

Э. МАРЕМЯЭ, П. РЮНДАЛ, В. АХЕЛИК

МНОГОСТУПЕНЧАТОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФАТИЗИРОВАННОЙ ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА

E. MAREMÄE, L. RÜNDAL, V. AHELİK

STUDY OF THE PROCESS OF MULTISTAGE LEACHING OF ALUM SHALE'S SULPHATED ASHES

Публикуемая статья продолжает описание [1—4] комплексного исследования диктионемового сланца (далее по тексту — сланец), которое было проведено в Институте химии АН Эстонии в 1960—1975 гг. под руководством О. Киррета и Р. Коха. Кроме авторов, в аналитической части данной работы участвовали сотрудники сектора обогащения процессов института М.-А. Пломм, В. Эльбрехт, Р. Талкоп, Л. Раннула и Л. Сирель.

В ходе изучения взаимодействия золы сланца с серной кислотой в лабораторных опытах были определены оптимальные условия этого процесса [4]. В результате удалось осуществить многоступенчатое выщелачивание сланца, которое до известной степени имитирует непрерывный процесс. Попутно получили большие количества технологических растворов с целью выделения из них макро- и микрокомпонентов.

Сульфатизации с последующим выщелачиванием было подвергнуто две исходных навески золы: в «малом» лабораторном опыте — массой 1,0 кг, в «большом» лабораторном опыте — массой 76,2 кг.

Методика и условия проведения опытов

В качестве исходного вещества была использована зола, полученная при сжигании диктионемового сланца месторождения Тоолсе (Эстония) в кипящем слое при температуре 800 °С. Класс крупности частиц золы — 5 мм; химический состав золы, %: SiO₂ 62,10; P₂O₅ 0,40; CO₂ 0,24; Al₂O₃ 10,50; Fe₂O₃ 11,00; CaO 2,32; MgO 1,62; K₂O 5,94; Na₂O 0,13; Ti 0,4250; Mo 0,0394; V 0,0800; U 0,0167; Cu 0,0093; Ni 0,0150; Zn 0,0133; влажность 0,38.

Исходная зола была подвергнута так наз. «сульфатирующему обжигу»: в обоих опытах ее смешивали с 75 %-ным раствором серной кислоты при T : Ж = 4 : 3 до получения однородной пастообразной массы, которую затем прокаливали при температуре 250—300 °С в течение 30 мин [4]. Образовавшуюся сульфатизированную массу (спек) обрабатывали кипящей водой по схеме противоточного многоступенчатого выщелачивания. Цель опыта по выщелачиванию заключалась в том, чтобы по возможности полнее извлечь в раствор соли, образовавшиеся при сульфатизации, и получить высококонцентрированные растворы интересующих нас металлов.

Разложение исходной золы. Зола сульфатизировали в трубке (в малом опыте — в кварцевой, в большом — в специально изготовленной шамотовой трубке), снабженной электронагревателем (рис. 1). Образующиеся в ходе реакции газы и пары кислоты удаляли с тягой. После прокаливания спек охлаждали и при помощи специальной «кочер-

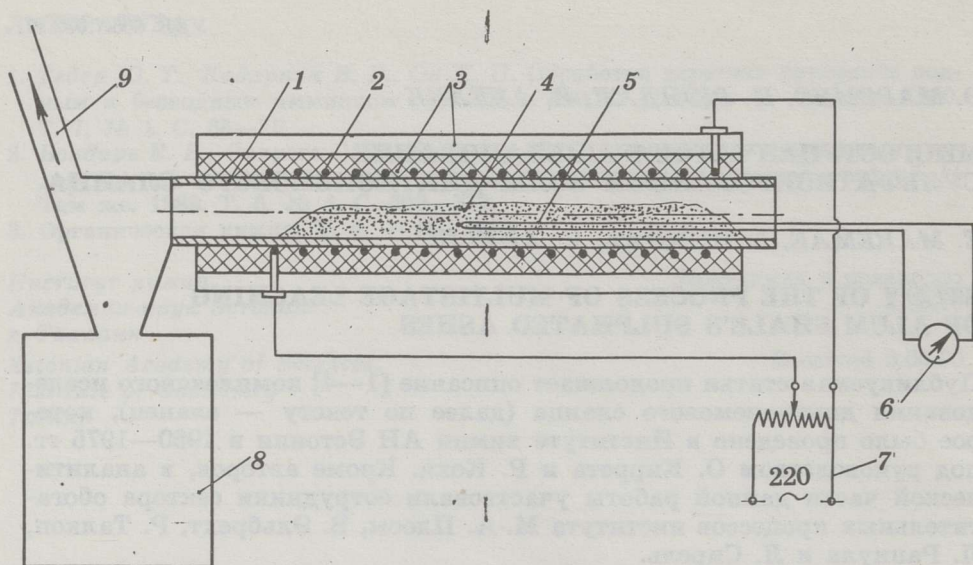


Рис. 1. Схема кварцевая ($\varnothing 100$, $l = 600$ мм) или шамотовая ($\varnothing 260$, $l = 900$ мм) трубка, 2 — обмотка, 3 — термо- и электроизоляция, 4 — обжигаемая смесь, 5 — термопара, 6 — милливольтметр, 7 — автотрансформатор, 8 — приемник, 9 — тяга

Fig. 1. The scheme of the sulphatizing roasting device. 1 — quartz ($\varnothing 100$, $l = 600$ mm) or grog ($\varnothing 260$, $l = 900$ mm) tube, 2 — winding, 3 — thermal and electric insulation, 4 — roasting mixture, 5 — thermocouple, 6 — millivoltmetre, 7 — autotransformer, 8 — receiver, 9 — draught

ги» выталкивали в приемник, герметично соединенный с трубкой. Поскольку прокаленный материал, затвердевая при охлаждении, приставал к стенкам, в трубку приходилось подавать небольшое количество воды для его размягчения.

Выщелачивание спека. Спек выщелачивали при различных соотношениях Т : Ж: в малом опыте — в 2-литровых колбах, снабженных механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, при температуре кипения (101°C), по схеме многоступенчатого концентрирования одного и того же раствора до получения конечных растворов, при охлаждении которых выкристаллизовывались алюминиево-калиевые квасцы; в большом опыте — в эмалированном обогреваемом паром 30-литровом реакторе, который был снабжен механической мешалкой и термометром и соединялся посредством резинового шланга с фильтром, при температуре кипения ($100\text{--}110^\circ\text{C}$), по той же схеме, что и в малом опыте.

Горячую пульпу, полученную после выщелачивания, фильтровали на фильтровальном столе через напорные фильтры под давлением: в малом опыте — 2—4 ат, в большом — 1,5 ат, площадь рабочей поверхности фильтра $0,2\text{ м}^2$, фильтрующий материал — поливинилхлоридная ткань.

Переработка жидкой фазы. Конечные растворы в малом опыте выливали в открытые стаканы, в большом — в полиэтиленовые ведра, где они при охлаждении затвердевали вследствие кристаллизации сульф-

фатной массы сырых квасцов. Твердую массу отделяли от маточного раствора малыми порциями на двух фильтрах под давлением 2—4 ат, после чего для перекристаллизации квасцов ее обрабатывали водой при температуре кипения в 0,5—5-литровых колбах, снабженных механической мешалкой и обратным холодильником. Горячую пульпу выливали в открытые фарфоровые чашки или, при больших количествах материала, в открытый кристаллизатор диаметром 750 мм, где происходила кристаллизация алюминиево-калиевых квасцов.

В большом опыте маточные растворы от кристаллизации квасцов после анализа объединяли и направляли на восстановление для кристаллизации сульфата железа(II) и далее на извлечение других металлов по схеме, приведенной в [1]. На переработку направляли и все промывные растворы и маточные растворы после перекристаллизации квасцов.

Химический анализ. Содержание титана, молибдена и урана определяли фотометрическим анализом, ванадия — потенциометрическим титрованием [2], железа и алюминия — комплексометрически [5], калия — с помощью пламенной фотометрии [6].

Малый лабораторный опыт

Многоступенчатое выщелачивание сульфатизированной золы (рис. 2) осуществлялось следующим образом. 1,5 кг спека были разделены на три равные части, каждую из которых 4—5-кратно обрабатывали свежей водой или фильтратом от предыдущей обработки. Поскольку из-за недостаточного числа порций спека стационарный режим выщелачивания не был достигнут, насыщенный раствор квасцов был получен лишь на первых двух ступенях выщелачивания, а для остальных ступеней растворы пришлось доводить до насыщенного состояния упариванием (рис. 3).

Был рассчитан материальный баланс процессов сульфатизации золы сланца и ее последующего выщелачивания (табл. 1) и определены концентрации металлов в конечных растворах и нерастворимых остатках, а также степень извлечения металлов в продукты переработки (табл. 2).

Получение алюминиево-калиевых квасцов. Выпавшие при охлаждении в осадок и отделенные фильтрованием сульфаты состояли в основном из сульфатов алюминия и калия и небольшой доли сульфатов железа. Чтобы получить чистые алюминиево-калиевые квасцы, сырую сульфатную массу (236 г) промывали на фильтре насыщенным раствором квасцов до образования белых кристаллов. Отфильтрованная кристаллическая масса (130 г) содержала, %: Al_2O_3 10,3; K 8,24; Fe_2O_3 0,92. В результате последующей 3-кратной перекристаллизации было получено 79 г кондиционных алюминиево-калиевых квасцов, не содержащих железа, что было установлено методом трилонометрического титрования. Перекристаллизацию проводили в водном растворе (Т : Ж = 5 : 4), который доводили до кипения и постепенно охлаждали до +5 °С.

Другую часть алюминиево-калиевых квасцов выделяли из объединенных растворов (I + II)P, (III + IV)P и (V + VI)P, добавляя туда недостающий калий. Для этого к содержащемуся в растворе алюминию (9,59 г) добавляли калий (в количестве, рассчитанном по стехио-

Таблица 1. Материальный баланс процессов сульфатизации золы и выщелачивания спека в малом опыте

Table 1. The material balance for ashes sulphation and sulphated ashes leaching processes in the small test

Вход		Выход	
Материал	Количество, г	Материал	Количество, г
Сульфатизация			
Зола	1000	Спек	1397
75 %-ная H_2SO_4	750	Потери при прокаливании:	
		вода для разбавления	187,5
		реакционная вода	73,8
		SO_3	91,7
		Итого	353
Всего	1750		1750
Выщелачивание			
Спек	1500*	Нерастворимый остаток	804,8
Вода	1500		
		Растворы:	
		конечные	516,0
		промывные	836,0
		Алюминиево-калиевые	
		квасцы:	
		без добавления калия	130,0
		с добавлением калия	116,5
		Итого	246,5
		Потери	626,2
Всего	3029,5		3029,5

* Масса спека возросла с 1397 до 1500 г за счет повышения влажности при пребывании на воздухе.

Таблица 3. Баланс SO_3 для процессов сульфатизации золы и выщелачивания спека в малом опыте

Table 3. SO_3 balance for ashes sulphation and sulphated ashes leaching processes in the small test

Вход		Выход		
SO_3	Количество, г	SO_3	Количество,	
			г	%
С исходной золой	13,5	В виде паров H_2SO_4	91,7	19,4
С 75 %-ной H_2SO_4	459,0	В виде свободной H_2SO_4 :		
		с раствором	51,1	10,8
		с твердым остатком	1,9	0,4
		В виде нерастворимых сульфатов с твердым остатком	15,8	3,3
		В виде растворимых сульфатов с раствором	312,0	66,1
Всего	472,5		472,5	100,0

(0,98 % Fe_2O_3). После 3-кратной перекристаллизации при $T : Ж = 5 : 4$ было получено 87,3 г бесцветных, не содержащих примеси Fe алюминио-калиевых квасцов.

Таким образом, в малом опыте выход сырых квасцов, содержащих около 1 % Fe_2O_3 , оказался следующим: за счет собственного калия золы сланца 130 г, за счет калия, введенного в раствор, 116 г — в общей сложности 246 г, что составило около 25 % от массы исходной золы. Направление фильтратов и промывных растворов обратно в процесс выщелачивания повышало выход квасцов.

Распределение серной кислоты между продуктами выщелачивания. Содержание свободной H_2SO_4 определяли во всех растворах и нерастворимых остатках. По кислотности растворы можно расположить в следующий ряд: упаренный (V + VI)P — 3,60 н. (неупаренный — 0,305 н.), упаренный (III + IV)P — 2,95 н. (неупаренный — 0,798 н.), (I + II)P — 2,40 н. В твердых остатках содержание свободной кислоты в среднем 2,89 кг/т.

По этим данным, а также по результатам определения SO_3 в исходной и сульфатизированной золе (соответственно 1,35 и 27,3 %) составлен баланс SO_3 для процессов сульфатизации и выщелачивания (табл. 3). Установлено, что в ходе выщелачивания в растворимые сульфаты переходит 66,1 % вступающего в реакцию SO_3 .

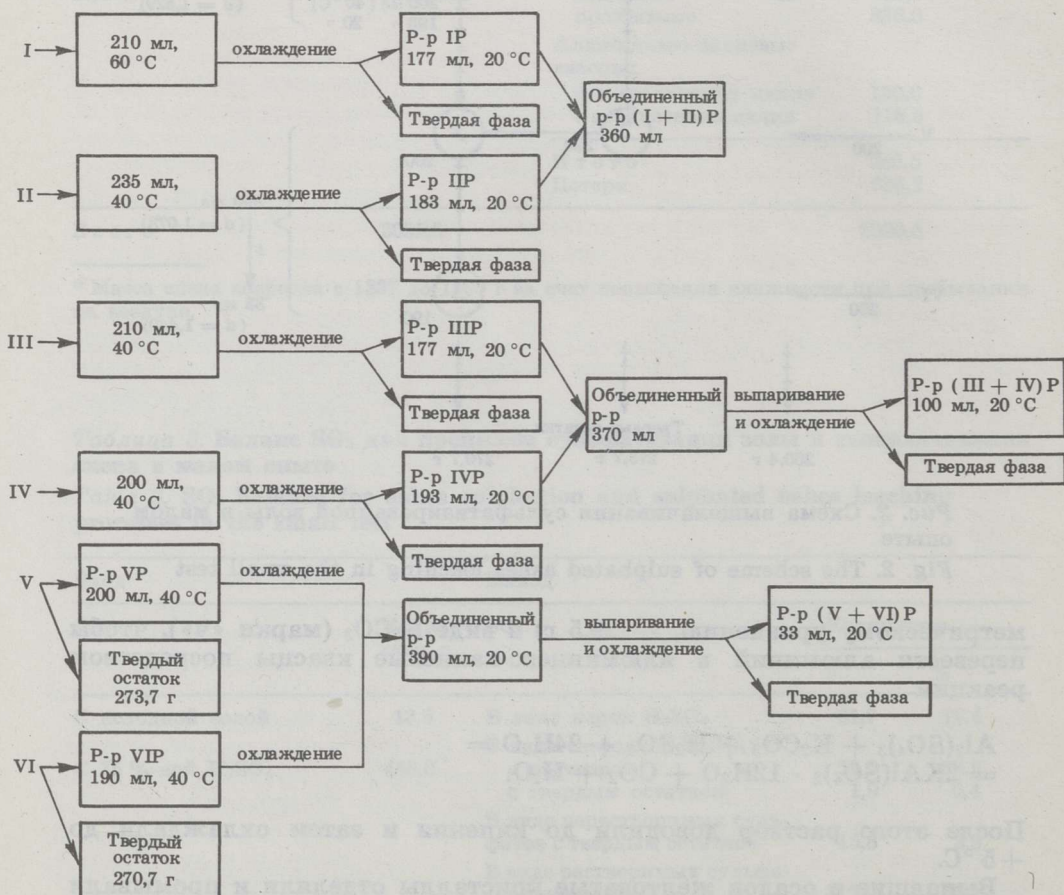


Рис. 3. Последовательность операций с растворами в малом опыте
 Fig. 3. Succession of operations with the solutions in the small test

Таблица 4. Результаты опытов
Table 4. Test results

Показатель	Малый опыт	Большой опыт
Исходная зола, кг	1,0	76,2
Нерастворимый остаток (отход), %	80,5	84
Среднее содержание в отходах:		
г/т:		
Ti	1458	1683
Mo	118	154
V	55	120
U	19	45
кг/т:		
Fe	25,4	29,1
Al	36,3	37,1
K	40,5	42,7
свободной H ₂ SO ₄	2,89	7,05
Среднее содержание в растворах, г/л:		
Ti	4,80	6,26
Mo	0,454	0,677
V	1,135	1,543
U	0,246	0,387
Fe	66,4	80,5
Al	18,6	20,2
K	1,92	1,95
свободной H ₂ SO ₄	118	124
Извлечение в раствор в процессе выщелачивания, %:		
Ti	70,7	63,5
Mo	73,2	66,4
V	94,0	86,4
U	90,5	76,8
Fe	69,2	59,8
Al	45,6	40,9
K	26,6	23,7
Выход сырых (с содержанием Fe ₂ O ₃ ~ 1 %) алюминиево-калиевых квасцов, % от массы исходной золы:		
за счет собственного калия золы сланца	13,0	14,2
за счет дополнительно введенного калия, добавленного в раствор в виде карбоната калия	11,6	12,7
Итого	24,6	26,9

Большой лабораторный опыт

В схеме выщелачивания большого опыта (рис. 4) число контактов между спеком и водой в вертикальных рядах на один меньше, чем в малом опыте.

Как уже было сказано, полученные в конце обработки фильтраты, загустевавшие при понижении температуры, повторно фильтровали под давлением. В результате было получено два продукта — твердый и жидкий. Твердый (21,59 кг) перекристаллизовывали для получения сырых алюминиево-калиевых квасцов I (10,84 кг). К жидкому продукту при нагревании добавляли стехиометрически рассчитанное количество карбоната калия, добываясь дополнительного образования твердого сульфатного материала (13,0 кг), чтобы получить квасцы II (9,67 кг). В результате 2-кратной перекристаллизации сырых квасцов I и II посредством растворения их в кипящей воде и после-

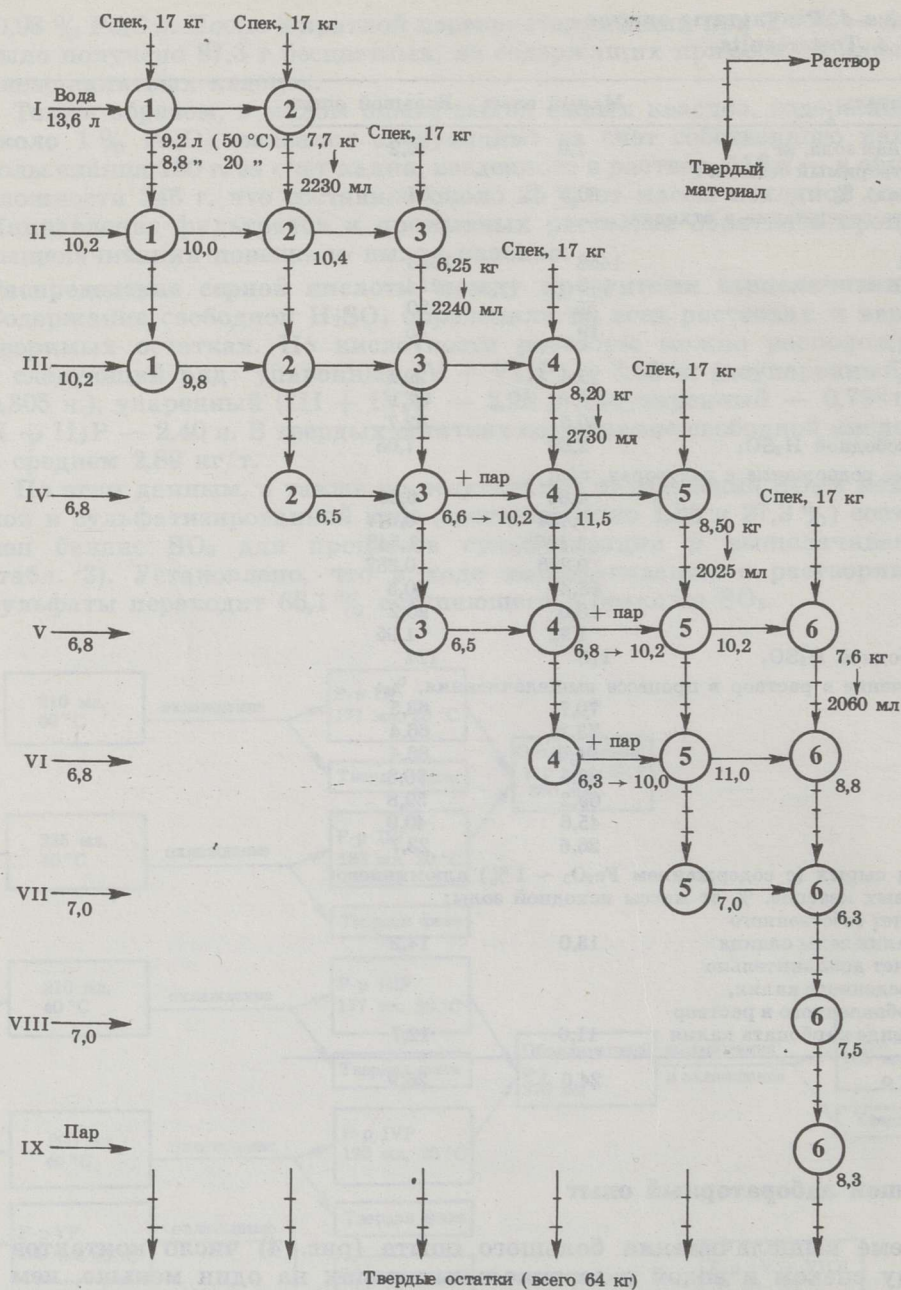


Рис. 4. Схема выщелачивания сульфатизированной золы в большом опыте

Fig. 4. The scheme of sulphated ashes leaching in the big test

дующего охлаждения до 0 °С было получено два продукта — 9,85 кг первого (содержание Fe_2O_3 0,004 %) и 8,73 кг второго (0,028 % Fe_2O_3). Количество маточных растворов составило 12,34 л.

Согласно ГОСТ 15028-69 допустимое содержание Fe в алюминиево-калиевых квасцах составляет для первого сорта квасцов 0,002 % Fe_2O_3 , для второго — 0,035 %. Следовательно, получены квасцы второго сорта. Для получения из них квасцов первого сорта необходимо произвести еще одну-две перекристаллизации, чтобы снизить содержание Fe.

В технологических растворах большого опыта (11,3 л), как и в случае малого опыта, преобладают Fe, Al и Ti (содержание от 5 до 90 г/л). Содержание V и K исчисляется в граммах на литр, Mo и U — в долях грамма на литр. Наиболее богат металлами раствор V6P — последний раствор выщелачивания, г/л: Ti 8,25; Mo 0,818; V 1,867; U 0,520; Fe 90,3; Al 19,3; K 3,38.

Как и в малом опыте, в большом степень извлечения элементов в раствор варьирует в широких пределах. Если расположить элементы по убыванию их извлекаемости в раствор, то получается следующий ряд: $V > U > Mo > Ti > Fe > Al > K$. Сравнение основных параметров проведения и результатов малого и большого опытов (табл. 4) показало, что степень извлечения металлов в раствор в процессе многоступенчатого выщелачивания в большом опыте меньше, чем в малом. Это объясняется меньшим числом операций выщелачивания: в малом опыте 4 и 5, в большом — только 3 и 4. Косвенно это подтверждается и тем, что в большом опыте количество свободной серной кислоты в нерастворимом остатке (отходе) было больше (в 2,4 раза), чем в малом опыте. Следовательно, для обеспечения большего извлечения сульфатизированных металлов и кислоты в раствор требуется минимум 5-кратная обработка твердого материала выщелачивающим агентом.

Добиться более полного извлечения элементов из спека и при этом избежать непроизводительных многократных операций фильтрования нам удалось с помощью перколяционного выщелачивания, которому будет посвящена следующая статья.

Выводы

1. Разработана схема многоступенчатого выщелачивания сульфатизированной золы диктионемового сланца, позволяющая получать алюминиево-калиевые квасцы (товарный продукт) и технологический раствор с повышенным содержанием металлов (Ti, Mo, V, U и др.), которые могут представлять интерес и сами по себе.

2. Выход сырых квасцов (содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 1\%$) за счет собственного калия золы и за счет дополнительно вводимого калия составил соответственно 130—140 и 110—130 кг/т, в общей сложности 240—270 кг/т исходной золы. Кондиционные по содержанию примеси железа квасцы были получены после повторной перекристаллизации сырых квасцов.

Рассчитанный по общему извлечению в раствор алюминия выход алюминиево-калиевых квасцов составляет в среднем 380—430 кг/т золы сланца.

3. После выделения квасцов были получены растворы плотностью 1,4—1,5 т/м³ со средним содержанием металлов и кислоты соответственно в малом и большом опытах, г/л: Ti 4,8—8,3; Mo 0,4—0,8; V 1,0—1,9; U 0,2—0,5; Fe 66—90; Al 18—20; K 1,9—3,4; H_2SO_4 117—123.

Извлечение металлов в раствор в малом и большом опытах составило соответственно, %: Ti 71 и 64; Mo 73 и 66; V 94 и 86; U 91 и 77; Fe 69 и 60; Al 45 и 41; K 27 и 23. Установлено, что для обеспечения возможно более высокой степени извлечения металлов требуется как минимум 5-кратное выщелачивание твердого материала свежими порциями воды.

4. Недостатками технологической схемы переработки диктионемового сланца [1], разработанной на основе результатов данной работы, являются большой расход серной кислоты, требуемой для разложения золы сланца (около 400 т 100 %-ной кислоты на 1 т золы) и образование огромных количеств (81—84 % от массы исходной золы) кислых и содержащих тяжелые и радиоактивные металлы твердых остатков золы (отходов), опасных для природы.

SUMMARY

The scheme of the process was worked out on the basis of small (the weight of starting ashes 1 kg) and big (76.2 kg) laboratory tests with the result of getting aluminium potassium sulphate (alum) as a commercial product, and a technological solution with increased content of metals (Ti, Mo, V, U, etc.). Ashes received by means of Toolse deposit (Estonia) alum-shale fluidized-bed ashing at 800 °C, were used as basic material. The ashes were sulphated in combustion tubes provided with electric heater (Fig. 1) using sulphate roasting process: the ashes were mixed with 75 % H₂SO₄ with the ratio S : L = 4 : 3 to get a homogeneous paste which was calcinated in the tube at 250—300 °C for 30 min. The calcinated paste (clinker) was treated with boiling water according to the counter-current multistage leaching scheme (Figs. 2—4). The laching experiments were carried out with various S : L ratios; in small test — in 2-litre bulbs, equipped with a stirring-rod, reflux condenser and thermometer, in the pulp at boiling temperature (101 °C), according to the scheme of multistage concentration of one and the same solution to get final solutions which crystallized alum after cooling: in big test — in enamelled 30-litre reactor warmed with steam, equipped with stirring-rod and thermometer and connected with filter by means of rubber tube, at boiling temperature (100—110 °C) according to the scheme used in small test.

The hot leaching pulp was filtered under pressure using forcing filters. The final solutions were cooled down and treated in order to receive alum. Under the conditions of a discontinuous process, the yield of raw alum (content of Fe₂O₃ ≈ 1 %) made up 240—270 kg/t of the starting ashes, both at the expense of the ashes' own potassium and at the expense of the potassium added from outside. The standard alum with regard to the content of iron admixture was obtained after repeated recrystallization of the raw alum.

After the separation of alum, the solutions with the specific weight of 1.4—1.5 t/m³, and with the following average metal and sulphuric acid content in the solutions of the small and big tests were obtained: Ti 4.8 and 8.3; Mo 0.4 and 0.8; V 1.0 and 1.9; U 0.2 and 0.5; Fe 66 and 90; Al 18 and 20; K 1.9 and 3.4; H₂SO₄ 117 and 123 g/l, respectively. The extraction of metals into the solution in small and big tests was as follows: Ti 71 and 64, Mo 73 and 66, V 94 and 86, U 91 and 77, Fe 69 and 60, Al 45 and 41, K 27 and 23 %, respectively (Table 4). It was established that minimum 5-fold leaching of the clinker with new portions of water is needed in order to guarantee possibly higher degree of metal extraction.

The above-described process of multistage leaching is part of a technological scheme of alum shale reprocessing with sulphuric acid, elaborated in the Institute of Chemistry, Estonian Academy of Sciences [1]. The shortcomings of this technology are an exceptionally great expenditure of sulphuric acid (about 400 kg of 100 % acid per 1 t of ashes) and vast amount (81—84 % of the starting ashes weight) of acidic ashes remnants which contain heavy and radioactive metals and are dangerous to nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маремяэ Э. Я. Проблема комплексного использования диктионемовых сланцев Эстонии в качестве сырья для металлургии // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 28—36.
2. Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г. Выщелачивание металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов // Там же. № 3. С. 238—246.
3. Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г. Разложение золы диктионемовых сланцев серной кислотой при большом количестве жидкой фазы // Там же. № 4. С. 354—361.
4. 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.
5. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии // ВИМС. Москва, 1979.
6. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени — М., 1967.

Представил А. Аарна
Поступила в реакцию
16.05.89

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

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

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn

Presented by А. Аарна
Received 16.05.89