

<https://doi.org/10.3176/oil.1993.2/3.12>

УДК 665.7.032.57

Э. МАРЕМЯЭ, Х. ТААЛЬ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗОЛЫ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА БАЙСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

E. MAREMÄE, H. TAAL

METAL EXTRACTION FROM BAISUN OIL-SHALE ASHES UNDER THE EFFECT OF AMMONIUM SULFATE

Публикуемая статья продолжает начатое в работах [1, 2] комплексное исследование извлечения металлов из золы горючих сланцев Байсунского месторождения (Узбекистан). Изучены следующие параметры процесса разложения золы под действием сульфата аммония, определяющие степень извлечения металлов в раствор: температура, продолжительность и относительное количество сульфата аммония, используемого для разложения.

Методика и условия проведения опытов

Исходное вещество — зола крупностью —1,125 мм, полученная сжиганием горючего сланца Байсунского месторождения в топке с кипящим слоем при температуре 900 °С, с содержанием исследуемых металлов, кг/т: Ti 3,120; Mo 2,263; V 2,500; U 0,260; Fe 93; Al 114.

Из золы и сульфата аммония готовили однородную смесь и в платиновых чашках (Ø 50 мм) прокаливали ее в нагреваемой силитовыми стержнями трубчатой электропечи (точность регулирования температуры ± 5 °С). В опытах по изучению влияния температуры порции смеси, состоящие из 5,0 г золы и 10,0 г сульфата аммония, прокаливали при температурах 300, 400, 500, 600 и 800 °С в течение 30 мин. В опытах по изучению влияния продолжительности процесса разложения аналогичные порции смеси прокаливали при установленной оптимальной температуре — 400 °С в течение 15, 30, 45, 60 и 120 мин. Для определения относительного количества сульфата аммония, необходимого для разложения золы, готовили смеси с массовым отношением золы и сульфата аммония 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 и прокаливали в течение 30 мин.

Дальнейшую обработку прокаленной смеси (спека) с целью перевести полученные сульфаты металлов в раствор, то есть осуществить выщелачивание, проводили в тех же платиновых чашках на кипящей водяной бане. Во всех опытах использовали по 50 мл 2 %-ной серной кислоты, шихту периодически перемешивали, продолжительность обработки 60 мин, температура 95–100 °С. Полученную пульпу фильтровали на нутч-фильтре, нерастворимые остатки на фильтре промывали водой, высушивали в термостате при 105–110 °С и взвешивали. Полученные продукты анализировали по методике, описанной в [1, 2].

Кроме того, действие сульфата аммония на процесс термического разложения золы изучено термическими методами — на дериватографе ОД-102, режим динамический, повышение температуры 10 °С/мин.

Обсуждение результатов

Зависимость степени извлечения металлов в раствор от температуры разложения золы (рис. 1а). При повышении температуры прокаливания до 400 °С извлечение всех металлов заметно увеличивается. При дальнейшем повышении температуры извлечение уменьшается, особенно резко в случае Mo и Ti, в случае Fe несколько позже — после 500 °С и сходит на нет при 800 °С. Таким образом, оптимальная температура процесса — 400 °С.

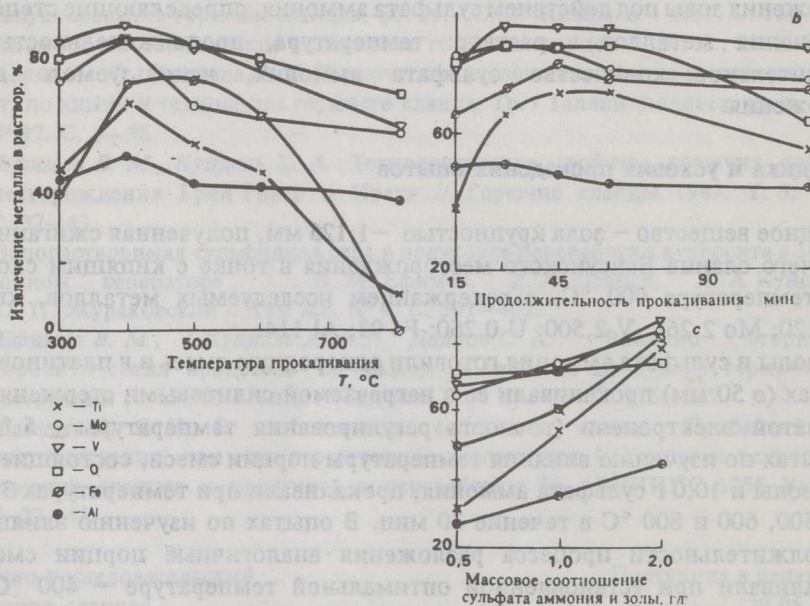


Рис. 1. Зависимость степени извлечения металлов в раствор при воздействии на золу сульфатом аммония в зависимости от: а — температуры прокаливания реакционной смеси, б — продолжительности прокаливания реакционной смеси, с — массового соотношения сульфата аммония и золы в реакционной смеси

Fig. 1. Dependence of metal extraction from ashes into solution under the effect of ammonium sulphate to ashes depending on: a - calcination temperature of the reaction mixture, b - calcination duration of the reaction mixture, c - ratio by weight of ammonium sulphate and ashes in the reaction mixture

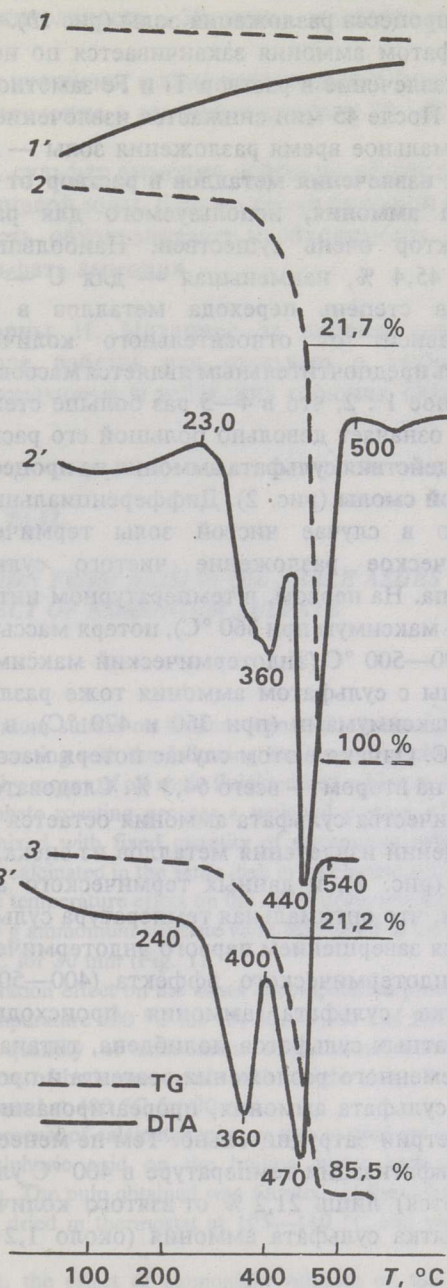


Рис. 2. ДТА- (1—3) и ТГ- (1'—3') анализ: 1 и 1' — зо́лы, 2 и 2' — сульфата аммония, 3 и 3' — смеси зо́лы и сульфата аммония в массовом соотношении 1 : 2; интервал температур 230—240 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. The DTA- (1—3) and TG- (1'—3') curves: 1 and 1' - ashes, 2 and 2' - ammonium sulphate, 3 and 3' - ashes and ammonium sulphate mixture weight ratio 1 : 2

Зависимость степени извлечения металлов в раствор от продолжительности процесса разложения золы (рис 1b). Взаимодействие между золой и сульфатом аммония заканчивается по истечении 30—45 мин. После 30 мин извлечение в раствор Ti и Fe заметно увеличивается, а Al — уменьшается. После 45 мин снижается извлечение всех металлов. Следовательно, оптимальное время разложения золы — 30—45 мин.

Зависимость степени извлечения металлов в раствор от относительного количества сульфата аммония, используемого для разложения золы (рис. 1с). Этот фактор очень существен. Наибольшая зависимость выявлена для Ti — 45,4 %, наименьшая — для U — всего 3,5 %. В большинстве случаев степень перехода металлов в раствор прямо пропорционально зависит от относительного количества сульфата аммония, так что здесь предпочтительным является массовое соотношение золы и реагента, равное 1 : 2, что в 4—5 раз больше стехиометрической потребности в нем и означает довольно большой его расход.

Термический анализ действия сульфата аммония на процесс термического разложения сланцевой смолы (рис. 2). Дифференциальный термический анализ показал, что в случае чистой золы термические эффекты отсутствуют. Термическое разложение чистого сульфата аммония происходит в два этапа. На первом, в температурном интервале 230—390 °С (эндотермический максимум при 360 °С), потеря массы составляет 21,7 %, на втором, при 390—500 °С (эндотермический максимум при 440 °С), — 78,3 %. Смесь золы с сульфатом аммония тоже разлагается с двумя эндотермическими максимумами (при 360 и 470 °С), в температурном интервале 240—540 °С. Однако в этом случае потеря массы составляет на первом этапе 21,2 %, на втором — всего 64,3 %. Следовательно, 14,5 % от первоначального количества сульфата аммония остается в смеси.

Сопоставление значений извлечения металлов из спека, обработанного сульфатом аммония (рис. 1), и данных термического анализа (рис. 2) свидетельствует о том, что оптимальная температура сульфатизации золы — 400 °С определяется завершением первого эндотермического эффекта. Во время второго эндотермического эффекта (400—500 °С) наряду с разложением избытка сульфата аммония происходит разложение образовавшихся гидратных сульфатов молибдена, титана и алюминия.

По причине одновременного разложения реагента и продуктов реакции судить о количестве сульфата аммония, прореагировавшего с золой, по данным термогравиметрии затруднительно. Тем не менее видно, что при оптимальной для сульфатизации температуре в 400 °С улетучивается (то есть легко регенируется) лишь 21,2 % от взятого количества реагента. Остальная часть избытка сульфата аммония (около 1,2 т/т) остается в спеке.

Таким образом, термический анализ подтверждает и уточняет результаты, полученные при изучении извлечения металлов.

Выводы

Определены оптимальные условия разложения золы, полученной при сжигании горючего сланца Байсунского месторождения в топке с

кипящим слоем при температуре 900 °С, сульфатом аммония: температура 400 °С, продолжительность 30 мин, массовое соотношение золы и реагента 1 : 2.

Эти параметры уточнены в ходе термического анализа. Их соблюдение обеспечивает извлечение в раствор в среднем 70—90 % Ti, Mo, V, U и Fe и 50 % Al.

Следовательно, сульфат аммония довольно эффективен как реагент для разложения сланцевой золы. В то же время большой расход реагента и его высокая стоимость обуславливают необходимость разработать процесс регенерации сульфата аммония.

Авторы благодарны И. Иоханнес за добрые советы и критические замечания в ходе работы над статьями о технологии переработки эстонских диктионемовых и узбекских горючих сланцев.

E. MAREMÄE, H. TAAL

METAL EXTRACTION FROM BAISUM OIL SHALE ASHES UNDER THE EFFECT OF AMMONIUM SULFATE

Summary

The effect of ammonium sulfate on Baisun deposit (Uzbekistan) oil shale ashes using the method of sulphate roasting with the following leaching of sulphated ashes was studied. Oil shale 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 ashes was placed into a platinum dish and mixed with fixed quantity of ammonium sulphate to get homogeneous mixture. Then it was calcinated in the same dish in an electric stove at fixed temperature and time. To find out the temperature effect on the ashes decomposition process, the mixtures of 5.0 g ashes and 10.0 g ammonium sulphate were calcinated in the electric stove at 300, 400, 500, 600 and 800 °C for 30 min (Fig. 1).

To find out the duration effect on the ashes decomposition process, similar mixtures were heated at optimal temperature 400 °C for 15, 30, 45, 60 and 120 min.

To find out the quantity of ammonium sulphate needed for ashes decomposition, homogeneous mixtures of both were made with weight ratio 2 : 1, 1 : 1 and 1 : 2. The mixtures were calcinated at 400 °C for 30 min.

Further, leaching process of calcinated mixture was carried out in the same platinum dishes with 50 ml 2 % sulphuric acid on the boiling water bath at 95—100 °C for 60 min with periodic mixing. The pulp obtained was filtrated, indissoluble residue on the filter was washed with water, dried in thermostat at 105—110 °C and weighed. All products were analyzed.

In addition to that, the effect of ammonium sulphate on the process of ashes thermal decomposition was studied using thermal methods. These experiments were carried out on the derivatograph OD -102 in dynamic conditions rising the temperature 10 °C/min. In the Fig. 2 the curves of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) are presented.

The optimum conditions determined for decomposition process of ashes with ammonium sulphate were the following: temperature - 400 °C (Fig. 1a), time - 30—45 min (Fig. 1b), weight ratio of ashes and ammonium sulphate - 1 : 2 (Fig. 1c). These data are confirmed and made more exact by the results of thermal analysis (Fig. 2). The used conditions of metal

leaching - leaching agent 2 % H_2SO_4 , temperature 95—100 °C and time 60 min - guarantee the extraction of Ti, Mo, V, U and Fe about 70—90 %, Al — 50 %. So ammonium sulphate is quite an effective reagent for decomposition of ashes. Its high consumption in this process makes necessary to elaborate the process of its regeneration.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Маремяэ, В. Ахелик. Выщелачивание металлов из горючих сланцев Байсунского месторождения и продуктов его переработки под действием различных реагентов в различных условиях // Горючие сланцы. 1992. Т. 9, № 1. С.
2. Э. Маремяэ, В. Ахелик. Выщелачивание металлов из горючих сланцев Байсунского месторождения и продуктов его переработки под действием серной кислоты при малом количестве жидкой фазы // Там же.

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонии

Представил И. П. Эпик
Поступила в редакцию
04.02.92

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн, Эстония

Presented by I. Õpik

Received February 4, 1992

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

Institute of Chemistry
Tallinn, Estonia