

ISSN 0136-3549

0320-3379

TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

479

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

**ТРИ**  
**'80**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ  
И ТЕХНОЛОГИЯ



479



479

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТПИ  
'80

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 546+661.2/.6

●  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ  
И ТЕХНОЛОГИЯ

Сборник статей 1

Таллин 1980

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРУДЫ № 479  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ I  
Сборник статей

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 2 октября 1979 г.

Редактор Ю. Пылдме. Техн. редактор М. Тамме

Подписано к печати 27 марта 1980 г. Бумага 60x90/16

Печ. л. 7,25+0,5 приложение. Уч.-изд. л. 6,1

Тираж 300. МВ-03329

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 222

Цена 90 коп.

© ТПИ, Таллин, 1980



Э.Э. Аасамяэ, М.А. Вейдерма,  
Е.Н. Кудрявцева

### ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТООЛСЕСКОГО ФОСФОРИТА

Ранее нами исследовано влияние обжига на разложение тоолсеского фосфорита азотной кислотой [1]. В данной статье приведены результаты исследования азотнокислотного разложения непрокалённых тоолсеских фосфоритов, что представляет интерес в связи с необходимостью установления возможности использования местного фосфатного сырья для получения нитроаммофоски на строящемся заводе сложных удобрений в г. Кохтла-Ярве.

В исследовании использовали два образца флотационного концентрата фосфорита, полученного в институте горно-химического сырья (ГИГХС) из руды выветрелого типа. Основной образец (№ 1) содержал (в %): 24,8  $P_2O_5$ , 36,0  $CaO$ , 0,8  $MgO$ , 2,2  $R_2O_3$  (в т.ч. 2,1 общ.  $Fe_2O_3$ ), 3,1  $CO_2$ , 2,6 F, 26,5 нерастворимого остатка и 0,45 органического вещества (в пересчете на C), а образец сравнения (№ 2) — 26,1  $P_2O_5$ , 39,7  $CaO$ , 1,2  $MgO$ , 4,8  $R_2O_3$  (в т.ч. 3,7 общ.  $Fe_2O_3$ ), 4,2  $CO_2$ , 2,7 F и 15,4 нерастворимого остатка. Содержание пиритного железа в пробах № 1 и 2 (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ) приблизительно одинаково — 1,0 и 1,1 %. Окисляемость [2] пробы № 1 составляла 34,9, пробы № 2 — 39,4 мл 0,1 н  $KMnO_4$  на 1 г фосфорита. Проба фосфорита № 2 отличается более высоким содержанием карбонатов и полуторных оксидов, в частности, железа в непиридной форме (оксиды, гидроксиды, силикаты и др.

В опытах использовали образцы фосфорита № I крупного, среднего и тонкого помола, в которых содержание фракции +0,18 мм составляло соответственно 45,8, 19,2 и 6,6 %, а в пробе фосфорита № 2 содержание этой же фракции было 12,6 %.

Предварительные опыты показали, что азотно-кислотное разложение тоолеского фосфорита сопровождается бурным выделением оксидов азота и пены. Объем пены при обработке образца № I в отсутствии механического разрушения её в 8-11 раз, а для пробы № 2 в 26 раз превышает объем пульпы. Поэтому в дальнейших экспериментах применяли пеногасители (обычно 1 %-ный водный раствор сукцинола).

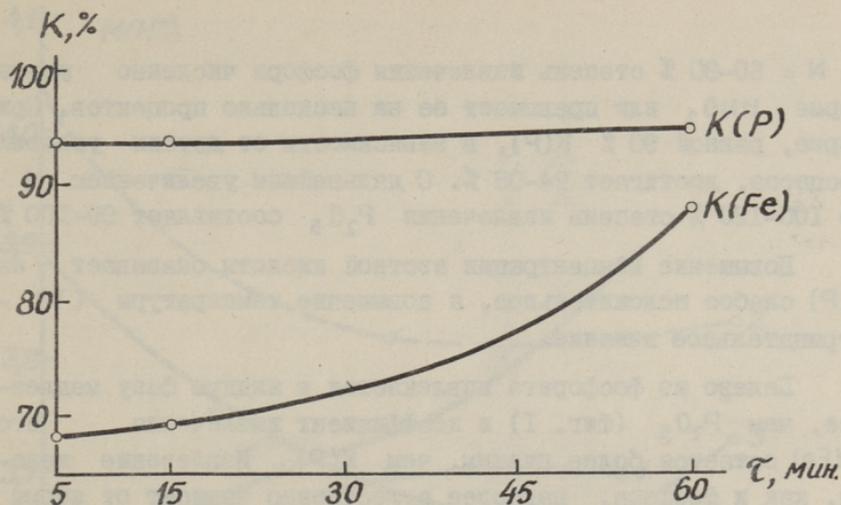
В основной серии экспериментов изучено влияние технологических параметров процесса на степень извлечения  $P_2O_5$  и  $Fe_2O_3$  в жидкую фазу и на расход  $H^+$ -иона азотной кислоты при разложении фосфорита № I. Варьируемые параметры и диапазон их изменения следующие:

- 1) концентрация кислоты (С) ... 30 - 55 %  $HNO_3$ ;
- 2) норма кислоты (N) ... 60 - 120 % от стехиометрического количества;
- 3) температура реакционной смеси (Т) ... 25 - 75 °С;
- 4) продолжительность перемешивания ( $\tau$ ) ... 5 - 60 мин.

Разложение фосфорита азотной кислотой проводилось в стеклянном реакторе, снабженном магнитной или механической мешалкой. Продолжительность дозирования фосфорита составляла не более одной минуты. По окончании перемешивания нерастворимый остаток из пульпы отфильтровывали и промывали. Определяли содержание  $P_2O_5$  и  $Fe_2O_3$  в жидкой и твердой фазах, а также кислотность жидкой фазы титрованием до  $pH = 4,6$ . Анализ фосфорита и продуктов его разложения проводили по методикам, указанным в [2 - 5].

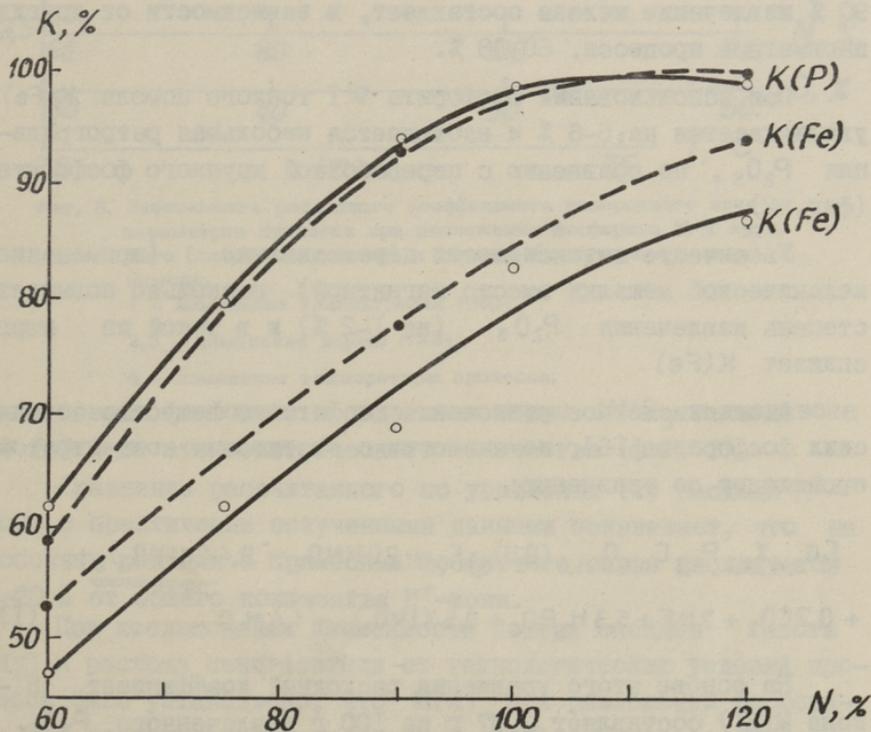
Установлено, что реакция разложения тоолеского фосфорита азотной кислотой протекает с большой скоростью и практически заканчивается, в зависимости от температуры процесса, за пять-пятнадцать минут (фиг. I)<sup>I</sup>. Достижимый

<sup>I</sup> Технологический режим по неварьируемым параметрам процесса в опытах, использованных для выражения зависимостей на фиг. I-4, следующий: N = 90 %, С = 40 %, Т = 75 °С,  $\tau = 15$  мин.



Фиг. 1. Зависимость степени извлечения фосфора и железа от времени при разложении фосфорита № 1 крупного помола.

при этом коэффициент извлечения фосфора  $K(P)$  определяется в основном нормой азотной кислоты  $N$  (Фиг. 2). В диапазо-



Фиг. 2. Зависимость степени извлечения фосфора и железа от нормы  $HNO_3$  при разложении фосфорита № 1 крупного (сплошные кривые) и тонкого (пунктирные кривые) помола.

не  $N = 60-90\%$  степень извлечения фосфора численно равна норме  $\text{HNO}_3$  или превышает ее на несколько процентов. При норме, равной  $90\% K(P)$ , в зависимости от других условий процесса, достигает  $94-98\%$ . С дальнейшим увеличением  $N$  до  $100-120\%$  степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляет  $99-100\%$ .

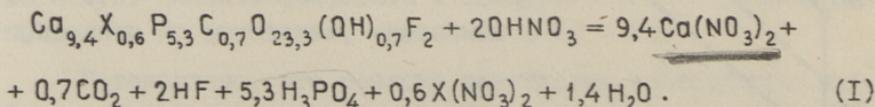
Повышение концентрации азотной кислоты оказывает на  $K(P)$  слабое положительное, а повышение температуры ( $T$ ) — отрицательное влияние.

Железо из фосфорита извлекается в жидкую фазу медленнее, чем  $\text{P}_2\text{O}_5$  (фиг. 1) и коэффициент извлечения его  $K(\text{Fe})$  остается более низким, чем  $K(P)$ . Извлечение железа, как и фосфора, наиболее существенно зависит от нормы  $\text{HNO}_3$ , увеличиваясь приблизительно пропорционально с ее повышением (фиг. 2). Повышение температуры процесса способствует увеличению  $K(\text{Fe})$  в меньшей мере, влияние изменения концентрации  $\text{HNO}_3$  незначительно. При норме  $\text{HNO}_3$   $90\%$  извлечение железа составляет, в зависимости от других параметров процесса,  $60-88\%$ .

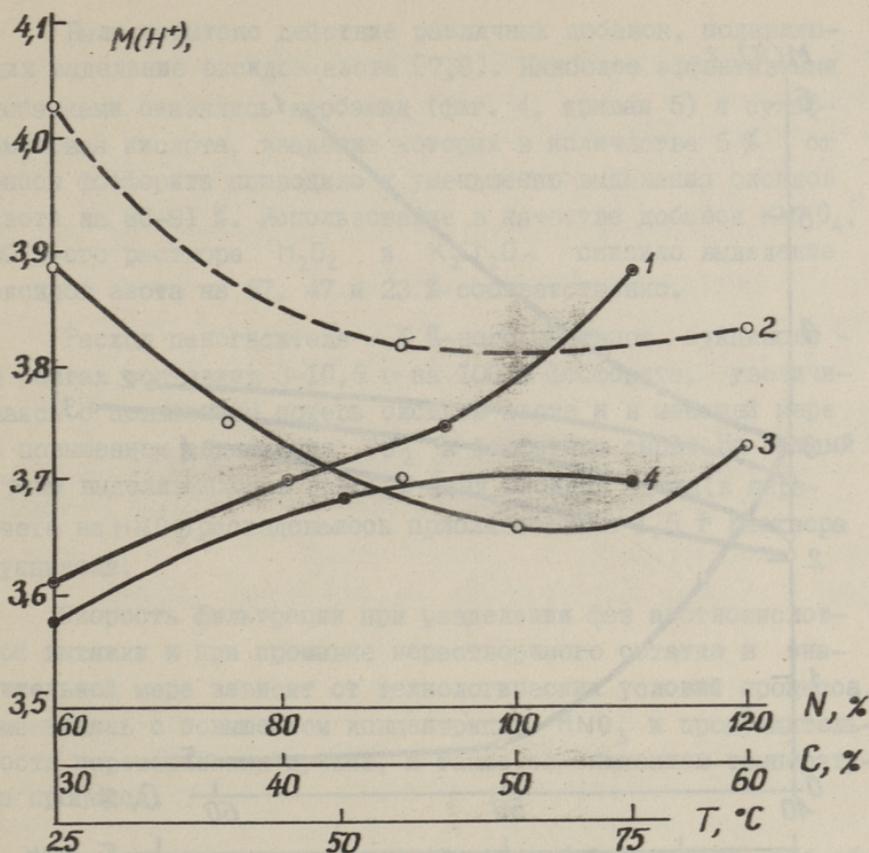
При использовании фосфорита № 1 тонкого помола  $K(\text{Fe})$  увеличивается на  $5-6\%$  и наблюдается небольшая ретроградация  $\text{P}_2\text{O}_5$ , по сравнению с переработкой крупного фосфорита (фиг. 2).

Увеличение интенсивности перемешивания (применение механической мешалки вместо магнитной) несколько повышает степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  (на  $1-2\%$ ) и в такой же мере снижает  $K(\text{Fe})$ .

Азотнокислотное разложение фосфатного вещества эстонских фосфоритов [5], по аналогии с апатитовым концентратом происходит по уравнению:



На основе этого уравнения расходный коэффициент  $\text{H}^+$ -иона  $M(\text{H}^+)$  составляет  $3,37$  г на  $100$  г извлеченного  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В экспериментах разложения тоолсеского фосфорита  $M(\text{H}^+)$  был в пределах  $3,6-4,2$  г, возрастая с повышением концентрации азотной кислоты и температуры процесса, увеличением то-



Фиг. 3. Зависимость расходного коэффициента водородного иона от параметров процесса при разложении фосфорита № 1 крупного (сплошные кривые) и тонкого (пунктирная кривая) помола.

1 - изменение концентрации  $HNO_3$ ,

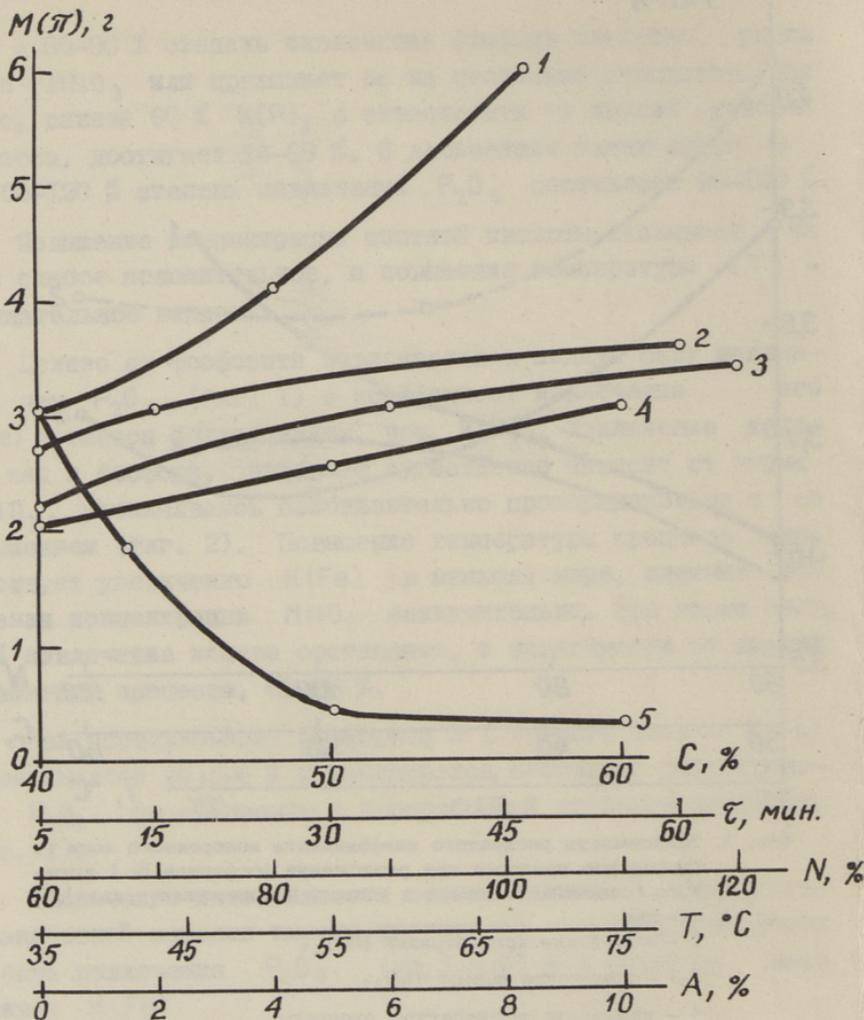
2,3 - изменение нормы  $HNO_3$ ,

4 - изменение температуры процесса.

нины помола фосфорита и снижением нормы  $HNO_3$  в диапазоне 60-100% от стехиометрического количества (фиг. 3).

Сравнение рассчитанного по уравнению (I) расхода  $H^+$ -иона с практически полученными данными показывает, что на побочные реакции с примесями фосфатного сырья расходуется 6-20% от общего количества  $H^+$ -иона.

При исследовании зависимости потерь оксидов азота  $M(\pi)$  и расхода пеногасителя от технологических условий процесса было установлено, что  $M(\pi)$  при разложении фосфорита № I составляют (в пересчете на  $HNO_3$ ) 2-6 г на 100 г фосфатного сырья или 3-8% от введенной в процесс  $HNO_3$ . Наблюдалось увеличение  $M(\pi)$  с повышением концентрации и



Фиг. 4. Зависимость потерь  $\text{HNO}_3$  в газовую фазу от параметров процесса при разложении фосфорита № 1 средней тонины помола.

- 1 - концентрация  $\text{HNO}_3$ ,
- 2 - продолжительность процесса,
- 3 - норма  $\text{HNO}_3$ ,
- 4 - температура процесса,
- 5 - количество добавляемого карбамида (А).

нормы  $\text{HNO}_3$ , температуры и продолжительности процесса (фиг. 4).

Выделение оксидов азота в газовую фазу происходило в основном в течение первых пяти-пятнадцати минут процесса, т.е. взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с пиритом и органическим веществом происходит с относительно высокой скоростью.

Было испытано действие различных добавок, подавляющих выделение оксидов азота [7,8]. Наиболее эффективными добавками оказались карбамид (фиг. 4, кривая 5) и сульфаминовая кислота, введение которых в количестве 5 % от массы фосфорита приводило к уменьшению выделения оксидов азота на 86-91 %. Использование в качестве добавок  $KMnO_4$ , 30 %-ого раствора  $H_2O_2$  и  $K_2Cr_2O_7$  снизило выделение оксидов азота на 57, 47 и 23 % соответственно.

Расход пеногасителя - 1 %-ного раствора сукцинола - в опытах составлял 3-10,5 г на 100 г фосфорита, увеличиваясь с повышением потерь оксидов азота и в меньшей мере с повышением содержания  $CO_2$  в фосфатном сырье. На каждый грамм выделившихся в газовую фазу оксидов азота (в пересчете на  $HNO_3$ ) расходовалось приблизительно 1,5 г раствора сукцинола.

Скорость фильтрации при разделении фаз азотнокислотной вытяжки и при промывке нерастворимого остатка в значительной мере зависит от технологических условий процесса, уменьшаясь с повышением концентрации  $HNO_3$  и продолжительности перемешивания пульпы, а также со снижением температуры процесса.

Сравнительные опыты с фосфоритом № 2 показали, что общие закономерности процесса, установленные с пробой № 1, действительны также для других образцов фосфорита выветрелого типа. Однако необходимо отметить следующие изменения показателей процесса, связанные с различиями в составе указанных двух проб фосфорита.

Степень извлечения железа из пробы № 2 несколько ниже, например, при  $N = 120 \%$ ,  $C = 40 \%$ ,  $T = 50^\circ C$  и  $\tau = 5$  мин извлечение железа составило 58 % против 72 % из пробы № 1. Уменьшение растворимости железа, по всей вероятности, вызвано более высоким содержанием силикатных минералов (например, глауконита), пассивирующихся при воздействии  $HNO_3$  [9].

При разложении пробы № 2 потери  $HNO_3$  в газовую фазу на 8 % и расход пеногасителя на 30 % выше, что объясняется более высоким содержанием окисляемых компонентов и карбонатных минералов в этой пробе.

На основе проведенной работы рекомендуется следующий технологический режим азотнокислотного разложения тоолеско-го фосфорита на опытной установке:

- 1) норма  $\text{HNO}_3$  90 % от стехиометрической;
- 2) концентрация азотной кислоты не более 40 %;
- 3) температура процесса 40 °С;
- 4) применение фосфорита крупного помола;
- 5) продолжительность разложения не более пятнадцати минут.

Указанный технологический режим по параметрам 3, 4 и 5 обеспечивает наиболее низкое извлечение железа в жидкую фазу, а по параметру 2 – низкие потери  $\text{HNO}_3$  в газовую фазу и хорошую фильтруемость нерастворимого остатка.

#### Л и т е р а т у р а

1. А а с а м я е Э.Э., В е й д е р м а М.А., В е с к и м я э Х.И. Кислотная переработка термически обработанных природных фосфатов. Доклады III научно-технической конференции "Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве", Варна, 26-28.V 1975 г., с. 3-7.

2. A n d o, J., M a t s u n o, S. The constitution, reactivity and thermal changes of phosphate ores. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, N 9, p. 1915-1922.

3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., Химия, 1975, 218 с.

4. П ы л д м е М.Э., П ы л д м е Ю.Х., Б о р и с о в а Г.С. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотоколориметрии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 397, с. 59-64.

5. О к н и н а В.А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., ГХИ, 1961, 144 с.

6. В е й д е р м а М.А. Исследование процессов переработки оболочных фосфоритов в фосфорные удобрения и кормовые фосфаты. Автореферат докторской диссертации. Таллин, 1972, 41 с.

7. Мальцева И.М., Перочинская М.Б., Янкин В.М., Латышева Н.П., Шмульян Е.К., Сулова О.С. Изучение возможности уменьшения выделения окислов азота при получении НРК-удобрений азотно-кислотным разложением фосфатов.-Тр. НИУИФ, вып. 228, М., НИУИФ, 1976, с. 49-51.

8. Беглов В.М., Кузнецова А.Е., Магрилова А.Х., Федорова И.Н. Способ устранения выделения окислов азота при азотнокислотном разложении фосфоритов.-Узб. хим. ж., 1975, № 4, с. 56-58.

9. Чепелевецкий М.Л., Рубинова С.С. Кинетика разложения минералов фосфатного комплекса кислотами.-Тр. НИУИФ, 1937, вып. 137, М., с. 10-66.

Е. Aasamäe, M. Veiderma, Y. Kudryavtseva

Investigation of the Decomposition of Toolse  
Phosphorite by Nitric Acid

Summary

In this paper experimental results are given, concerning the influence of process variables (temperature, time, acid/rock ratio, concentration of the acid, fineness of the grinding of the phosphorite) on the decomposition degree of phosphorite, the solubility of iron, the requirement of hydrogen ion and the losses of the nitrogen oxides. Effectivity of some reactants, reducing the losses, has been studied.



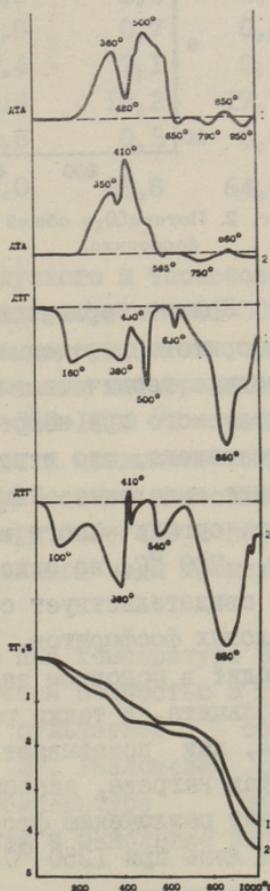
УДК 661.632.046.4:661.632.12

Х.И. Вескимяэ, М.А. Вейдерма,  
Э.Э. Аасамяэ, Р.О. КуусикИССЛЕДОВАНИЕ ОБЖИГА И АЗОТНОКИСЛОТНОГО  
РАЗЛОЖЕНИЯ ОБОЖЕННЫХ ФОСФОРИТОВ ЭСТОНСКОЙ ССР

Высокие темпы развития производства фосфорных удобрений связаны с необходимостью расширения фосфатно-сырьевой базы за счет использования бедных фосфоритов. Эффективное обогащение фосфоритов ряда месторождений (в особенности с высоким содержанием карбонатов, пирита и органического вещества) затруднительно без применения термической обработки. В мировой практике обжиг фосфоритов осуществлен во вращающихся печах и в печах псевдоожиженного слоя [1-2].

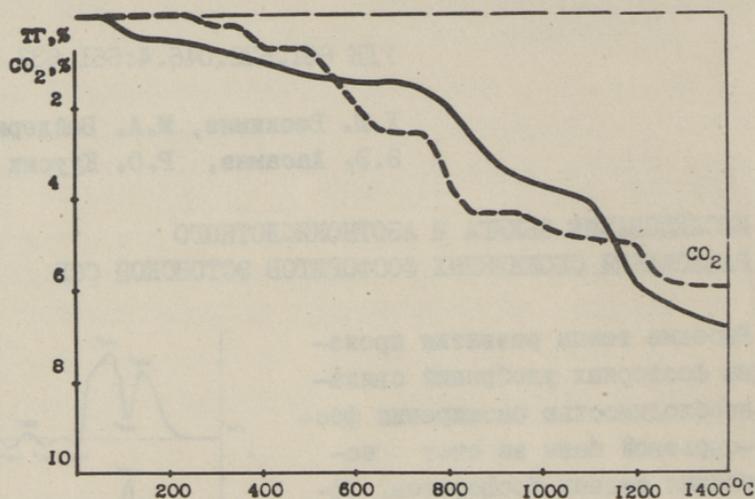
Целью настоящей работы было исследование обжига эстонских фосфоритов и влияния его на последующую азотнокислотную переработку. Как известно, фосфориты Эстонской ССР, в особенности Тоолсеского месторождения, характеризуются относительно высоким содержанием пирита и органического вещества.

Физико-химические превращения, происходящие в эстонских фосфоритах при нагревании, изучены



Фиг. 1. Дериватограммы маардуского [1] (2) и тоолсеского [1] (1) фосфоритов.

нами в стационарном слое в электропечи [4] и в псевдооживленном слое в крупнолабораторной печи при сжигании бытового газа в кипящем слое частиц фосфорита. Химический состав использованных образцов приведен в таблице I.



Фиг. 2. Потеря  $\text{CO}_2$  и общей массы при термическом анализе тоолсеского (II) фосфорита.

Кривые термического анализа маардуского и тоолсеского фосфоритов приведены на фиг. I. Дополнительно к обычной методике термического анализа определено количество  $\text{CO}_2$ , выделяемого при нагреве образца в потоке кислорода (фиг.2)<sup>I</sup>. Установлено, что в результате окисления органического вещества выделение  $\text{CO}_2$  начинается уже при 250 °C. Основная часть органического вещества окисляется при температурах до 600 – 700 °C, но окисление завершается лишь при 1150–1200 °C. Это свидетельствует о многообразии органического вещества оболочных фосфоритов. Выделение  $\text{CO}_2$  выше 600–700 °C происходит в основном за счет термической диссоциации доломита и кальцита, а также разложения фторкарбонатапатита. При этом, как показывает определение разных форм  $\text{CO}_2$  в продуктах нагрева, диссоциация карбонатов в основном предшествует разложению фторкарбонатапатита [4], которое завершается лишь при 1250 °C.

<sup>I</sup> Термический анализ образцов с определением  $\text{CO}_2$  проведен М. Пылдме и Ф. Паулик.

Т а б л и ц а I  
Химический состав исходных фосфоритов

Показатели	Маарду	Маарду	Тоолсе	Тоолсе
	I	II	I	II
Содержание, %				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,8	31,4	29,8	28,2
CaO	39,2	44,7	43,9	41,0
MgO	1,5	1,3	1,1	0,8
CO <sub>2</sub>	2,6	3,1	4,4	3,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	1,9	4,3	3,3
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	2,5	4,6	3,5
F	2,8	3,0	2,9	2,8
SO <sub>3</sub> сульфатн.	0,6	0,6	0,7	0,6
SO <sub>3</sub> сульфидн.	4,2	2,4	7,1	5,0
нераств. остатка	20,3	10,4	10,2	17,7
орг. вещ., C	0,4	0,5	0,3	0,65
Окисляемость <sup>2</sup> , мл/г	48,5	49,0	66,8	64,6

Окисление пирита при нагреве маардуского и тоолсеского фосфорита происходит в интервале температур от 400–500 до 700 °С. Ступенчатое окисление пирита до сульфатов связано с увеличением массы (за счет связывания кислорода воздуха) и поэтому в интервале температур 550–1100 °С масса выделяемого CO<sub>2</sub> у тоолсеского фосфорита превышает общую потерю массы (фиг. 2). Окислением органического вещества и пирита обусловлены пики на кривых ДТА при 360, 410 и 500 °С (фиг. 1). Выделение основной части связанной воды происходит при температурах до 550 °С.

При обжиге в псевдосжиженном слое при температуре 900–950 °С сульфидная сера (пирит) окисляется полностью в течение 10–20 минут. При этом содержание сульфатной серы увеличивается в три–четыре раза (табл. 2). Разложение образующихся сульфатов завершается при температуре выше 1100 °С. Сгорание органического вещества и окисление пирита-

<sup>2</sup> При определении окисляемости сырья использован метод титрования серноокислотной вытяжки фосфорита 0, I и раствором KMnO<sub>4</sub> [3].

та обуславливают резкое снижение окисляемости (табл. 2). При 900–950 °С выделяется в газовую фазу 30–35 % от исходного фтора.

Поскольку основной целью обжига эстонских фосфоритов, наряду с декарбонизацией, является устранение их окисляемости, то на основе результатов данной работы оптимальными условиями обжига в печи кипящего слоя можно считать температуру 900–950 °С и продолжительность 10–20 минут.

Т а б л и ц а 2

Результаты обжига эстонских фосфоритов в псевдоожиженном слое

Месторождение фосфорита	Температура обжига, °С	Время обжига, мин	Содержание, %				Окисляемость, мл/г
			CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> общ.	SO <sub>3</sub> сульфатн.	SO <sub>3</sub> сульфидн.	
Маарду I	исходный		2,55	4,80	0,62	4,18	48,5
	900	5	0,95	2,18	1,97	0,21	10,5
		30	0,66	2,02	1,98	0,04	5,1
	1100	5	0,18	0,71	0,69	0,02	1,4
		30	0,14	0,53	0,53	0	1,1
	1200	5	0,39	0,19	0,19	0	2,8
30		0,02	0,17	0,17	0	1,0	
Тоолсе I	исходный		4,40	7,87	0,73	7,14	66,8
	950	5	0,69	3,39	3,37	0,02	—
		30	0,48	3,14	3,14	0	1,9

Эффективность обжига фосфатного сырья в процессах кислотного разложения во многом зависит от состава и свойств фосфата и варианта его кислотной переработки. Из литературы известно, что при азотнокислотном разложении некоторых видов фосфатного сырья имеются значительные потери азотной кислоты за счет восстановления её до оксидов азота. С другой стороны, имеются сведения, указывающие на возможность снижения растворимости соединений железа в азотной кислоте в случае предварительного обжига фосфорита [5–7].

Нами изучено влияние обжига эстонских фосфоритов на потери азотной кислоты в газовую фазу и растворимость соединений железа при азотнокислотном разложении. Азотнокислотное разложение сырья проводили в стеклянной колбе в течение часа при 50 °С и концентрации  $\text{HNO}_3$  50 %. Аппаратура работала под вакуумом, а выделяющиеся при разложении оксиды азота абсорбировали 3 %-ной перекисью водорода.

Т а б л и ц а 3  
Влияние обжига фосфоритов на азотнокислотное разложение

Показатели	Маарду I		Тоолсе I	
	исходный	обоженный 950 °С	исходный	обоженный 950 °С
Расход $\text{HNO}_3$ на 100 г $\text{P}_2\text{O}_5$ , г				
$\text{P}_2\text{O}_5$ , г	424	394	430	398
Коэффициент разложения фосфорита, %	100	100	100	100
Степень растворения $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	96	48	76	21
Соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в растворе	0,06	0,03	0,11	0,03
Потери $\text{HNO}_3$ на 100 г $\text{P}_2\text{O}_5$ , г	13,3	0	43,5	0,6

Из результатов исследования (табл. 3) видно, что при переработке обожженных маардуских и тоолсеских фосфоритов достигается снижение растворимости железа в два-три раза по сравнению с необоженными фосфоритами. Кроме того, устраняются потери азотной кислоты, составляющие при использовании необоженного сырья 3-10 % от введенной кислоты, и образование пены в реакторе, крайне затрудняющее переработку необоженного фосфорита.

Проведено также исследование переработки азотнокислотной пульпы в нитрофоску по методу вымораживания нитрата кальция. Азотнокислотная пульпа подвергалась фильтрации с целью отделения нерастворимого остатка. Фильтрат охлажда-

ли для кристаллизации нитрата кальция. После отделения кристаллов нитрата кальция к фильтрату добавляли азотную кислоту, а затем аммонизировали. Аммонизированная пульпа смешивалась с необходимым количеством хлористого калия и упаривалась до получения твердого продукта.

Из полученных данных (табл. 4) видно, что при одинаковых условиях процесса в случае обожженного сырья достигается значительно более высокая степень кристаллизации нитрата кальция (72 % вместо 53 % у необожженного сырья). При использовании обожженного фосфорита содержание железа в продукте более чем в три раза ниже, а расход водородных ионов на растворение единицы массы  $P_2O_5$  на 10 % ниже по сравнению с переработкой необожженного фосфорита. Нитрофоска из обожженного фосфорита отличается значительно более высоким качеством.

Т а б л и ц а 4

Показатели процесса получения нитрофоски из необожженного и обожженного тоолсеского фосфорита

Показатели	Един. изм.	Необож- женный	Обож- женный
I. Норма $HNO_3$ от стехиометрич. ческ.	%	110	110
2. Расход $HNO_3$ на 100 г $P_2O_5$ фосфорита	г	354	358
3. Концентрация $HNO_3$	%	57,2	58,9
4. Температура пульпы при разложении	$^{\circ}C$	60	50
5. Время разложения	мин.	15	15
6. Расход $H^+$ -иона на 100 г раств. $P_2O_5$	г	4,23	3,80
7. Степень разложения по $P_2O_5$	%	95,1	98,4
8. Степень разложения по $Fe_2O_3$	%	78,0	31,1
9. Средняя температура охлаждения раствора	$^{\circ}C$	+2	+2
10. Время охлаждения	час	19	19
II. Степень выделения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	%	53,1	71,9

Продолжение таблицы 4

Показатели	Един. изм.	Необожженный	Обожженный
I2. Состав полученной нитрофоски (в пересчете на сухое вещество)			
общая $P_2O_5$	%	13,6	16,3
цитратнорастворимая $P_2O_5$	%	13,6	15,9
воднорастворимая $P_2O_5$	%	9,0	7,7
общий N	%	12,7	16,4
в т.ч.: N-аммиачный	%	7,2	8,65
N-нитратный	%	5,5	7,75
$Fe_2O_3$	%	1,1	0,3
$K_2O$	%	13,4	15,7
I3. N : $P_2O_5$ : $K_2O$		I : I,07 :	I : I :
		: I,05	: 0,96
I4. Сумма питательных элементов	%	39,7	48,0

Например, у продукта из обожженного сырья сумма питательных элементов составляет 48,0 % и содержание влаги 0,6 %, а у продукта из необожженного сырья указанные показатели равны, соответственно 39,7 и 7,9 %.

Комплексная технико-экономическая оценка исследованных процессов показывает, что обжиг эстонских фосфоритов является весьма эффективным при их азотнокислотной переработке.

Л и т е р а т у р а

1. Calcined phosphate rock. - Phosphorus and Potassium, 1969, N 41, 13-19.
2. H a w s, R.C., P r i e s t l e y, R.J. Fluidized bed processing of phosphate rock. - Minerals Processing, 1969, 10, N 10, 13-17.
3. A n d o, J., M a t s u n o, S. The constitution reactivity and thermal change of phosphate ores. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, N 9, 1915-1922.
4. Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Изменения в составе и свойствах оболочек фосфоритов при про-

каливании. Материалы научно-технической конференции по проблемам фосфора и его производных. Ленинград, 1971, с. 156-169.

5. Б р у ц к у с Е.Б., К а р м ы ш о в В.Ф. и др. Получение сложных удобрений из железистых фосфоритов егорьевского месторождения. - Тр. НИИИфа, 1973, вып. 221, с.128-138.

6. Я р о ш Е.Б., П о з и н М.Е. и др. О переработке рязанского фосфорита на концентрированные сложные удобрения азотносернокислотным методом. - Тр. Ленинградск. технолог. ин-та им. Ленсовета, 1973, вып. 4, с. 47-52.

7. К о п ы л ь в Б.А., Д м и т р е в с к и й Б.А., Я р о ш Е.Б. и др. Получение смеси азотной и фосфорной кислот из обожженного егорьевского фосфорита. - Химическая промышленность, 1976, № 9, с. 669-670.

H. Veskimäe, M. Veiderma,  
E. Aasamäe, R. Kuusik

Studying the Calcination and Acidulation of Calcined  
Estonian Phosphorites with Nitric Acid

Summary

Effect of calcination in fluidized bed process on the composition and properties of Estonian phosphorites has been studied. Investigation of acidulation of Estonian phosphorites with nitric acid showed that calcination of phosphorite resulted in reducing the foaming in the reactor and the losses of nitric acid, in decreasing the solubility of iron and in obtaining a product (a NPK-fertilizer) of higher quality.

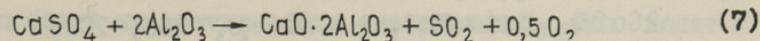
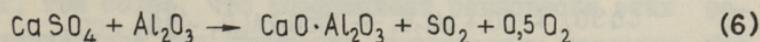
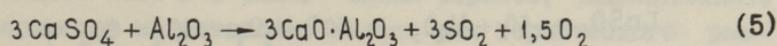
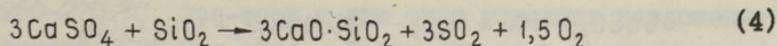
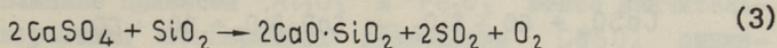
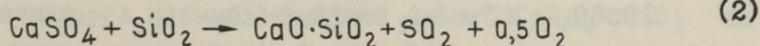
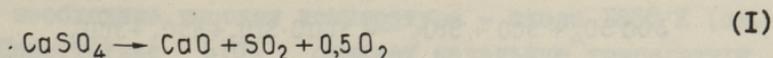
Э.Х. Кярблане, А.А.-М. Кууск,  
Р.О. Куусик

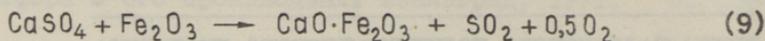
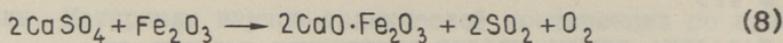
### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

Многочисленными исследованиями показано, что применение углерода как восстановителя значительно ускоряет процесс разложения сульфата кальция и снижает его начальную температуру. В настоящей работе проведена оценка термодинамической вероятности реакций разложения фосфогипса (ФГ) с получением  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_2$  в случае применения газовых восстановителей ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и углеводороды), образовавшихся при сжигании газового топлива с недостатком кислорода, учитывая также влияние минеральных примесей ФГ. Литературные данные о влиянии указанных восстановителей немногочисленны [1-5], участие примеси  $\text{SiO}_2$  в процессе разложения учтено только в работах [6-8].

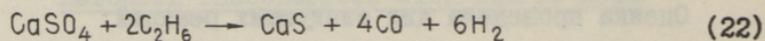
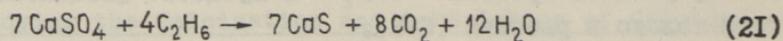
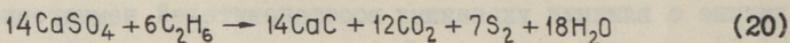
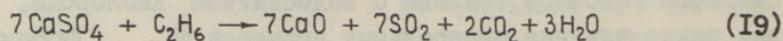
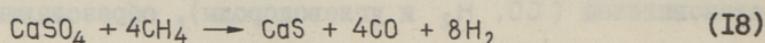
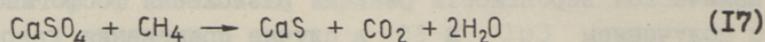
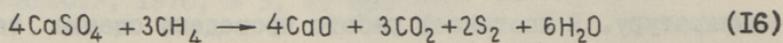
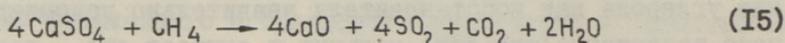
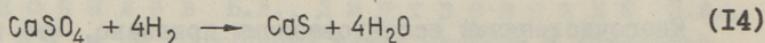
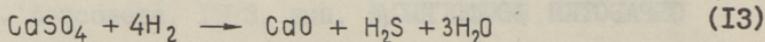
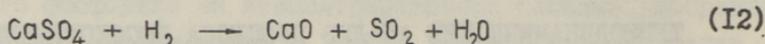
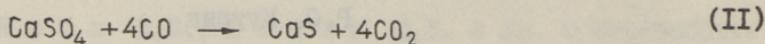
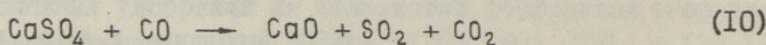
Оценка проведена для следующих реакций:

#### I. Термическое разложение $\text{CaSO}_4$ и его смеси с примесями $\text{SiO}_2$ и $\text{R}_2\text{O}_3$

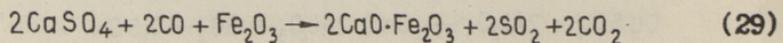
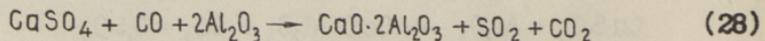
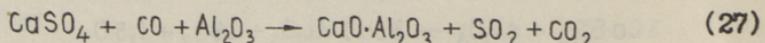
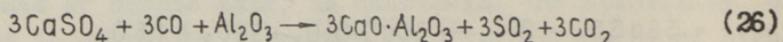
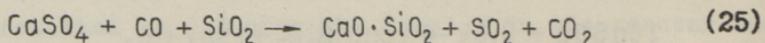
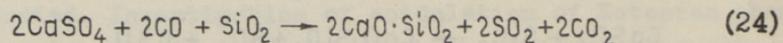
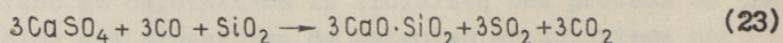


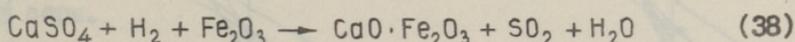
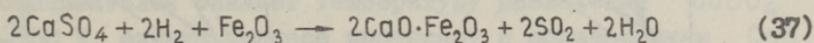
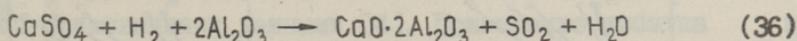
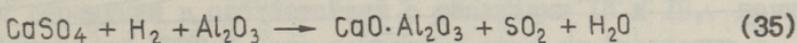
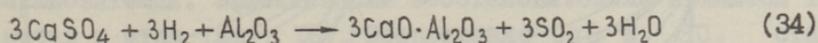
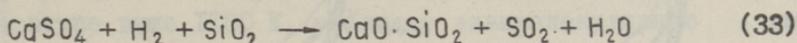
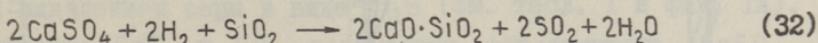
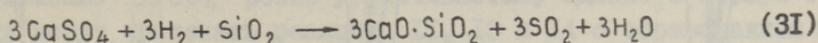
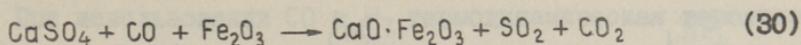


**II. Взаимодействие  $\text{CaSO}_4$  с газовыми восстановителями:**



**III. Взаимодействие с оксидом углерода и водородом  
в присутствии примесей**





Рассчитаны изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы равновесия ( $\lg K$ ) в интервале температур 298,16–1773,16 К. Расчет значений  $\Delta G_T^\circ$  проведен с применением метода Тёмкина–Шварцмана [II] по уравнению:

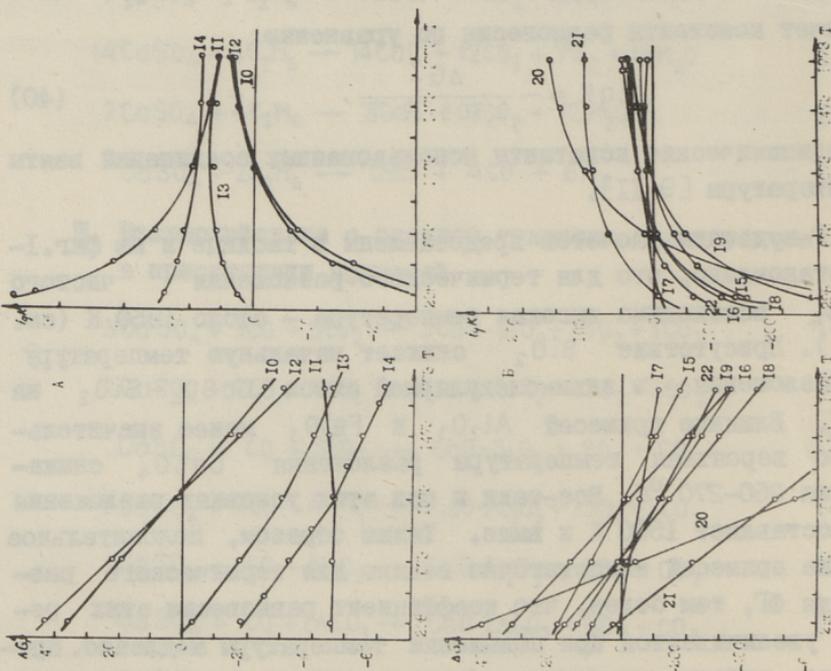
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}) \quad (39)$$

а расчет константы равновесия по уравнению:

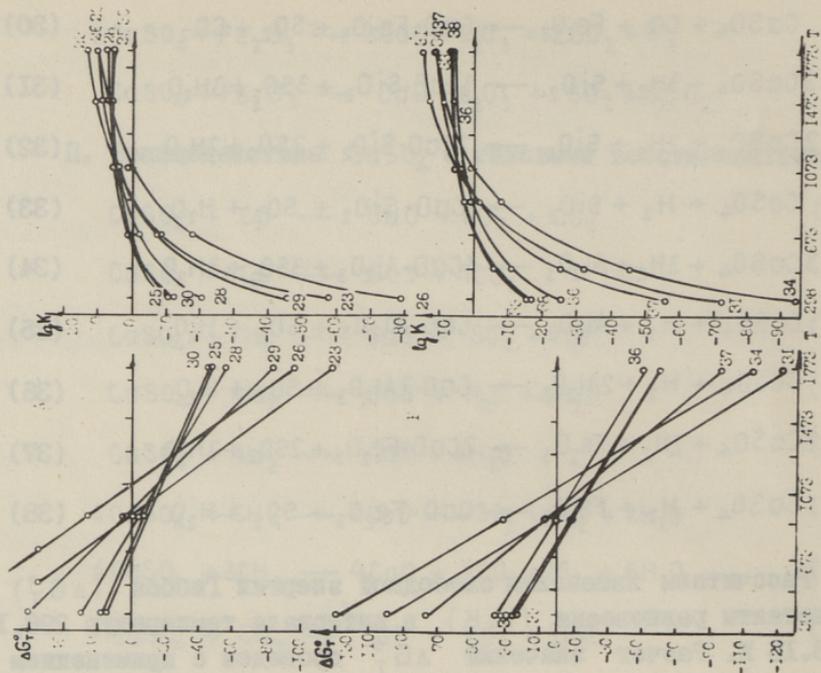
$$\lg K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (40)$$

Термодинамические константы использованных соединений взяты из литературы [9–II].

Результаты расчетов представлены в таблице и на фиг. I–2. Установлено, что для термического разложения чистого  $\text{CaSO}_4$  необходима высокая температура – около 1850 К (см. табл.). Присутствие  $\text{SiO}_2$  снижает начальную температуру его разложения – в эквимолекулярной смеси  $\text{CaSO}_4$ – $\text{SiO}_2$  на 380 К. Влияние примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  менее значительно, но вероятная температура разложения  $\text{CaSO}_4$  снижается на 250–270 °С. Все-таки и при этих условиях разложения она составляет 1500 К и выше. Таким образом, положительное влияние примесей недостаточно велико для термического разложения ФГ, тем более, что коэффициент равновесия этих реакций увеличивается при повышении температуры медленно. Кроме того, добавка их должна быть значительной, что ведет к связыванию части активного оксида кальция.



Фиг. 1. Зависимость  $\Delta G_T^\circ$  и  $\lg K$  от температуры.  
 1А - восстановители CO и H<sub>2</sub>,  
 1Б - восстановители CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.



Фиг. 2. Зависимость  $\Delta G_T^\circ$  и  $\lg K$  от температуры при восстановительном разложении SO2, 2А-СО и примеси, 2Б-Н<sub>2</sub> и примеси.

При использовании  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  термодинамическая вероятность разложения  $\text{CaSO}_4$  резко увеличивается, однако, в первую очередь, могут протекать реакции II, I3 и I4 с образованием  $\text{CaS}$  или выделением серы в виде  $\text{H}_2\text{S}$  (см. табл. I и фиг. IA). Для получения  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_2$  необходимо обрабатывать  $\text{CaSO}_4$  при температуре выше 1100 K, соблюдая эквимолекулярную норму восстановителей. Эффективными восстановителями являются также метан и этан (фиг. IB). Образование  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_2$  становится вероятным в соответствии с реакциями I5 и I9, начиная с температуры 1070 K, что несколько выше по сравнению с ранее опубликованными данными [4]. Применение избытка этих восстановителей снижает температуру разложения  $\text{CaSO}_4$  до 700–750 K, однако, процесс протекает с образованием  $\text{CaS}$  и паров серы.

При термообработке смеси  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$  газовой фазой, содержащей  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , влияние примесей и восстановителей суммируется и значение  $T_0$  снижается до 650–670 °C (фиг. 2, табл. I). При этом сохраняется общий характер влияния содержания примесей. Например, увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  от 0,33 до 1,0 моль на моль  $\text{CaSO}_4$  при его взаимодействии с водородом снижает  $T_0$  от 950 до 670 K (реакции 3I–33). Отмечено, что влияние примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  несколько менее существенно, чем  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, найдено, что для ускорения разложения  $\text{CaSO}_4$  с получением извести процесс необходимо проводить с применением газовых восстановителей. Увеличение их избытка содействует образованию  $\text{CaS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и паров серы. Минеральные примеси, особенно  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содействуют реакции разложения  $\text{CaSO}_4$ , однако снижают качество извести, вследствие связывания части активного оксида кальция. Поскольку ФГ из фосфоритных концентратов содержит значительное количество примесей, можно ожидать, что процесс его разложения протекает при более низких температурах, чем ФГ из апатитового концентрата, однако фосфоизвесть при этом содержит меньше активного  $\text{CaO}$ .

Результаты определения начальных температур  
реакций

№ ре- акции	Реагенты, молей на моль $\text{CaSO}_4$					Начало реакций $T_0, ^\circ\text{K}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CO	$\text{H}_2$	
I	-	-	-	-	-	I850
2	0,33	-	-	-	-	I670
3	0,5	-	-	-	-	I600
4	I	-	-	-	-	I470
5	-	0,33	-	-	-	I785
6	-	I	-	-	-	I600
7	-	2	-	-	-	I595
8	-	-	0,5	-	-	I6I5
9	-	-	I	-	-	I580
IO	-	-	-	I	-	II00
II	-	-	-	4	-	весь инт.
I2	-	-	-	-	I	II00
I3	-	-	-	-	4	200
I4	-	-	-	-	4	весь инт.
23	0,33	-	-	I	-	9I0
24	0,5	-	-	I	-	760
25	I	-	-	I	-	660
26	-	0,33	-	I	-	II20
27	-	I	-	I	-	920
28	-	2	-	I	-	805
29	-	-	0,5	I	-	825
30	-	-	I	I	-	645
3I	0,33	-	-	-	I	950
32	0,5	-	-	-	I	770
33	I	-	-	-	I	670
34	-	0,33	-	-	I	II30
35	-	I	-	-	I	925
36	-	2	-	-	I	920
37	-	-	0,5	-	I	970
38	-	-	I	-	I	790

## Л и т е р а т у р а

1. Hofman, N., Mostowitch, W. Transactions of the American Institute of Mining Engineers, 1908, vol. 39, 628; 1911, vol. 41, 763.

2. Wheelock, T., Boylan, D. Reductive decomposition of gypsum by carbon monoxide. - Industrial and Engineering Chemistry, 1960, vol. 52, 3, 215-218.

3. Wheelock, T., Boylan, D. Production of sulfur dioxide and lime from calcium sulphate. - The Industrial Chemistry, 1960, vol. 36, 590-594.

4. В л о х В.П. и др. Термодинамические исследования процесса восстановления гипсов. - Сб. "Вопросы химии и химической технологии", вып. 37. Харьков, 1975, с. 117-122.

5. Владимиров П.С., Гаврилова Н.Ю. О термическом разложении сульфата кальция восстановительным газом, содержащим водород, окись углерода, водяной пар и двуокись углерода. - Журнал прикладной химии. 1978, № 6, с. 1201-1204.

6. Marchal, G. Journal of Chemical Physics, 1926, vol. 23, 38.

7. Бабушкин В.И. и др. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972.

8. Gosta, H., Walter, G. Über den Einfluß von Schwefelverbindungen im Rauchgas auf die Glasur und Masse im Geschirrporzellanbrand. - Silikattechnik, 1962, 13(9), 302-308.

9. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л., Химия, 1972.

10. Эйтель В. Термохимия силикатов. М., Промстройиздат, 1957.

11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1970.

Thermodynamic Analysis of the Process of High  
Temperature Decomposition of Phosphogypsum

Summary

A thermodynamic analysis of the process of decomposition of  $\text{CaSO}_4$  in the presence of gaseous reducing agents ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , hydrocarbons) and mineral impurities ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ), contained in phosphogypsum, has been carried out.

It has been determined that the starting point of the decomposition of  $\text{CaSO}_4$  with the formation of  $\text{SO}_2$  decreases from  $1850^\circ\text{C}$  to  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ .

УДК 661.842.532.004.8

Л.П. Вийсимаа, А.А.-М. Куусик,  
Р.О. Куусик

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОСФОГИПСА

Для выбора оптимальных температур обжига фосфогипса в псевдооживленном слое с целью получения извести и сернистого газа необходима его термическая характеристика. Данные о термических превращениях в гипсе и фосфогипсе при температурах 1000–1500 °С немногочисленны [1–5].

В настоящей работе проведено исследование термостойкости ряда проб фосфогипса, а также их термогравиметрический анализ. Использованы образцы промышленного фосфогипса, полученного при переработке различных природных фосфатов, что обуславливает, в основном, их отличия по составу и свойствам.

Из табл. I. видно, что фосфогипс из апатитового концентрата (АФГ) по составу наиболее близок к реактивному сульфату кальция (ГР), содержит наибольшее количество  $\text{CaSO}_4$  и менее, чем другие пробы, нерастворимого остатка. Фосфогипс, полученный при переработке фосфоритов месторождений Каратау (КФГ) и Тоолсе (ТФГ), содержит 80–90 %  $\text{CaSO}_4$  и до 15 % нерастворимого остатка. Проба фосфогипса, полученного из тунисского фосфорита в Болгарской Народной Республике (БФГ), отличается повышенным содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  и фтора, а по содержанию  $\text{CaSO}_4$  приближается к АФГ.

Исследование термостойкости фосфогипса проведено путем определения температур деформации (плавления) образцов с применением нагревательного микроскопа на оптической скамье МНО–2 фирмы "Карл Цейсс Йена" (ГДР). Разработана методика экспериментов, включающая изготовление сухим пресованием цилиндрического образца материала размером 3x3 мм,

медленный нагрев его в печи микроскопа со скоростью подъема температуры  $10^{\circ}$  в минуту, визуальное и фотографическое наблюдение за образцом с фиксированием изменения площади его поперечного сечения.

Для предотвращения возможных реакций горения предусмотрена подача инертного газа (азота) в зону печи в количестве  $10$  л/мин. За показатели термостойкости приняты три точки деформации образца в процессе нагрева [6]:  $T_1$  — температура начала деформации образца (расширение или усадка);  $T_2$  — температура размягчения, при которой высота образца составляла примерно  $2/3$  от начальной;  $T_3$  — температура начала жидкоплавкого состояния, при которой высота образца составляла  $\sim 1/3$  от начальной. Точность замера температуры по шкале микроскопа  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ .

Опытами установлено, что визуальное определение начальной деформации образцов затруднительно, поэтому предложен графо-аналитический метод расчета  $T_1$  с использованием фотоснимков, заключающийся в построении зависимости относительного изменения площади поперечного сечения образца от температуры нагрева и определении точки начала деформации как половины расстояния по оси абсцисс от исходной температуры до первого экстремума на графике. Относительное изменение площади сечения образца ( $\delta$ ) в % рассчитано по формуле:

$$\delta = \frac{S_n - S_{n-1}}{S_0} \cdot 100 \%,$$

где  $S_n$  — площадь сечения образца при данной температуре  $T_n$

$S_{n-1}$  — площадь сечения образца при  $T_{n-1}$ , фиксируемая на предыдущем снимке;

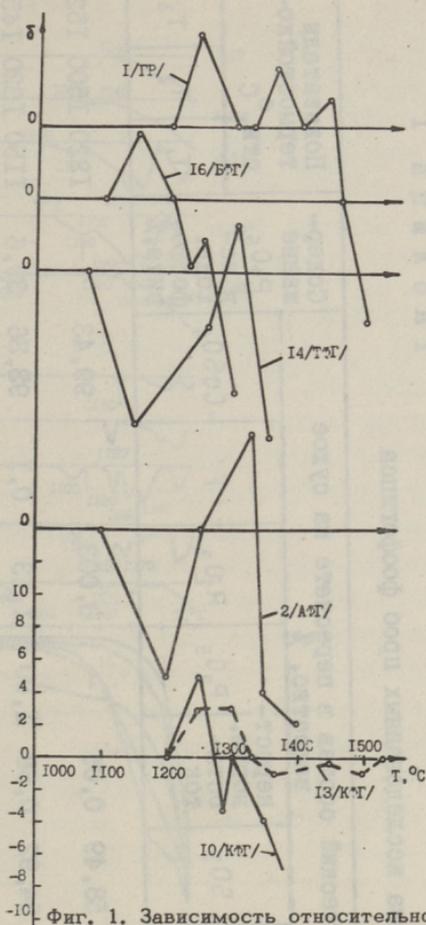
$S_0$  — площадь сечения исходного образца до начала деформации.

Определение показателей термостойкости  $T_2$  и  $T_3$  легко осуществимо с помощью визуального наблюдения, т.к. при этом резко меняются форма и размеры образца. Для некоторых образцов фосфогипса в пределах опыта (максимальная температура нагрева в микроскопе  $1600^{\circ}\text{C}$ ) жидкоплавкого состояния не наблюдалось и характеристика термостойкости ограничивалась температурой начала деформации  $T_1$ , что пред-

ставляет наибольший интерес при выборе температуры обжига сырья в режиме псевдоожижения.

Графо-аналитический метод определения показателей термостойкости позволяет наглядно представить деформацию образца в процессе нагрева. Как видно из фиг. 1, для реактивного сульфата кальция в начальный момент деформации наблюдается вспучивание образца, температура  $T_1$ , найденная графическим путем, составляет  $1220^\circ\text{C}$ , образец переходит в жидкоплавкое состояние при  $1520^\circ\text{C}$ . Начальная деформация образцов БФГ и КФГ также характеризуется вспучиванием, а для АФГ и ТФГ наблюдается усадка. Большинство исследованных образцов фосфогипса обладают меньшей термостойкостью, чем чистый сульфат кальция, для образцов БФГ и ТФГ начало деформации относится к температуре  $1100\text{--}1120^\circ\text{C}$ . Пробы каратауского фосфогипса различного состава (см. табл. I) отличаются более высокими показателями термостойкости, причем с увеличением содержания  $\text{CaSO}_4$  и нерастворимого остатка значение  $T_1$  повышается, деформация этих образцов весьма незначительна и жидкоплавкое состояние в условиях опыта не наблюдается.

Термогравиметрическое исследование образцов фосфогипса проведено на дериватографе марки ОД-103 фирмы МОМ (ВНР) при нагреве до  $1500^\circ\text{C}$ , в инертной (с подачей азота) среде. Скорость нагрева составляла  $7,5$  градусов в минуту, чувствительности по ДТА и ДТГ соответственно  $1/5$  и  $1/3$ .



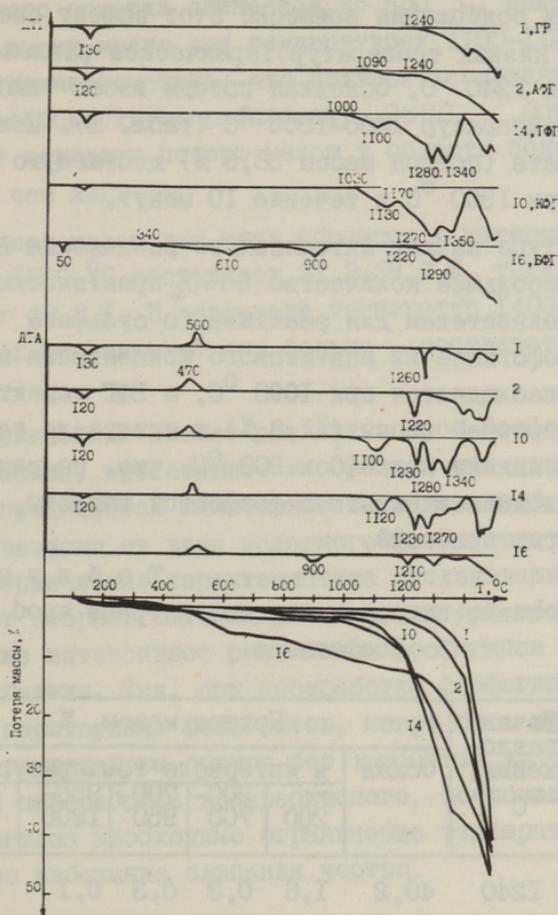
Фиг. 1. Зависимость относительного изменения площади сечения образцов фосфогипса от температуры нагрева.

Т а б л и ц а I

Характеристика исследованных проб фосфогипса

№ проб	Краткое обозначение	Наименование	Химический состав в пересчете на сухое вещество, %					Содержание $P_2O_5$ в исходном фосфогипсе, %	Показатели термостойкости, °С				
			$CaO$	$SO_3$	нерастворим. остаток	$P_2O_5$	$R_2O_3$		F	$CaSO_4$	$T_1$	$T_2$	$T_3$
I	ГР	$CaSO_4$ реакт. х.ч.	40,94	58,49	0,05	—	0,003	—	99,43	—	1220	1500	1520
2	АФГ	Фосфогипс из апатита (Воскресенский)	39,88	54,92	0,68	1,00	1,13	0,1	93,36	39,6	1150	1320	1450
14	ТФГ	Толдесский фосфогипс	36,69	47,12	14,06	0,25	1,59	0,3	80,10	25,27	1110	1350	1370
16	БФГ	Тунисский фосфогипс из Болгарии	37,60	52,98	1,26	1,97	0,57	0,58	90,07	29,85	1120	1280	1300
10	КФГ	Каратауский фосфогипс	37,39	46,60	9,19	0,90	0,78	0,39	76,83	29,04	1220	1360	не набл.
13	КФГ	Каратауский фосфогипс	36,97	51,76	9,91	0,91	0,19	0,39	87,99	28,50	1230	не набл.	не набл.
67	КФГ	Каратауский фосфогипс	34,44	47,50	15,36	1,27	0,58	0,42	80,77	24,50	1250	—	—

Примечание: Образцы высушены при температуре 200 °С в течение трех часов.



Фиг. 2. Дериватограммы образцов фосфогипса из различных природных фосфатов.  
 Навеска в г: 1-0,3187, 2-0,3943, 14-0,3272, 10-0,3816, 16-0,3140.

Приведенные на фиг. 2 дериватограммы показывают, что исследуемые образцы фосфогипса по термическим превращениям значительно отличаются от реактивного сульфата кальция. Эндотермический эффект при температуре  $130^{\circ}\text{C}$  на кривой ДТТ для чистого  $\text{CaSO}_4$ , сопровождающийся незначительной потерей массы (1,6%), объясняется выделением оставшейся кристаллизационной воды [4, 5] и характерен также для всех исследованных проб фосфогипса. На кривых ДТА при температурах  $470\text{--}500^{\circ}\text{C}$  наблюдается незначительный экзотермический эффект, связанный с образованием  $\beta$ -ангидрита.

В области температур  $1220\text{--}1260^{\circ}\text{C}$  отмечается обратный эндотермический эффект, отвечающий полиморфному превра-

щению  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> в высокотемпературную форму  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub> [2]. При увеличении содержания примесей этот эффект смещается в область более низких температур. Термическое разложение CaSO<sub>4</sub> начинается при 1240 °С, основная потеря массы наблюдается в интервале температур 1400–1500 °С (табл. 2). Полное разложение сульфата (потеря массы 58,5 %) достигнуто выдержкой образца при 1500 °С в течение 10 минут.

Температура начала интенсивного разложения АФГ и БФГ, содержащих наибольшее количество CaSO<sub>4</sub> практически совпадает с этим показателем для реактивного сульфата кальция. Однако для фосфогипса из апатитового концентрата начальная потеря массы наблюдается при 1090 °С, а БФГ характеризуется частичной потерей массы (11,8 %) в интервале температур 200–1220 °С с пиками при 610 и 900 °С, что, по-видимому, обусловлено разложением остатков фосфорной кислоты, пеногасителей и других примесей.

Т а б л и ц а 2  
Распределение потери массы при нагреве проб  
фосфогипса

№ п/п	№ проб и обозначения по табл. I	Начало разложения, °С	Потеря массы, %					
			общая	в интервале температур, °С				
				до 200	200–700	700–950	950–1200	1200–1500
1	1, ГР	1240	40,2	1,6	0,3	0,3	0,1	37,9
2	2, АФГ	1090	46,1	1,1	0,7	0,5	1,5	42,3
3	14, ТФГ	1000	47,6	1,5	1,6	0,3	5,5	38,7
4	16, БФГ	340, 800, 1220	42,7	0,3	6,1	3,1	2,6	90,6
5	10, КФГ	1030	43,0	0,7	1,4	0,4	6,2	34,3
6	13, КФГ	1020	49,2	4,5	1,4	1,3	10,8	31,2
7	67, КФГ	850	49,3	5,1	0,6	0,8	9,4	33,4

Значительное содержание примесей в пробах тоолсеского и каратауского фосфогипса приводит к снижению начальной температуры разложения до 1000–1030 °С. То же наблюдается и для различных образцов КФГ, отличающихся в основном содержанием CaSO<sub>4</sub> и нерастворимого остатка. Температура начала разложения для образца 67' с содержанием 15,36 % не-

растворимого остатка снижается до 850 °С, наибольшая потеря массы имеет место при температурах 1100–1130 ° и 1250–1280 °С. Можно отметить, что примеси, содержащиеся в фосфогипсе, способствуют разложению  $\text{CaSO}_4$ . Образцы ТФГ и КФГ имеют основную потерю массы в области более низких температур, чем АФГ.

Потеря массы для этих образцов в интервале температур 1200–1500 °С составляет 31,2–38,7 %, тогда как для АФГ достигает 42,3 %. В интервале температур 1400–1500 °С различие этих показателей еще больше – соответственно 7–12 и 34 %.

Термический анализ различных проб фосфогипса показал, что изменения, протекающие в образцах при динамическом нагреве, определяются химическим составом проб, и, следовательно, зависят от вида исходного фосфатного сырья. Полученная термическая характеристика исследованных образцов позволяет выбрать оптимальные температуры обжига сырья, обеспечивающие интенсивное разложение фосфогипса и устойчивое псевдосжижение. Так, при переработке фосфогипса, полученного из каратауских фосфоритов, могут быть применены более высокие температуры обжига без плавления материала. При термической переработке воскресенского, тоолсеского и тунисского фосфогипса необходимо ограничение температуры в зоне обжига, во избежание слипания частиц.

#### Л и т е р а т у р а

1. Шаргородский С.Д., Фялков Я.А. Укр. хим. ж., 1949, 15, с. 104.

2. New man, E.S. – J.Res. Nat. Bur. Stand., 1941, 27, 191.

3. Шпунт С.Я., Гусева З.И. Исследование плавления смесей применительно к процессу получения портланд-цемента и сернистого ангидрида из фосфогипса. – В сб. НИУИФ "Типс и фосфогипс", под ред. С.И. Вольфовича. М., 1958.

4. Султанходжаев Т.А., Ахмедов М.А., Канцепольский И.С. О поведении фосфогипса при нагревании. – Узб. хим. ж., 1973, 2.

5. Иванова В. П., Термограммы минералов. Записки Всесоюзного минералогического общества, 1961, I.

6. ГОСТ 2057-74. Методы определения плавкости золы.

L. Viisimaa, A. Kuusk, R. Kuusik

### Thermal Analysis of Phosphogypsum

#### Summary

Experimental investigations of the thermostability with the use of a warming microscope and thermogravimetric analysis of phosphogypsum samples have been performed using different phosphate ores. The thermostability data and thermal changes, taking place while warming up the phosphogypsum samples, the temperatures of the starting points of decomposition and also the distribution of the loss of mass within the intervals of temperatures have been defined.

The dependence of the phosphogypsum thermal characteristics on its chemical composition has also been stated.

Т.Б. Кальеве, М.Э. Пылдме,  
М.А. Вейдерма

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

Основным сырьём для получения фтора и его соединений является флюорит (плавиковый шпат). Наряду с методами разложения флюорита серной кислотой и его пиролизом, имеются сведения о переработке флюорита фосфорной кислотой с последующим нагревом реакционной смеси до 200–300 °С [1–3]. Однако фосфорнокислотная переработка флюорита связана с большим расходом фосфорной кислоты (молекулярное соотношение  $R = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  в смеси составляет 1,0). При меньшем ее расходе ( $R = 1,7$ ) степень разложения флюорита не превышает 80 %.

В настоящей работе исследовано разложение реактивного фтористого кальция (сод.  $\text{CaF}_2$  – 99,8 %) термической ортофосфорной кислотой (сод.  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 55,8 %) в широком диапазоне соотношения  $R$  (от 2,0 до 4,0) с последующим нагревом реакционной смеси до 1200 °С, а также влияние добавки диоксида кремния на разложение  $\text{CaF}_2$ . В качестве  $\text{SiO}_2$  использовали измельченный силикагель, как более активную форму кремнезема, добавляя его в шихту в количестве от 2,5 до 20 %.

Нагревание смесей проводили в платиновой лодочке в трубчатой электропечи в потоке воздуха или смеси его с водяным паром (содержание  $\text{H}_2\text{O}$  30 % объемных) со скоростью подъема температуры 10 °/мин. В опытах с добавлением диоксида кремния, во избежание взаимодействия выходящих из печи фтористых газов с кварцевой аппаратурой, были использованы корундовые трубы и абсорберы из фторопласта.

Отходящие из печи фтористые газы абсорбировали 5 %-ным раствором КОН. Содержание фосфора в абсорбенте определяли колориметрически по фосфорномолибденовому [4], а кремния — по кремнемолибденовому [5] комплексу. В твердом остатке нагрева определяли содержание фтора путем обработки его серной кислотой, перегонки соединений фтора с водяным паром и колориметрическим анализом по цирконий-ализариновому комплексу [6-8]. Определяли также растворимость фосфатной части остатка в 0,4 %-ном растворе соляной кислоты и 2 %-ном растворе лимонной кислоты по стандартным методикам [9].

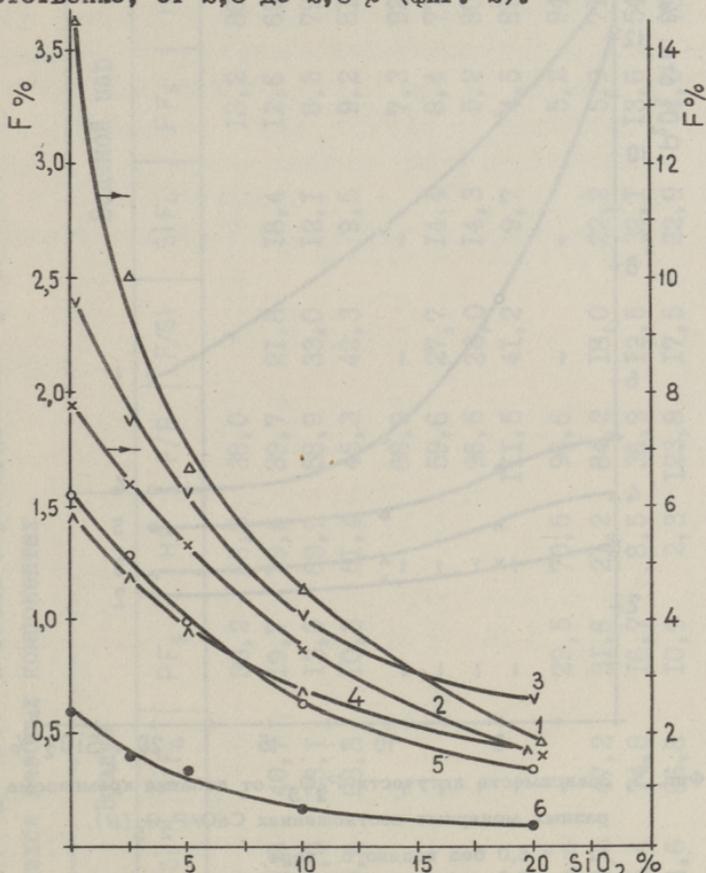
Проведенные опыты (фиг. 1) показали, что при добавлении в шихту кремнезема выделение фтора является более полным. Так, уже при добавке  $\text{SiO}_2$  до 5 % содержание остаточного фтора резко падает, а при добавке  $\text{SiO}_2$  до 20 % содержание фтора в твердом продукте уменьшается в зависимости от значения R в 3-8 раз. При добавлении водяного пара положительное влияние кремнезема уменьшается. Основное количество фтора (80-90 %) выделяется при добавлении  $\text{SiO}_2$  до 10 %, дальнейшее увеличение добавки его в шихту до 20 % не оказывает значительного влияния (фиг. 1).

Выделению фтора способствует также наличие водяного пара в газовой фазе, в особенности в пробах без добавки  $\text{SiO}_2$ . Например, при значении R = 3,0 содержание фтора уменьшается от 7,7 % при нагреве в атмосфере воздуха до 2,5 % при нагреве в присутствии водяного пара, а при значении R = 2,0, соответственно, от 1,6 до 0,60 % (фиг. 1).

Добавление  $\text{SiO}_2$  в шихту и водяного пара в газовую фазу содействует не только увеличению выделения фтора, но и уменьшению летучести фосфора (фиг. 2). При этом влияние  $\text{SiO}_2$  является более значительным при нагревании в атмосфере воздуха: при R = 3,0 летучесть фосфора (в % от исходного его содержания) уменьшается от 13,0 % без добавки  $\text{SiO}_2$  до 6,0 % с добавкой 20 %  $\text{SiO}_2$  при R = 2,0, соответственно: от 12,3 до 4,0 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (фиг. 2).

В присутствии водяного пара летучесть фосфора уменьшается при R = 3,0 от 13,0 % (при нагреве в воздухе) до 2,8 %, а при R = 2,0, соответственно, от 12,3 до 5 % (фиг. 2). При наличии водяного пара добавка кремнезема оказывает

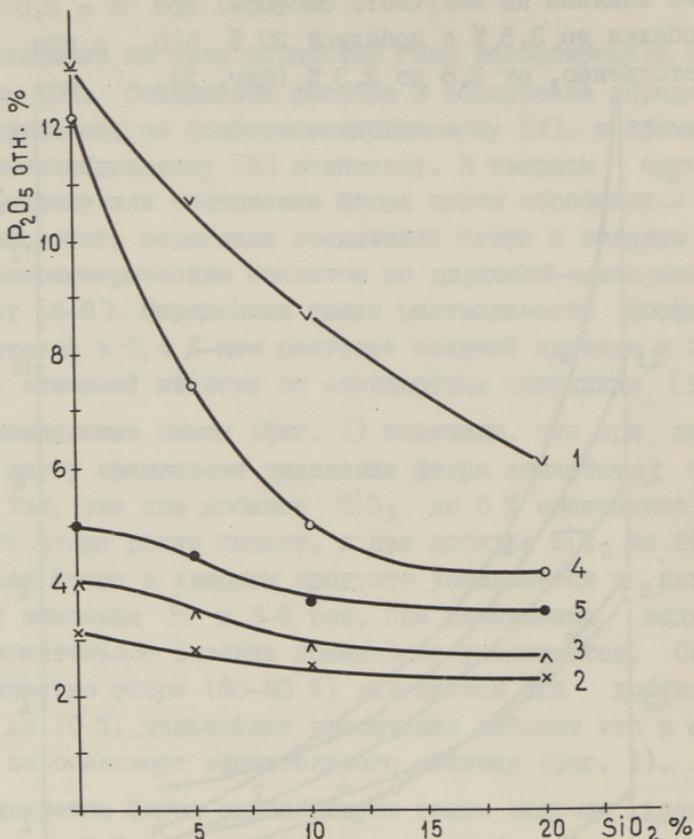
меньшее влияние на летучесть фтора: при  $R = 2,0$  от 5,1 % без добавки до 3,5 % с добавкой 20 %  $\text{SiO}_2$ , а при  $R = 3,0$  соответственно, от 2,8 до 2,3 % (фиг. 2).



Фиг. 1. Зависимость содержания остаточного фтора от количества добавки кремнезёма при разных молярных соотношениях  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ( $R$ ).

1.  $R = 4,0$  без водяного пара,
2.  $R = 3,0$  без водяного пара,
3.  $R = 3,0$  с добавлением водяного пара,
4.  $R = 2,5$  с добавлением водяного пара,
5.  $R = 2,0$  без водяного пара,
6.  $R = 2,0$  с добавлением водяного пара.

Расчет атомных соотношений показывает, что при нагревании шихты в атмосфере воздуха при  $R = 3,0$  основная часть фтора выделяется в виде  $\text{SiF}_4$ . Содержание последнего в газах при прочих равных условиях возрастает с увеличением добавки  $\text{SiO}_2$  в шихте. Количество фтора, выделяющегося в виде фтористого водорода и фторфосфорных соединений при



Фиг. 2. Зависимость летучести  $P_2O_5$  от добавки кремнезема при разных молярных соотношениях  $CaO/P_2O_5 (R)$ .

1.  $R = 3,0$  без водяного пара,
2.  $R = 3,0$  с добавлением водяного пара,
3.  $R = 2,5$  с добавлением водяного пара,
4.  $R = 2,0$  без водяного пара,
5.  $R = 2,0$  с добавлением водяного пара.

добавке  $SiO_2$  10 % не превышает 25 %, а при значении  $R = 2,0$  фтор выделяется, в основном, в виде  $HF$  и  $SiF_4$  и лишь 10-20 % в виде фторфосфорных соединений. На основе проведенных термодинамических расчетов (по изменению энергии Гиббса) реакции с выделением фторфосфорных соединений предпочтительно заканчиваются образованием  $PF_5$ . В атмосфере водяного пара фтор выделяется, в основном, в виде  $HF$  при всех значениях  $R$  (табл. I).

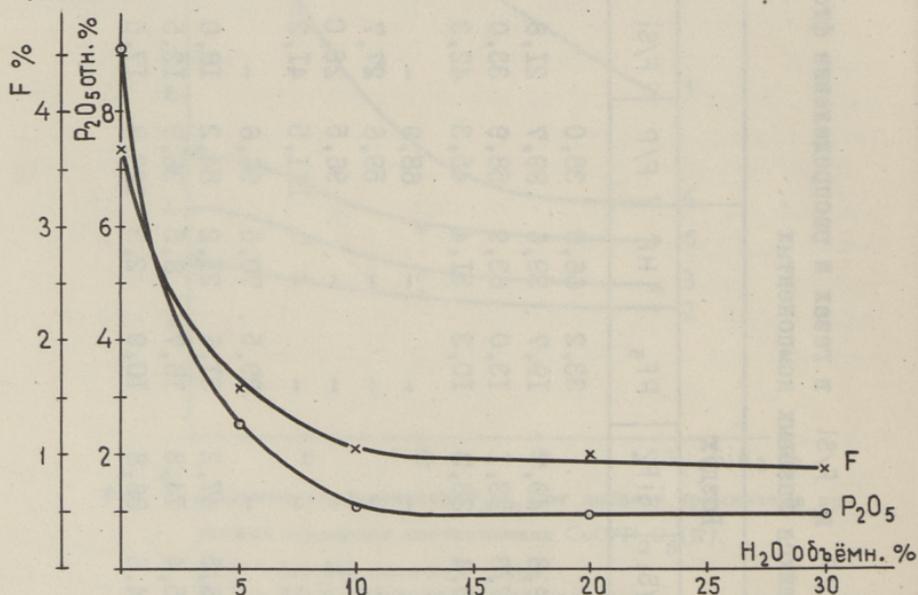
Для определения возможности использования твердого продукта в качестве фосфорного удобрения и кормового фосфа-

Атомные соотношения F/P и F/Si в газах и распределение фтора (%)  
в выделяющихся газовых компонентах

R	Атмос-фери		Воздух					Водяной пар				
	Сод. SiO <sub>2</sub> (%)		F/P	F/Si	SiF <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub>	HF	F/P	F/Si	SiF <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub>	HF
2,0	0		15,1	-	-	33,2	66,8	38,0	-	-	13,2	86,8
	5		25,4	9,8	40,7	19,7	39,6	39,7	21,8	18,4	12,6	69,0
	10		38,5	17,3	23,1	13,0	63,9	58,9	33,0	12,1	8,5	79,4
	20		48,7	10,4	38,3	10,3	51,4	45,3	42,3	9,5	9,2	81,3
2,5	0		-	-	-	-	-	68,9	-	-	7,3	92,7
	5		-	-	-	-	-	59,6	27,7	14,4	8,4	77,2
	10		-	-	-	-	-	96,5	28,0	14,3	5,2	80,5
	20		-	-	-	-	-	111,5	41,2	9,7	4,5	85,8
3,0	0		17,0	-	-	29,5	70,5	96,6	-	-	5,2	94,8
	5		15,8	8,5	47,2	31,6	21,2	84,2	18,0	22,2	5,9	71,9
	10		29,9	5,4	74,8	16,7	8,5	36,9	12,5	32,1	13,6	54,3
	20		46,0	4,6	86,8	10,9	2,3	123,8	17,5	22,9	4,0	73,1

та определена его растворимость в 0,4 %-ном растворе соляной кислоты и 2 %-ном растворе лимонной кислоты.

Растворимость твердого остатка в 0,4 %-ном растворе соляной кислоты при нагревании в атмосфере водяного пара при  $R \geq 2,5$  всегда (а для  $R = 2,0$  при содержании  $\text{SiO}_2$  более 10 %) достигает 85–98 % от общего содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Таковую же растворимость имеют остатки смесей с  $R = 3,0$  и добавкой 10–20 %  $\text{SiO}_2$ ,  $R = 4,0$  и добавкой 2,5 % и более  $\text{SiO}_2$ , полученные при нагревании в атмосфере воздуха (табл. 2)



Фиг. 3. Зависимость летучести  $\text{P}_2\text{O}_5$  и остаточного фтора от содержания водяного пара в атмосфере нагрева при молярном соотношении  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ( $R$ ) = 2,0 и температуре нагрева  $1200^\circ\text{C}$ .

Растворимость в 2 %-ном растворе лимонной кислоты остается небольшой, достигая максимального значения (34,6 %) при  $R = 3,0$  с добавкой 20 %  $\text{SiO}_2$  при нагреве в атмосфере водяного пара (табл. 2).

По данным рентгеновского анализа и ИК-спектроскопии твердыми продуктами нагрева являются, в зависимости от значения  $R$ , добавки  $\text{SiO}_2$  и состава газовой фазы,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиро-,  $\beta$ -ортофосфаты кальция и смеси на их основе, а также фторapatит в частности при  $R = 3,0$  и 4,0. Крем-

Содержание  $P_2O_5$  в твердом остатке нагрева и растворимость его в (%) в 0,4 %-ной соляной и 2 %-ной лимонной кислоте

Раствор	R атмос- фера сод. $SiO_2$ (%)	2,0		2,5		3,0		4,0					
		воздух		водяной пар		воздух		водяной пар					
		$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ усб. $P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ усб. $P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ усб. $P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ усб. $P_2O_5$ общ.				
0,4 %-ная соляная кислота	0	57,8	56,5	57,0	65,4	51,9	86,2	42,1	74,2	44,6	88,7	33,1	83,3
	2,5	56,5	51,5	55,6	80,7	50,3	84,5	43,1	72,5	45,7	84,4	34,2	85,0
	5	56,1	54,6	54,5	78,7	48,4	93,0	44,0	75,4	46,5	90,2	35,8	86,5
	10	56,2	55,8	51,2	86,6	46,2	96,3	45,7	81,2	41,9	97,7	38,2	92,9
	20	45,7	62,1	44,8	86,5	40,6	97,1	40,6	90,1	38,2	95,2	36,8	95,2
2 %-ная лимонная кислота	0		6,8		18,2		31,2		8,5		17,1		10,1
	2,5		7,3		20,1		30,2		7,7		10,3		8,9
	5		8,2		16,3		34,0		9,8		18,0		10,0
	10		7,4		20,6		18,4		9,8		29,2		7,8
20		9,7		26,7		22,4		10,2		34,6		8,1	

незем находится в остатке в основном в виде  $\alpha$ -кристобаллита. В частично обесфторенных продуктах присутствует также непрореагированный  $\text{CaF}_2$ .

Влияние содержания водяного пара в атмосфере нагрева на обесфторивание и летучесть фосфора изучено нами на основе природного плавикового шпата (сод.  $\text{CaF}_2$  - 91,3 %) при  $R = 2,0$  и  $1200^\circ\text{C}$ . Из полученных данных видно (фиг. 3), что при содержании водяного пара до 10 % наблюдается значительное положительное влияние, дальнейшее увеличение его содержания практически не содействует процессу.

На основе результатов работы определены режимы процесса фосфорнокислотно-термической переработки плавикового шпата, при которых возможно получение в качестве твердого продукта стандартного кормового фосфата.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.с. 178796 (СССР). Способ получения плавиковой кислоты/ Авт. изобрет. А.Л. Климов, Б.Г. Зотов, В.И. Аргунова, Опубл. в Б. И., 1966, № 4, СО1в7/22.

2. Б о з а д ж и е в П.С., Г р ъ н ч а р о в И.Н., П е л о в с к и Й.Г., Т у д ж а р о в а Ф.Д., И в а н о в Д.Г. Върху кинетиката на разлагане на калциев флуорит с фосфорна киселина.-Хим. и индустрия, 1972, № 7, с. 297.

3. Г р ъ н ч а р о в И.Н., Б о з а д ж и е в П.С., П е л о в с к и Й.Г., Т у д ж а р о в а Ф.Д., И в а н о в Д.Г. Върху разлагането на калциев флуорит с полифосфорна киселина.-Хим. и индустрия, 1972, № 10, с. 438.

4. V o l t z, D.E., M e l l o n, M.G. Determination of phosphorus, germanium, silicon and arsenic by the heteropoly blue method. - Anal. Chem., 1947, 19, N 11, p. 873.

5. М а р ч е н к о З. Фотометрическое определение элементов. М., Мир, 1971, 501 с.

6. S h a w, W.M. Colorimetric determination of fluorine in waters and soil extracts. - Anal. Chem., 1954, 26, N 7, p. 1212,

7. L i m, C.K. An improved reagent for determining fluoride in potable water. - Analyst, 1962, 87, p. 197.

8. K o s t, T. Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Phosphorsäure, Alkali- und Erdalkaliphosphaten. - Z. anal. Chem., 1964, Bd. 203, S. 260.

9. К е л ь м а н Ф.Н., Б р у ц к у с Е.Б., О щ е р о в и ч, Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений., М., "ХИМИЯ", 1965, 390 с.

T. Kaljuvee, M. Pöldme, M. Veiderma

The Investigation of Phosphoric Acidic-Thermal  
Decomposition of Calcium Fluoride

Summary

Series of experiments were carried out to investigate the process of decomposition of calcium fluoride by orthophosphoric acid at the mole ratio  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5(\text{R})$  from 2.0 to 4.0 in the starting mixture with the following heating of the mixture to  $1200^\circ\text{C}$  in the atmosphere of air and water vapour. The influence of various amounts of silica in that process was also investigated.

The composition of the gas phase and the solid product of the decomposition process were determined.

The influence of different quantities of water vapour in the gas atmosphere on the fluor elimination process was studied with the fluorite at  $\text{R} = 2.0$  and at the temperature of  $1200^\circ\text{C}$  in the atmosphere containing water vapour from 0 to 30 volumes per cent.



Э.Х. Арумеэль, Х.О. Вильбок, Л.И. Пец

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
ФОСФОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Прямое определение содержания фосфатов в природных водах без предварительного концентрирования в большинстве случаев невозможно из-за низкой чувствительности существующих методов анализа. В качестве методов концентрирования фосфатов использовали методы ионообменной хроматографии [1, 2] и соосаждения [3, 4, 5]. В настоящей статье представлены, во-первых, результаты анализа природных вод с концентрированием фосфатов методом ионообменной хроматографии. Во-вторых представлена модифицированная методика анализа с соосаждением на коллекторах. В качестве анионита использовали "Дауэкс" IxI в хлорид-форме и в качестве элюента 5 %-ный раствор хлорида натрия. При исследованиях выяснилось следующее:

1. Необходимый в пределах опыта 100 %-ный ионный обмен получен анионированием стандартных растворов, приготовленных из реактивного  $\text{KН}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и содержащих 0,001 - 0,01 мг/л  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Фосфат-ионы элюируются из колонны 30 миллилитрами раствора (высота наполнения колонны 25 и  $\phi$  1 см, объем 20 см<sup>3</sup>).

2. Если в ионообменном процессе с фосфат-ионами конкурируют карбонат-ионы в концентрации, соответствующей щелочности природных вод (3,0-5,0 мг-экв/л), то ионообменные процессы в отношении фосфат-ионов протекают также почти на 100 %. Полное элюирование фосфат-ионов из колонны производится в этом случае 15 мл элюента. Вследствие этого концентрирование в этом случае в два раза больше по сравнению с растворами, содержащими только фосфаты. Элюирование меньшим объемом раствора элюента объясняется тем, что фосфат-

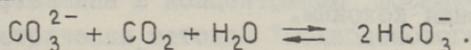
ионы, которые в начальный период процесса анионирования обмениваются в верхней части колонны, позднее вытесняются карбонат-ионами и выталкиваются в нижнюю часть колонны. Из этого следует также, что от объема наполнения колонны зависит объем проходящего анализируемого раствора, где еще происходит полный обмен фосфат-ионов. (При использовании анионита "Дауэкс" IxI объемом наполнения колонны  $20 \text{ см}^3$  происходит полный обмен фосфат-ионов при пропускании одного литра раствора).

3. Хлорид-ионы в концентрации до  $10 \text{ мг-экв/л}$  и сульфат-ионы в концентрации до  $2,0 \text{ мг-экв/л}$  не влияют на ионообменные процессы фосфат-ионов. При более высоких концентрациях указанных ионов, особенно в случае сульфат-ионов, значительно уменьшается обмен фосфат-ионов. Так, например, в присутствии сульфат-ионов в концентрациях  $3 \text{ мг-экв/л}$  и  $12 \text{ мг-экв/л}$  фосфаты обмениваются соответственно в размере 75 и 25 %.

4. В то же время, если в растворе с фосфат-ионами присутствуют карбонат- и сульфат-ионы в концентрации, соответствующей содержанию их в природных водах (было взято  $75 \text{ мг } \text{CO}_3^{2-}/\text{л}$  и  $96 \text{ мг } \text{SO}_4^{2-}/\text{л}$ ), то при объеме наполнения колонны  $20 \text{ см}^3$  происходит полный обмен фосфат-ионов при прохождении через колонну 2 литров раствора. При прохождении четырех литров раствора на ионит обменивается только 33 % фосфат-ионов. Отсюда следует, что фосфат-ионы, обменявшиеся в верхней части колонны в начальный период процесса, позднее обмениваются с конкурирующими ионами.

На основе данных опытов, проведенных со стандартными растворами, которые содержали фосфаты ( $0,001-0,01 \text{ мг } \text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ ), а также хлориды, сульфаты и карбонаты следует, что при анализе природных вод возможно концентрирование фосфат-ионов ионообменным хроматографическим методом. Для проверки данного вывода провели анализ природных вод для определения содержания фосфатов, где в анализируемых водах небольшая концентрация фосфатов препятствовала возможности его прямого колориметрического определения методом "молибденового синего". При этих определениях выяснилось следующее:

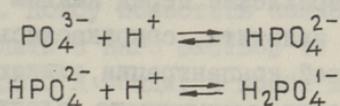
1. При прохождении природных вод через анионитную колонну выделяется диоксид углерода в виде пузырьков, вследствие чего сопротивление колонны возрастает и увеличивается продолжительность анионирования при анализе. Выделение диоксида углерода обусловлено нарушением существующего в воде равновесия



Вследствие обменивающихся в ионообменном процессе гидрокарбонатных ионов выделяется равновесный диоксид из воды в виде газа в том случае, если получаем перенасыщенный раствор диоксида углерода в воде.

2. Из опытов следует, что указанные недостатки (прибавлением эквивалентного количества соляной кислоты к временной жесткости и кипячением для удаления диоксида углерода) устранить невозможно.

При прохождении через анионитную колонну обработанной таким образом воды и после соответствующего элжирования получили содержание фосфатов значительно меньшее (около 50 %), чем содержание фосфатов при прямом анионировании воды. Причиной этого является уменьшение pH анализируемой воды и, вследствие этого, смещение равновесия



в направлении образования ионов гидрофосфата. Гидрофосфат-ионы вследствие меньшего заряда в процессе анионирования труднее обмениваются по сравнению с фосфат-ионами и легче вытесняются сульфат-ионами.

3. Для утверждения правильности выводов второго пункта и для устранения указанных там же недостатков предлагается следующая методика. К анализируемой воде прибавляют соляной кислоты немного больше, чем необходимо для устранения временной жесткости, кипятят для удаления диоксида углерода и подщелачивают гидроксидом аммония. Прохождение через колонну обработанной таким образом воды происходит с желаемой скоростью и содержание фосфатов получается такое же, как при прямом анионировании воды.

4. В действительности, проведение анализов по методике, приведенной в третьем пункте, не оправдывается, так как кипячение воды после подкисления для удаления диоксида углерода требует больше времени по сравнению с временем, необходимым для прямого анионирования вследствие возрастания сопротивления колонны.

Удаление диоксида углерода необходимо, так как в противном случае при подщелачивании аммиаком образуются труднорастворимые соединения ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), которые при анионировании прилипают к зернам анионита и действуют как коллектор на фосфат-ионы. В процессе элюирования раствором хлорида натрия эта часть фосфат-ионов не элюируется.

5. При анионировании природной водой для концентрирования фосфат-ионов существенным является объем наполнения колонны. При использовании анионита "Дауэкс" IXI в Cl-форме можно пропустить до двух литров воды при объеме наполнения колонны  $20 \text{ см}^3$ . При пропуске большего объема воды фосфат-ионы вытесняются конкурирующими ионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ).

6. При эксплуатации анионитной колонны неудобной операцией является разрыхление перед каждым циклом концентрирования. А именно, аниониты, соприкасаясь с элюирующими электролитами большой концентрации, слипаются ("Дауэкс" IXI ~ 30 %). При вымывании элюирующего электролита анионит набухает и закупоривает колонну. Для получения необходимой скорости процесса анионирования необходимо разрыхление.

Учитывая представленные выше результаты и выводы, можно предложить следующую методику определения микроколичеств фосфатов при анализе природных вод:

Анализируемую воду пропустить через анионитную колонну ("Дауэкс" IXI, объем наполнения  $20 \text{ см}^3$ ) со скоростью один метр в час. Для обеспечения необходимой скорости потока разница между уровнями втекающей и вытекающей воды должна составлять ~ 1,5 м. Элюировать  $30 \text{ см}^3$  5 %-ного раствора хлорида натрия, из этого количества первые  $10 \text{ см}^3$ , не содержащие фосфат-ионов, отбросить. Затем собрать  $15 \text{ см}^3$  элюента в градуированную пробирку; подкислить 3-4 каплями концентрированной серной кислоты, для

окисления органических веществ добавить 0,5–3,0 мл 0,1 М раствора перманганата калия и кипятить ~ 15 мин на водяной бане. Затем добавить 1–2 см<sup>3</sup> 10 %-ного сульфита натрия и кипятить ~ 10 мин. Полученный бесцветный раствор нейтрализовать 0,1 н гидроксидом натрия в присутствии индикатора фенолфталеина и концентрацию фосфат-ионов определить колориметрически методом "молибденового синего" [6].

В опубликованной нами ранее работе представлена методика анализа микроколичеств фосфатов с предварительным концентрированием их в коллекторах [7]. В этой методике анализа предусматривается отделение осадка центрифугированием или фильтрованием, что довольно неудобно и требует много времени.

В настоящей статье представлена методика анализа, по которой выделение осадка центрифугированием или фильтрованием не производится.

К одному литру анализируемой воды в колбе Эрленмейера добавить около 0,5 мл 0,5 М хлорида железа(III) и 10 мл 1 н раствора карбоната натрия, нагреть до кипения и кипятить около 15 мин (кипячение необходимо для кристаллизации и коагуляции осадка). Колбу поместить наклонно и после отстаивания осадка слить с него раствор (с осадком останется около 15 мл раствора). К осадку в колбе добавить ~ 1 мл концентрированной соляной кислоты и полученный раствор перелить в 50 миллилитровую градуированную пробирку.

Для окисления органических веществ, присутствие которых окрашивает раствор от желтого до коричневого цвета, добавить 0,5–3,0 мл 0,1 М раствора перманганата калия, прокипятить на водяной бане около 15 мин. Добавить ~ 1 мл 10 %-ного раствора сульфита натрия и кипятить 10 мин. Полученный бесцветный раствор нейтрализовать ~ 2 н гидроксидом натрия до образования осадка, добавить 2 мл солянокислого раствора молибдата аммония (105 мл конц. HCl + 3 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 0,07 г антимонил-тартрата калия + H<sub>2</sub>O до 400 мл) и 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (7 г кислоты в 250 мл воды) и добавить воды до объема 25 мл. Хорошо перемешать и примерно через 5 мин колориметрировать. В том случае, если исходя из одного литра воды не получаем необходимого кон-

центрирования, то к раствору, полученному в колбу Эрленмейера при растворении осадка в конц. соляной кислоте, добавить снова литр воды, 10 мл ~ I н карбоната натрия, прокипятить и т.д.

Из вышесказанного следует, что при определении микроколичеств фосфатов в природных водах для концентрирования можно использовать как метод ионного обмена, так и метод соосаждения в коллекторах. Последний метод с точки зрения трудоемкости и расхода реактивов предпочтительнее первого. Недостатком ионообменного метода является то, что надо знать или определить исследованием качество анионита, подходящего для данной цели.

#### Л и т е р а т у р а

1. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М., Химия, 1966, с. 278.

2. Westland, A.D., Boisclair, I. The analytical separation of phosphate from natural water by ion exchange. - Water Research, 1974, vol. 8, p. 467.

3. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С. и др. Аналитическая химия фосфора. М., Химия, 1974, с. 82.

4. Чуйко В.Т. Основные способы концентрирования следов металлов соосаждением, их теоретическое обоснование и применение в химическом анализе. Дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук. Тернополь, 1962.

5. Ishibashi, Tarushi. Метод концентрирования следов фосфатов и их отделение от мешающих веществ соосаждением с  $Mg(OH)_2$ . РЖ Химия, I, 1958, 922.

6. Murphy, J., Riley, I.P. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. - Anal. Chim. Acta, 1962, vol. 27, 1, p. 31.

7. Арумээль Э.Х., Вилбок Х.О., Пец Л.И. Концентрирование микроколичеств фосфора на коллекторах. Сообщение I.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1976, № 397, с. 65.

Untersuchung der Methoden für die Bestimmung  
der Phosphate in natürlichen Wässern

Zusammenfassung

Es sind die Konzentrierungsmethoden mit Ionenaustauschchromatographie und mit Fällung auf Kollektoren ausgearbeitet. In beiden Fällen werden auch die kolorimetrischen Bestimmungen nach der Molübdenblaumethode näher geschildert.



## ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.257.5+543.272.4

Х. Х. Хедреярв, А. Я. Ваарманн,  
Л. А. УйбоОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В ЛИСТЬЯХ  
ДЕРЕВЬЕВ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Зимняя практика использования огромных количеств хлоридов вместе с песком для посыпания улиц может привести к нарушению жизнедеятельности растений. В условиях засоления у растений изменяются поступление воды, водообмен, фотосинтетическая активность, интенсивность дыхания и обмен веществ в широком понимании. В связи с этим стал актуальным вопрос определения концентрации хлорид-ионов в листьях деревьев и кустов. Существует ряд способов определения малых количеств хлорид-ионов, но отсутствуют специальные методы для решения этой проблемы. В данной работе предлагается использование метода амперометрического титрования. Метод использован авторами ранее для определения хлорид-ионов в воде [1] и в селениде кадмия [2].

Амперометрический метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Достоверность результатов высока, так как эквивалентная точка даже в случае малых концентраций четко выражена. На титрование не оказывают влияния окраска и мутность раствора. Метод является высокочувствительным и позволяет определять малые количества вещества с большой точностью. Титрование производилось на приборе ПАТ вращающимся платиновым электродом (600 об/мин) против ртутно-ртутносulfатного электрода, соединенного с помощью электролитного (нитрат калия) мостика с титруемым раствором. На электродах было наложено напряжение  $-0,35$  В.

Ход определения. Для определения брали 10 г воздушно-сухих листьев, измельчали их в лабораторной мельнице

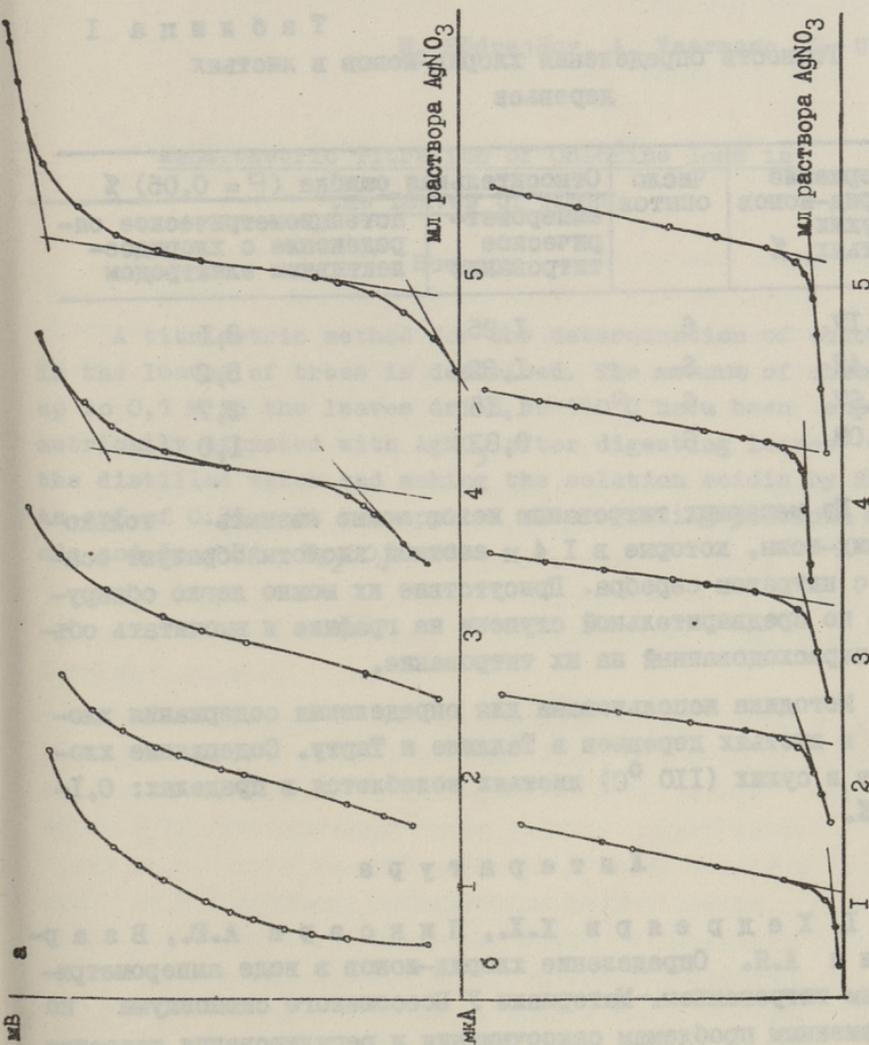
ЭМ-3А00.06.ПС и сушили при  $110^{\circ}\text{C}$ . Из 0,4...0,8 г сухой пробы выделяли хлорид-ионы бидистиллированной водой (30 мл) в течение двух часов под ИК-лампой ( $80^{\circ}\text{C}$ ) с последовательным выдерживанием в течение ночи. Нерастворимый осадок фильтровали. Фильтрат и промывные воды собирали в 100 мл колбу и доводили до метки водой. 10 мл полученного раствора пипетировали в 50 мл стакан и прибавляли 1,5 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор титровали амперометрически 0,01 м раствором нитрата серебра. В случае низких концентраций хлорида ( $< 0,3\% \text{ Cl}$ ) раствор титровали 0,005 м раствором нитрата серебра при  $0^{\circ}\text{C}$  (в ледяной ванне). По эквивалентной точке на кривой титрования вычисляли содержание хлорид-ионов в высушенных при  $110^{\circ}\text{C}$

Полученные водяные вытяжки содержат коллоидные соединения растительного происхождения, количество которых зависит от вида дерева. Так, например, вытяжка листьев дуба содержит 21 % сухого остатка от веса листьев, а вытяжка листьев липы только 16,2 %. Коллоидные вещества могут быстро загрязнить поверхность платинового электрода, а также кончик солевого мостика. Оба должны тщательно очищаться после каждого титрования. Концентрацию коллоидов можно уменьшить с повышением кислотности раствора до 1,4 м.

Мы сравнивали разработанный амперометрический метод с потенциометрическим определением с хлорид-селективным электродом [3], а также с потенциометрическим титрованием нитратом серебра. Потенциометрическое определение проводилось с ацетатным буфером при рН 5 в присутствии 10 мл этилового спирта в 50 мл раствора.

В первом случае преимуществом амперометрии была большая точность при определении малых концентраций. В таблице I приведены сравнительные данные о точности обоих методов.

Во втором случае преимущество амперометрии в более низком пределе определения, т.е. в большей чувствительности. При малых концентрациях (0,4 % и ниже), когда определение эквивалентной точки по кривым титрования потен-



Фиг. 1. Кривые титрования хлорид-ионов нитратом серебра потенциометрическим (а) и амперометрическим (б) методом, Концентрация хлорид-ионов в сухих ( $110^{\circ}\text{C}$ ) листьях: 1 - 0,24 %; 2 - 0,30 %; 3 - 0,36 %; 4 - 0,45 %; 5 - 0,67 %.

потенциметрического титрования становится невозможным, на кривых амперометрического титрования хорошо выражены точки эквивалентности. Предел определения хлоридов около 0,1%. Серия кривых титрования как для потенциметрического, так и амперометрического титрования изображена на фиг. 1.

Т а б л и ц а I  
Точность определения хлорид-ионов в листьях деревьев

Содержание хлорид-ионов в сухих листьях, %	Число опытов	Относительная ошибка ( $P = 0,05$ ) %	
		амперометрическое титрование	потенциметрическое определение с хлоридселективным электродом
0,17	6	1,95	8,1
0,42	6	1,32	5,2
0,67	6	1,15	2,7
1,08	6	0,83	1,0

Из мешающих титрованию ионов можно назвать только бромид-ионы, которые в 1,4 м азотной кислоты образуют осадок с нитратом серебра. Присутствие их можно легко обнаружить по предварительной ступени на графике и высчитать объем, израсходованный на их титрование.

Методика использована для определения содержания хлорида в листьях деревьев в Таллине и Тарту. Содержание хлоридов в сухих (110 °C) листьях колеблется в пределах: 0,1-2,5%.

### Л и т е р а т у р а

1. Хедреярв Х.Х., Пиксарв А.Ю., Ваарманн А.Я. Определение хлорид-ионов в воде амперометрическим титрованием.-Материалы У Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Таллин, 1975, с. 101-106.

2. Пиксарв А.Ю., Хедреярв Х.Х., Ваарманн А.Я. Амперометрический метод определения хлорид-ионов в селениде кадмия с платиновым вращающимся электродом.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 359, 1974, с. 55-61.

З. Х е д р е я р в Х.Х., К е р м К.В., К а л д у р  
Э.В. Потенциометрический метод определения хлорид-ионов в  
листьях деревьев.-Тезисы докладов III Всесоюзной конферен-  
ции по аналитической химии. Минск, 1979, с. 103-104.

H. Hödregärv, A. Vaarmann, L. Uibo

Amperometric Titration of Chlorine Ions in  
the Leaves of Trees

Summary

A titrimetric method for the determination of chlorine in the leaves of trees is described. The amounts of chlorine up to 0,1 % in the leaves dried at 110°C have been amperometrically titrated with  $\text{AgNO}_3$  after digesting leaves with the distilled water and making the solution acidic by  $\text{HNO}_3$ . An emf of 0.35 volt was applied to a rotating platinum cathode and to a  $\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{SO}_4$  anode.



Р.Э. Отт, Х.Х. Хедреярв, Л.И. Пец

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ, СВИНЦА, МЕДИ  
И ЦИНКА В ТАЛОЙ ВОДЕ

Химический состав снега может быть ценной характеристикой атмосферы данной местности. Особенно наглядные результаты получают при сборке образцов после длительных периодов мороза. Снег играет роль коллектора, который накапливает падающие на него твердые, жидкие или газообразные вещества.

Несмотря на несомненно большое значение изучения химического состава снега, в настоящее время еще мало сведений о подобных работах как в отечественной, так и в зарубежной литературе [1]. Одной из причин этого безусловно являются метеорологические и географические ограничения для подобных работ.

Авторы данной статьи исследовали состав снега в течение одной зимы и разработали для этого наиболее подходящую методику. Отдельно были обсуждены способы отбора средней пробы и фракционирование пробы: анализу подвергалась как талая вода, так и твердый остаток. В талой воде и в аэрозолях были определены концентрации ртути, свинца, меди, цинка и дополнительно кислотность (рН) и содержание хлоридов в талой воде. Образец снега отбирали квадратной (25x25 см) алюминиевой трубкой, в нижней части которой была подвижная задвижка (шибер). Для отбора пробы трубку с открытой задвижкой опускали в снег до самой поверхности земли и закрывали задвижку.

Одновременно измеряли высоту снежного покрытия на месте отбора пробы. Снег переносили в пластмассовое ведро и растапливали при комнатной температуре. Осветленный фильтрат

Отделяли сифоном в другой сосуд. Нерастворимые частицы отделяли пропусканием воды через капронскую сетку диаметром ячеек 90 нм, фракцию с  $\phi > 90$  нм отбрасывали, а остаток фильтровали через бумажную фильтровальную бумагу (синяя лента,  $\phi = 5$  нм) и собирали таким образом фракцию твердых частей с  $\phi = 5$  до 90 нм. Содержание ртути определяли беспламенной атомноабсорбционной фотометрией на ранее сконструированном приборе [2,3]. Определение свинца, меди и цинка проводилось на пламенном атомноабсорбционном фотометре фирмы Carl Zeiss Jena AAS-1. Хлориды определяли методом амперометрического титрования на приборе ПАТ [4] и pH определяли на приборе pH-121.

Содержание металлов в талой воде столь малое, что необходимо их концентрирование. Применяемые методы определения обеспечивают следующие предельные концентрации: Hg  $0,1 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ , Pb  $0,5 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ , Cu  $0,1 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ , Zn  $0,1 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Для концентрирования авторы отдали предпочтение методу соосаждения, как одному из наиболее простых и эффективных методов. Концентрирование микроэлементов из больших объемов талой воды (когда объемы измеряются несколькими или десятками литров) удобно, так как не требует "активного участия" аналитика, как, например, экстракционный метод. Были исследованы различные известные коллекторы, такие как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Al(OH)}_3$ . Из них первые два образуют трудноотделяемые тонкодисперсные осадки. Применение сульфида кадмия является нецелесообразным, так как исключает перспективу определения самого кадмия. Наиболее удовлетворительные результаты получили при использовании гидроксида алюминия.

Для концентрирования микроэлементов брали 2 л талой воды и подкисляли одной каплей концентрированной соляной кислоты. К пробе прибавляли 2 мл 1 н сульфида натрия, 2 мл 2,5 н сульфата алюминия, приготовленного в 0,5 н серной кислоте, и тщательно перемешивали. Раствор нейтрализовали 5 мл 1 н раствора соды (pH 6,5 до 7,5) и оставляли на ночь. Раствор отделяли от осадка сифоном и фильтровали через бумажный фильтр (красная лента). Осадок растворяли в 5 мл смеси концентрированной азотной и серной кислоты (1:1) для определения ртути и в 5 мл концентрированной азотной кис-

## Результаты анализа снега

Шифр станции	Дата	Снег		Талая вода	Твердые вещества	Hg	Pb	Cu	Zn							
		площадь, дм <sup>2</sup>	глубина, см							объем, дм <sup>3</sup>	объем, ем	рН	Cl <sup>-</sup> мг. л <sup>-1</sup>	в талой воде, X	в талой воде, XX	в талой воде, X
M1	5.02	6,25	3,5	21,9	3,96	5,81	4,0	I,72	0,20	260	16,0	I00	3,8	50	260	670
M2	"	6,25	4,3	26,9	5,49	4,92	6,0	0,57	0,22	1140	11,0	300	16,2	290	140	760
M3	"	6,25	1,9	11,9	2,31	6,98	7,0	0,25	0,08	800	21,0	130		140	130	1880
M4	"	6,25	3,1	19,4	4,38	6,13	8,0	0,50	0,32	1000	8,0	150	5,0	90		940
M5	29.01	6,25	2,0	12,5	4,05	7,35	180	1,76	0,03	280	41	24	6,2	20	98	350
M5	13.02	6,25	4,4	27,5	5,40	7,58	270	3,80	0,17	105	27	37	25,0	18	90	26
M6	"	6,25	3,6	22,5	5,88	6,87	120	9,75	0,13	720	21	5	6,2	8	120	4
M7	"	6,25	3,2	20,0	4,17	6,98	120	2,10	0,23	165	32	38	18,8	26	50	90
M8	20.02	6,25	2,6	16,2	11,3	7,75	28	-	0,05	-	1	-	2,6	-	9	-
M9	27.02	6,25	3,9	24,4	4,4	6,73	4	0,17	0,05	255	0	130	2,5	133	24	1830
M10	"	6,25	2,7	16,9	3,23	6,70	5	0,76	0,03	193	2	57	3,8	84	680	
M11	"	6,25	2,9	18,1	3,90	6,93	26	0,60	0,03	355	4	69	8,8	8,23	78	830
M12	4.03	6,25	4,5	28,1	9,40	7,06	12	0,53	0,08	800	2	233	1,2	93	17	840
M13	5.03	6,25	3,7	23,1	5,75	7,93	6	1,30	0,04	502	2	15	0	28	5	330

X МКГ. л<sup>-1</sup>XX МКГ. кг<sup>-1</sup>

лоты для определения свинца, меди и цинка. Полученный раствор переливали в мерную колбу (25 мл) и доводили водой до метки.

В таблице I приведены результаты для тринадцати разных станций в городе Таллине, местоположение которых можно уточнить по схеме туристских маршрутов: E5, E6, G8, F6, J12, J12, —, H11, K10, G10, G15, G10, —, N6.

Приведенные в таблице данные не могут быть основой для глубоких выводов, так как являются результатом однократных определений. Но нет сомнения, что дальнейшие исследования могут осветить проблемы состояния атмосферы с нового эффективного аспекта.

### Л и т е р а т у р а

1. O l i v e r, B.G., M i l n e, G.V., L a b a r g e, M. Chloride and lead in urban snow. - Journal Water Pollution Control Federation, 1974, 46, 766-771.

2. О т т Р.Э., В е л л е н д Э.Р. Определение содержания ртути в воздухе и осадках. - Тезисы докладов международной конференции "Физические аспекты загрязнения атмосферы", Ин-т физ. и матем. АН Лит. ССР. Вильнюс, 1974, с. 34.

3. В е л л е н д Э.Р., О т т Р.Э. Определение содержания микроколичеств ртути на спектрофотометре. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 377, с. 41-45.

4. Х е д р е я р в Х.Х., П и к с а р в А.Ю., В а а р м а н и А.Я. Определение хлорид-ионов в воде амперометрическим титрованием. - Материалы V Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Таллин, 18-21 ноября 1975, с. 101-106.

The Determination of Mercury, Lead, Copper  
and Zinc in the Snow Melt

Summary

Snow samples were collected from selected streets throughout the city of Tallinn in the winter of 1979. The snow samples were allowed to melt at room temperature and then filtered. Both, the filtrate and the particulate matter were analyzed for mercury, lead, copper and the filtrate was analyzed for chloride and pH.

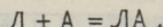


ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ ЛАНТАН-  
АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСАНА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ  
ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Устойчивость комплексных соединений характеризует константа нестойкости и чем устойчивее комплекс, тем меньше константа нестойкости его. По величине константы нестойкости можно определить направление протекания реакции или рассчитать растворимость вещества в комплексообразователе.

В настоящей статье сравниваются методы расчета константы нестойкости с использованием данных оптической плотности. В качестве примера рассчитана константа нестойкости лантанолизаринкомплексана тремя методами.

Лантан(III)-ионы (сокращенно Л), соединяясь с ализаринкомплексанионами (сокращенно А) дают красноватое соединение лантанолизаринкомплексана (сокращенно ЛА). Это соединение используют при определении микроколичеств фторидионов. Из литературных данных [1-3] следует, что здесь для Л и А подходит молярное соотношение 1:1 и протекает реакция



Константу нестойкости образовавшегося комплексного соединения рассчитали по методу Толмачёва [4], Маршала и Фернандо [5] и Комара [6].

Графический метод Толмачева в данном случае выводится из константы равновесия

$$K = \frac{[ЛА]}{[Л][А]} . \quad (1)$$

Обозначим молярные начальные концентрации исходных веществ соответственно  $[L_0]$  и  $[A_0]$ ; зная, что  $[L_0] = [A_0]$ , рассчитаем для Л и А равновесные концентрации  $[Л]$  и  $[А]$  согласно уравнению

$$[L] = [A] = [L_0] - [LA] = [A_0] - [LA]. \quad (2)$$

Объединив уравнения (1) и (2), получим

$$K = \frac{[LA]}{([A_0] - [LA])^2}, \quad (3)$$

из которого

$$[A_0] = [LA] + \sqrt{\frac{1}{K}} \sqrt{[LA]}. \quad (4)$$

$[LA]$  рассчитываем по оптической плотности раствора. Обозначив оптическую плотность раствора через  $D$ , коэффициент молярного поглощения  $A$  через  $\varepsilon_A$  и коэффициент молярного поглощения  $LA$  через  $\varepsilon_{LA}$ , получим

$$D = \varepsilon_{LA}[LA] + \varepsilon_A[A]. \quad (5)$$

Подставив значение  $[A]$  из уравнения (2), получим

$$D = \varepsilon_{LA}[LA] + \varepsilon_A[A_0] - \varepsilon_A[LA],$$

откуда

$$[LA] = \frac{D - \varepsilon_A[A_0]}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A}. \quad (6)$$

Подставив найденное значение  $[LA]$  в уравнение (4) и разделив обе части уравнения на  $D - \varepsilon_A[A_0]$ , получим

$$\frac{[A_0]}{D - \varepsilon_A[A_0]} = \frac{1}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A} + \sqrt{\frac{1}{K(\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D - \varepsilon_A[A_0]}}. \quad (7)$$

В координатной системе с осями  $\frac{[A_0]}{D - \varepsilon_A[A_0]}$  и  $\frac{1}{\sqrt{D - \varepsilon_A[A_0]}}$

получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный свободному члену уравнения (7)  $\frac{1}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A}$ . Тангенс угла наклона

прямой равен коэффициенту  $\sqrt{\frac{1}{K(\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A)}}$ .

Зная значение  $\varepsilon_A$ , можем рассчитать для  $LA$  коэффициент молярного поглощения  $\varepsilon_{LA}$  и значение константы нестойкости ( $K^{-1}$ ).

Если вместо воды в качестве сравнительного раствора взять раствор ализаринкомплексана, то приведенное выше уравнение упрощается

$$\frac{[A_0]}{D} = \frac{1}{\varepsilon_{LA}} + \sqrt{\frac{1}{K \cdot \varepsilon_{LA}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D}}. \quad (8)$$

При расчете константы нестойкости по Маршаллу и Фернандо уравнение (3) представляет следующим образом:

$$K^{-1} = \frac{[A_0]^2}{[LA]} - 2[A_0] + [LA]. \quad (9)$$

Заменяя в полученном уравнении значение  $[LA]$  из уравнения (6), получим

$$K^{-1} = \frac{[A_0]^2(\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A)}{D - \varepsilon_A[A_0]} - 2[A_0] + \frac{D - \varepsilon_A[A_0]}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A}. \quad (10)$$

Обозначив начальные концентрации во втором опыте  $[A_0'] = [L_0']$  и соответственно оптическую плотность  $D'$ , получим

$$K^{-1} = \frac{[A_0']^2(\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A)}{D' - \varepsilon_A[A_0']} - 2[A_0'] + \frac{D' - \varepsilon_A[A_0']}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A}. \quad (10^a)$$

Приравняв уравнение (10) и (10<sup>a</sup>), получим

$$\left( \frac{[A_0]^2}{D - \varepsilon_A[A_0]} - \frac{[A_0']^2}{D' - \varepsilon_A[A_0']} \right) (\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A)^2 - 2([A_0] - [A_0'])(\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A) - \varepsilon_A([A_0] - [A_0']) + (D - D') = 0. \quad (11)$$

При помощи этого квадратного уравнения рассчитаем значение  $(\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A)$  и подставив его в уравнение (10), получим значение константы нестойкости ( $K^{-1}$ ).

Если вместо воды в качестве сравнительного раствора возьмем раствор ализаринкомплексана, то, с учетом того, что  $\varepsilon_{LA} \gg \varepsilon_A$ , можно упрощенно взять  $D = \varepsilon_{LA}[LA]$ , откуда

$$[LA] = \frac{D}{\varepsilon_{LA}}. \quad (12)$$

Подставив это значение в уравнение (9), получим

$$K^{-1} = \frac{[A_0]^2 \cdot \varepsilon_{LA}}{D} - 2[A_0] + \frac{D}{\varepsilon_{LA}}. \quad (13)$$

Аналогично уравнению (11) получим уравнение для расчета  $\varepsilon_{LA}$

$$\left( \frac{[A_0]^2}{D} - \frac{[A_0']^2}{D'} \right) \varepsilon_{LA}^2 - 2([A_0] - [A_0']) \varepsilon_{LA} + (D - D') = 0. \quad (14)$$

По Комару уравнения (3) и (6) объединяют

$$\frac{D - \varepsilon_A[A_0]}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A} = K \left( [A_0] - \frac{D - \varepsilon_A[A_0]}{\varepsilon_{LA} - \varepsilon_A} \right)^2, \quad (15)$$

отсюда

$$\frac{D - \varepsilon_A [A_0]}{\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A} = K \left( \frac{[A_0] \varepsilon_{\text{ЛА}} - D}{\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A} \right)^2, \quad \text{и} \quad (I5^a)$$

константа нестойкости

$$K^{-1} = \frac{([A_0] \varepsilon_{\text{ЛА}} - D)^2}{(D - [A_0] \varepsilon_A)(\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A)}. \quad (I5^b)$$

Обозначив для второго опыта начальную концентрацию через  $[A'_0]$  и соответственно оптическую плотность через  $D'$ , получим аналогично уравнению (I5<sup>a</sup>)

$$\frac{D' - \varepsilon_A [A'_0]}{\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A} = K \left( \frac{[A'_0] \varepsilon_{\text{ЛА}} - D'}{\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A} \right)^2. \quad (I5^b)$$

Разделив уравнение (I5<sup>a</sup>) на (I5<sup>b</sup>) и извлекая корень из обеих частей, получим

$$\sqrt{\frac{D - \varepsilon_A [A_0]}{D' - \varepsilon_A [A'_0]}} = \frac{[A_0] \varepsilon_{\text{ЛА}} - D}{[A'_0] \varepsilon_{\text{ЛА}} - D'} = B. \quad (I6)$$

Взяв для концентраций  $[A_0]$  и  $[A'_0]$  соотношение  $n$ , так чтобы значение его было больше 1 ( $n = \frac{[A_0]}{[A'_0]} > 1$ ), и проведя необходимые преобразования, получим

$$\varepsilon_{\text{ЛА}} = \frac{D}{[A_0]} + B \frac{(D - nD')}{[A_0](n - B)}. \quad (I7)$$

При решении вначале рассчитаем значение  $B$  из уравнения (I6), затем значение  $\varepsilon_{\text{ЛА}}$  из уравнения (I7) и, наконец, значение константы нестойкости из уравнения (I5<sup>b</sup>).

Если в качестве сравнительного раствора вместо воды взять раствор ализаринкомплексана, то уравнения (I6) и (I5<sup>b</sup>) упрощаются

$$B = \sqrt{\frac{D}{D'}} \quad (I8)$$

$$K^{-1} = \frac{([A_0] \varepsilon_{\text{ЛА}} - D)^2}{D \varepsilon_{\text{ЛА}}}. \quad (I9)$$

Для приготовления лантанализаринкомплексана синтезировали ализаринкомплексан по типу конденсации Манниха [I, 2] и

реакцию с лантанид-ионами проводили согласно литературным данным [3].

Оптическую плотность растворов измеряли спектрофотометром "Spekol", при длине волны 618 нм, используя 10-мм стеклянные кюветы.

Результаты опытов приведены в таблице I, где  $A/H_2O$  и  $ЛА/H_2O$  обозначают соответственно оптическую плотность ализаринкомплексана (А) и лантанализаринкомплексана (ЛА) по отношению к деионизованной воде.  $ЛА/А$  обозначает оптическую плотность лантанализаринкомплексана по отношению к ализаринкомплексану такой же концентрации.

По результатам опытов, приведенных в табл. I, рассчитали значения осей координат (табл. 2) и построили графическую зависимость, представленную на фиг. I.

Т а б л и ц а I

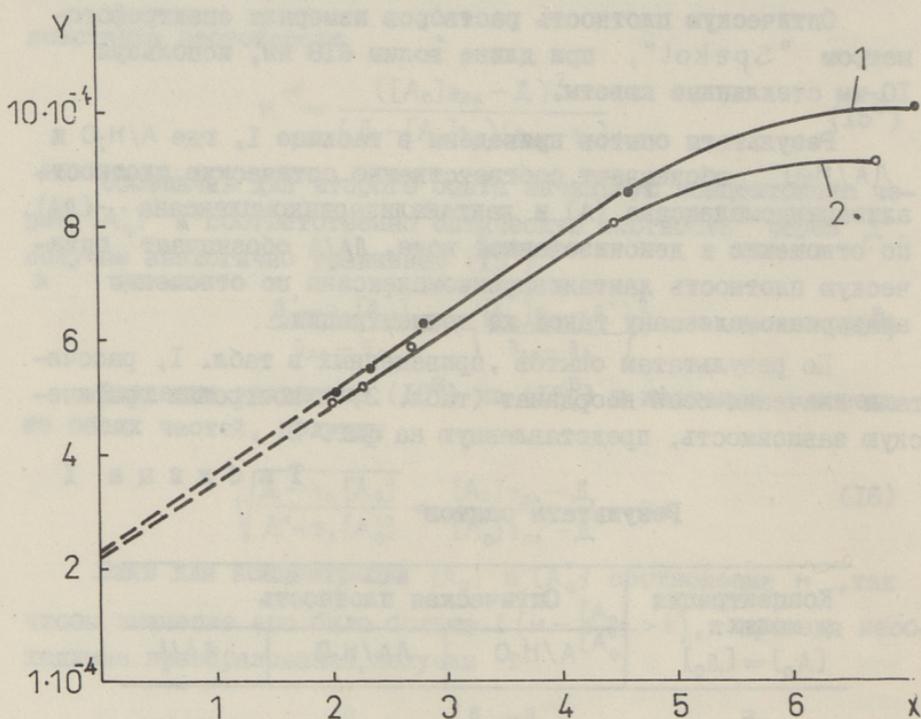
Результаты опытов

Концентрация в молях $[A_0] = [L_0]$	Оптическая плотность		
	$A/H_2O$	$ЛА/H_2O$	$ЛА/А$
$2 \cdot 10^{-5}$	0,013	0,024	0,022
$4 \cdot 10^{-5}$	-	0,055	0,050
$8 \cdot 10^{-5}$	0,016	0,144	0,138
$10^{-4}$	0,020	0,202	0,194
$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,024	0,262	0,248

Т а б л и ц а 2

Значения осей координат

Концентрация в молях $[A_0] = [L_0]$	$\frac{[A_0]}{D - \varepsilon_A [A_0]}$	$\frac{1}{\sqrt{D - \varepsilon_A [A_0]}}$	$\frac{[A_0]}{D}$	$\frac{1}{\sqrt{D}}$
$2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-3}$	7,07	$9,09 \cdot 10^{-4}$	6,74
$4 \cdot 10^{-5}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$	4,61	$8,00 \cdot 10^{-4}$	4,47
$8 \cdot 10^{-5}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	2,79	$5,80 \cdot 10^{-4}$	2,69
$10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^{-4}$	2,34	$5,15 \cdot 10^{-4}$	2,27
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	2,05	$4,84 \cdot 10^{-4}$	2,01



Фиг. 1. График для вычисления константы неустойкости.

1 - в координатах  $X = \frac{1}{\sqrt{\Delta - \varepsilon_A [A_0]}}$  и  $Y = \frac{[A_0]}{\Delta - \varepsilon_A [A_0]}$

2 - в координатах  $X = \frac{1}{\sqrt{\Delta}}$  и  $Y = \frac{[A_0]}{\Delta}$

Молярный коэффициент ализаринкомплексана  $\varepsilon_A = \frac{D}{[A] \cdot l}$ ,

где  $D$  - поглощение,

$[A]$  - концентрация (моль·л<sup>-1</sup>) и

$l$  - толщина поглощающего слоя (см).

По данным опытов

$$\varepsilon_A = \frac{0,024}{1,2 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,016}{8 \cdot 10^{-5}} = 200.$$

Значение свободного члена уравнения (7), определенное графическим путем из фиг. I (кривая 1) составило  $2,3 \cdot 10^{-4}$ , а по упрощенному уравнению (8) (кривая 2) -  $2,2 \cdot 10^{-4}$ .

В первом случае значение углового коэффициента прямой

$$\frac{(8,51-5,04) \cdot 10^{-4}}{4,61 - 2,05} = 1,355 \cdot 10^{-4}, \quad \text{а во втором случае}$$

$$\frac{(8,00-4,84) \cdot 10^{-4}}{4,47-2,01} = 1,284 \cdot 10^{-4}.$$

Коэффициент молярного поглощения лантанализаринкомплексана по уравнению (7) равен

$$\frac{I}{\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A} = 2,3 \cdot 10^{-4}, \quad \text{отсюда} \quad \varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A = 4,35 \cdot 10^3 \quad \text{и так как}$$

$$\varepsilon_A = 200, \quad \text{то} \quad \varepsilon_{\text{ЛА}} = 4,55 \cdot 10^3.$$

Значение константы нестойкости по уравнению (7) получим

$$\sqrt{\frac{I}{K(\varepsilon_{\text{ЛА}} - \varepsilon_A)}} = 1,355 \cdot 10^{-4} \quad \text{или} \quad \frac{I}{K \cdot 4,35 \cdot 10^3} = 1,84 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{и} \quad K^{-1} = 8,0 \cdot 10^{-5}.$$

По упрощенному уравнению (8) значение константы нестойкости

$$\frac{I}{K \cdot \varepsilon_{\text{ЛА}}} = 1,284 \cdot 10^{-4}, \quad \text{или} \quad \frac{I}{K \cdot 4,55 \cdot 10^3} =$$

$$= 1,65 \cdot 10^{-8} \quad \text{и} \quad K^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

При расчете константы нестойкости по Маршаллу и Феррандо (II), получаем значения  $8,1 \cdot 10^{-5}$  и  $4,3 \cdot 10^{-5}$ .

При расчете по методу Комара эта величина составляет  $8,1 \cdot 10^{-5}$ , а с использованием упрощенного уравнения (19) -  $7,3 \cdot 10^{-5}$ .

Исходя из изложенного выше значение константы нестойкости лантанализаринкомплексана может быть принято равным  $8 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>.

## Л и т е р а т у р а

1. Belcher, R., Leonard, M.A., West, T.S. The preparation and analytical properties of NN-di-(carboxymethyl)-aminomethyl derivatives of some hydroxyanthraquinones. - J. Chem. Soc., London, 1958, p. 2390.

2. Belcher, R., West, T.S. A comparative study of some lanthanon chelates of alizarin complexan as reagent for fluoride. - Talanta, 1961, 8, p. 863.

3. Luiga, P., Liiv, R., Ott, R. Investigation of the La/Ac colorimetric method for the determination of airborne fluorides. APCA 65-th Annual Meeting, Miami Beach, Florida, June, 1972, p. 6.

4. Толмачев В.Н. Новый вариант расчета констант равновесия реакций комплексообразования, имеющих значение в колориметрии. - Труды НИИ Химии Харьковского гос. университета им. А.М. Горького, т. 8, 1951, с. 65.

5. Marshall, T., Fernando, Q. Thermodynamic constants of the adducts formed with heterocyclic nitrogen bases and nickel (II) dithiophosphates. - Anal. Chem., 1972, vol. 44, 8, p. 1346.

6. Комарь Н.П. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. Сообщение III и IV. - Труды НИИ Химии Харьковского гос. университета им. А.М. Горького, т. 8, 1951, с. 43-49, с. 51-56.

7. Фриц Д.Ж., Шенк Г. Количественный анализ. М., Мир, 1978. с. 69.

8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., Мир, 1971. с. 21.

Determination of Dissociation Constant  
of Lanthanum-Alizarin-Complexan by a  
Colorimetric Method

Summary

Dissociation constant of 1:1 adduct of lanthanum ion with alizarin-complexan was determined by a spectrophotometric method.

The value of dissociation constant of lanthanum-alizarin-complexan was  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ФТОРА В РАСТЕНИЯХ

Источником летучих соединений фтора является любой завод, на котором производится термическая обработка фторсодержащих минералов — производство фосфорных минеральных удобрений, керамики и стекла. В этих промышленных районах в воздухе содержится всегда определенное количество летучих фтористых соединений [I, 2].

Активные фтористые соединения вводятся в природную среду в значительных количествах также минеральными удобрениями. Так, простые расчеты показывают, что одной тонне фосфора суперфосфата сопутствует до 120 кг фтора, сложным удобрениям аммофосом вводится в почву еще больше фтора.

Растения способны накапливать из воздуха фториды и концентрация их в тканях растений может быть в тысячу раз выше, чем в окружающем воздухе. По количеству аккумулярованного в растениях фтора можно непосредственно оценивать загрязнение воздуха соединениями фтора. В зависимости от загрязненности воздуха содержание фтора в сосновых иглах может, например, достигать 98 мг/кг, а в травянистых растениях — до 400 мг/кг, причем в растениях, растущих в чистой атмосфере, содержание фтора составляет лишь I — 20 мг/кг [3]. Фтор усваивается растениями несомненно также из почвы. Содержание фтора в почве находится в пределах от 30 до 320 мг/кг, причем наряду с природным уровнем большое влияние на содержание фтора в почве, по-видимому, оказывает степень использования минеральных удобрений [II].

Настоящая работа проведена с целью изучения влияния соединений фтора на рост и распределение фтора в растениях и аккумуляции фтора в различных почвах.

## Методика исследований

Для исследования влияния различных соединений фтора выращивали растения в питательном растворе в присутствии  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{NaF} + \text{FeCl}_3$ . Выбрали хорошо растущее в питательном растворе растений *Commelinaceae*. Питательный раствор имел следующий состав (по Гиллеру) [4]:

800 в.ч.	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
1800 "	$\text{KNO}_3$
150 "	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
200 "	суперфосфата
120 "	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
15 "	$\text{FeSO}_4$
2 "	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2 "	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1 "	$\text{CuSO}_4$
1 "	$\text{ZnSO}_4$

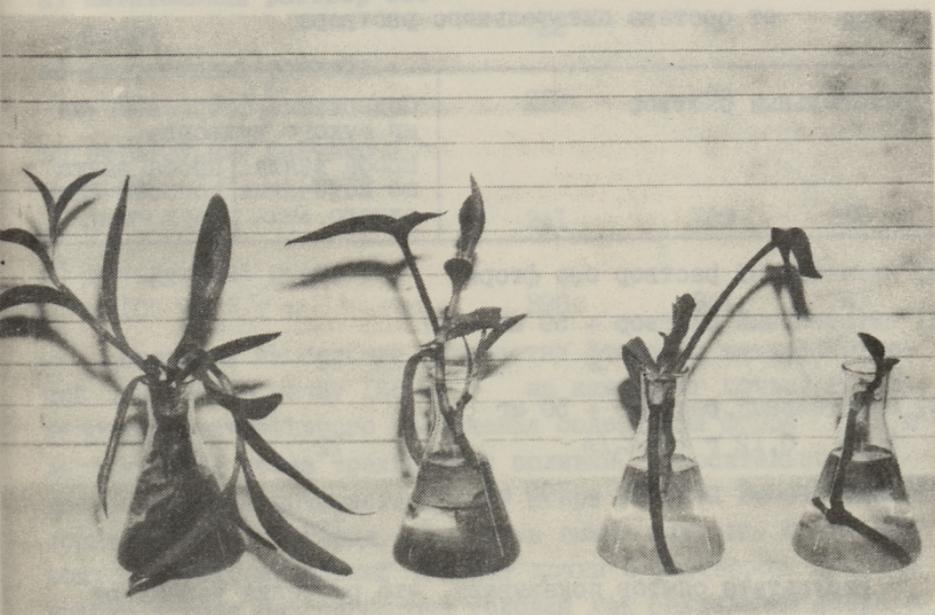
Концентрация питательного раствора  $\sim 0,33\%$ . Растения выращивались в течение четырех месяцев в четырех различных растворах:

- а) питательный раствор был без фтора (сравнительный опыт);
- б) к питательному раствору прибавляли 50 мг  $\text{SiF}_6^{2-}$  на I литр;
- в) к питательному раствору прибавляли 50 мг  $\text{F}^-$  и 0,12 г.  $\text{FeCl}_3$  на I литр;
- г) к питательному раствору прибавляли 100 мг  $\text{F}^-$  на I литр.

Содержание фтора в листьях растений определяли по истечении одного и двух месяцев. По истечении четырех месяцев растения вынимали из растворов и определяли содержание фтора в различных частях растений.

Для изучения усваивания фтора из почвы проводились опыты с тремя молодыми березами возрастом около десяти лет. Их поливали по графику насыщенным раствором  $\text{NaF}$  из расчета 165 мг на почву при каждой поливке. В листьях березы определяли содержание фтора.

Для перевода фтора из растений в раствор применяли концентрированную и разбавленную хлорную кислоту. При этом были получены совпадающие результаты, что дает основание согласиться с мнением, что фтор содержится в растениях в основном в виде хорошо растворимых неорганических солей [9, II]. Растения промывали и сушили при температуре  $55^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса, затем измельчали. При определениях 1 г измельченной пробы исследуемого материала помещали в стакан емкостью 50 мл, добавляли в стакан 10 мл 33 %-ной хлорной кислоты и через час содержимое стакана переводили в 100 мл мерную колбу. Содержание фтора в растворе определяли фторидным электродом из  $\text{LaF}_3$  (активированного 0,25–0,5 %  $\text{Eu}^{3+}$ ) рН-метром типа 340 по соответствующей методике [5–8, 10].



Фиг. 1. Влияние ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$  и фторидных комплексов железа на рост растения *Comelinaceae*.

- а) питательный раствор без фтора;
- б) питательный раствор + 50 мг  $\text{SiF}_6^{2-}$  на литр;
- в) питательный раствор + 50 мг  $\text{F}^-$  и 0,12 г  $\text{FeCl}_3$  на литр;
- г) питательный раствор + 100 мг  $\text{F}^-$  на литр.

Для исследования поглощения фтора различными видами почв, глины и песка в их суспензии вводили соответствующие

количества фтора и определяли содержание водорастворимого фтора в вытяжках. Содержание фтора в вытяжках определяли по вышеуказанной методике.

### Результаты исследований

Влияние соединений фтора на рост растений по истечении четырех месяцев видно на фиг. 1. С увеличением содержания фтора в питательном растворе значительно задерживается рост растений и в опыте 2 наблюдается гибель растения.

Содержание фтора в растениях, выращенных в соответствующих питательных растворах, приведено в таблицах 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Содержание фтора в листьях растений в зависимости от состава питательного раствора

Питательный раствор	Содержание фтора в мг на кг сухого вещества	
	проба взята по истечении одного мес.	проба взята по истечении двух мес.
а) питательный раствор без фтора	22	23
б) питательный раствор + 50 мг $\text{SiF}_6^{2-}$ /л	54	155
в) питательный раствор + 50 мг $\text{F}^-$ и 0,12 г $\text{FeCl}_3$ /л	72	160
г) питательный раствор + 100 мг $\text{F}^-$ /л	134	378

Результаты опытов показывают, что растения усваивают фтор из раствора преимущественно в виде фторид-иона. Из ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и железных комплексов фтор усваивается растениями приблизительно с одинаковой активностью.

При определении содержания раствора в различных частях растений выяснили, что наибольшее количество фтора накапливается в стеблях, в листьях и корнях фтор содержится приблизительно в равной мере. При опыте г) содержание в листьях растения по истечении четырех месяцев соответственно 341 и 378 мг/кг, что дает основание предполагать, что

Развитие растения прекратилось значительно раньше, чем по истечении четырех месяцев. Так как при этих опытах фтор проникал в растения только через корни, относительно меньшее содержание фтора в них показывает, что корни выполняют прежде всего функции передатчиков фтора.

Т а б л и ц а 2

Распределение фтора в различных частях растений по истечении четырех месяцев

Питательный раствор	Среднее содержание фтора		
	МГ/КГ		
	в стеб- ле	в листь- ях	в корнях
а) питательный раствор без фтора	22	22	22
б) питательный раствор + + 50 мг $\text{SiF}_6^{2-}$ / л	219	206	188
в) питательный раствор + + 50 мг $\text{F}^-$ и 0,12 г $\text{FeCl}_3$ / л	241	189	218
г) питательный раствор + + 100 мг $\text{F}^-$ / л	393	341	365

Несмотря на большие количества фтора (с каждой поливкой вносили в почву 165 мг  $\text{F}^-$  на каждый кг почвы) не замечается значительного увеличения содержания фтора в листьях даже после трехкратной поливки. Относительно низкое содержание водорастворимого фтора во всех пробах почвы показывает, что фторид может быть вымыт или, что более вероятно, продолжительный контакт почвы с раствором фторида натрия создал благоприятные условия для связывания фтора с почвой в труднорастворимые соединения.

Для выяснения поглощения фторидов различными почвами был проведен ряд опытов, результаты которых даны в таблицах 4-6. В пробах 2, 3, 4 использовали верхний слой почвы с одного и того же места и при получении суспензии применяли различные количества воды.

Т а б л и ц а 3

Содержание общего фтора в листьях березы и водорастворимого фтора в почве в зависимости от поливки насыщенным раствором

Время поливки и отбора проб (до поливки)	Среднее содержание фтора мг/кг					
	1 береза почва		2 береза почва		3 береза почва	
1) поливка 15 июня	II	6	II	6	II	6
2) поливка 15 июля	I2	-	I3	-	I5	I2
3) поливка 15 августа	I6	-	I7	I7		
4) отбор проб 15 сентября	I7	I6				

Т а б л и ц а 4

Состав различных суспензий проб (I-7 почвы, 8-9 глины, 10 - песок, II суперфосфат, I2 фосфогипс)

Пробы	Соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж	W%	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	Содержание водорастворимого фтора мг/л	Содержание водорастворимого фтора, мг на I кг пробы	Содержание общего фтора г/кг	% водорастворимого фтора от общего фтора
I	I:I,5	I8	4,2	3,9	2,3	3,5	0,04I	8,5
2	I:2,5				4,0	I0,0		
3	I:5,0	24	4,2	3,8	2,6	I3,0		
4	I:I0,0				I,2	I2,0		
5	I:2,07	I6	7,1	6,9	I,0	2,0		
6	I:I,83	36	6,6	5,9	2,5	4,6		
7	I:I,86	28	7,0	6,6	I,8	3,3		
8	I:2,0	I4,5	6,6	6,2	I2	24	0,58	4,1
9	I:2,5	I0	6,5	6,0	46	II5	I,2I	7,5
I0	I:I,I	8	8,0	7,9	I,4	I,5		
II	I:I,59	5,6	2,6		44	70	8,7I	0,8
I2	I:3,23	2,0	2,4		I70	550		

В пробе I взяли почву в том же месте, но на глубине до 25–35 см. При сравнении содержания фтора в пробах можно заметить, что в верхних слоях у данной почвы более высокое содержание как водорастворимого, так и общего фтора.

Т а б л и ц а 5

Поглощение фтора из суперфосфата

Показатель	Проба почвы I	Проба почвы 7
Соотношение почва : суперфосфат	10:1	10:1
Соотношение почва : жидкая фаза (H <sub>2</sub> O)	1:1,5	1:1,86
Расчетное содержание водорастворимого фтора, мг на I кг пробы	10,5	10,3
Расчетное содержание водорастворимого фтора, мг на I л раствора	7,0	5,5
Содержание водорастворимого фтора мг на I л раствора	2,4	2,2
Поглощение фтора, мг на I кг пробы	6,9	6,2
Поглощение водорастворимого фтора суперфосфата, в %	98,5	88,6

Из данных таблицы 5 видно, что кислые, а также нейтральные почвы поглощают основную часть водорастворимого фтора, введенного в почву с суперфосфатом.

Из добавленных к одному килограмму почвы 7 мг водорастворимого фтора поглощается в кислой почве 98,5 %, а в нейтральной почве 88,6 %.

В таблице 6 приводятся данные опытов, при которых в почву вводили в больших количествах водорастворимый фтор. При этих опытах сохраняли соотношение сухое вещество : вода близким к соответствующим соотношениям в исходных пробах. Фтор вводили в пробы в составе фосфогипса: на I часть фосфогипса 7,5 частей сухого вещества пробы, что образует 73,3 мг водорастворимого фтора на I кг пробы. При опыте 5а использовали вместо фосфогипса фторид натрия.

Из результатов опытов видно, что при более высоких нагрузках фтора кислыми почвами поглощается значительно боль-

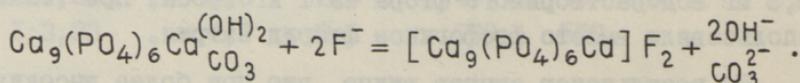
ше фтора, чем нейтральными почвами. Интересно отметить, что кислые почвы поглощают также больше фосфора [12].

Т а б л и ц а 6  
Поглощение водорастворимого фтора из фосфогипса  
и фторида натрия

Пробы	Расчетное содержание водорастворимого фтора, мг на 1 кг пробн	Расчетное содержание водорастворимого фтора, мг на 1 л раствора	Содержание фтора в растворе, мг/л	Поглощено фтора, мг на 1 кг пробн	Поглощение водорастворимого фтора от общего кол-ва водорастворимого фтора, в %	Поглощение водорастворимого фтора от прибавленного водорастворимого фтора, в %
1	76,8	51,2	11,1	60,1	78,2	82,0
2	83,3	33,3	8,0	63,3	75,9	86,4
3	86,6	17,3	4,4	64,3	74,5	87,7
4	85,3	8,5	2,5	60,0	70,3	81,8
5	75,3	36,4	18,4	37,2	49,4	50,8
5а	75,3	36,4	25,4	22,8	30,3	31,1
6	77,9	42,6	10,3	59,0	75,7	80,5
7	76,6	41,2	13,0	52,6	68,7	71,7
8	97,3	48,6	15,7	65,8	67,6	89,8
9	188,3	75,2	50,2	62,7	33,3	85,6
10	74,8	68,0	67,4	4,0	5,3	5,5

При сравнении результатов опытов (пробы 5 и 5а) видно, что большое влияние на поглощение фтористых соединений оказывает минеральная часть фосфогипса и его кислотность. Из водорастворимого фтора фосфогипса поглотилось в почве 50,8 %, из фтора фторида натрия лишь 31,1 %.

Поглощение фтора в почвах может протекать преимущественно как через карбонат, так и гидроксидапатиты на труднорастворимые фторапатиты [13].



В нейтральных почвах связывание фтора увеличивается при увеличении "потенциальной" кислотности почвы (раз-

ность  $pH_{H_2O} - pH_{KCl}$ ) [14]. Проба 6 с наибольшей разностью кислотности 0,7 дала процент поглощения 80,5, в пробе 5 с разностью  $pH$  0,5 поглотилось лишь 50,8 % из водорастворимого фтора фторогипса. В глинах поглощается относительно большее количество фтора, что нельзя сказать о песках. Поглощение здесь может, по-видимому, быть связано с активностью коллоидных систем суспензии.

## Л и т е р а т у р а

1. Quellmalz, E., Oelschläger, W. Staub-Reinh. Luft, 1971, 5, 206.
2. Л и й в Р., О т т Р., Л у й г а П., П и к к о в В. Кумулятивное определение двуокиси серы и фторидов в атмосферном воздухе. - Изв. АН ЭССР, сер. Химия - геология, 23, № 3, 1974, с. 208-212.
3. С и й р д е А., Л у й г а Р. Определение фторида в растениях при помощи фторидселективного электрода. - Изв. АН ЭССР, Химия, 27, № 3, 1978, с. 3-7.
4. К ü h l e, G. Zimmerpflanzen ohne Erde. Leipzig, 1965, 103.
5. Н и к о л а е в Н.С. и др. Аналитическая химия фтора. М., Наука, 1970, 190 с.
6. E v a n s, L., M o u l e, R.D., M a s a s k i l l, I.D. An accurate and rapid method of analysis for fluorine in phosphate rocks. - New Zealand I. Sci., 1970, 13, 143-148.
7. E v a n s, L., M o u l e, R.D., M a s a s k i l l, I.D. Fluoride analysis of phosphatic fertilizers. - New Zealand I. Sci., 1971, 14, 851-855.
8. Х е л ь п К.Д., С и й р д е А.К., О т т Р.Э. Применение фторселективного электрода для потенциометрического определения фтора в фосфатном сырье. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 397, с. 71-77.
9. P e t e r s, R., S h o r t h o u s e, M. Fluoride metabolism in plants. - Nature, 1964, 4927, 31-33.
10. Ионселективные электроды. Под ред. Р.Дартса. М., Мир, 1972, с. 430.

II. B r e d e m a n n, G. Biochemie und Physiologie des Fluors. Akademie-Verlag Berlin, 1956, 290.

12. К ä r b l a n e, H. Fosfor eesti maaviljeluses. Valgus, Tallinn, 1975, 98.

13. Г а б о в и ч Р.Д., Н и к о л а д з е Г.И., С а в е л ь е в а Н.П. Фторирование и обесфторивание ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ. М., Медицина, 1968, с. 232.

14. Ц и т о в и ч И.К. ХИМИЯ с сельскохозяйственным анализом. М., Колос, 1974, с. 510.

K. Help, A. Siirde

Methods of Analysis of Fluorine Absorption  
by Plants

Summary

The absorption of fluorine compounds by plants from nutritive solutions and soils, and also the binding of fluorine with various soils have been studied.

The results show that plants assimilate fluorine from solutions better in the form of fluorides.

Soils can absorb the main part of the soluble fluorine compounds introduced, depending on the properties of the soil.

Э.Я. Талиметс, Н.В. Криштапович,  
В.А. Калласт

### К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ПРИЧИН КОРРОЗИИ И ЗАБИВАНИЯ ТРУБ В СИСТЕМЕ ТЕПЛОВОДОСНАБЖЕНИЯ

В городе Таллине работают четыре узла тепловодоснабжения. Из них три системы работают нормально, только трубопроводы отопительной системы Мустамяэ подвергаются сильной коррозии.

Теплосеть в районе Мустамяэ имеет существенное отличие от других систем тепловодоснабжения — она открытая. Это значит, что вода, идущая в радиаторы, используется и для снабжения горячей водой. В процессе одного кругооборота теряется около 40 % воды. Это количество восполняется за счет добавленной воды, при подготовке которой не всегда достигаются требования к воде по ГОСТу.

Целью данной работы было выяснение причин коррозии и забивания труб в системе тепловодоснабжения в районе Мустамяэ.

Химический анализ отложений, осевших на внутренней поверхности трубопроводов, дает в среднем следующие результаты:  $\text{SiO}_2$  (нерастворимый) I—3 %,  $\text{SiO}_2$  (растворимый) 2,0—2,2 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  76—79 %, ( $\text{Fe}^{3+}$  69 % и  $\text{Al}^{3+}$  0,8 %), ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ~ I % и серосодержащих анионов, пересчитанных на  $\text{SO}_3$ , 0,6—1,7 %.

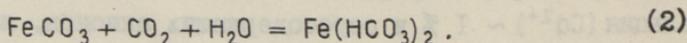
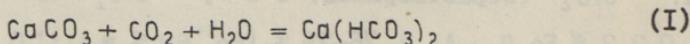
Рентгеновскому анализу подвергались как мокрые отложения, только что изъятые из труб отопительной системы, так и высохшие на воздухе отложения. Анализ показал, что отложения в трубах в основном состоят из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeNO}_2$ , при высыхании некоторая часть из них превращается в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Все это говорит с том, что отложения в трубах тепловодоснабжения в системе Мустамяэ в основном коррозионного происхождения.

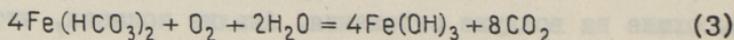
Результаты химического анализа воды, отбиравшейся периодически из отопительной системы Мустамяэ (табл. I), показывают относительно низкие значения pH (7,0-8,8) и большие значения жесткости (~ 2 мг·эquiv/л) воды. Содержание солей железа в воде иногда выше нормы (по ГОСТу 2874-73 - 0,3 мг/л). Такая вода способствует коррозии стали, так как трехвалентные ионы железа являются хорошими катодными деполаризаторами, а также отложению осадка и забиванию водопроводных труб.

Нередко было установлено содержание агрессивного углекислого газа в воде (табл. 2). Такая вода называется нестабильной. Экспериментальное определение стабильности воды сводится к тому, что определяют общую щелочность испытуемой воды до и после фильтрования через фильтр мраморной крошки [1]. Если в воде имеется избыток свободной CO<sub>2</sub>, то такая вода будет переводить часть соприкасающегося с ней карбоната кальция в бикарбонат кальция. Это приводит к повышению общей щелочности воды. Если вода наоборот перенасыщена карбонатом кальция, то последний выделяется на зернах карбоната кальция и общая щелочность ионизится [2]. Вода считается стабильной, если при фильтровании через мраморную крошку общая щелочность её уменьшается не более чем на 0,03 мг·эquiv/л [2].

При наличии в воде свободной углекислоты разрушается защитный карбонатный слой на поверхности труб:



В присутствии кислорода протекает реакция с выделением углекислого газа:



и процесс растворения карбонатов продолжается. По данным лаборатории котельной Мустамяэ содержание кислорода в добавочной воде часто, а в системе водоснабжения один-три дня в месяц превышает допустимое значение (5 мкг/л) [3].

Химический состав воды отопительной системы Мустамаэ

Категория воды	pH	Сухой оста- ток, мг./л	Прокат. остаток, мг./л	SiO <sub>2</sub> нера- створ. связк. мг./л	Fe <sup>3+</sup> мг./л	Al <sup>3+</sup> мг./л	Cd <sup>2+</sup> мг./л	Nd <sup>+</sup> мг./л	K <sup>+</sup> мг./л	Cl <sup>-</sup> мг./л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> мг./л	Общая жест- кость мг. экв л
8. IX. 77	7,92			1,6	0,40					24,3	98,7	
3. XI. 77	7,1	244,2	201,5	2,1	0,096	0,385	26,7	7,7	8,5	21,777	106,0	
	7,0	245,5	192,7	2,3	0,26	0,43	27,7	7,1	8,8	20,74	110,5	
	7,2	233,3	188,3	3,3	0,07	0,302	16,6	6,9	8,5	22,49	108,0	
16. I. 78	8,86	302,9	216,1	4,2	0,06	0,348	20	40	8,4	38,33	122,56	2,06
	8,85	298,4	208,3	5,4	0,06	0,295	26	49	8,2	35,1	125,67	1,87
	8,70	299,4	210,6	4,3	0,01	0,260	26	38	7,8	33,91	124,43	1,97
6. III. 78	7,35	311,2	228,0		0,15	0,261	26,4	47	6,2	41,1	118,38	2,055
	7,30	201,2	153,6		0,19	0,273	30,0	44	5,9	39,8	116,11	2,178
	7,44	308,8	227,2		0,25	0,249	27,5	45	5,9	39,2	119,82	2,096
30. III. 78	7,50	306,5	197,8		0,14	0,354	29	46	6,0	42,49	122,49	2,137
	7,1	266,0	174,0		0,18	0,221	28	40	6,0	35,75	124,14	2,071
	7,2	317,0	188,5		0,23	0,221	29	46	6,0	37,77	123,73	2,137
	7,45	335,0	222,5		0,61	0,398	30	40	6,0	35,75	124,35	2,269
26. IV. 78	7,40	241,4	191,7		0,18	0,345	28	30	5,9	20,30	112,4	1,91
	7,30	238,3	186,4		0,11	0,266	26	27,9	5,9	21,15	137,76	1,82
	7,42	246,7	198,7		0,20	0,254	27	28,7	5,9	21,52	114,18	1,83

I - вода из сети, 2 - вода добавочная, 3 - вода, идущая в сеть, 4 - вода из радиатора.

Содержание сульфат-ионов не превышает нормы, допустимые ГОСТом 2874-73. Но в связи с присутствием сульфатредуцирующих бактерий<sup>1</sup> в системе тепловодоснабжения Мустамяэ сульфаткислоты также способствуют коррозии водопроводных труб.

Т а б л и ц а 2  
Стабильность воды

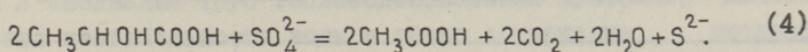
Категория воды		Общая щелочность воды до фильтрации через мраморн.кр., мг-экв/л	Общая щелочность воды после фильтрации через мраморн.кр. мг-экв/л	Разность щелочности до и после фильтрации через мраморн.кр. мг-экв/л
6.III 78	I	0,5741	0,5741	0
	2	0,5888	0,5888	0
	3	0,5446	0,5299	0,0147
30.III 78	I	0,3238	0,3386	-0,0148
	2	0,2502	0,2944	-0,0442
	3	0,2944	0,3238	-0,0294
	4	0,3386	0,3533	-0,0147
26.IV 78	I	0,3238	0,2650	0,0588
	2	0,2208	0,2797	-0,0589
	3	0,2650	0,2650	0
8.IX 78	4	0,4002	0,4089	-0,0087
4.XI 78	4	0,4176	0,4350	-0,0174
6.XII 78	4	0,2958	0,2697	0,0261

- I - вода из сети,  
2 - добавочная вода,  
3 - вода, идущая в сеть,  
4 - вода из радиатора.

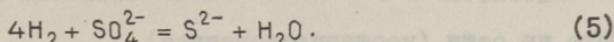
Оптимальные условия для жизни сульфатредуцирующих бактерий - температура 55 °С и рН 5,5-8,5, но они могут расти также при температуре 65-70 °С и были найдены даже при температуре 105 °С [4, 5].

<sup>1</sup> Бактериальные исследования проводили в Институте земледелия и мелиорации ЭССР под руководством канд.биолог.наук В. Ластинга.

Физиологической особенностью сульфатредуцирующих бактерий является то, что в присутствии органических кислот они, восстанавливая сульфаты, продуцируют  $\text{CO}_2$ :



Развитие их может происходить не только за счет углеводородных соединений, но и молекулярного водорода, выделившегося при взаимодействии воды с железом. Молекулярный водород при этом активируется ферментом гидрогеназой, который обнаруживается у сульфатредуцирующих бактерий:

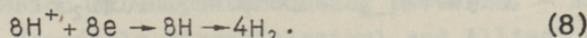
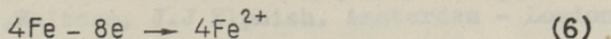


Для установления значения бактериальной коррозии были проведены двадцатисуточные опыты с образцами из мягкой углеродистой стали в герметически закрытых контейнерах, из которых перед конечным закрытием пропусканием аргона вытесняли кислород. Опыты проводили как в стерилизованной, так и нестерилизованной воде.

Вода и контейнеры подвергались стерилизации под давлением 2 атм при температуре  $120^\circ\text{C}$ . Экспериментально было показано, что двухчасовое кипячение воды и контейнеров недостаточно для уничтожения этих бактерий.

Результаты опытов (табл. 3) показывают повышение скорости коррозии в нестерилизованной воде в 1,2-1,5 раз. По всей вероятности, это связано с действием сульфатредуцирующих бактерий.

По теории фон Вольцоген Кюра [6,7] реакции при биохимической коррозии железа протекают следующим образом:



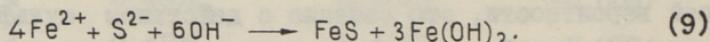
Сульфатредуцирующие бактерии могут каталитически побудить этот водород реагировать с сульфатами (5) и тем самым удалить поляризующие катод молекулы водорода.

Т а б л и ц а 3

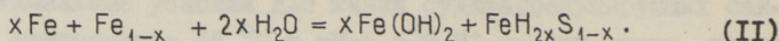
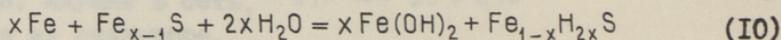
Скорость коррозии стали в стерилизованной  
и нестерилизованной воде при температуре +55 °С

Категория воды	Скорость коррозии <sup>2</sup> г/м <sup>2</sup> .сут.
Вода, идущая в сеть (нестерилизованная) I6.I.78	I, 533
Вода, идущая в сеть (стерилизованная) I6.I.78	I, 393
Вода из сети (нестерилизованная) I6.I.78	I, 283
Вода из сети (стерилизованная) I6.I.78	I, 068
Добавочная вода (нестерилизованная) I6.I.78	I, 55
Вода из сети (нестерилизованная) 30.Ш.78	I, 375
Вода из сети (стерилизованная) 30.Ш.78	0, 863
Добавочная вода (нестерилизованная) 30.Ш.78	I, 435

Далее следует реакция:



Опыты Элфорда и Вакерлей [7] показали, что I миллимоль FeS корродирует примерно 10 мг железа. При этом характерны следующие реакции:



Последние соединения в уравнениях (10), (11) показывают способность сульфида железа адсорбировать водород и тем самым быть катодным деполяризатором.

<sup>2</sup> Средние результаты из четырех параллельных двадцатисуточных опытов.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Основными факторами, определяющими скорость коррозии и забивания труб тепловодоснабжения Мустамяэ, являются частая нестабильность воды и также содержание кислорода сверх нормы.

2. Обнаружение сульфатредуцирующих бактерий как в воде, так и в отложениях на внутренней поверхности труб, говорит о благоприятных условиях для их развития. Жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий способствует протеканию процессов катодной деполяризации и этим же ускорению коррозии труб.

### Л и т е р а т у р а

1. К о с т р и к и н Ю.М. Инструкция по анализу воды, пара и отложений в теплосиловом хозяйстве. М., Энергия, 1967.

2. А б р а м о в Н.Н. Водоснабжение. М., Стройиздат, 1974.

3. Ш к р о б М.С., В и х р е в В.Ф. Водоподготовка. М.-Л., Энергия, 1966.

4. Л о г и н о в а Л.Г., Г о л о в а ч ё в а Р.С., Е г о р о в а Л.Н. Жизнь микроорганизмов при высоких температурах. М., Наука, 1965.

5. Т о д т Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л., Химия, 1967.

6. I v e r s o n, W.D. Mechanism of microbial corrosion. - Biodeterioration of Materials. Microbiological and Allied Aspects. Ed. A.H. Walters, J.J Elphich. Amsterdam - London - New York, 1968, p. 29-43.

7. M a r a, D.D., W i l l i a m s, D.J.A. The mechanism of sulphide corrosion by sulphatereducing bacteria. - Biodeterioration of Materials. Microbiological and Allied Aspects, v. 2. Ed. A.H. Walters, E.M. Hulk-van der Plas. Amsterdam- London - New York, 1972, p. 103-113.

E. Talimets, N. Krishtapovich, V. Kallast

On Causes of Corrosion and Deposition of Pipes  
in Hot Water Systems

Summary

In this paper a review of methods and laboratory studies for determining the causes of corrosion and deposition of pipes in the hot water system is given.

The results of analysis of water and deposition composition are presented.

The studies show that the corrosion processes of the pipes in the hot water system are caused by the participation of  $\text{CO}_2$  (frequent unstability of water), sulphate-reducing bacteria and also by oxygen, whereas the latter's concentration sometimes exceeds the permissible limit.

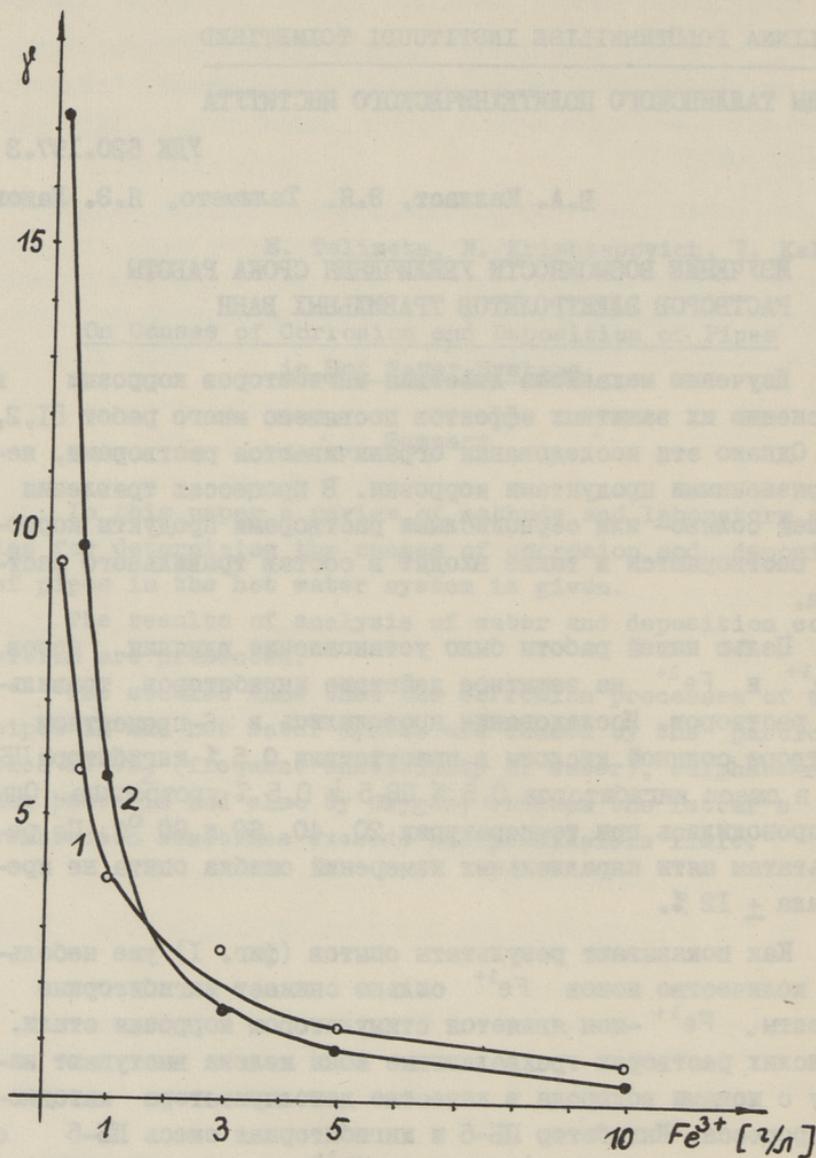
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА РАБОТЫ  
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТРАВИЛЬНЫХ ВАНН

Изучению механизма действия ингибиторов коррозии и выяснению их защитных эффектов посвящено много работ [1, 2, 3]. Однако эти исследования ограничиваются растворами, незагрязненными продуктами коррозии. В процессах травления сталей соляно- или сернокислыми растворами продукты коррозии растворяются и также входят в состав травильного раствора.

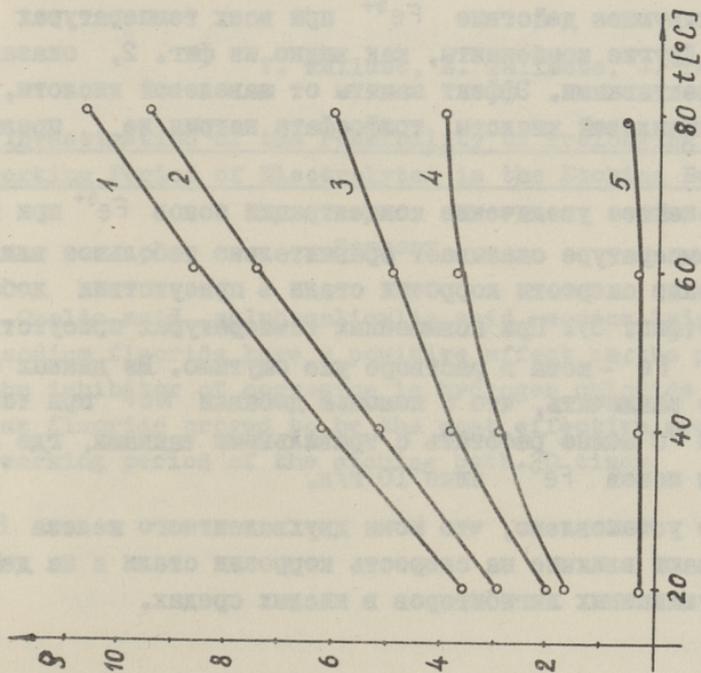
Целью нашей работы было установление влияния ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  на защитное действие ингибиторов травильных растворов. Исследования проводились в 6-процентном растворе соляной кислоты в присутствии 0,5 % ингибитора ПБ-5 или в смеси ингибиторов 0,5 % ПБ-5 и 0,5 % уротропина. Опыты проводились при температурах 20, 40, 60 и 80 °С. По результатам пяти параллельных измерений ошибка опыта не превышала  $\pm 12$  %.

Как показывают результаты опытов (фиг. 1) уже небольшое количество ионов  $Fe^{3+}$  сильно снижает ингибиторные эффекты.  $Fe^{3+}$ -ион является стимулятором коррозии стали. В кислых растворах трехвалентные ионы железа выступают наряду с ионами водорода в качестве деполяризатора катодного процесса. Ингибитор ПБ-5 и ингибиторная смесь ПБ-5 с уротропином не подавляют влияния  $Fe^{3+}$ -иона на деполяризацию катодного процесса.

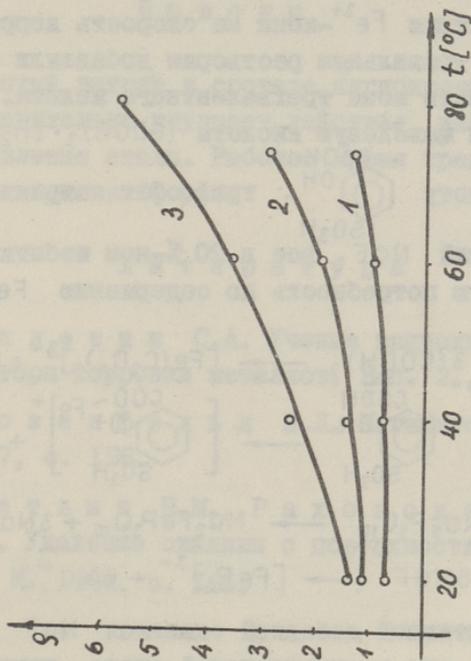
Из проведенных опытов следует, что допустимая концентрация  $Fe^{3+}$ -ионов при травлении соляной кислотой с применением ингибитора ПБ-5 и смеси ПБ-5 с уротропином не больше 1 г/л  $Fe^{3+}$ . При более высоких содержаниях  $Fe^{3+}$  иона ингибиторного эффекта не наблюдается.



Фиг. 1. Зависимость ингибиторного эффекта стали-3 от концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в травильном растворе (температура  $60^{\circ}C$ ) и время травления 2 часа)  
 1 - 6 % HCl + 0,5 % ПБ-5  
 2 - 6 % HCl + 0,5 % ПБ + 0,5 % уротропина

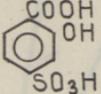


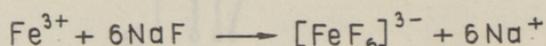
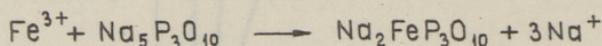
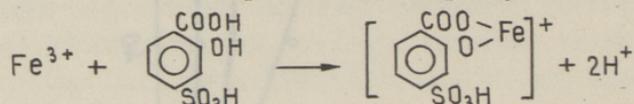
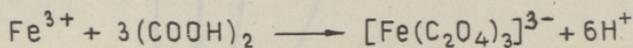
Фиг. 2. Влияние щавелевой кислоты (2), сульфосалициловой кислоты (3), трифосфата натрия (4) и фтористого натрия (5) на скорость коррозии стали-3 в ингибированном растворе в присутствии 3 г/л  $Fe^{3+}$ -ионов (1).



Фиг. 3. Зависимость скорости коррозии стали-3 от концентрации монов  $Fe^{3+}$  в ингибированном растворе соляной кислоты с добавкой  $NOF$ .

- 1 - 6 %  $HCl$  + 0,5 % ПБ-5 + 0,5 % уротропина + 3 г/л  $Fe^{3+}$
- 2 - 6 %  $HCl$  + 0,5 % ПБ-5 + 0,5 % уротропина + 5 г/л  $Fe^{3+}$
- 3 - 6 %  $HCl$  + 0,5 % ПБ-5 + 0,5 % уротропина + 10 г/л  $Fe^{3+}$

Нами была также изучена возможность уменьшения стимулирующего действия  $Fe^{3+}$ -иона на скорость коррозии стали. Для этой цели к травильным растворам добавляли соединения, способные связывать ионы трехвалентного железа. В данной работе применяли шавелевую кислоту  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ , сульфосалициловую кислоту , трифосфат натрия  $Na_5P_3O_{10}$  и фтористый натрий  $NaF$ , все в 20 %-ном избытке, учитывая стехиометрическую потребность по содержанию  $Fe^{3+}$  в растворе.



Самой эффективной добавкой оказался  $NaF$  (фиг. 2). Это объясняется тем, что в сильнокислой среде комплексный ион  $[FeF_6]^{3-}$  является самым устойчивым. При количестве 3 г/л  $Fe^{3+}$ -иона в растворе фторид-ион полностью элиминирует стимулирующее действие  $Fe^{3+}$  при всех температурах испытаний. Другие компоненты, как видно из фиг. 2, оказались менее эффективными. Эффект защиты от шавелевой кислоты, сульфосалициловой кислоты, трифосфата натрия не превышал 50 %.

Дальнейшее увеличение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  при комнатной температуре оказывает сравнительно небольшое влияние на повышение скорости коррозии стали в присутствии добавки  $NaF$  (фиг. 3). При повышенных температурах присутствие 10 г/л  $Fe^{3+}$ -иона в растворе уже ощутимо. Из данных опытов можно заключить, что с помощью добавки  $NaF$  при температуре 60 °С можно работать с травильными ваннами, где концентрация ионов  $Fe^{3+}$  ниже 10 г/л.

Было установлено, что ионы двухвалентного железа  $Fe^{2+}$  не оказывают влияние на скорость коррозии стали и на действие вышеуказанных ингибиторов в кислых средах.

## Выводы

Фтористый натрий в составе ингибированной соляной кислоты значительно улучшает действие ингибитора в процессах травления стали. Рабочее время травления ванны возрастает примерно в 20 раз.

## Литература

1. Балезин С.А. Ученые записки МПИ им. Ленина. Ингибиторы коррозии металлов. Вып. 2., М., 1962, с.3.
2. Розенфельд М.Л. Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977, с. 196.
3. Жетвин Н.М., Раховская Ф.С., Ушаков В.И. Удаление окалины с поверхности металла. М., Металлургия, М., 1964, с. 195.

V. Kallast, E. Talimets, J. Ladoga

### Investigation of the Possibility of Prolonging the Working Period of Electrolytes in the Etching Baths

#### Summary

Oxalic acid, sulphosalicylic acid, sodium triphosphate and sodium fluoride have a positive effect on the properties of the inhibitor of corrosion in hydrogen chloride solutions. Sodium fluoride proved to be the most effective, prolonging the working period of the etching bath 20 times.



К.В. Керм, А.О. Тиллинг, Ю.А. Варвас

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА РОСТА ПЛЕНОК  
СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ  
ПУЛЬВЕРИЗАЦИЕЙ

Метод химического осаждения пленок сульфида кадмия пульверизацией заключается в том, что водные растворы солей кадмия и тиоамиды распыляются в виде мелкодисперсного тумана на нагретую подложку, где они реагируют с образованием термически устойчивого соединения  $CdS$ . Этот метод является одним из самых простых методов получения пленок сульфидов и селенидов тяжелых металлов [1, 2], в том числе и фоточувствительных пленок сульфида и селенида кадмия [3].

Вопрос о механизме образования и кинетике роста пленок сульфида кадмия, кроме научного интереса, представляет большое практическое значение, так как пленки  $CdS$  и его аналоги находят широкое применение в электронной технике.

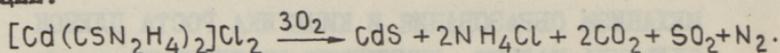
## Экспериментальная часть

Пленки сульфида кадмия осаждали пульверизацией водного раствора реакционных компонентов в воздухе на стеклянные подложки. В качестве компонентов использовали  $CdCl_2$  и  $CS(NH_2)_2$ . Концентрацию исходных растворов варьировали от  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а температуру подложки — от 200 до 500 °С. Состав пленок  $CdS$  определяли химическим фазовым анализом [4].

Кадмий в водных растворах при  $pH = 3,3 - 6,3$  образует устойчивые комплексы с тиоамидами с координационным

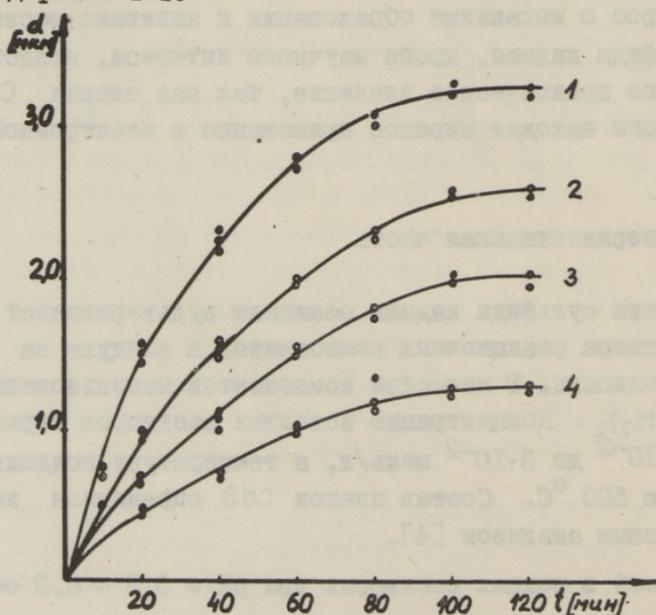
числом 2 и 4 [5]. При перемешивании растворов  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  в соотношении 1:1 и 1:2 из раствора было выделено комплексное соединение  $[\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$  с растворимостью 29,33 г/л при 20 °С [6].

Химическими фазовыми анализами установлено, что пленка  $\text{CdS}$  образуется через это же комплексное соединение, которое начинает разлагаться при температуре 210 °С по реакции:

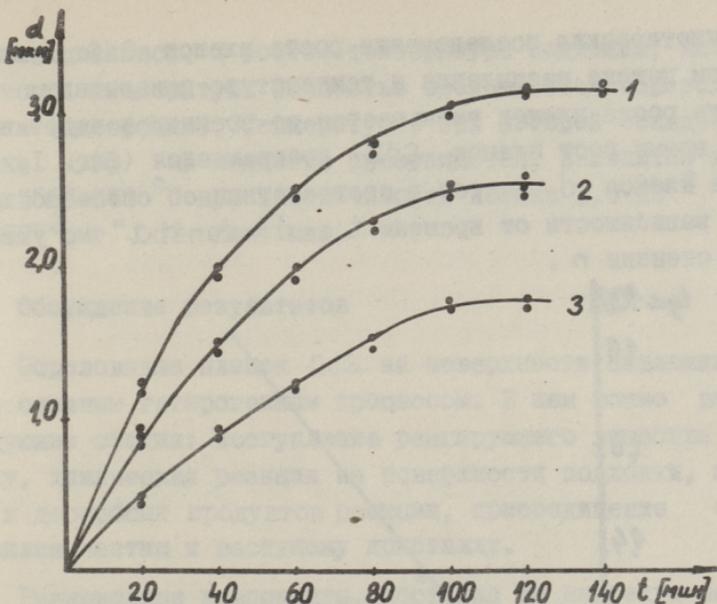


Химические анализы пленок  $\text{CdS}$  показали, что сравнительно чистые пленки, содержащие основного вещества больше 99,5 %, получаются из хлористого кадмия и тиомочевины при температуре подложки 375 °С.

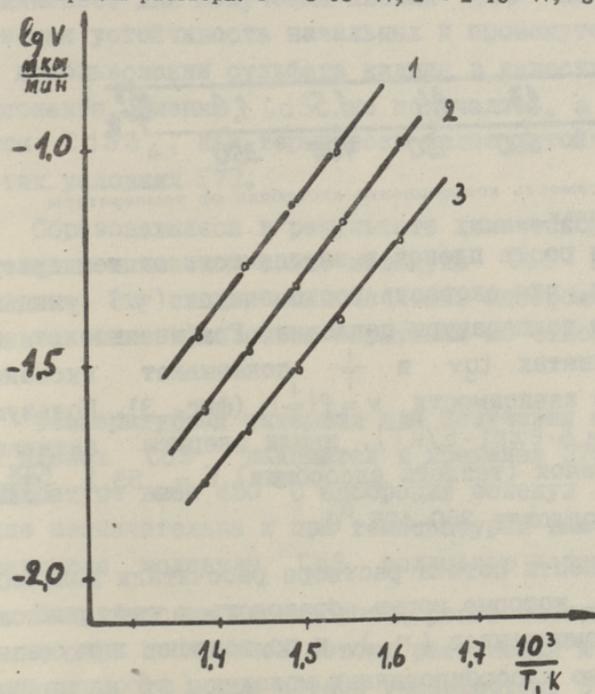
Нами был исследован состав пленок  $\text{CdS}$ , полученных пульверизацией водных растворов реакционных компонентов с различными значениями pH раствора. Химический фазовый анализ показал, что пленки  $\text{CdS}$ , полученные из раствора, pH которого больше 6, содержат продукты гидролиза, загрязняющие пленки кислородными соединениями. Пленки  $\text{CdS}$ , полученные из раствора при pH = 3 - 6, продуктов гидролиза не содержали [7].



Фиг. 1. Изотермы роста пленок  $\text{CdS}$  при концентрации раствора  $1 \cdot 10^{-2}$  М. 1 - 375 °С; 2 - 400 °С; 3 - 425 °С; 4 - 450 °С.

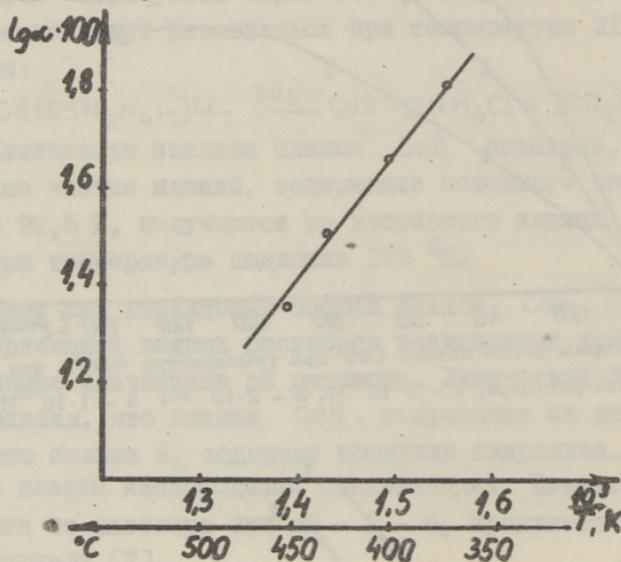


Фиг. 2. Изотермы роста пленок CdS при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ , при концентрации раствора: 1 -  $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; 2 -  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .



Фиг. 3. Зависимость скорости роста пленок CdS от температуры подложки при концентрации раствора: 1 -  $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; 2 -  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .

Кинетические исследования роста пленок CdS при постоянном потоке распыления и температуре показывают, что скорость роста пленок уменьшается во времени и через некоторое время рост пленок CdS прекращается (фиг. 1, 2). Толщина пленок  $d$  растет в соответствии со степенной функцией в зависимости от времени  $t$ :  $d = \text{const} \cdot t^n$  с уменьшением степени  $n$ .



Фиг. 4. Зависимость коэффициента адсорбции от температуры подложки.

Исследования роста пленок в зависимости от температуры подложки показали, что скорость роста пленок ( $v$ ) уменьшается с повышением температуры подложки. Графическое изображение в координатах  $\lg v$  и  $\frac{1}{T}$  показывает экспоненциальный характер зависимости  $v = f(\frac{1}{T})$  (фиг. 3). Пользуясь соотношением  $v = A \cdot \exp(-E/kT)$ , нашли энергию активации процесса роста пленок (теплота адсорбции)  $E = 55,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , при температуре подложки 350–425 °C.

По интенсивности потока раствора рассчитали количество молекул CdS, которые могут образоваться при разложении реакционных компонентов ( $n_0$ ), и по толщине полученных пленок — количество адсорбированных молекул ( $n$ ) на поверхности стекла.

Коэффициент адсорбции  $\alpha = \frac{n}{n_0}$  (фиг. 4) с повышением температуры уменьшается, причем функция  $\alpha = f(\frac{1}{T})$  является

экспоненциальной. С ростом температуры подложки, начиная с некоторой температуры полностью прекращается образование пленки (адсорбция). Температура, при которой осаждение пленки  $CdS$  на подложке прекращается, находится в пределах  $525-550^{\circ}C$  при интенсивности потока  $1,5 \cdot 10^{-2} - 4,5 \cdot 10^{-2}$  мг  $CdS$  /  $cm^2 \cdot мин.$

### Обсуждение результатов

Образование пленок  $CdS$  на поверхности подложки является сложным гетерогенным процессом. В нем можно выделить следующие стадии: поступление реагирующего вещества на подложку, химическая реакция на поверхности подложки, адсорбция и десорбция продуктов реакции, присоединение образовавшихся частиц к растущему кристаллу.

Реакционные компоненты, поступая на нагретую подложку, разлагаются, образуя  $CdS$ , как термически более устойчивое соединение. Для получения пленок  $CdS$  имеет значение термическая устойчивость начальных и промежуточных соединений. При использовании сульфата кадмия в качестве реакционного компонента, пленки  $CdS$  не получались, а на подложке осаждался  $CdSO_4$ , как термически более устойчивое соединение в этих условиях [7].

Образовавшиеся в результате химической реакции (разложения комплексной соли) молекулы  $CdS$  прикрепляются к подложке. Эту стадию можно считать адсорбционным процессом, так как он является обратимым по отношению к температуре.

Температурный интервал для получения сравнительно чистых пленок  $CdS$  находится в пределах  $375-450^{\circ}C$ . При температуре выше  $450^{\circ}C$  адсорбция молекул  $CdS$  на подложке незначительна и при температурах выше  $525^{\circ}C$  образовавшиеся молекулы  $CdS$  полностью испаряются.

Кинетические исследования роста пленок  $CdS$  показывают, что при постоянном потоке расплавления и температуры подложки скорость роста пленок уменьшается. Это явление может быть обусловлено адсорбированными газами (продукты реакции и компоненты воздуха) на поверхности кристаллов, которые лимитируют дальнейший рост кристаллов. Адсорбированные при-

меси дезактивируют на поверхности пленки так называемые "активные центры" для образования новых зародышей и адсорбированные газы в виде многоатомного слоя на поверхности кристаллов могут экранировать силы, которые удерживают адсорбированные молекулы на поверхностях кристаллов.

Метод химической пульверизации позволяет получить относительно чистые однородные пленки CdS толщиной в пределах 1-4 мкм в интервале температур 375-450 °С.

### Л и т е р а т у р а

1. Chamberlin, R. R., Skarman, J.S. Chemical spray deposition process for inorganic films.- J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 86-89.
2. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Получение пленок сульфида кадмия и сульфида свинца методом пульверизации.-Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1973, 9, с. 2055-2058.
3. Варвас Ю.А., Керм К.В. Способ получения фоточувствительного материала. Авт. свид. СССР кл. G 03 с I74, № 327434. Оpubл. в бюллетене 1972, № 5.
4. Керм К.В. Фазовый состав пленок CdS и CdSe, полученных химическим распылением.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 39-43.
5. Яковлев П.Я., Разумова Г.П. Тиоацетамид - заменитель сероводорода. М., Metallurgizdat, 1963, 158 с.
6. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Auf. 8, System nr.33. Weinheim, 1959., 786.
7. Керм К.В. Исследование условий получения фоточувствительных пленок сульфида кадмия и его аналогов методом химического распыления. Канд. диссертация, Таллин, 1972.

Investigation of the Mechanism of Formation and  
Growth Kinetics of Chemically Sprayed  
Cadmium Sulphide Films

Summary

The mechanism of formation and growth kinetics of chemically sprayed CdS films has been studied. The investigation has shown that the CdS films are formed by complex compound, in case of a cadmium chloride - thiourea solution is used.

It has been found that the thickness of chemically sprayed CdS films depend on the concentration of reagents, on the substrate temperature and on the speed of spray. The relation of the film thickness and the factors of technological processes has been found.



### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ АНИОНАКТИВНЫХ ПАВ КАК ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Известно, что катионактивные поверхностно-активные вещества способны выступать, как ингибиторы кислотной коррозии стали [1, 2]. Установлено, что группа  $-SO_3H$  обеспечивает значительно более полную защиту от коррозии, чем молекулы типа  $ROH$ ,  $R-COOH$ ,  $R-NH_2$ ,  $R-CN$  [3].

Целью настоящей работы явилось исследование в качестве ингибиторов кислотной коррозии анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Наиболее распространенные анионактивные ПАВ—алкиларилсульфонаты и алкиларилсульфаты. Поэтому для экспериментального изучения были синтезированы:

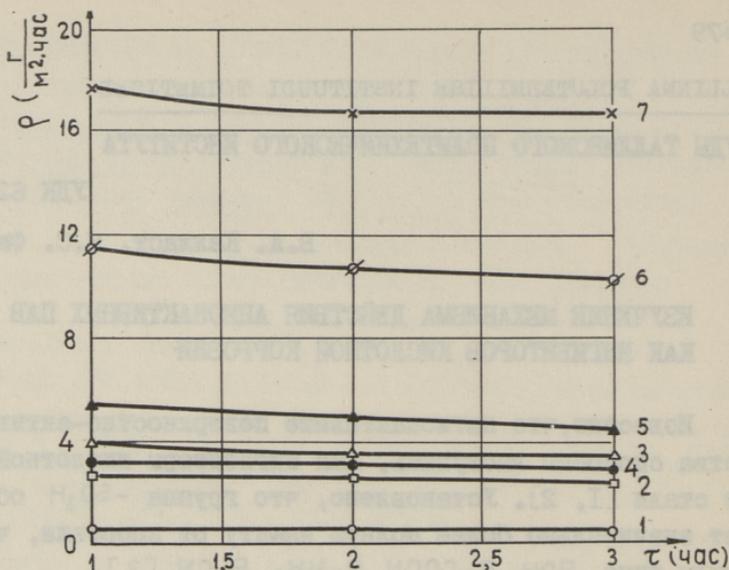
n-додецилбензолсульфоновая кислота  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$

n-додецилсульфоэфир  $C_{12}H_{25}OSO_3H$

Исследование образцов стали проводилось в 10 % растворе серной кислоты при концентрации ПАВ—0,03 м. Использовались весовой и потенциостатический методы.

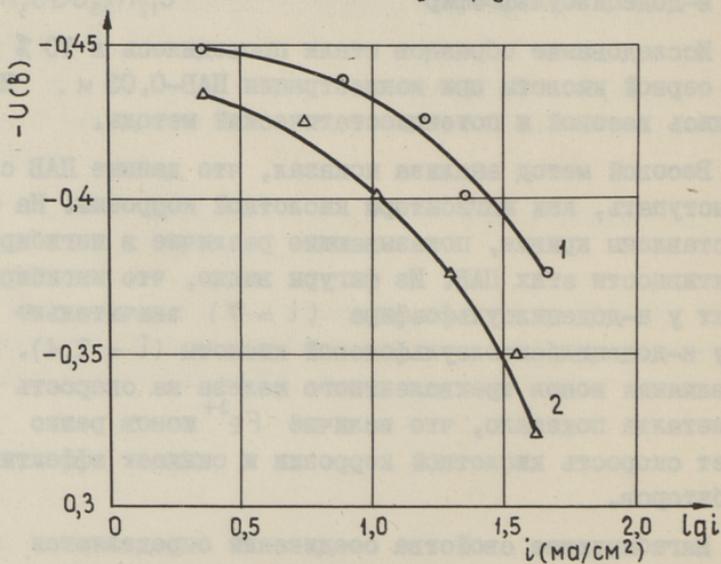
Весовой метод анализа показал, что данные ПАВ способны выступать, как ингибиторы кислотной коррозии. На фиг. 1 представлены кривые, показывающие различие в ингибирующей эффективности этих ПАВ. Из фигуры видно, что ингибирующий эффект у n-додецилсульфоэфира ( $i = 7$ ) значительно выше, чем у n-додецилбензолсульфоновой кислоты ( $i = 1,4$ ). Изучение влияния ионов трехвалентного железа на скорость коррозии металла показало, что наличие  $Fe^{3+}$  ионов резко увеличивает скорость кислотной коррозии и снижает эффективность ингибиторов.

Ингибирующие свойства соединений определяются электронной плотностью на атоме, являющемся основным реакци-



Фиг. 1. Ингибирующая способность ПАВ в присутствии  $Fe^{3+}$ -ионов.

- 1) 10 % раствор  $H_2SO_4$  + 0,03 м  $C_{12}H_{25}OSO_3H$
- 2) 10 % раствор  $H_2SO_4$  + 0,03 м  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$
- 3) 10 % раствор  $H_2SO_4$
- 4) 10 % раствор  $H_2SO_4$  + 0,03 м  $C_{12}H_{25}OSO_3H$  + 0,005 м  $Fe_2(SO_4)_3$
- 5) 10 % раствор  $H_2SO_4$  + 0,005 м  $Fe_2(SO_4)_3$
- 6) 10 % раствор  $H_2SO_4$  + 0,03 м  $C_{12}H_{25}OSO_3H$  + 0,05 м  $Fe_2(SO_4)_3$
- 7) 10 % раствор  $H_2SO_4$  + 0,05 м  $Fe_2(SO_4)_3$



Фиг. 2. Анодные поляризационные кривые стали-10 в водных растворах *n*-додецилбензолсульфокислоты (1) и *n*-додецилсульфозефра (2).

онным центром; с увеличением электронной плотности у реакционного центра хемосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются [2].

Защитные свойства органических соединений при коррозии железа в серной кислоте являются функцией констант Гаммета и Тафта, определяющих электронную плотность на реакционном центре. При введении в молекулу ингибитора эффективных акцепторов по отношению к неспделенной электронной паре атома, ответственного за адсорбционную связь металл-ингибитор, происходит резкое снижение защитных свойств органического вещества. Введение доноров соответственно усиливает ингибирующий эффект данного вещества [4].

Это было доказано потенциостатистическими исследованиями. В результате были получены поляризационные кривые (фиг. 2). В присутствии *n*-додецилсульфоэфира начальный потенциал коррозии смещен в более положительную сторону. Из фиг. 2 также видно, что анодный процесс в присутствии *n*-додецилсульфоэфира более заторможен, следовательно, эффективность заключается в торможении анодного процесса.

Причина достаточно высокого ингибирующего эффекта *n*-додецилсульфоэфира заключается в наличии более электроотрицательной группы  $-\text{OSO}_3\text{H}$  по сравнению с группой  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ . Выступая в качестве доноров электронов, атом кислорода и бензогруппа за счет увеличения электронной плотности у реакционного центра усиливают хемосорбционные связи между ингибитором и металлом. Более электроотрицательный атом кислорода обуславливает большую электронную плотность реакционного центра, а следовательно, и лучшие ингибирующие свойства *n*-додецилсульфоэфира.

С другой стороны, у *n*-додецилсульфоновой кислоты более выражены кислотные свойства, диссоциация ее молекулы обуславливает снижение ингибирующей эффективности, за счет дополнительного появления ионов водорода, выступающих в качестве катодных деполаризаторов.

Взаимоотношение кислотных и поверхностно-активных свойств в значительной степени объясняет эффективность данных ингибиторов.

Для повышения эффективности *n*-додецилсульфозифира в присутствии  $Fe^{3+}$ -ионов в качестве добавки вводилась щавелевая кислота, восстанавливавшая ионы  $Fe^{3+}$  до ионов  $Fe^{2+}$ , при этом скорость коррозии уменьшалась в 3,3 раза.

Использование наиболее распространенного анионноактивного поверхностно-активного вещества *n*-додецилсульфозифира в качестве ингибитора кислотной коррозии показало высокую ингибирующую эффективность данного вещества. Это указывает на возможность применения данного поверхностно-активного вещества, как ингибитора коррозии.

В связи с усилением коррозии металла и снижением защитного действия ингибиторов в присутствии трехвалентного железа, применение щавелевой кислоты в качестве восстановителя ионов позволяет значительно повышать эффективность ингибиторов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Зеленая С.А., Павлов А.А., Гушин Н.В. Катион-активные поверхностно-активные вещества (производство и применение). М., 1979, с. 28-29.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977, с. 146-152.
3. Barnum, Larsen, Wachter.-Corrosion, 1948, 4, 423.
4. Тезисы докладов. III Международный конгресс по коррозии металлов. М., 1966, с. 129, 136, 158-159.

V. Kallast, J. Faingold

#### The Mechanism of Action of Anion Surface-Active Agents as the Inhibitors of Corrosion

#### Summary

The investigation of new surface-active agents showed that they can be used as the inhibitors of acid corrosion. The mechanism of action is presented.

## С о д е р ж а н и е

1.	Э.Э. Аасамяэ, М.А. Вейдерма, Е.Н. Кудрявцева. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита . . . . .	3
2.	Х.И. Вескимяэ, М.А. Вейдерма, Э.Э. Аасамяэ, Р.О. Куусик. Исследование обжига и азотнокислотного разложения обожженных фосфоритов Эстонской ССР. . . . .	13
3.	Е.Х. Кярблане, А.А.-М. Кууск, Р.О. Куусик. Термодинамический анализ процесса высокотемпературной обработки фосфогипса. . . . .	21
4.	Л.П. Вийсимаа, А.А.-М. Кууск, Р.О. Куусик. Термический анализ фосфогипса. . . . .	29
5.	Т.Б. Кальвее, М.Э. Пылдме, М.А. Вейдерма. Исследование фосфорнокислотно-термической переработки фторида кальция. . . . .	37
6.	Э.Х. Арумеэль, Х.О. Вильбок, Л.И. Пец. Изучение методов определения микроколичеств фосфора в природных водах. . . . .	47
7.	Х.Х. Хедреярв, А.Я. Ваарманн, Л.А. Уйбо. Определение содержания хлорид-ионов в листьях деревьев методом амперометрического титрования . . . . .	55
8.	Р.Э. Отт, Х.Х. Хедреярв, Л.И. Пец. Определение содержания ртути, свинца, меди и цинка в талой воде. . . . .	61
9.	Р.Э. Отт. Определение константы нестойкости лантанализаринкомплексана на основе данных оптической плотности. . . . .	67
10.	К.Д. Хельп, А.К. Сийрде. Изучение методов анализа и распределения фтора в растениях. . . .	77
11.	Э.Я. Талиметс, Н.В. Криштапович, В.А. Калласт. К вопросу об исследовании причин коррозии и забивания труб в системе тепловодоснабжения. . . . .	87
12.	В.А. Калласт, Э.Я. Талиметс, Я.Э. Ладога. Изучение возможности увеличения срока работы растворов электролитов травильных ванн. . .	95

13. К.В. Керм, А.О. Тиллинг, Ю.А. Варвас. Механизм образования и кинетика роста пленок сульфида кадмия, химически осажденных пульверизацией . 101
14. В.А. Калласт, Я.С. Файнгольд. Изучение механизма действия анионоактивных ПАВ как ингибиторов кислотной коррозии. . . . . 109







Цена 90 коп.