ F + H ₂ O
19	U ₃ O ₈	U ₃ O ₈ + 8NH ₄ F·HF = UF ₄ + 2UO ₂ F ₂ + 4H ₂ O + 8NH ₄ F

Таблица 3

Значения термодинамических параметров реакций

№ реакции	Термодинамические параметры		
	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔG_{373} , кДж/моль
1	-104,4	-34,4	-69,3
2	-33,6	-77,1	-88,0
3	-498,9	-481,6	-477,3
4	-119,0	-201,1	-172,3
5	-128,2	58,7	41,2
6	-279,3	-287,6	-289,7
7	18,68	-22,84	-40,61
8	81,18	38,23	19,87
9	-393,57	-390,45	-395,0
10	-430,73	-419,23	-422,39

Окончание табл. 3

№ реакции	Термодинамические параметры		
	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{373}^0 , кДж/моль
11	425,8	345,9	317,3
12	317,3	-47,76	-65,87
13	-58,39	-100,1	-117,09
14	-268,55	-309,35	-326,95
15	-311,13	-354,73	-373,31
16	49,37	-36,0	-36,0
17	-79,224	-76,87	-81,01
18	-51,549	-51,05	-53,28
19	-139,82	133,33	-140,3

Данные, приведенные в табл. 3, указывают на принципиальную возможность взаимодействия большинства оксидов (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , щелочных металлов), содержащихся в концентрате, с бифторидом аммония. При этом в основном образуются растворимые фториды (в случае щелочных металлов), или растворимые фторометаллаты аммония, как, например, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Взаимодействие оксидов урана с бифторидом аммония также термодинамически возможно, при этом могут образовываться фториды урана (IV) или уранилфторид в случае урана (VI) [7].

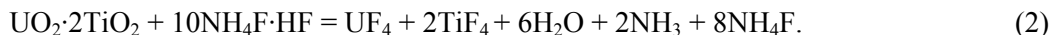
Взаимодействие браннерита с бифторидом аммония

Термодинамические данные для браннерита $\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2$ в справочной литературе отсутствуют, поэтому для расчета термодинамики процесса взаимодействия бифторида аммония с браннеритом предварительно оценили его термодинамические параметры по методике, описанной в работах [8, 9].

Браннерит представляет собой титанат урана состава $\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2$. Можно предположить, что при его взаимодействии с бифторидом аммония будут протекать реакции образования фторидов урана, титана и фтортитанатов аммония:



или



Поскольку браннерит представляет собой соединение оксидов урана и титана, его термодинамические характеристики можно приблизительно найти как

$$\Delta H_f^0(\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2) = \sum n_i \Delta H_f^0(i) + \Delta H_f^0(\text{ox}),$$

где $\Delta H_f^0(i)$, n_i – стандартная энтальпия образования и число молей i -го соединения; $\Delta H_f^0(\text{ox})$ – стандартная энтальпия образования сложного соединения из более простых, ее величина определяется с применением различных расчетных методов.

Таким образом,

$$\Delta H_f(\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2) = \Delta H_f(\text{UO}_2) + 2\Delta H_f(\text{TiO}_2) + \Delta H_f^0(\text{ox}).$$

Для оценки величины $\Delta H_f^0(\text{ox})$ использовали эмпирическую зависимость [9]:

$$\Delta H_f^0(\text{ox}) \approx (-16,0485 \pm 5,145) \cdot m_0,$$

где m_0 – число атомов кислорода в формуле соединения, $m_0 = 6$ для браннерита:

$$\Delta H_f^0(\text{ox}) \approx (-96,291 \pm 30,87) \text{ кДж},$$

тогда

$$\Delta H_f(\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2) = (-3053,72 \pm 30,87) \text{ кДж/моль}.$$

Стандартную энтропию образования рассчитали по правилу аддитивности [9]:

$$S_{298}(\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2) = S_{298}(\text{UO}_2) + 2 \cdot S_{298}(\text{TiO}_2) = 77,03 + 2 \cdot 50,57 = 178,17 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Тогда для реакции (20):

$$\Delta H_p = \sum n \Delta H_{\text{прод}} - \sum m \Delta H_{\text{исх}} = 956,071 \text{ кДж/(моль браннерита)},$$

$$\Delta S = \sum n S_{298\text{прод}} - \sum m S_{298\text{исх}} = 411,68 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_p - T \Delta S = 833,39 \text{ кДж/(моль браннерита)},$$

$$\Delta G_{373} = 802,5 \text{ кДж/(моль браннерита)},$$

то есть $\Delta G_{373} \gg 0$, что говорит о невозможности протекания данного процесса по предложенному механизму.

Аналогично для реакции (2) с бифторидом аммония с образованием фторидов элементов получили $\Delta H_{298} = 46,9 \text{ кДж/(моль браннерита)}$, $\Delta G_{298} = 26,06 \text{ кДж/(моль браннерита)}$, $\Delta G_{373} = 3,607 \text{ кДж/(моль браннерита)}$ ($\Delta G = 0$ при $T = 506 \text{ К}$).

Отсюда следует, что $50 > \Delta G_{298} > 0$, а это не может однозначно свидетельствовать о возможности или невозможности протекания процесса при температурах менее 100°C . В подобных случаях следует учитывать и кинетику процесса.

Таким образом, проведенные термодинамические расчеты показывают, что взаимодействие $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и браннерита с точки зрения термодинамики маловероятно или невозможно.

Выводы

В работе впервые определены расчетным путем термодинамические параметры браннерита

$$\Delta H_f(\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2) = (-3053,72 \pm 30,87) \text{ кДж/моль.}$$

$$S_{298}(\text{UO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2) = 178,17 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Показано, что с точки зрения термодинамики большинство оксидов (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , РЗЭ, щелочных металлов), содержащихся в руде, могут взаимодействовать с бифторидом аммония. При этом в основном образуются растворимые фториды (в случае щелочных металлов), или растворимые фторометаллаты аммония, как, например, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Взаимодействие оксидов урана с бифторидом аммония также термодинамически возможно, поэтому следует ожидать появления в растворах урана (наиболее вероятно – шестивалентного) в виде хорошо растворимого соединения UO_2F_2 , получающегося в результате взаимодействия октаоксида триурана или других соединений шестивалентного урана. Четырехвалентный уран, по всей видимости, не будет переходить в раствор.

Взаимодействие $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и браннерита с точки зрения термодинамики маловероятно или невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уран России: сб. докл. науч.-технич. совещ. 20–21 ноября 2007 г., Москва, ФГУП «ВНИИХТ». – М.: ФГУП «ЦНИИ-АТОМИНФОРМ», 2008. – 228 с.
2. Геолого-промышленные типы урановых месторождений стран СНГ. – М.: ВИМС, 2008. – 72 с.
3. Шумилкин С.В. Научно-методическое руководство по гидрометаллургической оценке урановых руд при разведке месторождений. – М.: ВИМС, 1979. – 98 с.
4. Андреев В.А., Буйновский А.С., Софронов В.Л. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 38–44.
5. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Менделеева, 1990. – 162 с.
6. Справочник по термическим константам веществ / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1978. – Вып. IV.
7. Тананаев И.В., Николаев Н.С., Лукьянычев Ю.А., Аленчикова И.Ф. Химия фтористых соединений актиноидов. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 227 с.
8. Карапетянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 403 с.
9. Белоусова Н.В., Архипова Е.О. // J. Siberian Federal University. Chemistry. – 2009. – No. 3. – P. 254–258.

Северский технологический институт
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
г. Северск, Россия
E-mail: VLSoifronov@mephi.ru

Поступила в редакцию 20.03.13.

Гулюта Михаил Александрович, аспирант;
Воронцов Кирилл Сергеевич, аспирант;
Головко Валерий Валерьевич, аспирант;
Андреев Владимир Александрович, к.т.н., ст. преподаватель;
Макасева Юрий Николаевич, к.х.н., доцент;
Софронов Владимир Леонидович, д.т.н., профессор.