

UDC 665.7.032.57

*E. MAREMÄE, H. TAAL***METAL EXTRACTION FROM ALUM SHALE ASHES
UNDER THE EFFECT OF AMMONIUM SULPHATE***Э. Я. МАРЕМЯЭ, Х. А. ТААЛЬ***ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФАТА АММОНИЯ**

The present study is a part of complex research about alum shale ashes, carried out in the Institute of Chemistry of Estonian Academy of Sciences during the period 1960—75 under the guidance of O. Kirret and R. Koch [1]. Metal extraction from alum shale and its work-up products under the effect of not more than 10 % acidic and alkaline solutions is described in the studies [2, 3]. The effect of more concentrated sulphuric acid on alum shale ashes by a high ($S : L < 2$) and low ($S : L > 2$) liquid phase content is characterized in the studies [4, 5]. In this paper the results of a research into decomposition of alum shale ashes under the effect of ammonium sulphate are presented.

The degree of metal extraction from alum shale ashes into solution is dependent on the ashes decomposition parameters. The following parameters of decomposition process were studied: (1) temperature, (2) time, (3) quantity of ammonium sulphate needed for decomposition of ashes.

In addition to that the effect of ammonium sulphate on the process of alum shale ashes thermal decomposition was studied using thermal methods. These experiments were carried out on the derivatograph.

Methods and conditions of experiments

Ashes with grain size —1.0 mm, received by means of Maardu deposit alum-shale fluidized-bed ashing at 810 °C [6] were used as investigation subject. The content of examined metals in the ashes was, kg/t: Ti 4.604, Mo 0.178, V 0.770, U 0.050, Fe 45.0, Al 67.5.

In the sulphate roasting process, to decompose ashes, a weighed portion of it was placed into platinum dish (\varnothing 50 mm) and mixed with fixed quantity of ammonium sulphate to get homogeneous mixture. Then it was calcinated in the electric stove equipped with silicon rods at fixed time and temperature (regulation exactness ± 5 °C). To find out the temperature effect on the ashes decomposition process, homogeneous mixtures of 5.0 g ashes and 10.0 g ammonium sulphate were prepared. The mixtures were calcinated in the electric stove at 300, 400, 500, 600 and 800 °C for 30 min.

To determine the effect of time on the ashes decomposition process, similar homogeneous 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 prepared with weight ratio 2 : 1, 1 : 1 and 1 : 2.

Further, leaching process of calcinated mixture in order to extract the sulphated metals into the solution 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, insoluble residue on the filter was washed with water, dried in thermostat at 105—110 °C and weighed. All products were analysed: for determination of trace elements the methods given in [3] and for macroelements the complexometric methods [7] were used.

Experiments of thermal analysis were carried out on the derivatograph ОД-102 in dynamic conditions rising the temperature 10 °C/min.

Discussion

1. The temperature effect on ashes decomposition process. At the temperature 300 °C a sharp increase in extraction of all metals takes place, reaching the maximum in temperature interval 400—500 °C (Fig. 1A). At higher temperatures the extraction decreases. The maximum extraction of Ti, Mo, V, U and Fe from calcinated mixture into solution takes

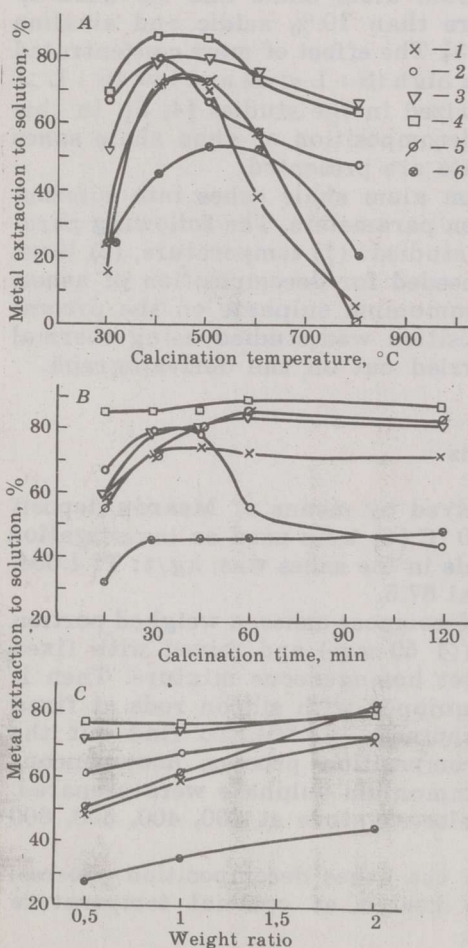


Fig. 1. The effectiveness of the metal extraction from ashes into solution under the effect of ammonium sulphate on ashes, depending on: A — calcination temperature of the ammonium sulphate and ashes mixture, B — calcination time of the ammonium sulphate and ashes mixture, C — weight ratio of the ammonium sulphate and ashes in the reaction mixture.

Рис. 1. Эффективность извлечения металлов в раствор при воздействии на золу сульфатом аммония в зависимости от: температуры смеси золы и сульфата аммония (A), продолжительности прокаливания смеси золы и сульфата аммония (B) и массового соотношения сульфата аммония и золы в прокаливаемой смеси (C)

place at 400 °C, the same for Al — at 500 °C. A sharp decrease in Mo extraction takes place after the maximum at 400 °C. In case of Ti, V, U and Fe the similar decrease begins only over 500 °C, and in case of Al over 600 °C.

Consequently, the temperature interval 400—500 °C seems to be the optimum for decomposition of ashes.

2. The effect of time on ashes decomposition process. The decomposition process of ashes in ammonium sulphate comes to an end in the first 30—45 min (Fig. 1B). After 45 min sharp decrease in Mo extraction takes place. In case of other metals the increase in calcination time up to 120 min has no effect on extraction of metals.

Consequently, the optimum duration of ashes decomposition is 30 min.

3. The effect of ammonium sulphate quantity needed for decomposition of ashes. The quantity of ammonium sulphate in reaction mixture has a high effect on the degree of metal extraction from ashes into the solution. By weight ratios of ammonium sulphate and ashes in reaction mixture 1 : 2 and 2 : 1, the differences between the degrees of extraction for Ti, Al and Fe are equal to 23.7, 17.1 and 31.8 % (Fig. 1C), respectively. The corresponding data for Mo, V and U are equal to 13.3, 10.1 and 3.1 %. In all cases directly proportional dependence of ammonium sulphate quantity on metal extraction is seen.

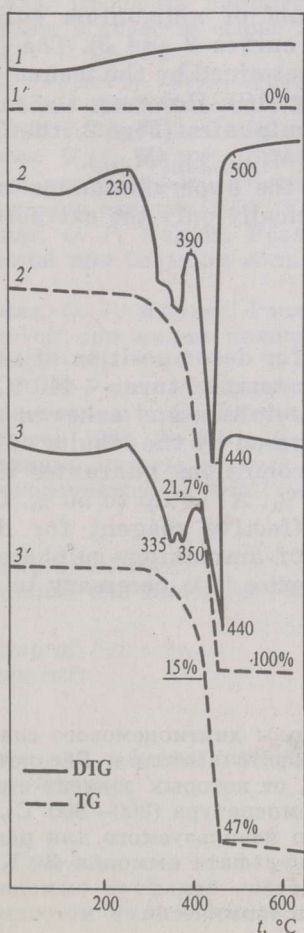


Fig. 2. The DTA (1—3) and TG (1'—3') curves of thermal analysis. 1, 1' —ashes, 2, 2' — ammonium sulphate, 3, 3' — the mixture of ashes and ammonium sulfate with weight ratio 1 : 2.

Рис. 2. Кривые ДТА (1—3) и ТГ (1'—3') по данным термического анализа: 1, 1' — зола; 2, 2' — сульфат аммония; 3, 3' — смесь золы и сульфата аммония при массовом соотношении 1 : 2

Consequently, from the three compositions examined, the weight ratio of ammonium sulphate and ashes 2 : 1 should be preferred. It requires undoubtedly quite a big amount of the reagent for processing (2.0 tons per a ton of ashes).

4. The effect of ammonium sulphate on the thermal decomposition process of ashes. In Fig. 2 the curves of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) of alum shale ashes (1, 1'), ammonium sulphate (2, 2') and their mixture with weight ratio 1 : 2 (3, 3') in the temperature interval 230—500 °C are presented.

The curves of DTA show that the thermal effects on ashes do not exist, however, the decomposition of ammonium sulphate in two stages takes place. In the first period by 230—390 °C (endothermic maximum at 360 °C) the loss of weight is 21.7 %, and in the second period by 390—500 °C (endothermic maximum at 440 °C) it is equal to 78.3 %. With the same quantity of ammonium sulphate in reaction mixture, the decomposition proceeds on the same temperature interval but the decrease in the weight at the first period is equal to 15 % and in the second period — 32 %. Hence, 53 % from the weighed portion of ammonium sulphate remains in the mixture in SO₃ form bound with metal oxides.

Therefore, the results of the thermal analysis confirm and specify the results of technological experiments. It is evident that the optimum temperature interval of calcination 400—500 °C (Fig. 1A) is determined by the second endothermic maximum of ammonium sulphate decomposition — 440 °C (Fig. 2, the DTA curves 2 and 3). The optimum consumption of ammonium sulphate, determined by the technological experiments equals to 2 g/g per ashes (Fig. 1C). However, the same consumption, determined by SO₃ bound in sulphates (Fig. 2, the TG curve 3'), is only 1.75 g/g per ashes ($2 \cdot 0.53 \cdot M_{(NH_4)_2SO_4} / M_{SO_3}$).

The data in Fig. 1C shows that the superabundance in ammonium sulphate (>1.75 g/g) increases practically only the extraction of iron.

Conclusions

The optimum conditions determined for decomposition of ashes with ammonium sulphate were the following: temperature — 440 °C, duration — 30 min, weight ratio of ammonium sulphate and ashes in reaction mixture — 1.75 : 1. These data are confirmed by the results of thermal analysis. The above-mentioned process conditions guarantee the extraction of Ti, Mo, V, U and Fe about 70—85 %, Al — up to 50 %. Consequently, ammonium sulphate is quite an effective reagent for decomposition of ashes. Due to high consumption of ammonium sulphate in this process (1.75 t/t of ashes) and its high price it is necessary to elaborate the process of regeneration.

РЕЗЮМЕ

Изучена эффективность разложения золы диктионемового сланца (далее по тексту — сланец) под действием сульфата аммония. Рассмотрены следующие параметры процесса разложения, от которых зависит степень извлечения металлов из золы в раствор: 1) температура (300—800 °C), 2) продолжительность (15—120 мин), 3) количество используемого для разложения реагента (массовое соотношение золы и сульфата аммония 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2). Кроме того, охарактеризовано воздействие сульфата аммония на процесс термического разложения золы сланца термическими методами. Эти опыты проводили на дериватографе.

Исходным веществом служила зола крупностью —1,0 мм, полученная сжиганием диктионемового сланца Маардуского месторождения (Эстония) в топке с кипящим слоем при температуре 810 °С. Из золы и сульфата аммония готовили однородные смеси, которые помещали в платиновые чашки (Ø 50 мм) и прокаливали в трубчатой электропечи. Полученные сплавы выщелачивали в тех же чашках 2 %-ной серной кислотой при температуре 95—100 °С в течение 60 мин. Пульпу фильтровали, нерастворимые остатки на фильтре промывали водой, высушивали и взвешивали. Полученные продукты анализировали.

Термический анализ проводили на дериватографе ОД-102 в динамическом режиме, повышение температуры 10 °С/мин (рис. 2).

Извлечение металлов из золы оказалось максимальным при следующих условиях: температура 400—500 °С (рис. 1А), продолжительность 30 мин (рис. 1В), массовое соотношение золы и сульфата аммония в реакционной смеси 1 : 2 (рис. 1С). Оптимальность этих условий подтверждают и результаты термического анализа (рис. 2).

При таких условиях извлечение Ti, Mo, V, U и Fe из золы в раствор составляет 70—85 %, Al — до 50 %. Таким образом, сульфат аммония представляет собой довольно эффективный реагент для разложения золы сланца. Большой расход (1,75 т/т золы) и относительно высокая цена сульфата аммония обуславливают необходимость разработать процесс его регенерации.

REFERENCES

1. Э. Я. Маремяэ. Проблема комплексного использования диктионемовых сланцев Эстонии в качестве сырья для металлургии // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 28—36.
2. Г. Раяло, О. Киррет, Р. Кох. Сульфитный метод гидрометаллургической переработки золы диктионемового аргиллита Эстонии // Изв. АН Эстонии. Хим. 1989. Т. 38, № 4. С. 242—247.
3. Э. Я. Маремяэ, О. Г. Киррет. Выщелачивание металлов из диктионемового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 238—246.
4. Э. Я. Маремяэ, О. Г. Киррет. Разложение золы диктионемового сланца серной кислотой при большом количестве жидкой фазы // Там же. № 4. С. 354—361.
5. Э. Я. Маремяэ, О. Г. Киррет. Разложение золы диктионемового сланца серной кислотой при малом количестве жидкой фазы // Там же. 1990. Т. 7, № 1. С. 59—65.
6. Р. И. Лээне, Р. Н. Ууесоо. Экспериментальное исследование процесса горения диктионемового сланца в кипящем слое // Сланцевая и химическая промышленность. 1966. №. 5. С. 19—24.
7. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии / ВИС. — М., 1979.

Presented by I. Öpik
Received 26.06.90

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

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Представил И. Эпик
Поступила в редакцию
26.06.90