

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.2.06>

УДК 665.7.032.57

Э. Я. МАРЕМЯЭ, И. К. ИОХАННЕС, В. Р. АХЕЛИК

ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФАТИЗИРОВАННОЙ ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА

E. MAREMÄE, I. JOHANNES, V. AHELİK

THE PERCOLATIVE LEACHING OF ALUM SHALE'S SULPHATED ASHES

В 1960—1975 гг. в Институте химии АН Эстонии под руководством О. Киррета и Р. Коха было проведено детальное исследование возможностей использования диктионемового сланца (далее по тексту — сланец) в качестве комплексного сырья для металлургии. Часть результатов этой работы опубликована в [1—5].

В настоящей статье продолжено обобщение результатов названного исследования. Целью данного раздела работы было изучение возможности заменить трудоемкое многоступенчатое выщелачивание сульфатизированной золы, которое осуществляется в реакторах, где пульпа перемешивается, а затем фильтруется через напорные фильтры под давлением (процесс описан в [5]), перколяционным выщелачиванием — методом, при котором существенно упрощается растворение сульфатов и удешевляется разделение твердой и жидкой фаз, поскольку в этом случае фильтрование сводится к минимуму — оно используется только для отделения от насыщенного квасцами раствора небольшой части захваченного тонкого ($-0,25$ мм) твердого материала (шлама), в то время как ненасыщенный вторичный раствор направляется на дальнейшее выщелачивание неотфильтрованным.

Методика и условия проведения эксперимента

В качестве исходного материала использована сульфатизированная зола (методика описана в [5]), которая была получена при обработке серной кислотой золы от сжигания (крупность $-2,5$ мм) сланца месторождения Тоолсе в топке с кипящим слоем при температуре 800°C . Масса полученной сульфатизированной золы, содержащей, кг/т: Ti 3,10; Mo 0,262; V 0,561; U 0,114; Fe 55; Al 45; K 40; H_2SO_4 35, была в 1,3 раза больше массы исходной золы.

Для выщелачивания были использованы кварцевые колонны длиной 1000 и диаметром 38 мм, окруженные горячей водяной рубашкой (рис. 1). Выщелачивание проводили в 8 ступеней, по 1 кг сульфатизированной золы в каждой. Порцию золы, нагретую до температуры сульфатизации ($250-300^{\circ}\text{C}$), смешивали на I ступени с водой, а на последующих — с раствором от предыдущей ступени. Образующаяся текучая паста, которая имела температуру около 100°C , заполняла колонну. Паста выщелачивалась горячей (95°C) водой (на I ступени) или сначала раствором от предыдущей ступени и затем водой (на всех

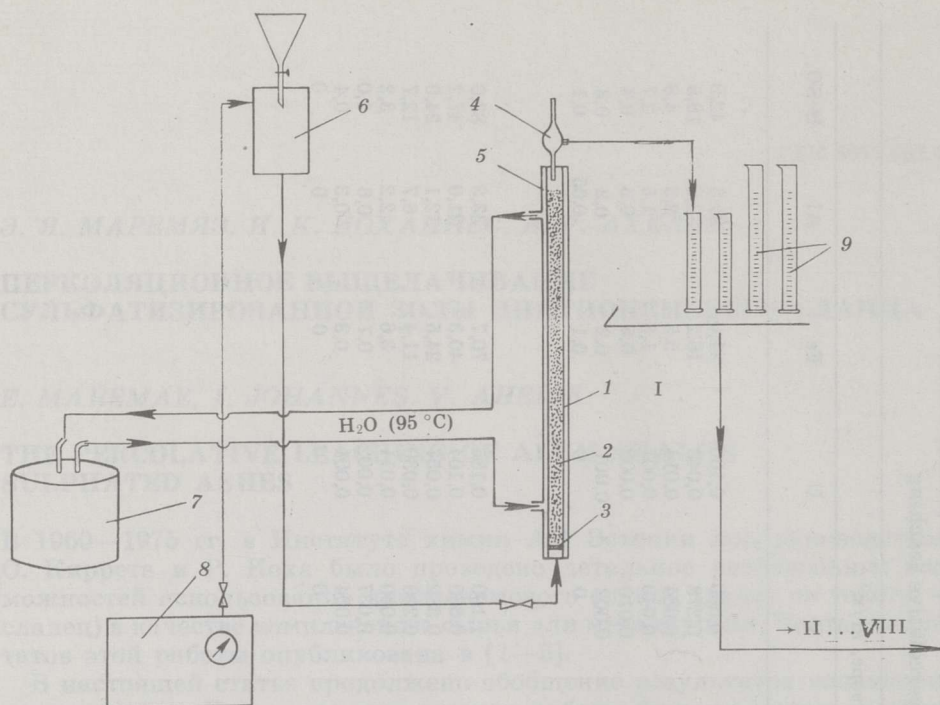


Рис. 1. Схема первых двух ступеней многоступенчатой перколяции в лабораторных условиях: 1 — кварцевая колонна ($d = 38$ мм, $l = 1000$ мм), 2 — сульфатизированная зола, 3 — сетчатое днище, 4 — каплеуловитель, 5 — водяная рубашка, 6 — сосуд с выщелачивающей жидкостью, 7 — ультратермостат, 8 — компрессор, 9 — приемники

Fig. 1. Scheme of the first two stages of multistage percolative leaching process in laboratory conditions: 1 — quartz tube (column) ($d = 38$ mm, $l = 1000$ mm), 2 — sulphated ashes, 3 — perforated bottom, 4 — drop catcher, 5 — water-jacket, 6 — container with leaching liquid, 7 — ultrathermostat, 8 — compressor, 9 — receiver

остальных ступенях) до полной отмывки сульфатов от пасты, то есть до тех пор, пока раствор из темно-зеленого не стал бесцветным и не приобрел плотности около $1,000$ т/м³. Принудительное пропускание воды снизу вверх через заполненную пастой колонну осуществляли при помощи компрессора, скорость жидкости в колонне $2,6$ — $3,5$ см³/с ($0,23$ — $0,35$ см/с).

Раствор, получаемый при выщелачивании, собирали по фракциям в мерные цилиндры вместимостью $0,5$ — $1,0$ дм³. Захваченный раствором шлам отфильтровывали в горячем виде (70 — 95 °С) на нутч-филт্রে, после чего определяли плотность раствора и его состав (табл. 1). Самые концентрированные первые фракции раствора (с плотностью $> 1,3$ т/м³) направляли на выделение алюминиево-калиевых квасцов. Маточные растворы от кристаллизации квасцов использовали для смешивания новой порции сульфатизированной золы в текучую пасту, которой заполняли колонну следующей ступени. Более слабые фракции раствора (с плотностью $< 1,3$ т/м³) направляли в эту колонну на выщелачивание.

Выделенный из раствора шлам промывали водой, которую затем тоже направляли на выщелачивание на следующей ступени. Отмытый шлам и нерастворимый остаток выщелачивания, извлеченный из кварцевой колонны, сушили в термостате при 110 °С и анализировали. Методика химических анализов приведена в [2, 5].

Обсуждение результатов

На полное выщелачивание 1 кг сульфатизированной золы при выбранной нами скорости на каждой ступени расходовалось около 4—5 л жидкости, что соответствует соотношению Т : Ж от 1 : 4 до 1 : 5. Из первоначально взятых 8 кг сульфатизированной золы в колоннах в виде нерастворимого остатка осталось 3,84 кг, или 43,5 %, а 1,69 кг, или 21,1 %, было вынесено из колонн раствором в виде шлама — в общей сложности 64,6 % от исходной сульфатизированной золы.

Баланс твердого материала в процессе выщелачивания следующий, кг:

| | | | |
|-------------------------|-----|-----------------------|------------|
| Сульфатизация: | | Выщелачивание: | |
| Исходная зола | 1,0 | Нерастворимый остаток | |
| Сульфатизированная зола | 1,3 | из колонок | 0,57 |
| | | Шлам | 0,27 |
| | | | Итого 0,84 |

Степень извлечения металлов в раствор, рассчитанная по данным об их содержании в исходной сульфатизированной золе и в нерастворимых остатках, составила, %: Ti 62,2; Mo 70,6; V 89,0; U 84,2; Fe 73,6; Al 45,4; K 25,8; среднее содержание свободной кислоты в нерастворимых остатках равнялось 1,3 кг/т. Эти данные совпадают с результатами, полученными при многоступенчатом выщелачивании в реакторах с перемешиванием [5], и свидетельствуют об эффективности перколяции.

Основные характеристики перколяционного выщелачивания аналогичны для всех его ступеней (табл. 1). Варьировала только плотность 1-й фракции: от 1,310 т/м³ для I ступени до 1,502 (55 °С) — 1,593 (75 °С) для последующих. С повышением плотности раствора в нем нарастала и концентрация металлов. Раствор с максимальной плотностью, полученный на VI ступени (VI-1P, 1,593 т/м³), содержал, кг/м³: Ti 6,10; Mo 0,760; V 1,750; U 0,271; Fe 104; Al 40,4; H₂SO₄ 135,0.

Снижение концентрации C_i любого выщелачиваемого компонента i (металлов и серной кислоты) в выходном растворе, а также снижение плотности раствора по мере возрастания суммарного объема V пропущенного раствора подчиняется следующей зависимости:

$$-dC_i/dV = k_i C_i; \quad (1)$$

$$-d\Delta\rho/dV = k_0 \Delta\rho, \quad (2)$$

где k_i и k_0 — константы; $\Delta\rho$ — разница между плотностями раствора и воды.

Интегрируя уравнения (1) и (2), получаем зависимости $\ln C_i$ и $\ln \Delta\rho$ от V в виде линейной регрессии $y = b_0 + b_1 V$:

$$\ln C_i = \ln C_{0i} - k_i V; \quad (3)$$

$$\ln \Delta\rho = \ln \Delta\rho_0 - k_0 V, \quad (4)$$

где C_{0i} и ΔQ_0 — соответственно концентрация компонента и разница плотностей, достигаемые при приближении объема раствора к нулю.

Коэффициенты уравнений (3) и (4), вычисленные для I ступени, представлены в табл. 2. Полученные величины C_{0i} и ΔQ_{0i} (exp. b_0) зависят от содержания в сульфатизированной золе металла в виде растворимого соединения, от скорости его растворения, скорости пропускания раствора и длины колонны.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (3) и (4) для I ступени перколяционного выщелачивания

Table 2. Equations (3) and (4) coefficients for the 1st stage of percolative leaching

| Показатель | Коэффициенты | | Коэффициент корреляции r | Стандартное отклонение y |
|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| | b_0 | b_1 | | |
| Ti | $1,95 \pm 0,27$ | $2,18 \pm 0,20$ | 0,992 | 0,22 |
| Mo | $-0,26 \pm 0,18$ | $2,21 \pm 0,13$ | 0,996 | 0,15 |
| V | $0,58 \pm 0,16$ | $1,94 \pm 0,12$ | 0,996 | 0,13 |
| U | $-1,39 \pm 0,15$ | $1,82 \pm 0,11$ | 0,996 | 0,12 |
| Fe | $4,81 \pm 0,08$ | $2,09 \pm 0,06$ | 0,999 | 0,07 |
| Al | $3,89 \pm 0,32$ | $1,83 \pm 0,23$ | 0,984 | 0,26 |
| H ₂ SO ₄ | $4,70 \pm 0,27$ | $1,92 \pm 0,20$ | 0,989 | 0,22 |
| ΔQ | $6,71 \pm 0,20$ | $1,89 \pm 0,15$ | 0,994 | 0,16 |

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (3) для концентрации железа и уравнения (4) для плотности раствора на разных ступенях

Table 3. Equation (3) coefficients for the concentration of iron and equation (4) coefficients for the density of the solution in different stages

| Ступень | Коэффициенты | | Коэффициент корреляции r | Стандартное отклонение y |
|---------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| | b_0 | b_1 | | |
| Концентрация железа | | | | |
| I | $4,81 \pm 0,08$ | $2,09 \pm 0,06$ | 0,999 | 0,07 |
| II | $4,97 \pm 0,11$ | $1,23 \pm 0,05$ | 0,998 | 0,08 |
| III | $4,63 \pm 0,10$ | $0,89 \pm 0,04$ | 0,997 | 0,10 |
| IV | $5,43 \pm 0,28$ | $1,12 \pm 0,12$ | 0,976 | 0,42 |
| V | $4,91 \pm 0,09$ | $0,71 \pm 0,03$ | 0,996 | 0,10 |
| VI | $5,34 \pm 0,29$ | $0,92 \pm 0,10$ | 0,973 | 0,33 |
| VII | $5,25 \pm 0,59$ | $0,80 \pm 0,16$ | 0,962 | 0,36 |
| VIII | $5,20 \pm 0,16$ | $0,81 \pm 0,05$ | 0,992 | 0,18 |
| Плотность раствора | | | | |
| I | $6,71 \pm 0,20$ | $1,89 \pm 0,15$ | 0,994 | 0,16 |
| II | $7,06 \pm 0,08$ | $1,23 \pm 0,03$ | 0,999 | 0,07 |
| III | $6,73 \pm 0,11$ | $0,90 \pm 0,04$ | 0,997 | 0,10 |
| IV | $6,90 \pm 0,12$ | $0,84 \pm 0,04$ | 0,996 | 0,13 |
| V | $6,68 \pm 0,08$ | $0,60 \pm 0,03$ | 0,996 | 0,09 |
| VI | $7,04 \pm 0,31$ | $0,78 \pm 0,10$ | 0,969 | 0,34 |
| VII | $6,81 \pm 0,21$ | $0,64 \pm 0,07$ | 0,978 | 0,23 |
| VIII | $6,95 \pm 0,26$ | $0,72 \pm 0,08$ | 0,973 | 0,29 |

Выявленное на основе экспериментальных данных равенство коэффициента b_1 для всех изучаемых показателей ($k_i = k_0 = 2,0 \pm 0,2$) свидетельствует о том, что при перколяции сульфатизированной золы не происходит обогащения фракций каким-либо одним компонентом, то есть в процессе отсутствует селективность. Судя по одинаковой скорости выщелачивания всех компонентов, можно предположить, что в данных опытах величина k_i и k_0 определяется скоростью прохождения раствора.

Закономерности, установленные для I ступени, применительно к остальным несколько изменяются, что обусловлено прибавлением к сульфатизированной золе на II—VII ступенях неопределенного количества маточного раствора кристаллизации от предыдущей ступени. Рассмотрим это на материале табл. 3, где для всех ступеней приведены коэффициенты уравнений (3) и (4) для двух из измеряемых показателей — концентрации железа и плотности раствора. Видно, что из-за прибавления к исходному материалу все более концентрированного маточного раствора k_i существенно снижается. Отметим, однако, что ввиду небольшого числа ($n = 5—7$) фракций, полученных на каждой ступени, точность определения этого коэффициента не слишком велика. И тем не менее из равенства значений коэффициента k_i для всех компонентов на каждой отдельной ступени выявляется, что соотношение концентраций любой пары компонентов не зависит от объема раствора и для каждой конкретной сульфатизированной золы является постоянной величиной. На основании этого

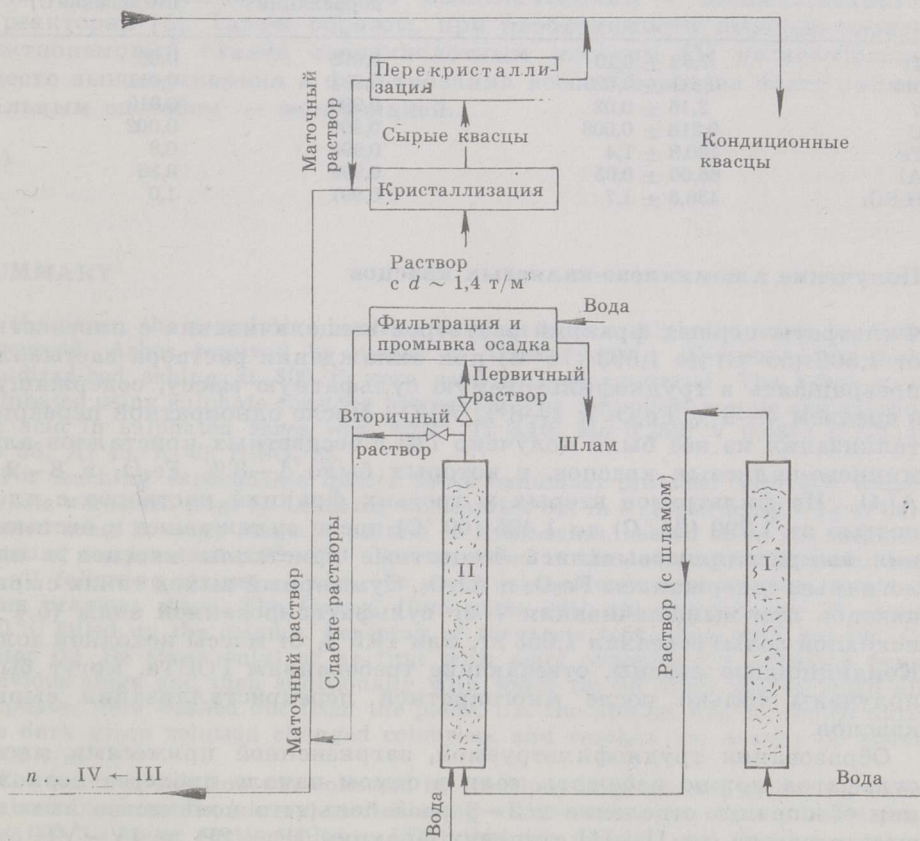


Рис. 2. Схема первых двух ступеней многоступенчатой перколяции, когда из системы выводятся только фильтраты первичного раствора с плотностью $\sim 1,4 \text{ т/м}^3$

Fig. 2. Scheme of the first two stages of multistage percolative leaching process where only the filtrate from primary solution with density $\sim 1.4 \text{ t/m}^3$ is lead out of the system

можно сделать вывод о том, что процесс перколяции достаточно контролировать только по одному показателю, а концентрации остальных компонентов легко найти при помощи коэффициентов k_{i_0} или k_{ij} по формуле

$$C_i = k_{i_0} \Delta \rho = k_{ij} C_j \quad (5)$$

где $k_{i_0} = C_{0i} / \Delta \rho_0$; $k_{ij} = C_{0i} / C_{0j}$

В табл. 4 приведены величины k_{i_0} для использованного исходного материала, установленные по результатам анализа всех фракций, в которых не происходило выделения кристаллов (n от 40 до 50).

Таблица 4. Коэффициенты зависимости концентрации компонента в растворе ($\text{кг}/\text{м}^3$) от его плотности ($\text{т}/\text{м}^3$), уравнение (5)

Table 4. Coefficients of the dependence of component concentration in solution (kg/m^3) on density of the solution (t/m^3), equation (5)

| Компонент | k_{i_0} | Коэффициент корреляции r | Стандартное отклонение C_i |
|-------------------------|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| Ti | $7,62 \pm 0,10$ | 0,998 | 0,05 |
| Mo | $0,811 \pm 0,020$ | 0,991 | 0,011 |
| V | $2,16 \pm 0,02$ | 0,999 | 0,010 |
| U | $0,318 \pm 0,003$ | 0,999 | 0,002 |
| Fe | $130,8 \pm 1,4$ | 0,998 | 0,8 |
| Al | $66,00 \pm 0,65$ | 0,998 | 0,36 |
| H_2SO_4 | $138,3 \pm 1,7$ | 0,997 | 1,0 |

Получение алюминиево-калиевых квасцов

Фильтраты первых фракций растворов выщелачивания с плотностью от 1,502 (55 °C) до 1,593 (75 °C) при охлаждении раствора застывали, превращаясь в труднофильтруемую сульфатную массу, содержащую в среднем 4—9 % Fe_2O_3 и 4—8 % Al_2O_3 . После однократной перекристаллизации из нее было получено 710 г бесцветных кристаллов алюминиево-калиевых квасцов, в которых было 1—3 % Fe_2O_3 и 8—9 % Al_2O_3 . Из фильтратов вторых и третьих фракций растворов с плотностью от 1,290 (25 °C) до 1,405 (60 °C) после охлаждения и отстаивания выкристаллизовывались бесцветные кристаллы квасцов с аналогичным содержанием Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Суммарный выход таких сырых квасцов при выщелачивании 7 кг сульфатизированной золы (5,4 кг исходной золы) составил 1,053 кг, или 19,5 % от массы исходной золы. Кондиционные квасцы, отвечающие требованиям ГОСТа, могут быть получены только после многократной перекристаллизации сырых квасцов.

Образования труднофильтруемой, загрязненной примесями массы сульфатов можно избежать, если в самом начале процесса перколяции обеспечить отделение в 2—3 раза большего количества выходящего раствора (на II—III ступенях фракции 1P + 2P, на IV—VII ступенях фракции 1P + 2P + 3P).

По предложенной схеме перколяции (рис. 2) в виде первичного продукта из системы выводится только раствор с плотностью $\sim 1,4 \text{ т}/\text{м}^3$, оптимальной для выкристаллизации алюминиево-калиевых квасцов, а более слабый вторичный раствор без фильтрования направляется на следующую ступень перколяции в качестве выщелачивающего агента.

Выводы

1. Получены уравнения, описывающие зависимость концентрации извлекаемых элементов в растворе выходящем из колонны и его плотности от суммарного объема перколяционного раствора. Установлено, что все компоненты выщелачиваются с одинаковой скоростью. Отсутствие селективности позволяет контролировать процесс перколяции только по одному показателю. Найденны коэффициенты для определения концентрации Ti, Mo, V, U, Fe, Al и H_2SO_4 по плотности раствора.
2. С целью получения по возможности более чистых алюминиево-калиевых квасцов и растворов с повышенным содержанием остальных металлов предложено выделять из системы перколяции только раствор с плотностью $\sim 1,4 \text{ т/м}^3$ (45°C). Такой раствор в среднем содержит, кг/м^3 : Ti 3,9; Mo 0,4; V 1,0; U 0,2; Fe 65; Al 29; H_2SO_4 75.
3. Максимальная степень извлечения металлов в раствор при многоступенчатой перколяции составила, %: Ti 66, Mo 73, V 90, U 85, Fe 74, Al 48, K 26. Эти значения не уступают результатам, полученным при трудоемком многоступенчатом выщелачивании с перемешиванием в реакторах [5]. Таким образом, при необходимости перерабатывать диктионемовый сланец сернокислотным методом [1] целесообразно вместо выщелачивания и фильтрации воспользоваться более рациональным способом — перколяцией.

SUMMARY

In the paper, the percolative leaching of alum shale's sulphated ashes has been discussed. 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 using sulphate roasting process [5]. The content of metals and sulphuric acid in sulphated ashes was, kg/t : Ti 3.10; Mo 0.262; V 0.561; U 0.114; Fe 55; Al 45; K 40; H_2SO_4 35.

For leaching experiments quartz tubes (columns) provided with hot water-jackets were used (Fig. 1). Leaching was carried out in 8 stages using 1 kg of sulphated ashes in every stage. A portion of these ashes, heated up to the sulphate roasting temperature ($250\text{--}300^\circ\text{C}$), was mixed in the 1st stage with water but in all following stages — with the most concentrated acid solution received from previous stage. The formed fluid paste with the temperature of about 100°C filled up the column. Leaching of the paste took place with hot (95°C) water (in 1st stage only) or at first with more concentrated solutions from previous stage and then additionally with water (in all other stages) until all sulphates were washed out from the paste, i. e. the process was continued until the dark green solution changed colourless and reached the density of about 1.000 т/м^3 .

The leaching solution was collected by fractions in graduated cylinders. Fine-grained fixed residue (slurry) carried along with solution was filtered in thermostat (95°C) using suction filters. After that the density and chemical composition of the solution were determined (Table 1). The most concentrated primary fractions of the solution were used for segregation of aluminium-potassium sulphate (alum). The alum crystallization mother solutions were used for mixing the sulphated ashes in the next stage. Weaker solution was sent there for primary leaching. A percolative leaching scheme is suggested (Fig. 2) where only the solution with density $\sim 1.4 \text{ т/м}^3$ (45°C) (which turned out to be optimum for alum crystallization) will be separated from the system. This final solution contained, on average, кг/м^3 : Ti 3.9; Mo 0.4; V 1.0; U 0.2; Fe 65; Al 29; H_2SO_4 75.

In the process of multistage percolative leaching the extraction of metals into the solution was, %: Ti 66, Mo 73, V 90, U 85, Fe 74, Al 48, K 26. The yield of raw alum (with the content of 1—3 % Fe_2O_3) made up 195 kg/t per starting ashes. Up to standard alum is received after multiple recrystallization of raw alum. The results obtained coincide with the outcome of the experiments of multistage leaching in reactors (mixing applied) carried out earlier [5]. If alum shale complex processing with sulphuric acid [1] is needed, we may effectively replace the leaching and filtration with more rational percolation.

For the above-mentioned multistage percolative leaching process, the equations describing the dependence of extractive elements concentration C_i in output solution and its density ρ on the summary quantity of percolative solution V were formulated:

$$\ln C_i = \ln C_{0i} - k_i V$$

and

$$\ln \Delta \rho = \ln \Delta \rho_0 - k_0 V,$$

where $\Delta \rho$ is the difference between the densities of the solution and water. The values of constants $\ln C_{0i}$, $\ln \Delta \rho_0$, k_i and k_0 are found (Table 2). Equality of any k_i and k_0 in every separate stage indicates that percolative leaching lacks selectivity and allows us to find the concentration of each element in output solution by measuring only one parameter:

$$C_i = k_{i0} \Delta \rho = k_{ij} C_j,$$

where $k_{i0} = C_{0i} / \Delta \rho_0$ and $k_{ij} = C_{0i} / C_{0j}$.

The coefficients k_{i0} by $i = \text{Ti, Mo, V, U, Fe, Al}$ and H_2SO_4 have been found (Table 4).

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. 237—246.
3. Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г. Разложение золы диктионемового сланца серной кислотой при большом количестве жидкой фазы // Там же. № 4. С. 354—361.
4. Маремяэ Э. Я., Киррет О. Г. Разложение золы диктионемового сланца серной кислотой при малом количестве жидкой фазы // Там же. 1990. Т. 7, № 1. С. 59—65.
5. Маремяэ Э. Я., Рюндад Л. Я., Ахелик В. Р. Многоступенчатое выщелачивание сульфатизированной золы диктионемового сланца // Там же. 1991. Т. 8, № 1. С. 27—38.

Представил И. П. Эпик
Поступила в редакцию
2.12.89

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

Presented by I. Öpik
Received 2.12.89

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn