

Э. Я. МАРЕМЯЭ, О. Г. КИРРЕТ

## РАЗЛОЖЕНИЕ ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ БОЛЬШОМ КОЛИЧЕСТВЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

В 1960—1975 гг. в Институте химии АН ЭССР под руководством О. Киррета и Р. Коха были подробно исследованы возможности использования диктионемовых сланцев (далее — сланец) в качестве комплексного сырья для металлургии [1, 2]. В статье [3], где рассмотрены результаты первого этапа этой работы, описывается выщелачивание из сланца и продуктов его переработки различных элементов слабоконцентрированными (до 10 %) растворами кислот и щелочей. Разбавленные реагенты оказались малоэффективными: степень извлечения элементов в раствор была низкой.

В публикуемой статье, которая продолжает упомянутое исследование, характеризуется эффективность разложения золы сланца большими количествами (отношение жидкой и твердой фаз  $Ж/Т \geq 2$ ) растворов серной кислоты при возрастании ее концентрации (до 96 %).

Были рассмотрены основные параметры, от которых зависит степень извлечения элементов золы в раствор: 1) температура озоления сланца, 2) концентрация серной кислоты, 3) температура проведения процесса, 4) продолжительность воздействия кислоты на материал, 5) удельное количество кислоты (относительно твердой фазы), используемой в процессе.

В работе, кроме авторов статьи, участвовали: в аналитической части Л. Сирель, в технической — В. Ахелик.

### Характеристика исходного вещества

Исходным веществом служила зола крупностью — 2,5 мм, полученная в Институте электрофизики и термофизики АНЭ при сжигании сланца Маардуского месторождения в топке с кипящим слоем [4].

При изучении влияния на эффективность разложения золы температуры озоления сланца использовали золу, полученную при температурах 560, 655, 805, 890 и 970 °С. Химическая характеристика золы сжигания сланца при 805 °С по макрокомпонентам приведена в таблице, по микрокомпонентам следующая, г/т: Мо 158, V 598, U 38, Ge 1,3, Ga 9,5, Cu 80, Ni 140, Zn 700.

Во всех остальных опытах исходным веществом служила зола, полученная при 810 °С, которая содержала, кг/т: Ti 5,16, Мо 0,110, V 0,811, U 0,047, Fe 51,5, Al 88,2.

### Экспериментальная часть

Материал обрабатывали в круглодонных трехгорловых колбах вместимостью 250—1000 мл, снабженных механической мешалкой, обрат-

**Расход серной кислоты при разложении золы диктионемовых сланцев Маардуского месторождения, полученной при 805 °С, концентрированной серной кислотой при Ж/Т = 4**

Компонент	Содержание компонента в золе		Расход 100 %-ной кислоты при полном разложении золы		Извлечение компонента в раствор, %	Расход 100 %-ной кислоты при практически наблюдаемой степени разложения золы	
	кг/т	кг-моль	кг-моль	кг/т		кг/моль	кг/т
		т	т				
TiO <sub>2</sub>	7,43	0,093	0,093	9,11	96,7	0,0900	8,82
FeO	2,96	0,041	0,041	4,02	72,1	0,0296	2,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,75	0,318	0,954	93,50	93,7	0,8940	87,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153,90	1,510	4,530	444,00	45,6	2,0600	202,00
CaO	25,75	0,458	0,458	44,80	77,5	0,3550	34,80
MgO	13,25	0,329	0,329	32,20	92,8	0,3060	30,00
K <sub>2</sub> O	53,00	0,563	0,563	55,20	35,0	0,1970	19,30
Na <sub>2</sub> O	4,00	0,065	0,065	6,37	36,5	0,0238	2,33
Всего			7,033	689,20		3,9554	387,65

ным холодильником и термометром. Колбы нагревали на водяной бане, в воздушном термостате или просто на электроплите.

**1. Изучение влияния температуры озоления сланца.** 50-граммовую навеску золы обрабатывали 200 мл концентрированной серной кислоты при температуре 245—290 °С в течение 60 мин. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры, твердую фазу отделяли центрифугированием, полученный раствор анализировали, а твердый остаток повторно обрабатывали 200 мл воды при температуре кипения (103—107 °С) в течение 30 мин, после чего колбу вновь охлаждали и отделяли твердую фазу фильтрованием. Нерастворимый остаток на фильтре промывали водой до получения конечного объема фильтрата 250 мл.

**2, 3. Изучение влияния концентрации раствора серной кислоты и температуры процесса разложения золы.** 20-граммовую навеску золы в течение 30 мин обрабатывали 100 мл воды или 100 мл водного раствора кислоты различных концентраций (2, 10, 20, 50, 80 и 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при температурах 20, 50 и 100 °С, а 50 %-ным раствором еще при 121 °С, 80 %-ным — при 150 и 196 °С и 96 %-ным — при 150, 200 и 285 °С. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры, реакцию массу фильтровали, а остаток на фильтре промывали водой до получения объема фильтрата 250 мл.

**4. Изучение влияния продолжительности обработки золы.** 50-граммовую навеску обрабатывали 100 мл концентрированной (96 %) серной кислоты при температуре кипения смеси (285 °С) в течение 5, 10, 30, 60, 180 и 360 мин. Затем в реакцию смесь вливали 200 мл холодной воды, чтобы исключить дальнейшее взаимодействие твердой фазы с концентрированной кислотой, и фильтровали, а остаток на фильтре промывали до получения объема фильтрата 500 мл.

**5. Изучение влияния удельного количества введенной в процессе серной кислоты.** 50-граммовую навеску золы обрабатывали 100, 200 и 400 г концентрированной кислоты (что соответствовало соотношениям твердой и жидкой фаз 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 8) при температуре 280—290 °С в течение 30 мин. Затем в колбу вливали 100—200 мл воды, чтобы растворить нерастворимые в концентрированной серной кислоте сульфаты, охлаждали ее до комнатной температуры, реакцию массу

фильтровали, а остаток на фильтре промывали водой до получения конечных объемов фильтрата соответственно 150, 250 и 500 мл.

Во всех сериях опытов твердые остатки сушили в термостате при температуре 105—110 °С, сухие остатки и растворы анализировали: микроэлементы определяли химически по методике, приведенной в [3], макроэлементы — комплексонометрически [5].

## Обсуждение результатов

**1. Влияние температуры озоления сланца (рис. 1).** В этом плане элементы золы сланца можно разделить на несколько групп.

Первая группа: цинк, магний, натрий, калий, а также растворимый в кислотах кремний. Степень извлечения этих элементов в раствор почти не зависит от температуры озоления. Причиной этого, по нашему мнению, в том, что Zn, например, присутствуя в сланце в составе сфалерита, не имеет тесного контакта с силикатной частью

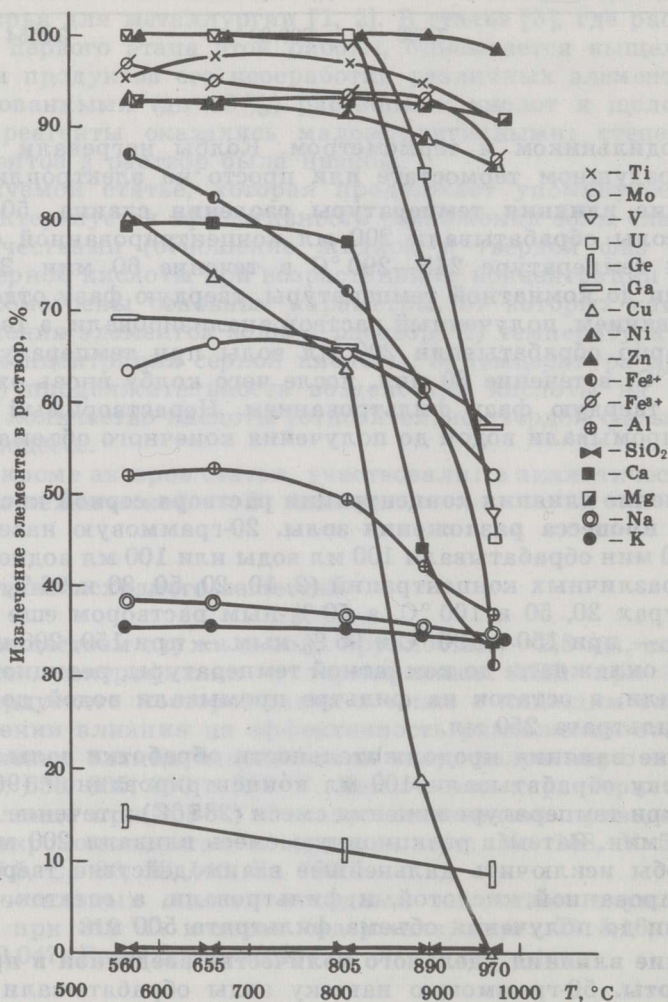


Рис. 1  
Влияние температуры озоления диктионемовых сланцев в печи с кипящим слоем на извлечение элементов в раствор при разложении полученной золы концентрированной серной кислотой при большом количестве жидкой фазы

вещества сланца, и поэтому образующаяся при высокотемпературном обжиге окись цинка сохраняет свою активность по отношению к кислоте. Аналогичным образом можно оценивать и поведение той доли окиси магния, которая образуется из первоначального магнезита (доломита). Na и K, по-видимому, присутствуют в золе также в составе минералов, на которые повышение температуры озоления в опробованном нами интервале не оказывает столь существенного «дезактивирующего» воздействия.

Вторая группа: титан, никель, галлий, германий. Степень перехода этих металлов в сернокислотный раствор довольно существенно зависит от температуры озоления сланца: чем она выше, тем переход меньше. Объяснение может быть следующим. Ti, который может присутствовать в сланце не только в составе ильменита и сфена, но и, наверняка, в виде диоксидов рутила, анатаза и брукита, в составе последних способен при обжиге терять химическую активность. Ni, который частично содержится в золе сланца в виде окиси, при больших температурах озоления сланца тоже становится химически пассивным. Ga, сопутствующий в сланце и его золе минералам алюминия, ведет себя подобно алюмосиликату. Ge, в основном входящий в состав силикатных минералов, в первую очередь иллита, теряет химическую активность вместе с ними.

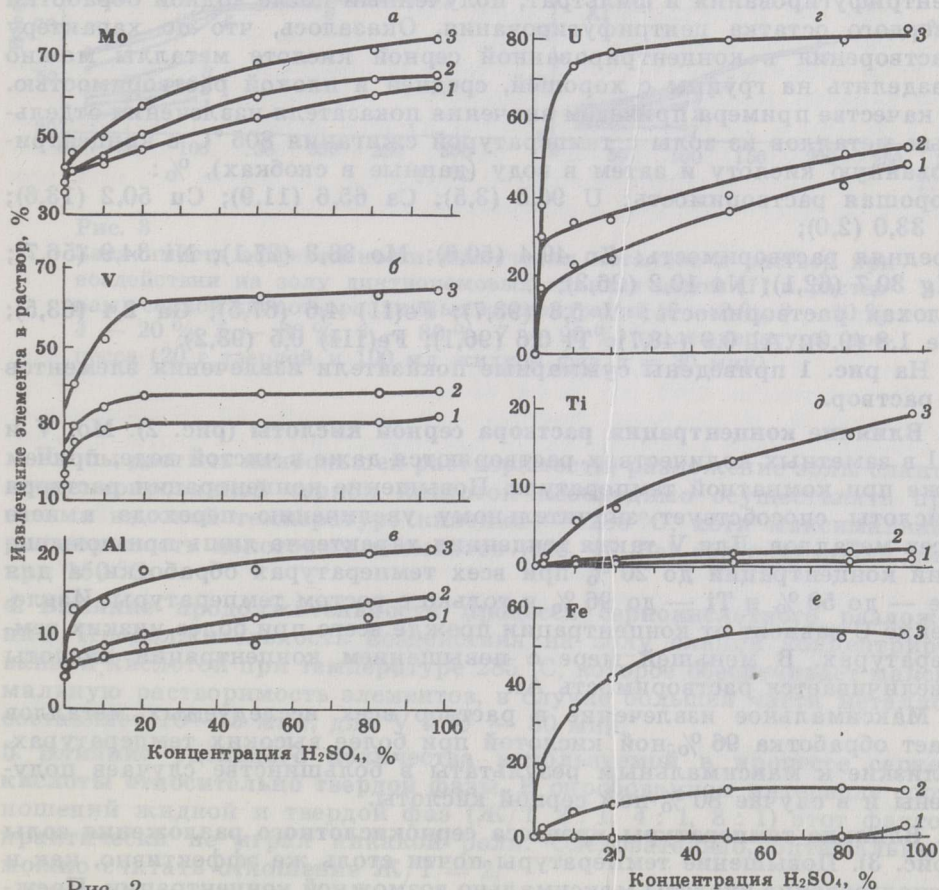


Рис. 2  
Зависимость эффективности извлечения металлов в раствор от концентрации взаимодействующего с золой диктионемовых сланцев раствора серной кислоты при температурах 20 (1), 50 (2) и 100 °С (3). Условия процесса: 20 г твердой и 100 мл жидкой фаз,  $\tau = 30$  мин

Третья группа: ванадий, уран, медь, кальций, молибден, в меньшей мере двух- и трехвалентное железо и алюминий. Растворимость этих металлов резко падает, если температура озоления превышает 805 °С.

В ВИМСе под руководством Г. А. Сидоренко был проведен рентгенографический анализ зол сжигания сланца в широком диапазоне температур — от 560 до 1200 °С. Оказалось, что в интервале 805—890 °С разлагаются слюда и кальцит и в значительных количествах образуется гематит. При изучении руды урановых месторождений нередко наблюдается тонкое срастание урановых минералов с гематитом, поэтому есть все основания полагать, что меньшее извлечение металлов из золы, полученной при температурах выше 805 °С, обусловлено тем, что они оказываются захваченными новообразованным в золе гематитом.

Кроме того, ИК-спектроскопия показала, что при сжигании сланца в интервале температур 805—890 °С возможно частичное сплавление вещества сланца с образованием силикатного стекла, которое тоже сопровождается «захватом» отдельных элементов и, следовательно, снижением степени их извлечения при последующей кислотной обработке золы.

В рассматриваемой серии опытов отдельно анализировали раствор центрифугирования и фильтрат, полученный после водной обработки твердого остатка центрифугирования. Оказалось, что по характеру растворения в концентрированной серной кислоте металлы можно разделить на группы с хорошей, средней и плохой растворимостью. В качестве примера приведем значения показателя извлечения отдельных металлов из золы с температурой сжигания 805 °С в концентрированную кислоту и затем в воду (данные в скобках), %:

хорошая растворимость: U 96,5 (3,5); Ca 65,6 (11,9); Cu 50,2 (13,6); K 33,0 (2,0);

средняя растворимость: Zn 49,4 (50,6); Mo 38,3 (27,1); Ni 34,9 (56,7); Mg 30,7 (62,1); Na 10,2 (26,3);

плохая растворимость: V 5,3 (93,7); Fe(II) 4,6 (67,5); Ga 2,4 (63,5); Ge 1,8 (9,3); Al 0,9 (48,7); Ti 0,6 (96,1); Fe(III) 0,5 (93,2).

На рис. 1 приведены суммарные показатели извлечения элементов в раствор.

**2. Влияние концентрации раствора серной кислоты (рис. 2).** Mo, V и Al в заметных количествах растворяются даже в чистой воде, причем уже при комнатной температуре. Повышение концентрации раствора кислоты способствует значительному увеличению перехода в него всех металлов. Для V такая тенденция характерна лишь при повышении концентрации до 20 % при всех температурах обработки, а для Fe — до 50 % и Ti — до 96 % и только с ростом температуры. Извлечение U зависит от концентрации прежде всего при более низких температурах. В меньшей мере с повышением концентрации кислоты увеличивается растворимость Al.

Максимальное извлечение в раствор всех исследуемых металлов дает обработка 96 %-ной кислотой при более высоких температурах. Близкие к максимальным результаты в большинстве случаев получены и в случае 80 %-ной серной кислоты.

**3. Влияние температуры процесса сернокислотного разложения золы (рис. 3).** Повышение температуры почти столь же эффективно, как и использование кислоты максимально возможной концентрации. Прежде всего это относится к Ti и Fe, которые при комнатной температуре не растворяются даже в высококонцентрированной кислоте. Подъем температуры от 20 до 150 °С вызывает резкое увеличение растворимости U и V при любых концентрациях кислоты. На извлечение в раствор Mo и Al температура процесса влияет меньше.

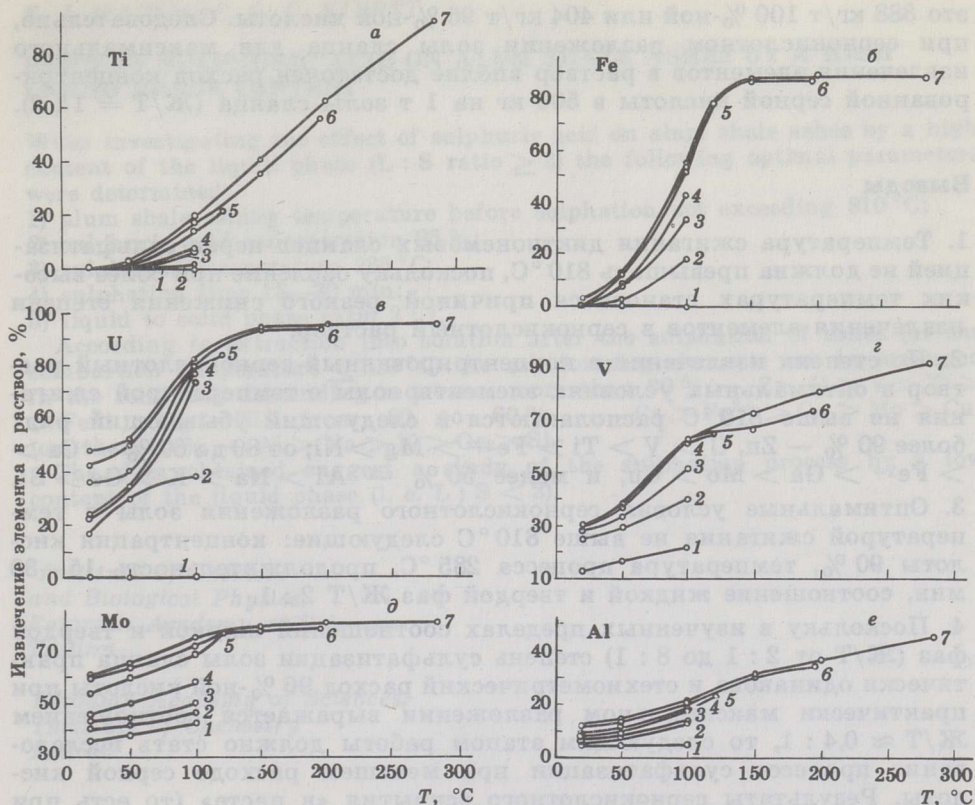


Рис. 3

Зависимость эффективности извлечения металлов в раствор при воздействии на золу диатомовых сланцев водой (1) и растворами серной кислоты различных концентраций (2 — 2 %, 3 — 10 %, 4 — 20 %, 5 — 80 %, 6 — 80 %, 7 — 96 %) от температуры процесса (20 г твердой и 100 мл жидкой фаз,  $\tau = 30$  мин)

Чтобы достичь наибольшей растворимости, разложение золы сланца концентрированной серной кислотой необходимо осуществлять при весьма высокой температуре кипения — 285 °С, хотя максимальная растворимость некоторых элементов (Mo, U, Fe) обеспечивается уже при 150 °С.

**4. Влияние продолжительности процесса сернокислотного разложения.** Продолжительность воздействия на золу сланца концентрированной кислотой при температуре 285 °С, которое обеспечивает максимальную растворимость элементов, в случае большей части металлов составляет 10—15 мин, для V и U — 30 мин.

**5. Влияние удельного количества используемой в процессе серной кислоты относительно твердой фазы.** В опробованном интервале соотношений жидкой и твердой фаз (Ж/Т 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1) этот фактор практически не играл никакой роли. Следовательно, оптимальным можно считать отношение Ж/Т = 2.

Стехиометрический расход серной кислоты был рассчитан по реакциям главных макрокомпонентов золы (в виде их окислов) с серной кислотой (таблица). Установлено, что для 100 %-ного извлечения элементов из 1 т золы требуется 689 кг 100 %-ной или 719 кг 96 %-ной кислоты. При практически наблюдаемой степени извлечения элементов

это 388 кг/т 100 %-ной или 404 кг/т 96 %-ной кислоты. Следовательно, при сернокислотном разложении золы сланца для максимального извлечения элементов в раствор вполне достаточен расход концентрированной серной кислоты в 500 кг на 1 т золы сланца ( $Ж/Т = 1 : 2$ ).

## Выводы

1. Температура сжигания диктионемовых сланцев перед сульфатизацией не должна превышать  $810^{\circ}\text{C}$ , поскольку озоление при более высоких температурах становится причиной резкого снижения степени извлечения элементов в сернокислотный раствор.
2. По степени извлечения в концентрированный сернокислотный раствор в оптимальных условиях элементы золы с температурой сжигания не выше  $810^{\circ}\text{C}$  располагаются в следующий убывающий ряд: более 90 % —  $\text{Zn}, \text{U} > \text{V} > \text{Ti} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg} > \text{Ni}$ ; от 80 до 60 % —  $\text{Ca} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ga} > \text{Mo} > \text{Cu}$ , и менее 50 % —  $\text{Al} > \text{Na} > \text{K} > \text{Ge} > \text{Si}$ .
3. Оптимальные условия сернокислотного разложения золы с температурой сжигания не выше  $810^{\circ}\text{C}$  следующие: концентрация кислоты 90 %, температура процесса  $285^{\circ}\text{C}$ , продолжительность 15—30 мин, соотношение жидкой и твердой фаз  $Ж/Т 2 : 1$ .
4. Поскольку в изученных пределах соотношений жидкой и твердой фаз ( $Ж/Т$  от  $2 : 1$  до  $8 : 1$ ) степень сульфатизации золы сланца практически одинакова и стехиометрический расход 96 %-ной кислоты при практическом максимальном разложении выражается соотношением  $Ж/Т \approx 0,4 : 1$ , то следующим этапом работы должно стать исследование процесса сульфатизации при меньшем расходе серной кислоты. Результаты сернокислотного вскрытия «в пасте» (то есть при  $Ж/Т < 2$ ) будут описаны в следующей статье.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Maremäe, E.* Diktüoneemakilda kasutamise võimalustest 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. *Маремяэ Э. Я.* Выщелачивание металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов // Там же, № 3. С. 238—246.
4. *Лэне Р. И., Ууесоо Р. Н.* Экспериментальное исследование процесса горения диктионемового сланца в кипящем слое // *Сланцевая и химическая промышленность*. 1966. № 5. С. 19—24.
5. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии / ВИМС. М., 1979.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию  
2.12.88

Институт химической и  
биологической физики  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

## EFFECT OF SULPHURIC ACID ON ALUM SHALE ASHES BY A HIGH LIQUID PHASE CONTENT

When investigating the effect of sulphuric acid on alum shale ashes by a high content of the liquid phase (L : S ratio  $\geq 2$ ) the following optimal parameters were determined:

- 1) alum shale ashing temperature before sulphation not exceeding 810 °C;
- 2) sulphuric acid concentration 96 %;
- 3) sulphation temperature 285 °C;
- 4) sulphation time 15—30 min;
- 5) liquid to solid phase ratio 2 : 1.

According to extraction into solution after the sulphation of ashes (at the combustion temperature  $\leq 810$  °C) the ash forming elements can be arranged in the following descending sequence: more than 90 % — Zn, U > V > Ti > Fe<sup>3+</sup> > Mg > Ni; from 80 to 60 % — Ca > Fe<sup>2+</sup> > Ga > Mo > Cu; less than 50 % — Al > Na > K > Ge > Si.

The data obtained suggest a study of the sulphation process by a low content of the liquid phase (i. e. L : S < 2).

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

*Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*