

Э. Я. МАРЕМЯЭ, О. Г. КИРРЕТ

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТОВ

В 1960—1975 гг. в Институте химии АН ЭССР под руководством О. Киррета и Р. Коха было осуществлено подробное исследование возможностей использования диктионемового сланца (далее — сланец) в качестве комплексного сырья для металлургии [1, 2]. Цель публикуемой статьи — по результатам экспериментальных работ, выполненных авторами в рамках упомянутого выше исследования, охарактеризовать действие на сланец и продукты его переработки различных слабоконцентрированных (до 10 %) растворов кислот и щелочей в условиях повышенных температур как при атмосферном давлении, так и при повышенных давлениях в автоклаве.

Характеристика исходных веществ

В качестве исходного вещества был взят сланец Маардуского месторождения. В опытах использованы: 1) натуральный сланец, 2) зола его сжигания, 3) полукокс, 4) флотационный концентрат органического вещества (ОВ), 5) отходы флотации сланца (вещество силикатной породы).

Золу получали, сжигая в электропечи тонкий слой сланца, помещенный на фарфоровые противни, при температуре $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч до полного выгорания ОВ.

Сланец полукоксовали в диапазоне температур 400—650 °С. Полученный полукокс, исходной крупностью ~10 мм, измельчали в валковой дробилке.

Чтобы получить продукты флотации сланца — концентрат ОВ и отходы, исходный сланец флотировали, применяя в качестве собирателя и пенообразователя сланцевое масло и фенолят натрия. Для удаления флотореагентов с поверхности концентрата и отходов флотации их многократно промывали этиловым спиртом и этиловым эфиром.

Крупность используемых в опытах материалов равнялась — 2,5 мм; исключение составили лишь продукты флотации, имевшие крупность — 0,08 мм.

Экспериментальная часть

Содержание отдельных металлов (табл. 1) определяли следующим образом: Ti — колориметрически (ФЭК-Н-57), в виде пероксидных соединений [3]; Mo — колориметрически (ФЭК-Н-57), в виде роданид-

Содержание определяемых металлов в диктионемовом сланце Маардуского месторождения и продуктах его переработки, г/т

| Исходное вещество | Ti | Mo | V | U | Cu | Ni | Zn |
|----------------------------|------|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| Сланец | 4250 | 110 | 782 | 35 | 281 | 177 | 475 |
| Зола | 5820 | 115 | 817 | 50 | 360 | 260 | 535 |
| Полукокс | 6520 | 116 | 688 | 42 | 530 | 470 | 600 |
| Флотационный концентрат ОВ | 5170 | 94 | 492 | 50 | 620 | 560 | 690 |
| Отходы флотации | 3600 | 65 | 442 | 31 | 280 | 130 | 350 |

ного комплекса [4]; V — титрованием раствором Fe^{2+} в присутствии фенилантраниловой кислоты [5]; U — на спектрофотометре СФ-4 в виде уран-арсенazo-III-комплекса [6, 7]; Cu, Ni и Zn — полярографическим методом [8].

Было проведено три серии опытов.

1. Воздействие водой и 2,5—10 %-ными растворами кислот (серная, азотная, хлористоводородная, фосфорная, хлорная кислоты и царская водка, а также смесь азотной и серной кислот в объемных соотношениях 1 : 4, 1 : 9 и 1 : 19) и щелочей (гидроокись натрия, карбонат натрия и аммиак) на сланец при температуре кипения и атмосферном давлении.

2. Воздействие 10 %-ными растворами кислот и щелочей на продукты переработки сланца — золу, полукокс, флотационный концентрат ОВ и отходы флотации при температуре кипения и атмосферном давлении.

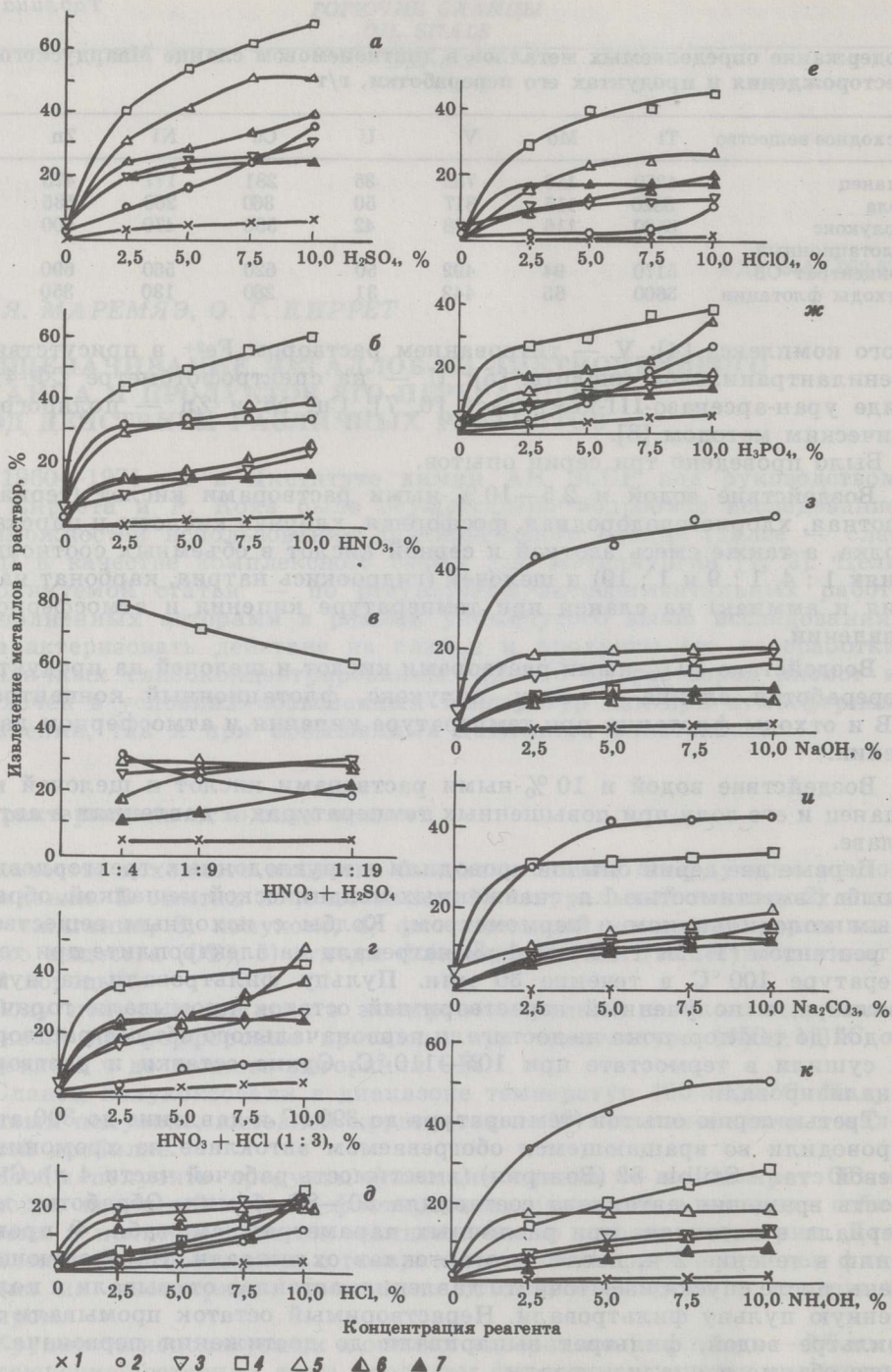
3. Воздействие водой и 10 %-ными растворами кислот и щелочей на сланец и его золу при повышенных температурах и давлениях в автоклаве.

Первые две серии опытов проводили в круглодонных трехгорловых колбах вместимостью 1 л, снабженных механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колбы с исходным веществом и реагентом (Т : Ж 1 : 5 или 1 : 3) нагревали на электроплите при температуре 100 °С в течение 30 мин. Пульпу фильтровали на нутч-фильтре, а полученный нерастворимый остаток промывали горячей водой до тех пор, пока не достигали первоначального объема раствора, и сушили в термостате при 105—110 °С. Сухие остатки и растворы анализировали.

Третью серию опытов (температура до 390 °С и давление до 300 ати) проводили во вращающемся обогреваемом автоклаве из хромоникелевой стали Stilbia 82 (Венгрия) (вместимость рабочей части 4 л). Скорость вращения автоклава составляла 50—86 об/мин. Обработку материала в автоклаве при различных параметрах (см. табл. 4) проводили в течение 2 ч, после чего автоклав охлаждали. На следующий день, после спуска избыточного давления, автоклав открывали и полученную пульпу фильтровали. Нерастворимый остаток промывали на фильтре водой, фильтрат выпаривали до достижения первоначального объема и анализировали.

Обсуждение результатов

1. Действие воды и 2,5—10 %-ных растворов кислот и щелочей на сланец при температуре кипения и атмосферном давлении (рисунок). Эффект оценивали по переходу из сланца в раствор отдельных металлов (Ti, Mo, V, U, Cu, Ni, Zn).



Зависимость эффективности извлечения металлов в раствор при воздействии на диатомовый сланец слабоконцентрированными растворами различных кислот, их смесями или щелочами от концентрации реагента: *a* — H_2SO_4 ; *б* — HNO_3 ; *в* — ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$); *г* — HCl ; *д* — ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) (1 : 3); *е* — HClO_4 ; *ж* — H_3PO_4 ; *з* — NaOH ; *и* — Na_2CO_3 ; *к* — NH_4OH ; 1 — Ti, 2 — Mo, 3 — V, 4 — U, 5 — Cu, 6 — Ni, 7 — Zn. Соотношение Т : Ж 1 : 5 (кислоты) или 1 : 3 (щелочи), t 100 °С, $p \approx 1$ атм, τ 30 мин

Установлено, что вода как реагент совершенно неэффективна по отношению к свежедобытому сланцу. Извлечение в раствор V составило 4,0 %, Mo — 2,1 %, остальные элементы в этих условиях в раствор не переходили.

Одним из самых эффективных реагентов оказалась серная кислота (рисунок, а): повышение ее концентрации способствует резкому увеличению степени извлечения в раствор почти всех рассматриваемых металлов. Особенно значительно, даже при низких концентрациях кислоты, извлечение U и Cu — в 10 %-ный раствор соответственно 67,8 и 50,8 %. Переход в раствор других металлов не превышает 40 %, а хуже всего извлекается Ti — максимум 5,9 %.

Не менее эффективным реагентом является азотная кислота (рисунок, б). Она особенно хорошо извлекает U, Cu и Mo — в 10 %-ный раствор соответственно 60,8, 40,2 и 34,8 %. Извлечение остальных металлов не превышает 25 %, а Ti — 3 %.

Разбавленная водой смесь азотной и серной кислот при их объемных соотношениях 1 : 4, 1 : 9 и 1 : 19 (рисунок, в) по сравнению с индивидуальными реагентами гораздо менее эффективно извлекает все рассмотренные металлы, кроме U, 78,8 % которого переходит в раствор. Это наилучший результат, полученный в данной серии опытов. Извлечение остальных металлов составило 10—30 %, Ti — около 5 %.

Разбавленная водой смесь азотной и хлористоводородной кислот при их объемном соотношении 1 : 3 (царская водка) (рисунок, г) менее эффективна, чем одна только азотная кислота, по отношению ко всем металлам.

Хлористоводородная кислота (рисунок, д) влияет на процесс разложения сланца явно отрицательно, особенно в отношении Mo. Наилучший результат — переход в раствор 48,1 % Cu при воздействии на сланец 10 %-ным раствором реагента. Извлечение остальных металлов не превышает 43 %.

Хлорная кислота (рисунок, е), фосфорная кислота (ж) и особенно хлористоводородная кислота (з) менее эффективны как реагенты — извлечение во всех случаях не превышает 47 %.

Что касается щелочей, то 10 %-ный раствор гидрата окиси натрия (рисунок, з) извлекает 54,2 % Mo, а переход в раствор остальных металлов в этих условиях относительно незначителен и не превышает 21 %.

Карбонат натрия (рисунок, и) является эффективным реагентом только по отношению к двум металлам — Mo и U. С увеличением концентрации реагента до 10 % извлечение Mo возрастает до 42,6 %, а U — лишь до 34,0 %. Извлечение других металлов меньше 20 %, а Ti — около нуля.

Аммиак (рисунок, к), подобно растворам гидроокиси натрия, эффективен только по отношению к Mo. С повышением концентрации аммиака в растворе до 10 % достигается 51 %-ный переход Mo из сланца в раствор. Извлечение остальных металлов не превышает 30 %.

2. Действие 10 %-ных растворов кислот и щелочей на сланец и продукты его переработки при температуре кипения и атмосферном давлении (табл. 2). По способности растворяться под действием использованных в опытах реагентов исходные материалы образуют следующий убывающий ряд:

зола > отходы флотации > сланец > флотационный концентрат > > полукокс.

По способности извлекать металлы из перечисленных исходных материалов 10 %-ные растворы кислот располагаются в такой убывающий ряд:

$H_2SO_4 > HNO_3 > (HNO_3 + H_2SO_4)(1 : 4) > > (HNO_3 + HCl)(1 : 3) > HCl;$

Извлечение металлов 10 %-ными растворами минеральных кислот и их смесей, а также щелочей при атмосферном давлении, %

| Реагент | Ti | Mo | V | U | Cu | Ni | Zn |
|--|-----|------|------|------|------|------|------|
| Исходный сланец | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 5,9 | 34,5 | 30,2 | 67,8 | 50,8 | 38,8 | 24,3 |
| HNO ₃ | 3,0 | 34,8 | 24,8 | 60,8 | 40,2 | 25,3 | 17,4 |
| HCl | 3,5 | 13,6 | 23,0 | 26,8 | 21,9 | 22,0 | 24,6 |
| (HNO ₃ + HCl)* | 5,0 | 11,5 | 27,4 | 42,9 | 48,1 | 37,0 | 25,0 |
| (HNO ₃ + H ₂ SO ₄)** | 4,7 | 31,1 | 25,4 | 78,8 | 29,6 | 17,5 | 10,9 |
| NaOH | 1,2 | 54,2 | 20,6 | 17,9 | 21,0 | 8,7 | 11,8 |
| Na ₂ CO ₃ | 1,0 | 42,6 | 13,7 | 34,0 | 19,6 | 16,1 | 12,4 |
| Зола | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 8,0 | 42,7 | 40,5 | 73,3 | 29,4 | 37,5 | 32,7 |
| HNO ₃ | 5,4 | 32,9 | 30,3 | 62,7 | 38,3 | 49,0 | 38,4 |
| HCl | 7,2 | 42,2 | 35,5 | 55,6 | 12,4 | 11,9 | 14,9 |
| (HNO ₃ + HCl)* | 5,2 | 21,9 | 33,2 | 56,7 | 33,8 | 40,0 | 38,1 |
| (HNO ₃ + H ₂ SO ₄)** | 6,9 | 51,8 | 36,5 | 88,0 | 33,2 | 39,2 | 36,8 |
| NaOH | 1,8 | 57,2 | 18,9 | 14,5 | 13,8 | 6,8 | 11,6 |
| Na ₂ CO ₃ | 0,2 | 41,8 | 5,8 | 50,1 | 9,7 | 7,6 | 12,0 |
| Полукокс | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 5,4 | 11,2 | 10,8 | 42,9 | 21,9 | 14,9 | 33,4 |
| HNO ₃ | 5,4 | 27,3 | 13,4 | 57,1 | 43,4 | 21,3 | 37,4 |
| HCl | 4,9 | 7,7 | 10,9 | 41,7 | 9,8 | 9,8 | 17,0 |
| (HNO ₃ + HCl)* | 4,2 | 9,8 | 9,2 | 42,8 | 45,4 | 22,6 | 39,0 |
| (HNO ₃ + H ₂ SO ₄)** | 4,6 | 15,6 | 10,2 | 57,1 | 36,6 | 20,4 | 38,4 |
| NaOH | 0,4 | 31,4 | 7,1 | 10,7 | 4,7 | 4,3 | 9,2 |
| Na ₂ CO ₃ | 0,5 | 14,5 | 2,3 | 16,7 | 13,7 | 9,2 | 12,5 |
| Флотационный концентрат OB | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 5,6 | 15,4 | 17,5 | 76,0 | 29,1 | 16,1 | 30,0 |
| HNO ₃ | 6,4 | 33,5 | 14,3 | 69,0 | 42,0 | 44,0 | 43,5 |
| HCl | 4,0 | 13,0 | 18,6 | 56,0 | 11,0 | 6,5 | 11,6 |
| (HNO ₃ + HCl)* | 3,5 | 14,2 | 18,0 | 56,0 | 39,4 | 41,1 | 40,6 |
| (HNO ₃ + H ₂ SO ₄)** | 4,2 | 43,5 | 19,9 | 76,0 | 32,3 | 33,2 | 33,4 |
| NaOH | 3,4 | 61,2 | 11,7 | 18,0 | 7,7 | 5,4 | 10,2 |
| Na ₂ CO ₃ | 1,8 | 35,5 | 3,1 | 32,0 | 8,5 | 6,3 | 10,9 |
| Отходы флотации | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 6,2 | 18,4 | 23,1 | 77,5 | 32,9 | 37,4 | 42,8 |
| HNO ₃ | 9,0 | 35,0 | 16,8 | 80,6 | 49,3 | 49,6 | 49,2 |
| HCl | 7,1 | 15,2 | 20,6 | 74,2 | 15,0 | 17,4 | 18,3 |
| (HNO ₃ + HCl)* | 7,4 | 18,4 | 11,5 | 67,8 | 35,0 | 42,6 | 48,0 |
| (HNO ₃ + H ₂ SO ₄)** | 7,4 | 19,7 | 17,9 | 84,0 | 50,0 | 5,5 | 47,4 |
| NaOH | 4,5 | 32,1 | 9,3 | 14,5 | 12,3 | 12,1 | 16,0 |
| Na ₂ CO ₃ | 6,9 | 20,8 | 3,7 | 30,6 | 8,9 | 17,4 | 23,2 |

Примечание. В данной серии опытов постоянными были следующие условия: количество исходного вещества (100 г) и реагента (кислоты — 500 мл, щелочи — 300 мл), температура (100 °C) и продолжительность (30 мин) процесса.

* 1 : 3.

** 1 : 4.

10 %-ные растворы щелочей соответственно в ряд:

Na₂CO₃ > NaOH.

Для каждого отдельного реагента исходные материалы по способности растворяться в реагенте располагаются в следующие убывающие последовательности:

H₂SO₄: сланец > зола > отходы флотации > флотационный концентрат > полукокс;

HNO₃: флотационный концентрат > отходы флотации > полукокс > зола > сланец;

Таблица 3

Извлечение металлов наиболее эффективными по отношению к ним 10 %-ными реагентами (в скобках), % (сводная таблица)

| Исходное вещество | Ti | Mo | V | U | Cu | Ni | Zn |
|-------------------------------|--|-----------------------------|---|---|---|---|---|
| Сланец | 5,9 (H ₂ SO ₄) | 54,2 (NaOH) | 30,2 (H ₂ SO ₄) | 78,8 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) | 50,8 (H ₂ SO ₄) | 38,8 (H ₂ SO ₄) | 25,0 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) |
| Зола | 8,0 (H ₂ SO ₄) | 57,2 (NaOH) | 40,5 (H ₂ SO ₄) | 88,0 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) | 38,3 (HNO ₃) | 49,0 (HNO ₃) | 38,4 (HNO ₃) |
| Полукок | 5,4 (H ₂ SO ₄ , HNO ₃) | 31,4 (NaOH) | 13,4 (HNO ₃) | 57,1 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) | 45,4 (HNO ₃ +HCl) | 22,6 (HNO ₃ +HCl) | 39,0 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) |
| Флотационный концентрат OB | 6,4 (HNO ₃) | 61,2 (NaOH) | 19,9 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) | 76,0 (H ₂ SO ₄ , HNO ₃ +H ₂ SO ₄) | 42,0 (HNO ₃) | 44,0 (HNO ₃) | 43,5 (HNO ₃) |
| Отходы флотации | 9,0 (HNO ₃) | 35,0 (HNO ₃) | 23,1 (H ₂ SO ₄) | 84,0 (HNO ₃ + H ₂ SO ₄) | 50,0 (HNO ₃ +H ₂ SO ₄) | 49,6 (HNO ₃) | 49,2 (HNO ₃) |

Примечание. Смеси кислот HNO₃+HCl и HNO₃+H₂SO₄ взяты в объемных соотношениях 1 : 3 и 1 : 4 соответственно.

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$: зола > отходы флотации > флотационный концентрат > сланец > полукокс;

$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$: зола > отходы флотации > флотационный концентрат > сланец > полукокс;

HCl : зола > сланец > отходы флотации > полукокс > флотационный концентрат;

NaOH : флотационный концентрат > сланец > зола > отходы флотации > полукокс;

Na_2CO_3 : зола > сланец > отходы флотации > флотационный концентрат > полукокс.

Максимальное извлечение металлов составляет (табл. 3), %: Ti 9,0 (HNO_3 , из отходов флотации), Mo 61,2 (NaOH , из флотационного концентрата), V 40,5 (H_2SO_4 , из золы), U 88,0 ($(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4)$, из золы), Cu 50,8 (H_2SO_4 , из исходного сланца), Ni 49,6 (HNO_3 , из отходов флотации), Zn 49,2 (HNO_3 , из отходов флотации).

Установлено, что без использования окислителей ни одним из растворителей не удается выщелочить из сланца более 70 % U. Это свидетельствует о связи нерастворяющейся его части (порядка 30 %) с ОВ. Лишь в результате обработки, при которой разрушается этот носитель (обжиг, окисление), удается повысить извлечение U, равно как и извлечение Mo и V.

3. Воздействие воды и 10 %-ных растворов кислот и щелочей на сланец и его золу в автоклаве (табл. 4). Повышенные давления и температуры не способствуют повышению эффективности обработки сланца водой и азотной кислотой: извлечение металлов в раствор в большинстве случаев такое же или даже более низкое, чем в соответствующих опытах при нормальном давлении. Лишь при использовании в качестве

Таблица 4

Извлечение металлов водой и 10 %-ными растворами азотной кислоты и щелочей в автоклаве, %

| Реагент | Условия обработки | | Элемент | | | | | | |
|--------------------------|-------------------|---------------|---------|------|------|------|------|------|------|
| | Температура, °C | Давление, ати | Ti | Mo | V | U | Cu | Ni | Zn |
| Диктионемовый сланец | | | | | | | | | |
| H_2O | 350—390 | 150—220 | 0 | 6,9 | 0,9 | 3,6 | 0 | 0 | 0 |
| HNO_3 | 350—375 | 240—300 | 3,0 | 12,3 | 1,9 | 16,6 | 21,3 | 14,3 | 15,8 |
| " | 250—280 | 120—150 | 7,5 | 18,2 | 2,2 | 35,0 | 16,6 | 13,8 | 14,7 |
| " | 130—190 | 30—60 | 8,9 | 24,6 | 3,9 | 65,0 | 25,0 | 21,3 | 16,8 |
| " | 85—130 | 20—30 | 9,5 | 26,2 | 7,7 | 70,5 | 27,1 | 21,5 | 17,6 |
| NaOH | 350—375 | 160—210 | 7,9 | 93,6 | 22,4 | 22,8 | 14,8 | 14,3 | 14,7 |
| " | 250—260 | 40—50 | 5,2 | 88,4 | 20,6 | 20,7 | 14,8 | 16,9 | 18,5 |
| " | 150—170 | 20—25 | 6,0 | 83,5 | 18,4 | 18,6 | 21,3 | 17,2 | 26,3 |
| Na_2CO_3 | 350—375 | 160—235 | 2,1 | 70,1 | 3,9 | 22,8 | 19,4 | 17,3 | 18,5 |
| " | 250—265 | 45—55 | 2,3 | 70,1 | 3,9 | 24,2 | 12,9 | 10,4 | 14,8 |
| " | 145—165 | 20—22 | 4,1 | 60,7 | 3,9 | 22,2 | 12,5 | 12,7 | 15,8 |
| NH_4OH | 215—225 | 15—25 | 3,5 | 65,0 | 3,7 | 0 | 13,2 | 12,0 | 16,1 |
| Зола сланца | | | | | | | | | |
| NaOH | 150—160 | 6—9 | 6,8 | 86,0 | 25,4 | 19,3 | 22,7 | 18,9 | 27,0 |
| Na_2CO_3 | 150—160 | 6—9 | 4,4 | 73,4 | 13,9 | 40,8 | 17,5 | 18,0 | 19,8 |
| NH_4OH | 225—235 | 17—25 | 3,6 | 65,2 | 14,2 | 0 | 13,8 | 12,7 | 16,9 |

Примечание. В данной серии опытов постоянными были следующие условия: количество исходного вещества (300 г) и объем реагента (2 л), продолжительность обработки (2 ч).

разлагающего реагента гидроокиси натрия автоклавная обработка при высоких значениях параметров (t 350—375 °С, p 160—210 ати) способствует особенно значительному возрастанию степени извлечения в раствор одного элемента — Мо до 93,6 %, что является наивысшим результатом, полученным в данной работе. Извлечение Ti, Ni, Zn и других металлов изменяется при этом незначительно (на 0—15 %).

В случае карбоната натрия или гидроокиси аммония заметно возрастает степень извлечения из сланца в раствор только Мо — до 70,1 %, тогда как V и U переходят в раствор даже в меньшей степени, чем при нормальном атмосферном давлении. Автоклавные условия практически не влияют на степень извлечения Ti, Cu, Ni и Zn.

При воздействии в автоклавных опытах растворами щелочей на золу сланца также не обнаруживается значительных извлечений в раствор отдельных металлов, кроме Мо, который при температуре 150—160 °С и давлении 6—9 ати извлекается в раствор гидроокиси натрия на 86 %.

Выводы

1. При повышении концентрации исследованных реагентов (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , смеси этих кислот, $HClO_4$, H_3PO_4 , $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_4OH) от 0 до 10 % степень извлечения металлов из диктионемового сланца в раствор при температуре 100 °С и атмосферном давлении постепенно повышается.
2. Результаты, полученные в опытах по выщелачиванию металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки слабоконцентрированными, максимум 10 %-ными, растворами наиболее употребительных реагентов при температуре 100 °С и атмосферном давлении, показывают, что использование разбавленных реагентов для разложения диктионемового сланца в промышленных условиях не может быть экономически оправдано из-за малых степеней извлечения металлов в раствор.
3. Поскольку в автоклавных опытах, при повышенных температурах и давлениях, тоже не удалось достигнуть комплексного извлечения интересующих нас металлов в раствор, то и это направление в гидрометаллургической переработке диктионемового сланца или его золы нельзя считать целесообразным.

Авторы выражают благодарность В. Ахелику за техническую помощь, оказанную при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maremäe, E.* Diktüoneemakilda kasutamise võimalusi metallurgias // *Tehnika ja Tootmine.* 1988. Nr. 10. Lk. 13—16.
2. *Маремяэ Э. Я.* Проблема комплексного использования диктионемовых сланцев Эстонии в качестве сырья для металлургии // *Горючие сланцы.* 1989. Т. 6, № 1. С. 28—36.
3. *Бабко А. К., Пятницкий И. В.* Количественный анализ. — М., 1956.
4. Методика колориметрического определения молибдена : Инструкция Всесоюзного ин-та «Механобр». — Л., 1957.
5. Методы определения и анализа редких элементов : Сб. статей / Ред. А. П. Виноградов, Д. И. Рябчиков. — М., 1961.

6. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо-III // Ж. анал. химии. 1960. Вып. 3.
7. Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов В. В. и др. Уран. Методы его определения. — М., 1964.
8. Крюкова Г. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярнографический анализ. — М., 1959.

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
12.09.88

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

*Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн*

E. J. MAREMÄE, O. G. KIRRET

LEACHING OF METALS FROM ALUM SHALE AND ITS PROCESSING PRODUCTS UNDER THE EFFECT OF DIFFERENT REAGENTS

Experiments were performed in two stages: 1) in heat-proof bulbs at normal pressure and increased temperatures, 2) in an autoclave at increased pressures and temperatures.

On the first stage of experiments the effect of water and dilute (2.5 to 10 %) acid and alkaline solutions (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , $HClO_4$, $HNO_3 + HCl$ (1 : 3), $HNO_3 + H_2SO_4$ (1 : 4, 1 : 9, 1 : 19), $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_4OH) on alum shale, its ashes, semicoke, organic matter flotation concentrate and flotation waste was studied. Experiments were carried out in a three-necked bulb equipped with a stirring-rod, a thermometer and a reflux condenser with the S : L ratio of 1 : 3 or 1 : 5 in the pulp at 100 °C for 30 min.

The maximum extraction of metals into 10 % solutions was the following, %: Ti 9.0 (HNO_3 , flotation waste), Mo 61.2 ($NaOH$, flotation concentrate), V 40.5 (H_2SO_4 , alum shale ashes), U 88.0 ($HNO_3 + H_2SO_4$ (1 : 4), alum shale ashes), Cu 50.8 (H_2SO_4 , alum shale), Ni 49.6 (HNO_3 , flotation waste), Zn 49.2 (HNO_3 , flotation waste).

On the second stage, the effect of water, 10 % nitric and acid and alkaline solutions on alum shale and its ashes with the S : L ratio of 1 : 7 was studied in an autoclave at increased pressures (6—300 at) and temperatures (85—390 °C) for 2 h. Data analysis shows that the effect of the simultaneously increased pressure and temperature on all the elements under study (Ti, Mo, V, U, Cu, Ni, Zn) contributes to an increased extraction of only one element, molybdenum, from alum shale and its ashes. A maximum extraction of the former (93.6 %) into solution was obtained at 350—375 °C d 160—210 at by the action of a 10 % sodium hydroxide solution on alum shale. The extraction of the other elements into alkaline solution did not exceed 27 %.

It can be concluded that leaching of metals from alum shale and its processing products by dilute ($\leq 10\%$) solutions of widely used reagents with the aim of using alum shale as a complex raw material in hydrometallurgy is not economically justified because of limited extraction of metals into solution.

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

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*