

Физико-химические исследования карбонатных урансодержащих руд и перспективы извлечения из них редкоземельных элементов

Бектурганов С.Н., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Павлов А.В.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

Приведены данные термодинамического анализа взаимодействия карбонатных урановых руд с кислотными и щелочными реагентами. Полученные данные могут стать основой для выбора промышленных продуктов и отходов уранового производства в качестве техногенного сырья для извлечения редкоземельных элементов.

Ключевые слова: карбонатные урановые руды, редкоземельные элементы, термодинамический анализ.

Приведено дані термодинамічного аналізу взаємодії карбонатних уранових руд з кислотними та лужними реагентами. Одержані дані можуть бути основою для вибору промислових продуктів та відходів уранового виробництва як техногенної сировини для добування рідкоземельних елементів.

Ключові слова: карбонатні уранові руди, рідкоземельні елементи, термодинамічний аналіз.

Перманентное увеличение спроса на редкоземельные элементы (РЗЭ) связано с разнообразными областями их применения. Редкие земли играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления: электронной и электрооптической отраслей, информационных технологий, биомедицины, охраны окружающей среды, энергосбережения. Они используются в производстве люминофоров, промышленной керамики, катализаторов для нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, сверхпроводников, постоянных магнитов, высококачественного стекла, волоконной оптики, кислородных сенсоров, лазеров, аккумуляторных батарей с длительным сроком эксплуатации для электромобилей, кино- и фотоаппаратуры. Кроме того, редкие земли находят широкое применение в традиционных сферах потребления, в частности, металлургии и металлостроении.

В связи с возросшим спросом на редкоземельные элементы изыскиваются дополнительные сырьевые источники для возможного их извлечения. Одним из таких источников могут быть промпродукты переработки урановых руд.

Особенностью урановых месторождений Казахстана является большое разнообразие типов по минералогическому и физико-химическому составу. Как правило, урановые руды относятся к комплексным и содержат такие ценные компоненты, как молибден, ванадий, вольфрам, цирконий, рений, редкоземельные элементы и др.

Главным источником поступления РЗЭ в промышленные растворы является перерабатываемое урановое сырье. Редкоземельные элементы относятся к примесям, наиболее негативно влияющим на качество конечной товарной продукции.

С целью вывода редкоземельных элементов из производственного процесса в виде отдельного промпродукта необходимо более детально исследовать исходное урансодержащее сырье, поступающее в технологический цикл, и дать термодинамическую оценку их поведения в процессе выщелачивания руды.

Химический состав усредненной пробы руды, перерабатываемой в технологическом цикле, %: SiO_2 – 5,38; FeO – 4,50; Fe_2O_3 – 2,14; CaO – 3,50; Al_2O_3 – 15,15; Na_2O – 0,40; K_2O – 3,00; MnO – 0,25; P_2O_5 – 0,26; CO_2 – 4,90; S – 0,40; PbO – 0,01.

Рентгенофазовый анализ, выполненный на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА, показал основные фазы исследуемого образца: мусковит $\text{KAl}_2[\text{OH}]_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кварц SiO_2 , не более 10 % ангидрита CaSO_4 , глинистого минерала $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, параволластонита CaSiO_3 .

В целях определения форм нахождения РЗЭ в сырье проба исходной руды была исследована методом рентгеноспектрального микроанализа на электронно-зондовом микроанализаторе SUPERPROBE-733, фирмы JEOL, Япония.

Анализы элементного состава минералов (микровключений) и фотосъемку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Англия), установленного на электронозондовом микроанализаторе SUPERPROBE-733 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА.

Для анализа были изготовлены аншлифы М-1 и М-2 пробы рудного материала. В аншлифе выбраны зерна из разных участков, в которых сосредоточены редкоземельные элементы. В первом выбраны три участка (*a*, *b*, *c*), во втором также три (*d*, *e*, *f*). Данные зерна и прилегающие к ним области представлены на рис.1.

Зерна представлены ярким пятном (1), а прилегающие области более темными (2, 3). Выполненный анализ зерен и прилегающих областей показал, что в аншлифе рудного материала пробы М-1 редкоземельные элементы, сосредоточенные в зерне, на всех участках представлены фосфатами. На участке *a* в состав зерна, кроме фосфатов, входят силикаты алюминия, на участке *b* — незначительное количество фосфата кальция, на участке *c* — фосфата калия.

Прилегающие области на участке *b* в зоне 2 содержат фосфаты, фториды и в меньшей степени силикаты кальция, в зоне 3 — оксиды и в незначительных количествах силикаты марганца, железа, калия, кальция, магния и алюминия. На участке *c* в зоне 2 преобладают силикаты магния, калия и алюминия. Железо присутствует в виде оксида.

В отличие от образца М-1 в состав зерна в образце М-2 входят исключительно фосфаты.

Прилегающие к зерну зоны участков *d* (зона 2), *e* (зоны 2, 3), *f* (зона 2) содержат силикаты и частично оксиды, участка *f* (зона 3) — оксиды, фториды, силикаты и фосфаты. В пробах М-1 и М-2 редкоземельные элементы представлены легкой группой.

Исследования показали, что усредненная проба карбонатной урансодержащей руды Северо-Казахстанского рудного массива содержит мусковит, каолинит, кварц, доломит, параволластонит и глинистый минерал, а РЗЭ, в основном легкой группы, присутствуют в виде фосфатов.

Применение термодинамических методов для исследования химических реакций в настоящее время дает возможность установить, какие из них в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении и концентрации могут протекать самопроизвольно, каково положение равновесия и как следует изменить эти условия, чтобы процесс мог протекать в нужном направлении в требуемой степени.

В процессе переработки урановых руд имеет место и кислотное, и щелочное выщелачивание [1]. Используя математический аппарат [2] и компьютерную программу, рассчитали термодинамические параметры процессов взаимодействия фазовых составляющих карбонатной урансодержащей руды с кислотами, щелочами и карбонатами (таблица).

Из таблицы следует, что реакция взаимодействия мусковита $KAl_2[OH]_2(AlSi_3O_{10})$ с серной кислотой термодинамически возможна уже при 25 °С, так как изменение свободной энергии Гиббса составляет величину $-5427,79$ кДж/моль. Взаимодействие мусковита с азотной кислотой,

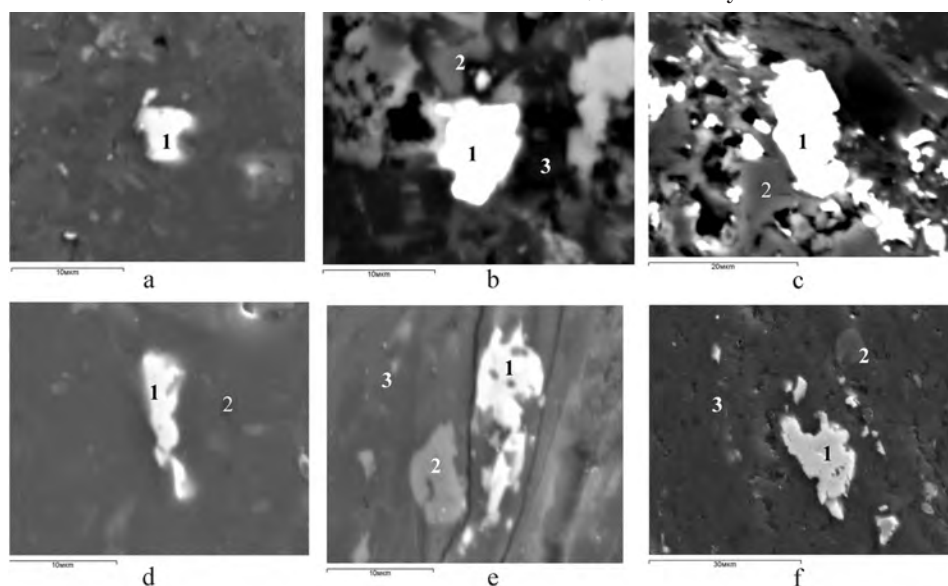


Рис.1. Зерна РЗЭ на участках *a–c* аншлифа пробы М-1 и на участках *d–f* аншлифа пробы М-2.

Энергия Гиббса химических реакций

№№ п/п	Возможные реакции взаимодействия фазовых составляющих урановой руды с кислотами, щелочами и карбонатами	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{368}^0$, кДж/моль
1	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O + 3 H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2 SiO_2 + 5 H_2O$	+3843,31	–
2	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O + 6 HNO_3 = 2 Al(NO_3)_3 + 2 SiO_2 + 5 H_2O$	+3458,99	–
3	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O + 4 NaOH = 2 Al(OH)_3 + 2 Na_2SiO_3 + H_2O$	–30,512	–
4	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O + 2 Na_2CO_3 = 2 Al(OH)CO_3 + 2 Na_2SiO_3 + H_2O$	+4041,25	–
5	$K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2H_2O + 10 H_2SO_4 = 3 Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 6 SiO_2 + 12 H_2O$	–5427,794	–
6	$K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2H_2O + 16 NaOH = 4 NaAl[OH]_4 + 2 KOH + 6 Na_2SiO_3 + H_2O$	–4509,23	–
7	$K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2H_2O + 14 HNO_3 = 2 KNO_3 + 4 Al(NO_3)_3 + 6 SiO_2 + 9 H_2O$	–4281,78	–
8	$K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2H_2O + 6 Na_2CO_3 + H_2O = KHCO_3 + 4 Al(OH)_3 + Na_2SiO_3 + H_2O + KOH$	–2837,300	–
9	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 10 HNO_3 = 2 Ca(NO_3)_2 + SiO_2 + 5 H_2O + 2 Al(NO_3)_3$	–346,99	–
10	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2 NaOH + 4 H_2O = 2 Ca(OH)_2 + 2 Al(OH)_3 + Na_2SiO_3$	–967,99	–
11	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 5 H_2SO_4 = 2 CaSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + SiO_2 + 5 H_2O$	–194,50	–
12	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2 Na_2CO_3 + 4 H_2O = 2 CaCO_3 + 2 Al(OH)_3 + Na_2SiO_3 + 2 NaOH$	+45,10	–
15	$CaMg(CO_3)_2 + 2 H_2SO_4 = CaSO_4 + MgSO_4 + 2 CO_2 (g) + 2 H_2O$	–219,226	–239,862
16	$CaMg(CO_3)_2 + 4 HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + 2 CO_2 (g) + 2 H_2O$	–107,023	–116,773
17	$CaMg(CO_3)_2 + 4 NaOH = Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 + 2 Na_2CO_3$	–145,920	–146,636
18	$CaSiO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + SiO_2 + H_2O$	–179,207	–177,710
19	$CaSiO_3 + 2 HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + SiO_2 + H_2O$	–123,872	–117,440
21	$CaSiO_3 + 2 NaOH = Ca(OH)_2 + Na_2SiO_3$	–56,755	–55,762
22	$CaSiO_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SiO_3$	+2,194	+2,952
23	$2 LaPO_4 + 3 H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 2 H_3PO_4$	–203,258	–192,529

со щелочью и с карбонатами протекает менее успешно, чем с серной кислотой. Изменение энергии Гиббса в первом случае составляет –4281,78, а во втором и третьем –4509,23 и –2896,17 кДж/моль соответственно.

Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ при нормальных условиях, в отличие от мусковита, не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами. Изменение энергии Гиббса во всех случаях положительно.

Глинистый минерал $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ достаточно активно взаимодействует с кислотами и со щелочью, но не взаимодействует с карбонатами.

Изменение свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия доломита $CaMg(CO_3)_2$ и параволластанита $CaSiO_3$ рассчитано с помощью компьютерной программы в диапазоне температур 25–95 °С. Из таблицы видно, что доломит, как и параволластанит, более активно взаимодействует с серной кислотой, чем с азотной. С карбонатами параволластанит не взаимодействует.

Полученные данные позволяют расположить в ряд основные фазовые составляющие урановой руды по степени термодинамической вероятности их взаимодействия с серной кислотой: мусковит – глинистый минерал – доломит – параволластанит – каолинит.

РЗЭ присутствуют в урановой руде в виде фосфатов. В таблице представлены данные взаимодействия фосфата лантана, наиболее представительного элемента в рудах, с серной кислотой.

Видно, что фосфат лантана достаточно успешно взаимодействует с серной кислотой. Взаимодействие его со щелочами мало вероятно, а с карбонатами возможно при определенных условиях, так как $PP LaPO_4 = 3,7 \cdot 10^{-23}$, $PP La(OH)_3 = 6,5 \cdot 10^{-20}$, $PP La_2(CO_3)_3 = 4,0 \cdot 10^{-34}$.

Из вышеизложенного следует, что уже при 25 °С возможно растворение фазовых составляющих карбонатной урановой руды, кроме каолинита, в серной кислоте. При кислотном выщелачивании РЗЭ будут переходить в раствор, при щелочном реакции протекают менее успешно, при карбонатном в нормальных условиях не идут с некоторыми минералами.

При термодинамическом исследовании гидротермических процессов, в том числе процессов выщелачивания, возникает необходимость расчета зависимости равновесного состава системы от данных параметров. Определенные преимущества при этом имеет графическое отображение зависимости равновесного состава системы от рН и Eh в виде так называемых Eh–рН диаграмм [3]. Эти диаграммы в наглядной форме позволяют оценить зоны стабильности тех или иных соединений, их взаимные превращения при изменении налагаемых на систему условий. Такая оценка относится к условиям термодинамического равновесия, которое не всегда достигается в реальных процессах. Тем не менее, использование данных тер-

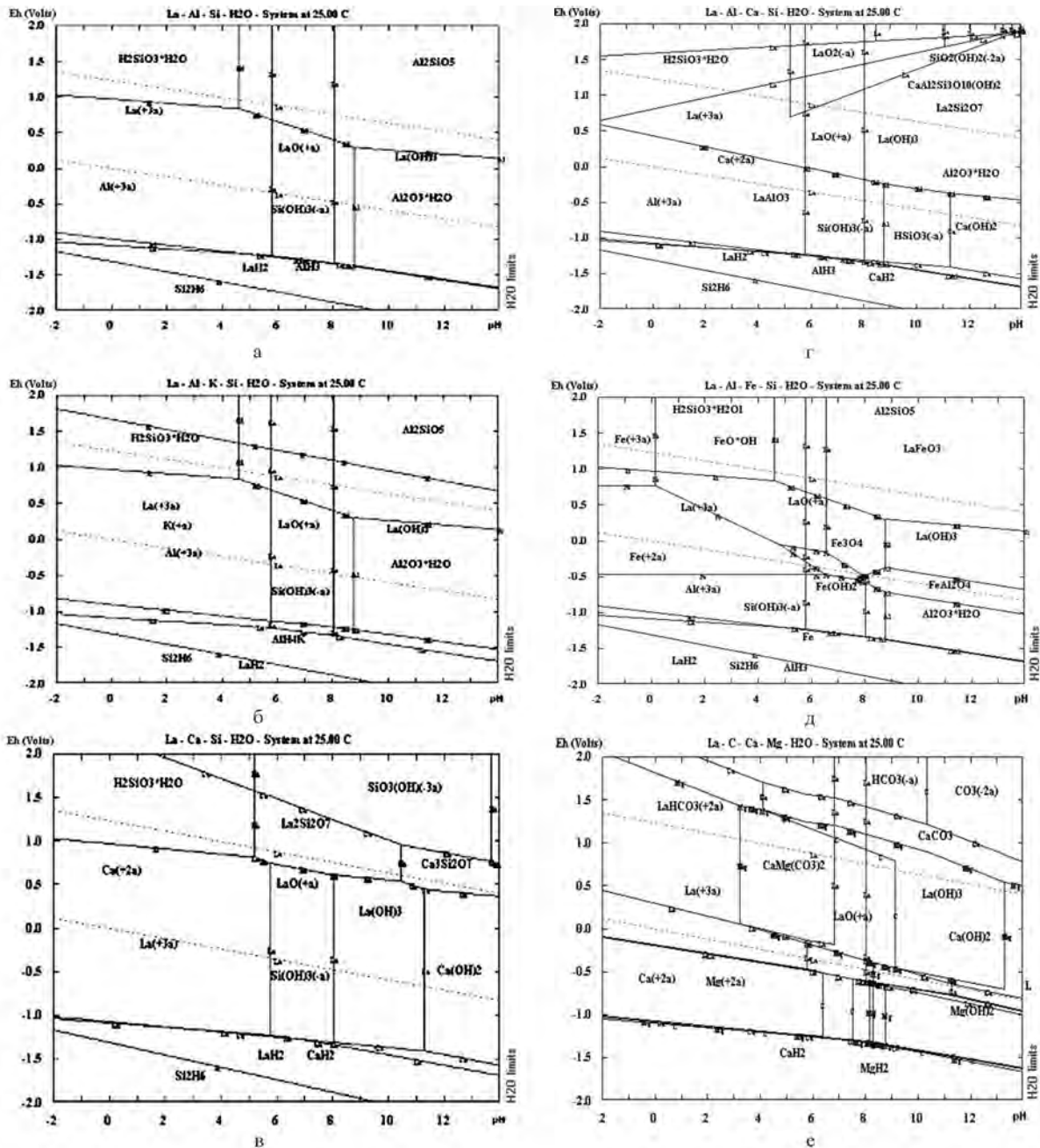


Рис.2. Диаграммы Eh–pH для систем La-Al-Si (а), La-Al-K-Si (б), La-Ca-Si (в), La-Al-Ca-Si (г), La-Al-Fe-Si (д), La-Al-Mg-Si (е).

модинамических исследований может быть полезным при выборе реагентов или условий реализации процесса. С помощью компьютерной программы были построены диаграммы для систем, имеющих место при выщелачивании урановой руды (рис.2).

На диаграмме La-Al-Si при 25 °С в кислой области можно выделить значительную по площади область существования La³⁺ в зоне положи-

тельных потенциалов, в этой же зоне отмечается термодинамическое равновесие La³⁺/LaO⁺ при pH 6 и LaO⁺/La(OH)₃ при pH 8. В кислой области в зоне отрицательных потенциалов область существования лантана граничит со значительной по площади областью алюминия, а в зоне положительных потенциалов с областью кремния — основных составляющих каолинита. Аналогичная картина наблюдается и в щелочной области.

Зона отрицательных потенциалов (от -1 до -2 В) — зона существования гидридов.

При повышении температуры распределение областей существования компонентов практически не меняется. При появлении в системе дополнительного компонента калия образуется значительная по площади область существования K^+ в зоне положительных потенциалов и сложного по составу гидрида AlH_4K в зоне отрицательных потенциалов.

Увеличение температуры приводит к сдвигу рН термодинамического равновесия La^{3+}/LaO^+ в кислую область: с 6 (при $25\text{ }^\circ\text{C}$) до 4 (при $95\text{ }^\circ\text{C}$), а $LaO^+/La(OH)_3$ соответственно с 8 до 6,5. Кроме того, при $95\text{ }^\circ\text{C}$ в щелочной области в зоне отрицательных потенциалов алюминий присутствует не только в виде гидрата оксида, но и сложного иона $Al(OH)_4^-$.

В системе $La-Ca-Si$ появляются области существования двухвалентного кальция и гидроксида кальция. В зоне отрицательных потенциалов на всем протяжении рН расположена область силикатов. Кислая область характеризуется наличием кремниевой кислоты, а щелочная — полисоединений кремния с кальцием и лантаном.

Повышение температуры способствует сдвигу рН термодинамического равновесия La^{3+}/LaO^+ и $LaO^+/La(OH)_3$ в кислую область.

Система $La-Al-Ca-Si$ характеризует выщелачивание глинистого минерала и в основных своих чертах похожа на предыдущие. В данной системе также имеет место термодинамическое равновесие La^{3+}/LaO^+ и $LaO^+/La(OH)_3$, которое по мере роста температуры сдвигается в кислую область; присутствуют области существования двухвалентного кальция, трехвалентных лантана и алюминия, а также их гидроксидов, гидридов и полисоединений кремния с кальцием и лантаном.

Из вышеописанного следует, что наличие в растворе кремния при определенных условиях может способствовать образованию силикатов редкоземельных элементов и, как следствие, их потерям.

Согласно таблице, в состав урановой руды входит свыше 6 % оксидов железа. В этой связи интересно рассмотреть систему $La-Al-Fe-Si$, которая отличается от предыдущих областями существования соединений железа: $FeO \cdot OH$, $LaFeO_3$, $FeAl_2O_4$, Fe_3O_4 , Fe^{3+} , Fe^{2+} и др. При сорбционном и экстракционном извлечении РЗЭ железом играет крайне негативную роль. Руководствуясь данной системой, необходимо обратить внимание на строгое соблюдение значений рН при разработке технологии извлечения РЗЭ.

В системе $La-Ca-Mg-C$ термодинамическое равновесие La^{3+}/LaO^+ и $LaO^+/La(OH)_3$ сменяется более сложным: La^{3+}/LaO^+ ; $LaO^+/LaHCO_3^{2+}$; $LaO^+/La(OH)_3$.

С повышением температуры области существования компонентов несколько трансформируются, а термодинамическое равновесие La^{3+}/LaO^+ , $LaO^+/LaHCO_3^{2+}$, $LaO^+/La(OH)_3$ сдвигается в кислую область.

Таким образом, анализ построенных Eh — рН диаграмм указывает на различные формы существования лантана в кислых и щелочных растворах в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и компонентов системы.

В области низких значений рН, соответствующих условиям сернокислого выщелачивания урансодержащей руды, существование лантана в растворе в виде трехвалентного катиона обеспечивается значениями окислительно-восстановительного потенциала 0,5–1,4 В в одних системах, в других — 0,0–1,0 В. При карбонатном выщелачивании лантан присутствует в виде карбонатов, область существования которых находится в зоне окислительно-восстановительных потенциалов от $-1,8$ до 0,5 В.

На основании физико-химических исследований и термодинамического анализа можно сделать вывод, что при кислотном выщелачивании урансодержащей руды РЗЭ переходят в раствор, а при щелочном и карбонатном остаются в осадке. Негативную роль при последующем их извлечении будут играть кремний и железо.

Полученные результаты позволяют сузить круг исследуемых объектов в процессе изучения балансового распределения РЗЭ и станут основой для выбора промпродуктов и отходов уранового производства в качестве техногенного сырья для их извлечения.

В дальнейшем наряду с теоретическими будут продолжены и прикладные исследования, которые позволят разработать рациональную технологию попутного извлечения РЗЭ из карбонатных урансодержащих руд с получением селективных концентратов и индивидуальных металлов.

Список литературы

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. — М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. — 407 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1976. — 543 с.
3. Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенидных материалов. — Алма-Ата: Наука, 1983. — 176 с.

Поступила в редакцию 28.09.09

Physical and Chemical Investigation of Carbonate Uranium Containing Kazakhstan Ores and Rare-Earth Elements Extraction Prospects

Bekturganov S.N., Surkova T.Ju., Julusov S.B., Pavlov A.V.

*JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy
and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan*

The data of thermodynamic analysis of carbonate uranium ores interaction with acidic and alkaline reagents are considered. The obtained data can become the basis for industrial products and waste of uranium manufacture selection as man-caused raw materials for extraction of rare-earth elements.

Key words: carbonate uranium ore, rare-earth elements, thermodynamic analysis.

Received September 28, 2009

УДК 669.734.048.5

Дистилляционное рафинирование черного кадмия с высоким содержанием примесей

Володин В.Н., Акчулакова С.Т., Рузахунова Г.С., Храпунов В.Е.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

В результате исследования фазового равновесия жидкость-пар в системах кадмия с металлами-примесями и технологических испытаний разработан процесс рафинирования черного кадмия дистилляцией в вакууме с попутным извлечением таллия в виде черного металла. Для предотвращения кристаллизации никеля, меди и серебра процесс испарения кадмия предложено вести при давлении до 2 кПа.

Ключевые слова: кадмий, рафинирование, дистилляция, вакуум.

У результаті дослідження фазової рівноваги рідина-пара у системах кадмію з металами-домішками та технологічних випробовувань розроблено процес рафінування чорного кадмію дистилляцією у вакуумі з супутнім вилученням талію у вигляді чорного металу. Для запобігання кристалізації нікеля, міді та срібла процес випаровування кадмію запропоновано проводити при тиску до 2 кПа.

Ключевые слова: кадмій, рафінування, дистилляція, вакуум.

Институтом металлургии и обогащения АН КазССР (ныне АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения») для предприятий республики была разработана технология вакуумного рафинирования таллия дистилляцией в непрерывном режиме работы тарельчатого аппарата [1].

Использование технологии ограничивало содержание никеля в исходном черном кадмии до 0,2 % (мас.). Превышение концентрации никеля сверх указанного приводило к образованию кадмий-никелевого осадка, выпадающего на тарелях при обеднении расплава кадмием, а также к остановке аппарата.

В настоящее время технологический процесс организован периодически с дистилляцией кадмия из брикетов. При этом обязательным условием получения металла марки Кд-0 является ограничение концентрации цинка в брикетированном кадмии до 3,0 % (мас.), таллия — 0,1 % (мас.) [2].

В результате систематических исследований фазового равновесия жидкость-пар в бинарных системах кадмия с цинком [3], свинцом [4], таллием [5], медью [6], серебром [7], сурьмой [8], ртутью [9] и мышьяком получены полные диаграммы состояния, приведенные на рис.1–5, при атмосферном давлении и в вакууме (100 и 10 Па).