

Э. Я. МАРЕМЯЭ, О. Г. КИРРЕТ

РАЗЛОЖЕНИЕ ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ МАЛОМ КОЛИЧЕСТВЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Публикуемая статья является продолжением работ [1—3], посвященных комплексному исследованию диктионемовых сланцев, проведенному в Институте химии АН Эстонии в 1960—1975 гг. В описываемой здесь части исследования участвовали сотрудники сектора обогажительных процессов М.-А. Плом, В. Эльбрехт, Л. Раннула, Л. Сирель и В. Ахелик под руководством Р. Коха.

Изучение разложения золы диктионемовых сланцев (далее — сланец) большими количествами серной кислоты [3] показало, что при $T : Ж$ в пределах от 1 : 2 до 1 : 8 степень извлечения металлов в раствор практически одинакова, а стехиометрический расход 96 %-ной H_2SO_4 при максимально достигаемом разложении выражается соотношением $T : Ж \approx 1 : 0,4$. Поэтому логическим продолжением работы стало изучение сульфатизации сланца при меньшем расходе серной кислоты.

В публикуемой статье характеризуется сернокислотное вскрытие «в пасте» (то есть при $T : Ж > 2$) — так наз. метод сульфатирующего обжига золы сланца с последующим выщелачиванием прокаленной смеси — спека.

Экспериментальная часть

Изучены процессы сульфатизации золы и выщелачивания сернокислотного спека, а также распределение серной кислоты в процессе сульфатизации в зависимости от продолжительности этого процесса.

Исходными веществами служили золы сланца, охарактеризованные в [3].

Сульфатизация золы. Навеску золы (20,0 г) помещали в платиновую чашку, добавляли H_2SO_4 в выбранном количестве и тщательно перемешивали до полной однородности. Полученную пасту в этой же чашке прокачивали в электропечи при выбранных температуре и продолжительности. Во всех опытах все параметры сульфатизации, кроме одного — исследуемого, были постоянными: температура озоления сланца $810^\circ C$, концентрация H_2SO_4 96 %, отношение твердой и жидкой фаз разлагаемой смеси $T : Ж = 1 : 1$, температура прокаливания смеси $260—300^\circ C$, продолжительность прокаливания 30 мин.

Изучали зависимость степени извлечения металлов в раствор из золы сланца от различных параметров процесса сульфатизации, которые перечислены ниже вместе с пределами варьирования: 1) температура сжигания (озоления) сланца в кипящем слое ($560—970^\circ C$); 2) крупность исходного вещества ($-5,0; +0$ мм); 3) концентрация

H₂SO₄ (30—96 %); 4) количество жидкой фазы в реакционной смеси (Т : Ж от 1 : 1 до 1 : 0,2); 5) температура процесса сульфатизации (20—700 °С); 6) продолжительность сульфатизации (5—60 мин).

Выщелачивание сернокислотного спека — обработку его с целью перевести полученные сульфаты металлов в раствор — проводили в круглодонных трехгорловых колбах вместимостью 250 мл, которые были снабжены механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колбы нагревали на электроплитках. Все параметры выщелачивания, кроме одного — исследуемого, были постоянными: концентрация H₂SO₄ 2 %, Т : Ж = 1 : 10 (относительно исходной золы), температура процесса (равная температуре кипения пульпы выщелачивания) 101—102 °С, продолжительность 30 мин.

Изучали зависимость степени извлечения металлов в раствор из золы сланца от следующих параметров выщелачивания, которые перечислены ниже вместе с пределами варьирования: 1) концентрация выщелачивающего агента — H₂SO₄ (0—50 %); 2) температура процесса 20—110 °С при трех концентрациях выщелачивающего агента: (1) 0 % H₂SO₄ (вода), (2) 2 % H₂SO₄, (3) 30 % H₂SO₄; 3) продолжительность процесса (5—120 мин).

Нерастворимый остаток отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре горячей водой до Т : Ж = 1 : 25 (относительно исходной золы), и высушивали в термошкафу при 105—110 °С. Сухие остатки и фильтраты анализировали: микроэлементы (Ti, Mo, V и U) определяли химически [2], макроэлементы (Fe и Al) — комплексометрически [4].

Распределение серной кислоты в процессе сульфатизации в зависимости от продолжительности нагревания реакционной смеси. Для изучения этой зависимости по 5,0 г золы и 96 %-ной H₂SO₄ смешивали в платиновой чашке до полной однородности и прокаливали пасту в электропечи в интервале температур 240—290 °С в течение 5, 10, 15, 30, 45 и 60 мин. Вынутые из печи и остывшие пробы взвешивали, растворяли, постоянно перемешивая, в 50 мл воды при температуре кипения пульпы в течение 20 мин и фильтровали. Остаток на фильтре промывали малыми порциями горячей воды до тех пор, пока объем раствора не достигал 100 мл. В фильтрате и твердом остатке титрованием 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилоранжа определяли содержание свободной кислоты.

Обсуждение результатов

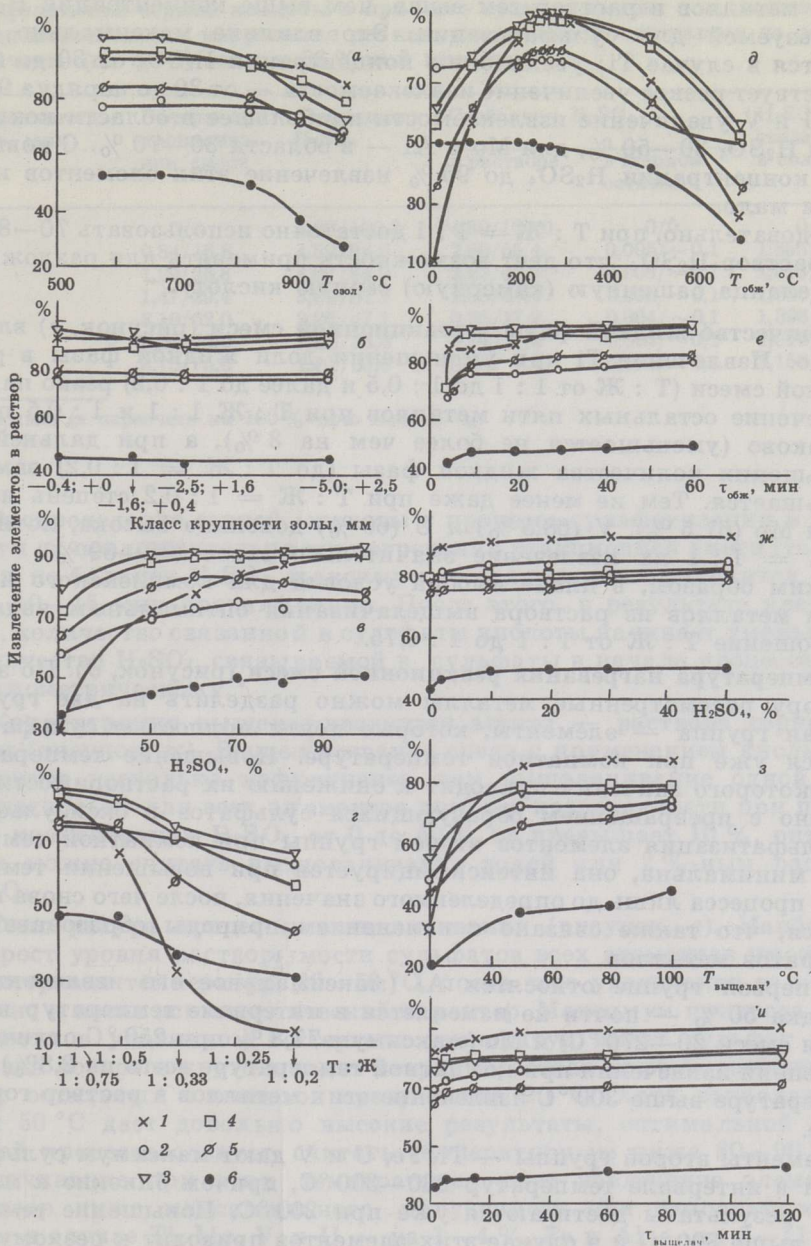
Охарактеризуем влияние различных факторов на эффективность сернокислотного разложения золы, рассматривая параметры как сульфатизации золы (п. 1—7), так и выщелачивания спека (п. 8—10).

1. Температура озоления сланца (рисунок, а). 1. Температура озоления из золы, полученной при сжигании сланца в кипящем слое при температурах 810 °С и выше, гораздо хуже, чем извлечение из золы, полученной при меньших температурах. U и V, а также Fe и Al имеют сходные тенденции извлечения при незначительных количественных различиях; меньше всего от температуры озоления зависит извлечение Mo и Ti.

Исходя из сказанного, можно считать оптимальной температурой озоления сланца 800—810 °С.

2. Крупность исходного материала (рисунок, б) в исследованном интервале не оказывает существенного влияния на результаты.

3. Концентрация раствора серной кислоты (рисунок, в). Степень извле-



Зависимость степени извлечения металлов при разложении золы сланца малыми количествами серной кислоты от различных факторов. Сульфатизация: *a* — температура озонения сланца, *б* — класс крупности золы, *в* — концентрация H_2SO_4 , *г* — соотношение $T : Ж$ в смеси, *д* — температура нагревания смеси, *е* — продолжительность нагревания смеси; выщелачивание: *ж* — концентрация H_2SO_4 , *з* — температура процесса, *и* — продолжительность. Условные обозначения: 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — V, 4 — U, 5 — Fe, 6 — Al

чения металлов в раствор тем выше, чем выше концентрация H_2SO_4 , используемой для сульфатизации. Это влияние максимально проявляется в случае Ti: увеличению концентрации H_2SO_4 от 30 до 96 % сопутствует резкое увеличение извлекаемости — от 30 до порядка 90 %. Для U и V увеличение извлекаемости наибольшее в области концентрации H_2SO_4 30—50 %, для Mo и Al — в области 30—70 %. С повышением концентрации H_2SO_4 до 96 % извлечение этих элементов изменяется мало.

Следовательно, при T : Ж = 1 : 1 достаточно использовать 70—80 %-ный раствор H_2SO_4 , что дает возможность применять для разложения золы сланца башенную (камерную) серную кислоту.

4. Количество жидкой фазы в реакционной смеси (рисунок, з) влияет двояко. Извлечение Ti при уменьшении доли жидкой фазы в реакционной смеси (T : Ж от 1 : 1 до 1 : 0,5 и далее до 1 : 0,2) резко падает. Извлечение остальных пяти металлов при T : Ж 1 : 1 и 1 : 0,5 почти одинаково (уменьшается не более чем на 3 %), а при дальнейшем уменьшении количества жидкой фазы (до T : Ж = 1 : 0,2) заметно уменьшается. Тем не менее даже при T : Ж = 1 : 0,2 степень извлечения Mo (67,5 %), V (68,5 %) и U (60 %) довольно высока, хотя при T : Ж = 1 : 1 их извлечение значительно выше (78—89 %).

Таким образом, в плане выбора условий для комплексного извлечения металлов из раствора выщелачивания оптимальным является соотношение T : Ж от 1 : 1 до 1 : 0,75.

5. Температура нагревания реакционной смеси (рисунок, д). По этому фактору рассмотренные металлы можно разделить на две группы. Первая группа — элементы, которые почти полностью сульфатируются уже при комнатной температуре. Повышение температуры до некоторого значения приводит к снижению их растворимости, что связано с превращением образующихся сульфатов в окисульфаты.

Сульфатизация элементов второй группы при комнатной температуре минимальна, она интенсифицируется при повышении температуры процесса лишь до определенного значения, после чего снова понижается, что также связано с изменением природы образовавшихся сульфатов металлов.

К первой группе относятся Al (максимальное его извлечение — порядка 50 % — почти не изменяется в интервале температур нагревания смеси 20—270 °C) и Mo (максимум 77,8 % при 250 °C отличается от степени извлечения при комнатной температуре всего на 2,8%). При температуре выше 300 °C извлечение этих металлов в раствор гораздо ниже.

Элементы второй группы — Ti, Fe, U и V дают максимум сульфатизации в интервале температур 230—300 °C, причем близкие к максимуму результаты достигаются уже при 200 °C. Повышение температуры выше 300 °C и в случае этих элементов приводит к резкому снижению их извлечения.

Следовательно, температурный интервал 230—300 °C является оптимальным для нагревания смеси при сульфатизации.

6. Продолжительность нагревания реакционной смеси (рисунок, е). Взаимодействие золы и H_2SO_4 , то есть процесс сульфатизации, длится не более 30 мин. В случае более длительного времени извлечение элементов в раствор остается почти на прежнем уровне. Для V, U и Al процесс сульфатизации занимает не более 10 мин. В случае Ti прирост степени его извлечения при 30—60-минутной сульфатизации по сравнению с 10-минутным процессом составляет 6 %, для Mo и Fe — всего 2—3 %. Следовательно, что касается аппаратурной и технологической стороны процесса сульфатизации, оптимальным временем нагревания смеси можно считать 10—15 мин.

Распределение серной кислоты в процессе сульфатизации в зависимости от продолжительности нагревания реакционных смесей, состоящих из равных количеств (по 5,0 г) золы и 96 %-ной кислоты*

Продолжительность, мин	Потеря при прокаливании смеси	Оставшаяся H_2SO_4	Свободная H_2SO_4		H_2SO_4 , связанная в соли
			в растворе	в твердом остатке	
0	0/0	4,80/100,0	4,80/100,0	0/0	0/0
5	0,84/16,8	4,52/94,2	2,60/55,4	0,005/~0,1	1,855/38,7
10	1,29/25,8	4,07/84,9	2,25/46,9	0,005/~0,1	1,815/37,9
15	1,47/29,4	3,89/81,1	2,08/43,4	0,005/~0,1	1,805/37,6
30	3,10/62,0	2,26/47,1	0,86/17,9	0,004/~0,1	1,396/29,1
45	3,50/70,0	1,86/38,8	0,54/11,3	0,004/~0,1	1,316/27,4
60	3,75/75,0	1,61/33,6	0,45/9,4	0,004/~0,1	1,156/24,1

* Граммы (в пересчете на 100 %-ную H_2SO_4)/%.

7. Распределение серной кислоты в процессе сульфатизации в зависимости от продолжительности нагревания реакционной смеси (таблица). Судя по балансу H_2SO_4 , максимум ее связывания приходится на первые 10—15 мин прокалывания. После этого, в результате улетучивания, количество связанной в сульфаты кислоты начинает уменьшаться. Количество H_2SO_4 , связываемой в сульфаты в начале процесса, равно стехиометрическому.

8. Концентрация выщелачивающего агента — раствора серной кислоты (рисунок, ж). Выщелачивание спека с применением кислых компонентов несколько эффективнее, чем выщелачивание одной водой. Но поскольку для всех элементов прирост извлекаемости при повышении концентрации H_2SO_4 от 0 до 50 % не превышает 10 %, оптимальным можно считать выщелачивание водой или 2 %-ным раствором H_2SO_4 .

9. Температура процесса выщелачивания (рисунок, з). Наибольший прирост уровня растворимости сульфатов всех элементов имеет место в интервале температур 20—50 °С, после чего увеличение ее незначительно и носит асимптотический характер. Максимум прироста растворимости в указанном интервале температур имеет сульфат титана, кривая которого круто уходит вверх, пересекая кривые растворимости всех остальных элементов сразу после 20 °С. Хотя выщелачивание при 50 °С дает довольно высокие результаты, оптимальной температурой процесса следует считать температуру не ниже 80—90 °С. Выщелачивание при этих температурах дает извлечение элементов в раствор ниже максимального, полученного при температуре кипения: в случае Ti, Mo, V и U — на 1—4 %, Fe и Al — на 5—11 %.

10. Продолжительность процесса выщелачивания (рисунок, и). При температуре 80—90 °С оптимальная продолжительность выщелачивания будет составлять 15—20 мин.

По результатам опытов, которые не представлены в этой статье, при меньших температурах процесса выщелачивание продолжается дольше: при 50 °С — 30 мин, при 20 °С — 60 мин.

Выводы

Извлечение металлов из золы дикинонемовых сланцев, обработанной небольшими количествами серной кислоты, будет максимальным при следующих условиях процесса, которые являются оптимальными.

Сульфатизация золы: температура озоления сланца 800—810 °С, крупность золы —5,0; + 0 мм, концентрация H₂SO₄ 70—80 %, соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж от 1 : 1 до 1 : 0,75, температура процесса 230—300 °С, продолжительность 10—15 мин.

Выщелачивание металлов из сульфатного спека: выщелачивающий агент вода или 2 %-ная H₂SO₄, температура процесса 80—90 °С, продолжительность 15—20 мин.

При таких условиях количество связываемой в сульфаты H₂SO₄, приходящееся на 1 т золы, равно 376 кг, а извлечение металлов составляет, %: Ti 81—91, Mo 75—78, V 80—92, U 81—90, Fe 74—83 и Al 45—50.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маремяэ Э. Я.* Проблема комплексного использования диктионемовых сланцев Эстонии в качестве сырья для металлургии // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 28—36.
2. *Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г.* Выщелачивание металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов // Там же. № 3. С. 238—246.
3. *Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г.* Разложение золы диктионемовых сланцев серной кислотой при большом количестве жидкой фазы // Там же. № 4. С. 354—361.
4. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии // ВИМС. — М., 1979.

*Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонии
г. Таллинн*

*Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн*

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
23.01.89

E. J. MAREMÄE, O. G. KIRRET

DECOMPOSITION OF ALUM SHALE ASHES WITH SULPHURIC ACID AT A LOW LIQUID PHASE CONTENT

Conditions of metal extraction with sulphuric acid at a low liquid phase content ($S : L \geq 1$) were studied and optimized for both the decomposition of ashes by sulphate roasting and the leaching process of sulphate ashes.

In the sulphate roasting process a weighed portion of ashes was placed into a platinum dish and mixed with a fixed quantity of H₂SO₄ to get a homogeneous paste. Then the latter was calcinated in an electric stove at fixed temperature and time. The leaching of the calcinated paste (clinker) was carried out in a heat-proof three-necked bulb equipped with a stirring-rod, a thermometer and a reflux condenser. The bulb was heated on an electric hot plate. In the sulphation and leaching experiments, all parameters were constant except the object under examination.

The dependence of the metal extraction from the clinker into solution upon different sulphation and leaching parameters in a fixed variation range was studied.

The optimal conditions determined were the following.

Decomposition of ashes by sulphate roasting ($S : L \geq 1$): temperature of alum shale fluidized-bed ashing; 800—810 °C (Figure, a); ash grain size —5,0; +0 mm (Figure, b); sulphuric acid concentration 70—80 % (Figure, c); solid to liquid

phase ratio (S : L) from 1 : 1 to 1 : 0,75 (Figure, *z*); sulphation temperature 230—300 °C (Figure, *o*); sulphation duration 10—15 min (Figure, *e*; Table). Leaching of sulphate ashes: the leaching agent water or 2% sulphuric acid (Figure, *κ*); temperature 80—90 °C (Figure, *z*); duration 15—20 min (Figure, *u*).

These process conditions provide the following extraction of metals, %: Ti 81—91; Mo 75—78; V 80—92; U 81—90; Fe 74—83; Al 45—50. The consumption of sulphuric acid in this process was 376 kg per t of ashes.

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemical and Biological Physics
Tallinn*

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*