

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.2.06>

УДК 665.7.032.57

Э. Я. МАРЕМЯЭ, В. Р. АХЕЛИК

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА
БАЙСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЕГО ЗОЛЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
ПРИ МАЛОМ КОЛИЧЕСТВЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

E. MAREMAE, V. AHELİK

**LEACHING OF METALS FROM BAISUN OIL SHALE AND ITS
ASHES UNDER THE EFFECT OF SULPHURIC ACID AT LOW
CONTENT OF LIQUID PHASE**

В продолжение работы [1], которая посвящена комплексному исследованию извлечения металлов из горючих сланцев Байсунского месторождения (Узбекистан), в настоящей статье характеризуется серно-кислотное вскрытие сланца и его золы при малом количестве жидкой фазы (то есть при $Ж/Т \leq 3$) методом сульфатизирующего обжига с последующим выщелачиванием прокаленной смеси — спека [2].

Характеристика исходных веществ

Исходным веществом служил горючий сланец Байсунского месторождения (характеристику сланца см. в [1]) и золы от сжигания этого сланца при температуре (500 °С) (зола-I), 800 °С (зола-II) и 970 °С (зола-III). Золо-I, -II и -III (крупность материала — 0,1 мм) были получены посредством сжигания в электропечи тонкого слоя сланца, помещенного на фарфоровые противни, при заданной температуре в течение 2 ч. Золо-IV и -V (нижняя и летучая соответственно, крупность материала — 0,5 мм) получены в Институте электрофизики и термофизики АН Эстонии сжиганием сланца в топке с кипящим слоем [3].

Экспериментальная часть

Для сульфатизации навеску сланца или золы помещали в платиновую чашку, добавляли концентрированную серную кислоту в заданном количестве и перемешивали до полной однородности. Полученную пасту в этой же чашке прокаливали в электропечи при заданной температуре и продолжительности. Во всех опытах все параметры сульфатизации, кроме одного — исследуемого, были постоянными: концентрация H_2SO_4 95—96 %, отношение жидкой и твердой фаз в разлагаемой смеси $Ж/Т = 3$, температура прокаливания смеси 250—290 °С, продолжительность прокаливания 30 мин.

Спек выщелачивали в круглодонных трехгорловых колбах (емкость до 500 мл), снабженных механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Параметры выщелачивания были постоянными: концентрация H_2SO_4 2 %, $Ж/Т = 12,5$ (относительно исходного вещества), температура процесса 101—105 °С, продолжительность 30 мин. Нерастворимый остаток фильтровали, промывали на фильтре горячей водой до $Ж/Т = 25$ (относительно исходного вещества) и высушивали в термощкафу при 105—110 °С. Сухие остатки

и фильтраты анализировали на металлы (Ti, Mo, V, U, Fe, Al) по методике, приведенной в [4, 5].

Проведено три серии опытов.

1. В 1-й серии изучено, как H_2SO_4 действует на сланец и различные виды золы.
2. Во 2-й серии определено, как H_2SO_4 действует на золу при различных (а) количествах жидкой фазы в реакционной смеси, (б) температурах сульфатизации и (в) продолжительности сульфатизации.
3. В 3-й серии изучен процесс ступенчатого выщелачивания спека.

Обсуждение результатов

1. Действие серной кислоты на различные исходные вещества (табл. 1). Максимальное извлечение металлов в сернокислотный раствор дает вскрытие золы-I, минимальное — вскрытие природного сланца. Чем выше температура озоления сланца в электропечи, тем ниже извлечение металлов из полученной золы. Особенно заметно уменьшение извлечения урана из золы-III — всего 32 %.

Таблица 1. Извлечение металлов из байсунского сланца и его золы под действием серной кислоты при малом количестве жидкой фазы, %

Table 1. Metal extraction from Baisun oil shale and its ashes under the effect of sulphuric acid at low liquid phase content, %

Исходное вещество Initial product	Ti	Mo	V	U	Fe	Al
Сланец Oil shale	63,4	62,6	92,7	70,2	72,7	81,5
Зола-I Ash-I	89,2	96,1	97,5	93,1	93,6	87,4
Зола-II Ash-II	86,1	90,6	97,3	88,3	94,7	75,9
Зола-III Ash-III	65,1	91,2	95,7	32,0	76,6	65,4
Зола-IV Ash-IV	81,4	82,0	81,1	82,5	не опр.	не опр.
Зола-V Ash-V	88,7	86,9	96,1	77,8	„	„

В случае зол-IV и -V, полученных сжиганием в кипящем слое, извлечение металлов из летучей золы на 5—15 % больше, чем из нижней. Исключение составляет уран: его извлечение из нижней золы почти на 5 % больше, чем из летучей.

В целом извлечение металлов из зол-IV и -V на 1—16 % меньше, чем из золы-I.

2. Действие серной кислоты на золу-I (а, б, в) и золу-IV (а) при варьировании различных параметров процесса:

(а) Соотношение жидкой и твердой фаз в реакционной смеси.

Как в случае золы-I (рис. 1А), так и в случае золы-IV (рис. 2) при сокращении количества жидкой фазы (уменьшение от $Ж/Т = 3$ до $Ж/Т = 1$) извлечение металлов уменьшается в среднем на 2—12 %. При дальнейшем снижении $Ж/Т$ до 0,5 извлечение Ti и V резко падает, тогда как извлечение Mo и U изменяется мало.

(б) Температура процесса сульфатизации (рис. 1В).

Повышение температуры сульфатизации влияет на извлечение в раствор разных металлов различным образом. Mo и U хорошо суль-

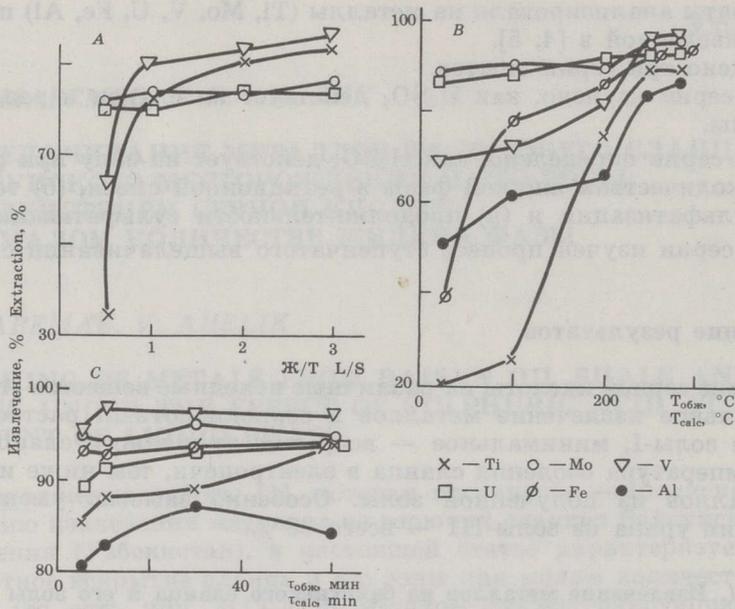


Рис. 1. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при сульфатизации золы-I от соотношения жидкой и твердой фаз в реакционной смеси (А), температуры процесса (В) и продолжительности процесса (С)

Fig. 1. Dependence of metal extraction from ash-I into solution in sulphated roasting process on ratio by weight L : S in the reaction mixture (A), process temperature (B), process duration (C)

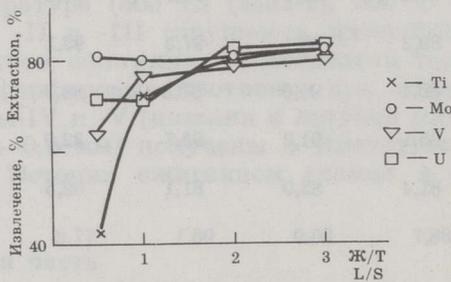


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при сульфатизации золы-IV от соотношения жидкой и твердой фаз в реакционной смеси

Fig. 2. Dependence of metal extraction from ash-IV into solution in sulphation process on ratio by weight L : S in the reaction mixture

фатизируются (соответственно 88,8 и 86,4 %) уже при комнатной температуре, и их максимальное извлечение при 250—285 °С всего на 7 % больше. Остальные металлы при комнатной температуре сульфатизируются гораздо хуже, давая максимум извлечения только при 250—285 °С. Следовательно, этот температурный интервал является оптимальным для сульфатизации исследуемой золы.

(в) Продолжительность процесса сульфатизации (рис. 1С).

Fe сульфатизируется в первые 5 мин, V — за 10 мин. При большей продолжительности процесса сульфатизации извлечение металлов в раствор почти не увеличивается. Исключение составляют Ti и Al. Поэтому оптимальным временем нагревания смеси следует все-таки считать 30 мин.

Таблица 2. Извлечение металлов из золы-I в раствор при многоступенчатом выщелачивании
Table 2. Metal extraction from ash-I into solution in multistage leaching process

Условия выщелачивания: реагент и температура, °C Leaching conditions: reagent and temperature, °C	Извлечение, % Extraction, %											
	Ti		Mo		V		U		Fe		Al	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
H ₂ O, 20	40,6	34,4	72,2	69,8	47,5	45,4	59,0	51,4	64,0	58,2	48,6	39,2
H ₂ O, 101	33,3	62,6	13,0	82,4	40,8	84,4	15,7	65,0	29,4	84,9	29,0	62,5
0,5 % H ₂ SO ₄ , 101	2,9	65,1	5,2	87,3	4,2	88,4	3,8	68,5	3,4	87,8	10,8	71,1
1 % H ₂ SO ₄ , 102	8,7	72,5	4,9	92,1	3,4	91,9	14,6	81,2	1,4	89,1	3,8	74,3
2 % H ₂ SO ₄ , 102	14,5	84,9	4,7	96,6	4,0	95,9	6,9	87,3	1,8	90,8	7,8	80,4
Всего Total	100,0		100,0		100,0		100,0		100,0		100,0	

Примечание. I — от количества, перешедшего в раствор, II — от общего содержания
Note. I — from the quantity extracted into solution, II — from total content

3. Многоступенчатое выщелачивание спека (табл. 2). Суммарное извлечение металлов в раствор вначале с водой, а затем с разбавленной серной кислотой с каждой обработкой увеличивается. Следовательно, из-за гидролиза наиболее подходящим реагентом выщелачивания является не вода, а разбавленная серная кислота. При этом видно, что процесс выщелачивания даже после пятикратной обработки спека еще не завершается — процесс отмывки, следовательно, носит в этих условиях ненасыщенный, неравновесный характер.

Таблица 3. Расчет расхода серной кислоты, потребной для разложения сланца Байсунского месторождения

Table 3. Calculation of sulphuric acid consumption needed for decomposition of Baisun deposit oil shale

Компонент сланца Oil shale component		Извлечение в раствор, % Extraction into solution, %	Количество образующе- гося суль- фата ме- талла, кг Quantity of formed metal sulphate, kg	Расход на переведение металла в раствор, кг/100 кг сланца Consumption for metal extraction, kg/100 kg oil shale	Расход кг/т исходного сланца Consumption kg/t initial oil shale
Название Name	Содержание в сланце, % Content in oil shale, %				
Al ₂ O ₃	7,48	81,5	25,10	17,62	143,6
Fe ₂ O ₃ (total)	8,69	72,7	21,76	13,07	95,0
CaO	9,55	80,0	23,18	13,63	109,0
MgO	1,30	90,0	3,88	2,58	23,2
Na ₂ O	0,50	30,0	1,15	0,65	1,9
K ₂ O	1,12	30,0	2,16	0,99	3,0
Ti	0,20	63,4	0,70	0,41	2,6
Mo	0,17	62,6	—	0,17	1,1
V	0,21	92,7	—	0,42	4,0
Всего Total				49,54	383,4

4. Расход серной кислоты в реакциях сернокислотного вскрытия сланца и его золы определяется количеством растворяющихся в этом процессе компонентов. В данном случае такой расчет (383,4 кг/т) сделан на основании опыта разложения натурального сланца (табл. 3).

В случае вскрытия золы сланца расход серной кислоты составит 655 кг/г. При этом около 100 кг/т серной кислоты можно синтезировать на базе содержащейся в самом сланце 4,24 % горючей серы (пиритная сера и сера, связанная с органическим веществом).

Выводы

1. Максимальное извлечение металлов в раствор (%: Ti 93,7; Mo 96,1; V 97,5; U 93,1; Fe 93,6; Al 87,4) дает вскрытие золы-I (500 °C) концентрированной серной кислотой в следующих условиях процесса сульфатизации: соотношение Ж/Т = 3, температура процесса 250—285 °C, продолжительность 30 мин. Условия выщелачивания металлов из сульфатного спека: выщелачивающий агент 2 %-ная H₂SO₄, температура 101—105 °C, продолжительность 30 мин.

2. При повышении температуры сжигания сланца от 500 до 970 °C извлечение металлов из полученной золы в раствор уменьшается,

причем особенно резкое падение выявляется для урана в случае золы-III (970 °C). Оптимальной температурой сжигания сланца в кипящем слое можно считать 900 °C. При вскрытии зол-IV и -V (900 °C) в условиях, приведенных в п. 1, максимальные извлечения Ti, Mo, V и U в раствор понижаются на 1—16 % по сравнению с их извлечением из золы-I (500 °C).

3. Расход серной кислоты, требующейся для разложения байсунского сланца и его золы, составит соответственно 383 кг/т сланца и 656 кг/т золы. Столь высокий расход кислоты делает переработку сланцев описанным выше методом нерентабельной.

SUMMARY

The effect of concentrated sulphuric acid with a low liquid phase content ($L : S \leq 3$) on Baisun deposit (Uzbekistan) oil shale and its ashes using the method of sulphated roasting with the following leaching of sulphated mixture was studied. Oil shale and its ashes received by means of oil shale layer-bed ashing in laboratory conditions at 500 (ash-I), 800 (ash-II) and 970 °C (ash-III), as well as bottom (ash-IV) and light (ash-V) ashes received by means of oil shale fluidized-bed ashing at 900 °C were used as initial product. In the sulphate roasting process a weighed portion of initial product was placed into a platinum dish and mixed with fixed quantity of H_2SO_4 to get homogeneous paste. Then it was calcinated in the same dish in an electric stove at fixed temperature and time. The further leaching process of the sulphated ashes (clinker) was carried out in a heat-proof three-necked bulb equipped with a stirring-rod, a reflux condenser and thermometer. The pulp was filtrated and obtained products — indissoluble residue and filtrate — were analyzed.

Experiments were performed in three stages.

1. Effect of sulphuric acid on oil shale and its ashes depending on the initial material used.
2. Effect of sulphuric acid on oil shale ashes in the sulphate roasting process depending on: a) liquid phase content in reaction mixture, b) temperature of the process, c) duration of the process.
3. Study of multistage leaching of sulphated ashes.

The optimum conditions determined for decomposition process with sulphuric acid were the following: initial product — the ash-I (Table 1), liquid to solid phase ratio $L : S = 3$ (Fig. 1A), temperature 250—285 °C (Fig. 1B), duration 30 min (Fig. 1C). Conditions of metal leaching: leaching agent 2 % H_2SO_4 , temperature 101—105 °C, duration 30 min. These conditions guarantee the following extraction of metals from sulphated ashes into solution, %: Ti 93,7; Mo 96,1; V 97,5; U 93,1; Fe 93,6; Al 87,4. It is worth mentioning that rather high extractions of Mo and U (88,8 and 86,4 % respectively) take place at room temperature already (Fig. 1B).

When raising the oil shale ashing temperature from 500 to 970 °C the metal extraction from obtained ashes into solution in above mentioned process decreases. Particularly sharp decrease takes place in U extraction from ash-III — it is only 32 % (Table 1). The optimum temperature of oil shale fluidized-bed ashing must be 900 °C. The maximum extractions of Ti, Mo, V and U from ashes-IV and -V decrease about 1—16 % in comparison with the extraction from ash-I.

Study of the sulphated ashes multistage leaching process (Table 2) indicates that due to hydrolysis the suitable leaching agent must not be water but dilute sulphuric acid. The leaching process in given conditions is unfinished yet and bears unsaturated, unbalanced character.

The amount of sulphuric acid needed for decomposition of Baisun oil shale (Table 3) and its ashes were 383 kg per t of oil shale and 656 kg per t of ashes respectively. Such a high sulphuric acid consumption makes this process economically unprofitable.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маремяэ Э. Я., Ахелик В. Р. Выщелачивание металлов из горючего сланца Байсунского месторождения и продуктов его переработки под действием различных реагентов в различных условиях // Горючие сланцы 1922. Т. 9, № 1.
2. Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г. Разложение золы диктионемовых сланцев серной кислотой при малом количестве жидкой фазы // Там же. 1990. Т. 7, № 1. С. 59—65.
3. Лээне Р. И., Ууесоо Р. Н. Экспериментальное исследование процесса горения диктионемового сланца в кипящем слое // Сланцевая и химическая промышленность. 1966. № 5. С. 19—24.
4. Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г. Выщелачивание металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 238—246.
5. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии // ВИМС. М. 1979.

Институт химической
и биологической физики,
Институт химии
Академии наук Эстонии
Таллинн,
Эстонская Республика

Estonian Academy of Sciences
Institute of Chemical and
Biological Physics,
Institute of Chemistry
Tallinn,
Republic of Estonia

Представил Е. Липпмаа
Поступила в редакцию
05.02.91

Presented by E. Lippmaa
Received 5 February 1991