

*А.П. ДУЛЕНИН, О.Ф. БЕКТЕБАЕВ, А.Э. ПИРМАТОВ,
А.В. МАТЮШКИН, К.К. КАСЫМЖАНОВ, М.Е. РАХМЕТОВ, А.Т. ШОИНБАЕВ*

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО УРАНСОДЕРЖАЩЕГО МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ

Представлены результаты определения энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, констант равновесия реакций взаимодействия составляющих компонентов концентрата, представленных молибденитом, триоксидом молибдена, халькопиритом, пиритом, ванадием, ураном, цирконием, рением, арсенопиритом, апатитом, кальцитом, при спекании с карбонатом натрия в присутствии окислителя и без него.

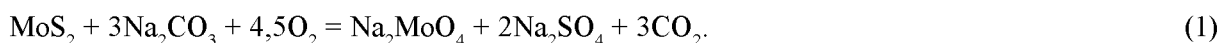
Метод спекания молибденитового концентрата с карбонатом натрия выгодно отличается от других способов разложения простой, короткой и экономичной технологической схемой, обеспечивающей максимальный вывод основ-

ного и ряда сопутствующих металлов на первой операции, комплексным извлечением ценных компонентов, меньшими затратами реагентов, возможностью утилизации промышленных сбросов.

Несмотря на известные работы в этом направлении, процесс спекания урансодержащего молибденитового концентрата с карбонатом натрия в присутствии окислителя исследован далеко недостаточно. Полученные результаты исследований в области гидрометаллургии переработки урансодержащего молибденитового концентрата не могут считаться окончательными ни в технологическом, ни в теоретическом отношении. Успешное решение этой задачи во многом связано с возможностью использования метода термодинамического моделирования.

В настоящей работе изложены результаты определения энергии Гиббса, энтропии, энтальпии, констант равновесия реакций взаимодействия минеральных фаз концентрата с карбонатом натрия при спекании в присутствии окислителя. Расчеты энергии Гиббса, энтропии, энтальпии, констант равновесия проводились с помощью компьютерной программы HSC Chemistry 5 (Chemistry Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database).

При рассмотрении системы урансодержащий молибденитовый концентрат + карбонат натрия в присутствии окислителя, а также без него для оценки термодинамической возможности протекания реакций взаимодействия концентрата и сопутствующих примесей с карбонатом натрия рассчитаны энергия Гиббса, энтропии, энтальпии, константы равновесия этих реакций, определялось влияние температуры в интервале 298,15+1273,15 К. При этом взаимодействие основных минералов, присутствующих в концентрате с карбонатом натрия, может сопровождаться образованием растворимых, нерастворимых и газообразных продуктов согласно следующим уравнениям. При взаимодействии молибденита с карбонатом натрия процесс окисления и растворения идет по реакции

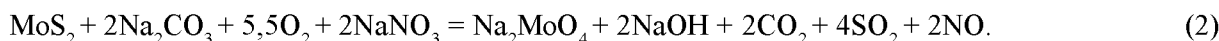


Термодинамические расчеты по уравнению (1) для 1 моля молибденита указывают на возможность протекания реакции окисления и растворения (табл. 1).

Таблица 1

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
К	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1756,437	-300,718	-1674,296	1,000E+308	308
373,15	-1758,237	-306,342	-1643,926	1,38E+230	230,141
473,15	-1759,6	-309,658	-1613,085	1,25E+178	178,096
573,15	-1740,075	-271,62	-1584,395	2,56E+144	144,408
673,15	-1746,092	-281,18	-1556,815	6,53E+120	120,815
773,15	-1727,777	-256,224	-1529,677	2,26E+103	103,355
873,15	-1723,043	-250,554	-1504,272	9,95E+89	89,998
973,15	-1689,231	-214,713	-1480,283	2,90E+79	79,462
1073,15	-1687,375	-212,889	-1458,913	1,04E+71	71,017
1173,15	-1727,96	-250,259	-1434,369	7,43E+63	63,871
1273,15	-1729,914	-251,857	-1409,262	6,67E+57	57,824

При взаимодействии молибденита с карбонатом натрия в присутствии NaNO_3 процесс окисления и растворения идет по реакции

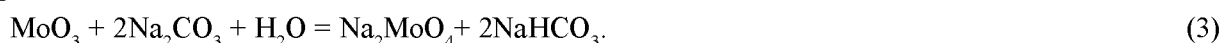


Термодинамические расчеты по уравнению (2) для 1 моля молибденита указывают на возможность протекания реакции окисления и растворения (табл. 2).

Таблица 2

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
К	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1550,295	479,86	-1681,368	1,000E+308	308
373,15	-1593,388	342,618	-1721,236	9,20E+240	240,964
473,15	-1625,281	268,592	-1752,365	2,97E+193	193,473
573,15	-1665,543	189,693	-1774,265	5,17E+161	161,713
673,15	-1735,907	74,114	-1785,796	3,84E+138	138,585
773,15	-1789,669	-0,529	-1789,26	7,83E+120	120,894
873,15	-1839,604	-61,239	-1786,134	7,26E+106	106,861
973,15	-1891,922	-117,943	-1777,145	2,50E+95	95,398
1073,15	-1946,704	-171,509	-1762,649	6,35E+85	85,803
1173,15	-2062,461	-274,621	-1740,29	3,11E+77	77,493
1273,15	-2118,66	-320,593	-1710,498	1,53E+70	70,184

При взаимодействии триоксида молибдена (VI) с карбонатом натрия процесс растворения идет по реакции

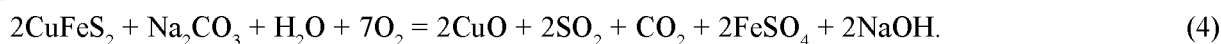


Термодинамические расчеты по уравнению (3) для 1 моля триоксида молибдена (VI) указывают на возможность протекания реакции растворения (табл. 3).

Таблица 3

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-74,059	-45,32	-61,679	6,25E+11	11,796
373,15	-75,918	-54,084	-55,737	6,35E+07	7,803
473,15	-74,546	-50,705	-50,555	3,82E+05	5,582
573,15	-76,248	-53,85	-45,384	1,37E+04	4,136
673,15	-82,791	-64,293	-39,513	1,17E+03	3,066
773,15	-64,253	-38,946	-34,142	2,03E+02	2,307
873,15	-63,556	-38,137	-30,256	6,46E+01	1,81
973,15	-35,619	-8,653	-27,198	2,88E+01	1,46
1073,15	-41,306	-14,192	-26,076	1,86E+01	1,269
1173,15	-158,542	-120,533	-17,138	5,80E+00	0,763
1273,15	-167,552	-127,904	-4,711	1,56E+00	0,193

При взаимодействии халькопирита с карбонатом натрия процесс окисления и растворения идет по реакции

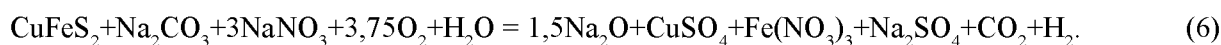
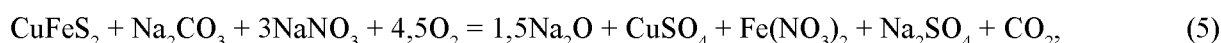


Термодинамические расчеты по уравнению (4) для 1 моля халькопирита указывают на возможность протекания процесса окисления и растворения (табл. 4).

Таблица 4

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-2202,964	-700,256	-2011,689	1,000E+308	308
373,15	-2214,39	-739,437	-1938,47	2,37E+271	271,375
473,15	-2207,079	-720,779	-1866,043	1,06E+206	206,024
573,15	-2196,516	-702,5	-1793,878	3,17E+163	163,501
673,15	-2188,347	-688,303	-1725,015	7,37E+133	133,868
773,15	-2193,45	-695,458	-1655,757	7,48E+111	111,874
873,15	-2216,921	-723,725	-1585	6,73E+94	94,828
973,15	-2235,107	-743,508	-1511,562	1,38E+81	81,141
1073,15	-2248,494	-756,597	-1436,552	8,49E+69	69,929
1173,15	-2291,949	-795,305	-1358,937	3,25E+60	60,512
1273,15	-2305,23	-806,171	-1278,853	2,97E+52	52,473

При взаимодействии халькопирита с карбонатом натрия в присутствии нитрата натрия процесс окисления и растворения может идти по реакциям



Термодинамические расчеты по уравнениям (5), (6) для 1 моля халькопирита указывают на возможность протекания реакции окисления и растворения (табл. 5, 6).

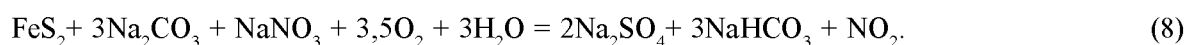
Таблица 5

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1119,08	-755,883	-912,61	3,42E+174	174,534
373,15	-1144,21	-833,949	-833,026	4,16E+116	116,619
473,15	-1173,61	-903,439	-746,144	2,40E+82	82,379
573,15	-1204,58	-962,269	-653,054	3,32E+59	59,522
673,15	-1285,28	-1097,31	-546,626	2,63E+42	42,42
773,15	-1320,54	-1146,24	-434,32	2,22E+29	29,345
873,15	-1363,13	-1197,91	-317,171	9,46E+18	18,976
973,15	-1402,51	-1240,65	-195,169	3,00E+10	10,477
1073,15	-1436,05	-1273,47	-69,426	2,40E+03	3,38
1173,15	-1477,83	-1311,31	60,528	2,02E-03	-2,695
1273,15	-1497	-1327,23	192,77	1,23E-08	-7,91

Таблица 6

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-826,451	-567,815	-671,353	2,48E+128	128,394
373,15	-860,775	-677,796	-607,855	1,25E+85	85,096
473,15	-893,582	-755,372	-536,177	1,58E+59	59,198
573,15	-928,975	-822,624	-457,488	4,98E+41	41,697
673,15	-1016,63	-968,824	-364,468	1,92E+28	28,284
773,15	-1059,02	-1027,64	-264,504	7,44E+17	17,872
873,15	-1108,68	-1087,9	-158,777	3,16E+09	9,499
973,15	-1155,06	-1138,23	-47,388	3,50E+02	2,544
1073,15	-1195,53	-1177,83	68,457	4,65E-04	-3,332
1173,15	-1244,19	-1221,8	189,159	3,78E-09	-8,423
1273,15	-1270,18	-1243,3	312,733	1,47E-13	-12,832

При взаимодействии пирита с карбонатом натрия в присутствии нитрата натрия процесс окисления и растворения идет по реакции



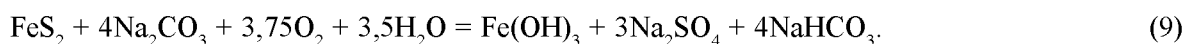
Термодинамические расчеты по уравнениям (7), (8) для 1 моля пирита указывают на возможность протекания реакции окисления и растворения (табл. 7, 8).

Таблица 7

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1467,86	-427,539	-1351,08	2,45E+258	258,389
373,15	-1484,23	-488,154	-1302,08	1,92E+182	182,284
473,15	-1484,54	-488,799	-1253,26	2,34E+138	138,369
573,15	-1470,22	-460,534	-1206,27	8,78E+109	109,944
673,15	-1500,16	-510,281	-1156,66	5,77E+89	89,761
773,15	-1513,45	-529,018	-1104,44	4,20E+74	74,623
873,15	-1520,81	-537,89	-1051,15	7,73E+62	62,888
973,15	-1531,05	-548,981	-996,812	3,23E+53	53,509
1073,15	-1542,65	-560,316	-941,346	6,65E+45	45,823
1173,15	-1596,72	-609,7	-881,45	1,78E+39	39,25
1273,15	-1612,17	-622,338	-819,84	4,36E+33	33,639

Таблица 8					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1524,77	-500,076	-1388,17	3,04E+265	265,483
373,15	-1541,78	-562,701	-1331,81	2,79E+186	186,446
473,15	-1542,48	-564,289	-1275,48	6,64E+140	140,822
573,15	-1528,37	-536,428	-1220,92	1,90E+111	111,279
673,15	-1558,38	-586,294	-1163,71	2,04E+90	90,309
773,15	-1571,64	-604,997	-1103,89	3,85E+74	74,586
873,15	-1578,91	-613,755	-1043,01	2,52E+62	62,401
973,15	-1589,01	-624,692	-981,091	4,63E+52	52,665
1073,15	-1600,44	-635,863	-918,063	4,89E+44	44,69
1173,15	-1654,32	-685,08	-850,621	7,54E+37	37,877
1273,15	-1669,57	-697,553	-781,48	1,16E+32	32,065

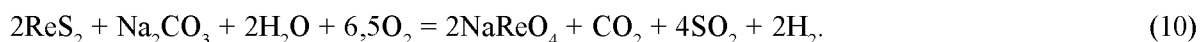
При взаимодействии пирита с карбонатом натрия процесс окисления и растворения идет по реакции



Термодинамические расчеты по уравнению (9) для 1 моля пирита указывают на возможность протекания процесса окисления и растворения (табл. 9).

Таблица 9					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1701,746	-739,551	-1499,737	6,60E+286	286,82
373,15	-1717,809	-800,861	-1418,968	4,44E+198	198,648
473,15	-1714,188	-792,255	-1339,333	7,44E+147	147,871
573,15	-1693,256	-751,334	-1262,629	1,20E+115	115,081
673,15	-1706,578	-772,554	-1186,534	1,20E+92	92,08
773,15	-1718,121	-788,969	-1108,13	7,45E+74	74,872
873,15	-1722,376	-794,028	-1029,071	3,69E+61	61,567
973,15	-1731,253	-803,624	-949,207	8,99E+50	50,954
1073,15	-1742,874	-814,971	-868,288	1,85E+42	42,267
1173,15	-1827,56	-891,621	-781,555	6,34E+34	34,802
1273,15	-1843,915	-904,999	-691,715	2,41E+28	28,382

При взаимодействии дисульфида рения с карбонатом натрия процесс окисления и растворения идет по реакции



Термодинамические расчеты по уравнению (10) для 1 моля дисульфида рения указывают на возможность протекания процесса окисления и растворения (табл. 10).

Таблица 10					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-1621,712	50,99	-1635,64	1,000E+308	308
373,15	-1640,103	-12,782	-1635,333	8,67E+228	228,938
473,15	-1648,12	-31,713	-1633,115	2,03E+180	180,307
573,15	-1659,727	-53,806	-1628,889	2,90E+148	148,463
673,15	-1678,367	-83,68	-1622,038	7,52E+125	125,876
773,15	-1697,942	-110,879	-1612,216	8,54E+108	108,932
873,15	-1715,795	-132,578	-1600,035	5,34E+95	95,727
973,15	-1735,037	-153,428	-1585,728	1,33E+85	85,122
1073,15	-1755,704	-173,632	-1569,37	2,48E+76	76,394
1173,15	-1807,038	-219,356	-1549,7	1,02E+69	69,006
1273,15	-1828,761	-237,125	-1526,865	4,46E+62	62,649

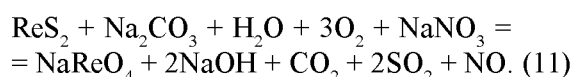
Таблица 11

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	-734,879	206,687	-791,335	2,19E+151	151,34
373,15	-744,565	173,39	-809,265	1,96E+113	113,293
473,15	-739,847	186,099	-827,9	2,55E+91	91,406
573,15	-737,697	188,375	-845,664	1,19E+77	77,077
673,15	-751,274	165,843	-862,911	9,23E+66	66,965
773,15	-763,181	149,265	-878,584	2,31E+59	59,363
873,15	-773,322	136,945	-892,896	2,63E+53	53,42
973,15	-784,804	124,508	-905,969	4,29E+48	48,633
1073,15	-797,669	111,936	-917,793	4,75E+44	44,676
1173,15	-841,169	73,191	-927,033	1,90E+41	41,28
1273,15	-855,038	61,846	-933,778	2,06E+38	38,314

Таблица 12

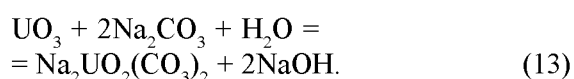
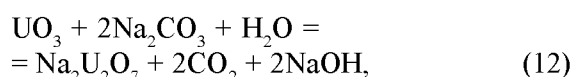
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
273,15	3416,976	223,051	3356,05	0,00E+00	
373,15	3367,67	66,661	3342,795	0,00E+00	
473,15	3326,599	-29,091	3340,363	0,00E+00	
573,15	3278,856	-122,304	3348,955	5,81E-306	-305,236
673,15	3218,963	-217,356	3365,276	6,95E-262	-261,158
773,15	3140,021	-326,883	3392,75	5,81E-230	-229,236
873,15	3061,82	-421,899	3430,2	5,99E-206	-205,223
973,15	2975,202	-515,736	3477,091	2,23E-187	-186,651
1073,15	2880,135	-608,659	3533,317	1,01E-172	-171,995
1173,15	2688,933	-778,947	3602,754	3,75E-161	-160,426
1273,15	2582,441	-866,033	3685,031	6,29E-152	-151,202

При взаимодействии дисульфида рения с карбонатом натрия в присутствии NaNO_3 процесс окисления и растворения идет по реакции



Термодинамические расчеты по уравнению (11) для 1 моля дисульфида рения в присутствии нитрата натрия указывают на возможность протекания реакции окисления и растворения (табл. 11).

При взаимодействии оксида урана (VI) с карбонатом натрия процесс растворения может протекать по реакциям



Термодинамические расчеты по уравнению (12) для 1 моля оксида урана (VI) указывают на возможность протекания процесса растворения (табл. 12).

Полученные в итоге термодинамические расчеты значений ДН, ДS и ДG и констант равновесия для реакций окисления и растворения составляющих компонентов урансодержащего молибденитового концентрата приведены в табл. 1–12. Как видно из приведенных реакций взаимодействия составляющих компонентов концентрата с карбонатом натрия в присутствии нитрата натрия, образующиеся при этом продукты реакций являются результатом не только процесса растворения, но и окислительно-восстановительных реакций.

Кроме того найденные значения констант равновесия и энергии Гиббса реакций указывают на возможность протекания реакций между составляющими компонентами концентрата и карбонатом натрия при атмосферном давлении в интервале температур 298,15–1000 К.

Резюме

Гиббс энергиясы, энтропия, энтальпия және тепендік константасы мен тотықтырғыш қатысында және

тотықтырғыш қатысынсыз күйдіру арқылы натрий карбонатымен құрамында ураны бар молибденит концентраты фазасын құрайтын әрекеттесу реакциясы анықталынған қорытындылар қарастырылған. Тепе-теңдік константасы және Гиббс энергиясының есептелуі HSC Chemistry компьютерлік бағдарламасы көмегімен жүргізілді. Тепе-теңдік константасы және Гиббс энергиясы реакциясының есебі қарастырылған реакцияның

температурасы 298,15–1000 К интервалында жүру мүмкіндігімен анықталады.

Гидрометаллургический завод СГХК,

г. Степногорск

*Институт металлургии и
обогащения МОН РК,*

г. Алматы

Поступила 10.01.2006 г.