

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.1.03>

УДК 665.7.032.57

Э. МАРЕМЯЭ, В. АХЕЛИК

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
БАЙСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОДУКТОВ
ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ
РЕАГЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ**

E. MAREMÄE, V. AHELİK

**METAL LEACHING FROM BAISUN OIL SHALE
AND ITS PROCESSING PRODUCTS
UNDER THE EFFECT OF DIFFERENT REAGENTS
IN VARIOUS CONDITIONS**

В Институте химии АН Эстонии в 1966—67 гг. под руководством **О. Киррета** и Р. Коха проведено исследование возможностей комплексного использования горючих сланцев (далее — сланец) Байсунского месторождения Узбекистана (Ширабадский район Сурхандарьинской области) с целью извлечения из них металлов. В публикуемой статье приводятся результаты изучения воздействия на сланец и продукты его переработки серной кислотой (концентрация до 80 %) и щелочами (концентрация до 10 %) при различных температурах, давлениях и соотношениях жидкой и твердой фаз.

Характеристика исходных веществ

В опытах использованы:

- исходный сланец (крупность —0,4 мм);
- зола от сжигания сланца при температуре 500 °С (крупность —1,0 мм — зола-I) и 900 °С (крупность —0,5 мм — зола-II);
- полукокс (крупность —0,8 мм).

Зола-I получена при сжигании сланца, помещенного тонким слоем на фарфоровые противни, в электропечи при температуре (500 ± 10) °С в течение 2 ч, зола-II — при сжигании сланца в топке с кипящим слоем в Институте термодинамики и электрофизики АНЭ [1]. Для получения полукокса сланец полукоксовали в лабораторной реторте при температуре 600 °С.

Химический состав исходного сланца приведен по Л. Рюндалу (табл. 1). Содержание некоторых металлов в продуктах переработки сланца, кг/т:

- зола-I: Ti 2,900, Mo 2,360, V 3,480, U 0,283;
- зола-II: Ti 3,120, Mo 2,263, V 2,500, U 0,260;
- полукокс: Ti 2,610, Mo 2,212, V 3,163, U 0,197.

Экспериментальная часть

Проведено пять серий опытов, в которых определены следующие зависимости.

1. Воздействие на сланец и продукты его переработки водным раство-

Таблица 1. Химический состав сланца Байсунского месторождения, %

Table 1. Chemical composition of the Baisun deposit oil shale, %

Компонент Component	Содержание Content
SiO ₂	23.90
TiO ₂	0.34
P ₂ O ₅	1.37
V ₂ O ₃	0.32
Al ₂ O ₃	7.26
FeS ₂	4.06
FeO	2.69
CaO	9.55
MgO	1.30
K ₂ O	1.17
Na ₂ O	0.50
SO ₃	1.93
CO ₂	4.86
MoO ₃	0.25
U ₃ O ₈	0.02
OB + H ₂ O (конституционная) Organic matter + water of constitution	39.76
Всего Total	99.28

ром, содержащим от 2 до 80 % серной кислоты, при температуре кипения реакционной смеси (для 2 %-ной H₂SO₄ — 102 °С, 20 %-ной — 103—104 °С, 50 %-ной — 119—126 °С, 80 %-ной — 186—193 °С) — зависимость от концентрации H₂SO₄. Отдельно рассмотрена двухступенчатая обработка 80 %-ной кислотой и водой.

2. Воздействие на золу-I и -II 2—80 %-ной H₂SO₄ — зависимость от температуры обработки.

3. Воздействие на золу-II 10 %-ной H₂SO₄ при температуре кипения реакционной смеси (101 °С) — зависимость от соотношения жидкой и твердой фаз в реакционной смеси.

4. Воздействие на продукты переработки сланца 5—10 %-ными растворами щелочей (NaOH, NaOH + Cl₂, Na₂CO₃) — зависимость от условий обработки.

5. Воздействие на сланец и золу-I 5—10 %-ными растворами щелочей (NaOH, Na₂CO₃) — зависимость от условий обработки в автоклаве.

Первые четыре серии опытов проводили при атмосферном давлении в круглодонных трехгорловых колбах вместимостью 1 л, снабженных механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колбы с исходным веществом и реагентом (Ж/Т 2 до 100 мл/г) нагревали на электроплите (1-я и 3-я серии) или в термостате (2-я и 4-я серии) при температуре 20—196 °С в течение 30—45 мин. Пульпу фильтровали на нутч-фильтре, полученный нерастворимый остаток на том же фильтре промывали водой. Только в 1-й серии опытов в случае 80 %-ной серной кислоты концентрированную фазу отделяли и анализировали отдельно, равно как и водный раствор, полученный после повторной обработки твердого остатка водой (при температуре кипения в течение 30 мин) и промывали на фильтре. Твердые остатки сушили в термостате при 105—110 °С и анализировали.

Пятую серию опытов (температура до 205 °С, давление до 18 ат) проводили во вращающемся обогреваемом автоклаве из хромоникелевой стали *Stilbia* 82 (Венгрия); вместимость рабочей части 4 л, ско-

рость вращения 50—86 об/мин. Обработку материала в автоклаве проводили при Ж/Т 10 в течение 1 ч, после чего автоклав охлаждали. На следующий день, после спуска избыточного давления, автоклав открывали и полученную пульпу фильтровали. Нерастворимый остаток на фильтре промывали водой.

Содержание металлов (Ti, Mo, V, U, Fe, Al) в фильтратах и твердых остатках определяли по методике, приведенной в [2, 3].

Обсуждение результатов

1. Действие 2—80 %-ного раствора H_2SO_4 на сланец и продукты его переработки при температуре кипения реакционной смеси (рис. 1). Установлено, что повышение концентрации H_2SO_4 способствует резкому увеличению степени извлечения в раствор всех рассматриваемых металлов из исходного сланца, золы-I и -II. Больше всего возрастает растворимость титана, меньше всего — урана.

Максимальные извлечения (%: Ti 91,1; Mo 98,5; V 98,0; U 98,2; Al 84,3; Fe 99,1) дает вскрытие золы-I 90 %-ной H_2SO_4 и затем отдельно водой при двухступенчатой обработке, при этом распределение металлов по фильтратам разное как по исходным веществам, так и по металлам (табл. 2). Лучше всего в концентрированную кислоту извлекается уран, хуже всего — железо.

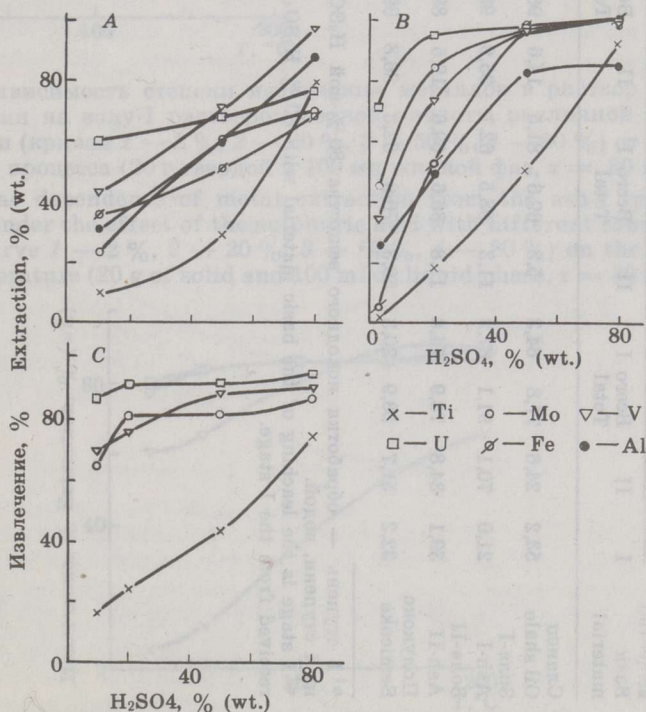


Рис. 1. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при воздействии на сланец (A), золу-I (B) и золу-II (C) раствором серной кислоты при температуре кипения от концентрации кислоты (20 г твердой и 250 мл жидкой фазы, $\tau = 30$ мин)

Fig. 1. The dependence of metal extraction from the oil shale (A), ash-I (B) and ash-II (C) into a solution in sulphated leaching process at the boiling temperature on the sulphuric acid concentration (20 g of solid and 250 ml of liquid phase, $\tau = 30$ min)

Таблица 2. Извлечение металлов 80 %-ным раствором серной кислоты при двухступенчатой*1 обработке
 Table 2. Metal extraction under the effect of 80 % sulphuric acid in a two-stage*2 leaching

Исходное вещество Basic material	Ti		Mo		V		U		Fe		Al							
	I	II	Всего I Total	II	Всего I Total	II	Всего I Total	I	II	Всего I Total	II	Всего I Total						
Сланец Oil shale	53,2	24,6	77,8	64,3	5,3	69,6	81,5	14,6	96,1	49,2	27,6	76,8	16,5	51,4	67,9	63,0	24,4	87,4
Зола-I Ash-I	21,0	70,1	91,1	87,2	11,3	98,5	62,1	35,9	98,0	84,0	14,2	98,2	4,1	95,0	99,1	45,2	39,1	84,3
Зола-II Ash-II	39,1	34,8	73,9	74,8	11,8	86,6	69,6	19,5	89,1	81,6	12,9	94,5	3,9	85,1	89,0	42,1	36,7	78,8
Полукокс Semicoke	32,2	51,7	83,9	20,3	50,3	70,6	62,3	26,8	89,1	71,2	10,7	81,9	6,8	71,3	78,1	42,0	40,3	82,3

*1 I ступень — обработка исходного вещества 80 %-ной H₂SO₄, II ступень — обработка твердого остатка, полученного на I ступени, водой.

*2 I stage is the leaching of the basic material with 80 % H₂SO₄, II stage is the leaching with the water of the solid product received from the I stage.

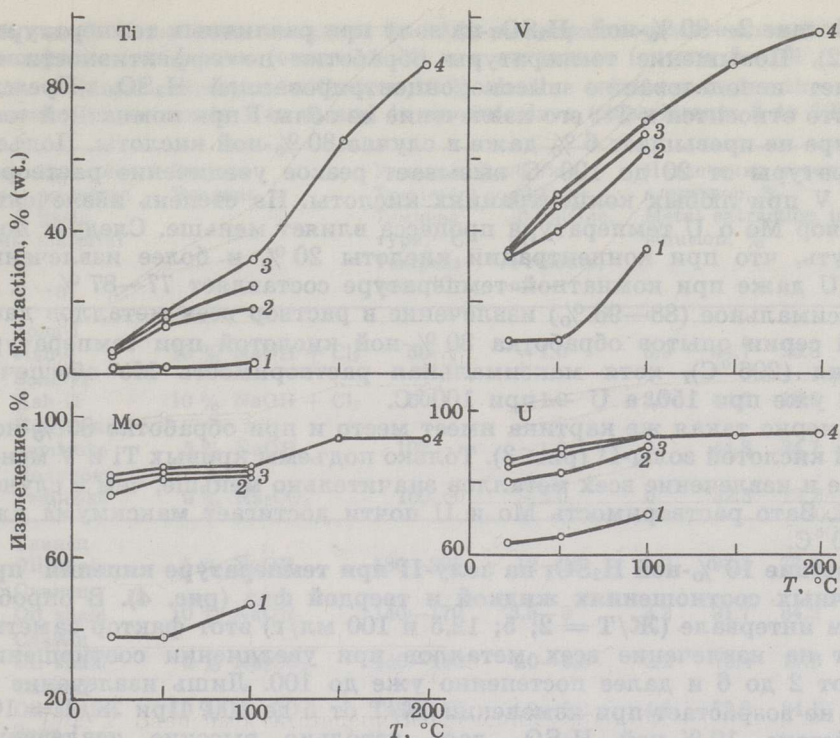


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при воздействии на золу-I раствором серной кислоты различной концентрации (кривая 1 — 2 %, 2 — 20 %, 3 — 50 %, 4 — 80 %) от температуры процесса (20 г твердой и 100 мл жидкой фаз, $\tau = 30$ мин)
Fig. 2. The dependence of metal extraction from the ash-I into a solution under the effect of the sulphuric acid with different concentration (curve 1 — 2 %, 2 — 20 %, 3 — 50 %, 4 — 80 %) on the process temperature (20 g of solid and 100 ml of liquid phase, $\tau = 30$ min)

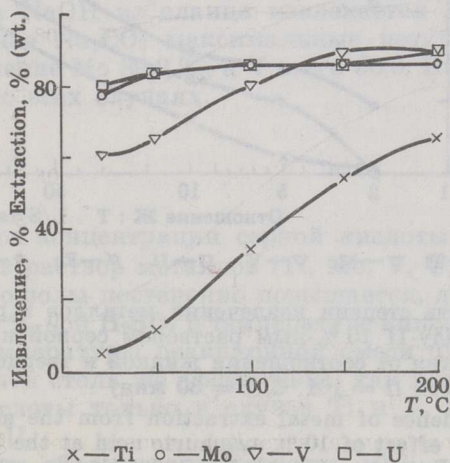


Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при воздействии на золу-II 80 %-ной серной кислотой от температуры процесса (20 г твердой и 100 мл жидкой фаз, $\tau = 30$ мин)
Fig. 3. The dependence of metal extraction from the ash-II into a solution under the effect of 80 % sulphuric acid on the process temperature (20 g of solid and 100 ml of liquid phase, $\tau = 30$ min)

2. Действие 2—80 %-ной H_2SO_4 на золу при различных температурах (рис. 2). Повышение температуры обработки по эффективности не уступает использованию высококонцентрированной H_2SO_4 . Прежде всего это относится к Ti: его извлечение из золы-I при комнатной температуре не превышает 6 % даже в случае 80 %-ной кислоты. Подъем температуры от 20 до 100 °C вызывает резкое увеличение растворимости V при любых концентрациях кислоты. На степень извлечения в раствор Mo о U температура процесса влияет меньше. Следует подчеркнуть, что при концентрации кислоты 20 % и более извлечение Mo и U даже при комнатной температуре составляет 77—87 %.

Максимальное (88—96 %) извлечение в раствор всех металлов дает в этой серии опытов обработка 80 %-ной кислотой при температуре кипения (206 °C), хотя максимальная растворимость Mo обеспечивается уже при 150, а U — при 100 °C.

Примерно такая же картина имеет место и при обработке 80 %-ной серной кислотой золы-II (рис. 3). Только подъемы кривых Ti и V менее крутые и извлечение всех металлов значительно меньше, чем в случае золы-I. Зато растворимость Mo и U почти достигает максимума уже при 50 °C.

3. Действие 10 %-ной H_2SO_4 на золу-II при температуре кипения при различных соотношениях жидкой и твердой фаз (рис. 4). В опробованном интервале ($Ж/Т = 2; 5; 12,5$ и 100 мл/г) этот фактор заметно влияет на извлечение всех металлов при увеличении соотношения $Ж/Т$ от 2 до 6 и далее постепенно уже до 100. Лишь извлечение U почти не возрастает при изменении $Ж/Т$ от 5 до 100. При $Ж/Т = 100$ воздействие 10 %-ной H_2SO_4 дает довольно высокие извлечения (87—92 %) Mo, V и U.

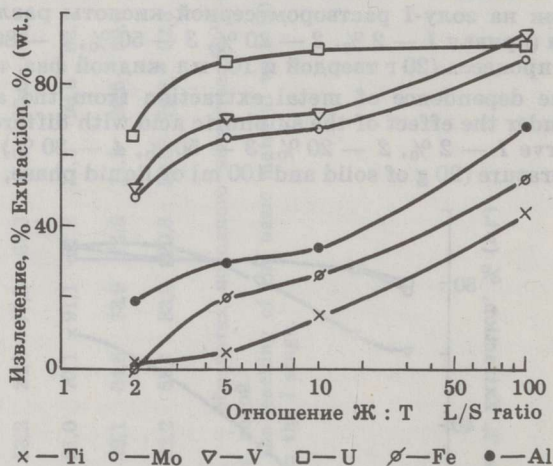


Рис. 4. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при воздействии на золу-II 10 %-ным раствором серной кислоты при температуре кипения от соотношения жидкой и твердой фаз $Ж/Т$ в реакционной смеси ($t = 101$ °C, $\tau = 30$ мин)

Fig. 4. The dependence of metal extraction from the ash-II into a solution under the effect of 10 % sulphuric acid at the boiling temperature on the ratio by weight L : S in the reaction mixture ($t = 101$ °C, $\tau = 30$ min)

4. Действие 5—10 %-ных растворов щелочей на сланец и продукты его переработки при атмосферном давлении и в автоклаве (табл. 3). Обработка золы-I и -II при атмосферном давлении раствором NaOH, насыщенным хлором (метод гипохлорита натрия), и полукокса раство-

Таблица 3. Извлечение металлов 5—10 %-ными растворами щелочей при атмосферном давлении (опыты 1—4) и в автоклаве (опыты 5—10)
Table 3. Metal extraction with 5 to 10 % alkaline solutions under the normal pressure (experiments 1 to 4) and in an autoclave (experiments 5 to 10)

Опыт Experi- ment	Исходное вещество Basic material	Реагент Reagent	Условия обработки Treatment conditions		Извлечение металла в раствор, % Metal extraction into a solution, %			
			Темпера- тура, °C Tempera- ture, °C	Давление, ат Pressure, at				
1	Зола-I Ash-I	10 % NaOH + Cl ₂	50	~1.0	5.9	44.7	20.8	29.8
2	Зола-II Ash-II	10 % NaOH + Cl ₂	50	~1.0	3.7	44.2	18.6	20.7
3	Полукокс Semicoke	5 % NaOH	102	~1.0	0	44.8	24.7	18.0
4	Полукокс Semicoke	5 % Na ₂ CO ₃	100	~2.0	0	32.3	12.2	20.0
5	Сланец Oil shale	5 % NaOH	180—205	12—18	1.9	93.3	77.8	9.2
6	Сланец Oil shale	10 % NaOH	140—170	5.5—9	3.2	91.7	84.2	10.0
7	Сланец Oil shale	5 % Na ₂ CO ₃	140—160	4.0—6.5	2.2	75.4	17.6	30.2
8	Сланец Oil shale	10 % Na ₂ CO ₃	145—155	4.0—5.0	4.6	73.0	24.1	37.2
9	Зола-I Ash-I	5 % NaOH	150—160	6—7	0.8	92.0	66.5	23.1
10	Зола-I Ash-I	5 % Na ₂ CO ₃	145—150	4.5—5	0.4	89.2	36.0	40.4

рами NaOH и Na₂CO₃ при температурах 50—102 °C оказалась неэффективной: извлечение металлов не превышало 45 %. Повышение температуры и давления в автоклаве способствует значительному повышению эффективности вскрытия сланца и его золы лишь в случае двух элементов — Mo и V. При использовании в качестве разлагающего реагента NaOH из сланца извлекается до 93,3 % Mo и до 84,2 % V. В случае Na₂CO₃ максимальные результаты явно ниже: для золы-I извлечение Mo 89,2 %, а V всего 36,0. Извлечение U 40,4 %, Ti — ниже 5 % во всех случаях.

Выводы

1. При повышении концентрации серной кислоты от 2 до 80 % степень извлечения в раствор металлов (Ti, Mo, V, U, Fe, Al) из байсунского сланца и его золы постепенно повышается, достигая максимума (84—99 %) при 80 %-ной H₂SO₄ и температуре кипения в случае золы-I.
2. Повышение температуры реакционной смеси от 20 °C до температуры кипения почти столь же эффективно, как и повышение концентрации серной кислоты только в случае Ti и V, но мало влияет на извлечение Mo и U.
3. При увеличении объемного количества 10 %-ной серной кислоты (Ж/Т от 2 до 100 мл/г) степень извлечения в раствор металлов (Ti, Mo, V, U) из золы-II при температуре кипения постепенно повышается, достигая при Ж/Т 100 87—92 % Mo, V и U.
4. При обработке сланца и его золы растворами NaOH и Na₂CO₃ с концентрацией до 10 % (максимальная температура 205 °C, давление 19 ат) не удалось достигнуть комплексного извлечения интересую-

щих нас металлов в раствор. Повышенные температуры и давления способствуют значительному возрастанию степени извлечения в щелочной раствор только Mo (до 93,3 %) и V (до 84,2 %). Извлечение в раствор других металлов в этих условиях не превышает 41 %.

SUMMARY

The effects of dilute sulphuric acid and dilute alkaline solutions on Baisun (Uzbekistan) oil shale (Table 1), its ashes and semicoke were studied. Ash-I was obtained by oil shale layer-bed ashing under laboratory conditions at 500 °C, ash-II — by means of oil shale fluidized-bed ashing at 900 °C, and semicoke — by oil shale laboratory retorting at 600 °C.

Five series of experiments were carried out: (1) the first four at normal pressure and different temperatures, and (2) the fifth one in an autoclave at increasing pressures and temperatures.

In the first group, the experiments were carried out in three-necked bulbs equipped with a stirring-rod, a thermometer and a reflux condenser. The heat-proof bulbs were heated with an electric heater or in a thermostat. The pulp liquid/solid ratio L/S was 2 to 200, the temperature was 20 to 196 °C, and the duration was 30 to 45 min.

The following dependences were studied:

- (1) The dependence of metal extraction from oil shale and its processing products with 2 to 80 % H_2SO_4 at the reaction mixture boiling temperature on the concentration of acid. The stages of two-staged leaching (the first one with 80 % acid, the second one with water) were studied separately.
- (2) The dependence of metal extraction from ashes-I and -II with 2 to 80 % H_2SO_4 on the treatment temperature.
- (3) The dependence of metal extraction from ash-II with 10 % H_2SO_4 at the reaction mixture boiling temperature (101 °C) on the L/S ratio of the mixture.
- (4) The dependence of metal extraction from ashes and semicoke with 5 to 10 % alkaline solutions ($NaOH$, $NaOH + Cl_2$, Na_2CO_3) on the treatment conditions.

Optimum conditions providing the maximum metal extraction into solution were as follows: reagent 80 % H_2SO_4 , L/S ratio 12.5, and duration 30 min (Fig. 1). The optimum source material was ash-I.

Using the two-staged leaching process, these conditions produced the following extraction, %: Ti 91.1, Mo 98.5, V 98.0, U 98.2, Fe 99.1, Al 84.3 (Table 2). Such results were obtained at boiling-points: 196 °C for the first stage and 103 °C for the second one. As for Mo and U, a similar degree of extraction was achieved at lower temperatures (Figs. 2 and 3).

In case of a more diluted acid increasing its quantity was required in order to obtain maximum metal extraction (Fig. 4).

In the fifth series of experiments, the dependence of metal extraction from oil shale and ash-I into 5 to 10 % alkaline solutions in the autoclave was studied using the following treatment conditions: pressure 4 to 18 at, temperature 140 to 205 °C, L/S ratio 10 and duration 1 h. Table 3 demonstrates that simultaneous increases in pressure and temperature did not result in complex metal extraction. Oil shale treatment with sodium hydroxide affected the extraction of only two elements — Mo (up to 93.3 %) and V (84.2 %). The extraction of other elements did not exceed 41 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лэне Р. И., Ууесоо Р. Н. Экспериментальное исследование процесса горения диктионемового сланца в кипящем слое // Сланцевая и химическая промышленность. 1966. № 5. С. 19—24.
2. Маремяэ Э. Я., Куррет О. Г. Выщелачивание металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 238—246.
3. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии // ВИМС. М. 1979.

Представил Э. Липпмаа

Поступила в редакцию

20.09.90

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонии

Институт химии Академии наук Эстонии

г. Таллинн,

Эстонская Республика

Presented by E. Lippmaa

Received

20 September 1990

Estonian Academy of Sciences,

Institute of Chemical

and Biological Physics,

Institute of Chemistry

Tallinn,

Estonian Republik

Erratum

In the article by E. Maremäe and H. Taal "Metal extraction from alum shale ashes under the effect of ammonium sulphate" (1991, No. 4) the legend to Fig. 1 (p. 338) is to be read as follows:

Fig. 1. The effectiveness of the metal extraction from ashes into solution under the effect of ammonium sulphate on ashes, depending on: *A* — calcination temperature of the ammonium sulphate and ashes mixture, *B* — calcination time of the ammonium sulphate and ashes mixture, *C* — weight ratio of the ammonium sulphate and ashes in the reaction mixture: 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — V, 4 — U, 5 — Fe, 6 — Al

Поправка

В статье: Э. Я. Маремяэ, Х. А. Тааль «Извлечение металлов из золы диктионемового сланца под действием сульфата аммония», помещенной в № 4 за 1991 год, подпись к рис. 1 на с. 338 следует читать:

Рис. 1. Эффективность извлечения металлов в раствор при воздействии на золу сульфатом аммония в зависимости от: температуры смеси золы и сульфата аммония (*A*), продолжительности прокаливания смеси золы и сульфата аммония (*B*) и массового соотношения сульфата аммония и золы в прокаливаемой смеси (*C*): 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — V, 4 — U, 5 — Fe, 6 — Al