

Фр. 6.7

685

ISSN 0136-3549

0320-3379

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI

TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

TRANSACTIONS OF TALLINN  
TECHNICAL UNIVERSITY

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА  
ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ  
ОБЪЕКТОВ



TALLINN 1989

59

REPUBLICAN PARTY

STATE OF NEW YORK  
IN SENATE  
January 15, 1911



Ep. 6.7

**685**

ALUSTATUD 1937

**TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED**

**ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

**TRANSACTIONS OF TALLINN  
TECHNICAL UNIVERSITY**

 УДК 543,546,620,661

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА  
ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ**

**АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ  
ОБЪЕКТОВ**

**Неорганическая химия и технология IV**

**TALLINN 1989**

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Труды ТПИ № 885

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ.  
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ  
Неорганическая химия и технология 1У

На русском языке

Отв. ред. Э. Таллиметс

Техн. редактор М. Тамме

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 04.04.89

Подписано к печати 29.05.89

МВ-04451. Формат 60x90/16

Печ. л. 7,25 + 0,5 приложение

Уч.-изд. л. 5,8

Тираж 300

Зак. № 418

Цена 1 руб. 20 коп.

Таллинский политехнический институт,

200108, Таллинн, Эжитагте тее, 5

Ротапринт ТПИ, 200006, Таллинн, ул. Коскела, 2/9



© Таллинский политехнический институт, 1989

### ОБЕСФТОРИВАНИЕ КОВДОРСКОГО АПАТИТА С ДОБАВКОЙ ДИГИДРОФOSФАТА КАЛЬЦИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Переработка разных природных фосфатов в кормовые фосфаты гидротермическим методом изучена многими исследователями [1-5]. Ими исследовано обесфторивание кольского, ковдорского апатитов и различных бедных фосфоритов. Определены зависимости обесфторивания от количества добавляемой  $H_2PO_4$ , кремнезема, количества водяного пара в атмосфере печи, от температуры печи и продолжительности обжига. Данные о влиянии кальцита, доломита и форстерита на процесс практически отсутствуют.

При фосфорноокислотно-термическом обесфторивании высококарбонатных концентратов ковдорского апатита в промышленности во вращающихся печах имеет место в большей или меньшей мере окомкование шихты в начальной части печи в ходе высыхания влажной шихты. Дальше шихта в печи движется в виде комков, ухудшается массопередача между клинкером и дымовыми газами и в результате получается некондиционный продукт по содержанию фтора.

В данной работе в первую очередь исследовали спекание смесей при нагревании. Опыты проведены в лабораторных условиях с тремя образцами ковдорского апатитового концентрата, отличающегося минеральным составом (табл. I): типичный (1), карбонатный (2) и форстеритный (3) концентраты.

Были приготовлены смеси концентратов с  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (реактивный) или с двойным суперфосфатом (из кингисеппского фосфорита) следующего состава (%):  $P_2O_5$  - 48,12,  $CaO$  - 25,5,  $MgO$  - 0,37,  $F$  - 0,6.

Молярное соотношение  $\frac{CaO + MgO}{P_2O_5}$  (R) в смесях составляло 3,2; 3,4 и 3,6. Для сравнения были использованы также

производственные шихты тех же концентратов ковдорского апатита с фосфорной кислотой такими же значениями R.

Из производственных образцов и из смесей апатитовых концентратов с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $R = 3,2$ ) прессовали под сжатием  $7 \text{ кг/см}^2$  цилиндрические опытные тела диаметром 6,7 мм и высотой 6,9 мм. Содержание воды в них составляло 2–10 %. При всех содержаниях воды приготавливали 3 опытных тела, которые нагревали со скоростью 20 град/мин до  $1000^\circ\text{C}$ . Затем их охлаждали и определяли прочность на сжатие. На основе полученных данных приведена графическая зависимость прочности спекания шихт от содержания влаги в них (см. рис. 1). Прочность спекания шихт увеличивается линейно до содержания влаги 6 %. Начиная с 8 % прочность спекания уменьшается при шихтах 1 и 3. При смесях 2 и 4 прочность спекания увеличивается до содержания влаги 8 % и остается практически стабильной до 10 %. При этом в смесях с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ценности прочности спекания выше чем в смесях с дигидрофосфатом кальция. Это явление может быть обусловлено относительно большим содержанием карбонатных минералов в концентрате № 2 (6,89 %). Из полученных данных следует, что опасными для спекания являются смеси на основе концентратов, содержащих много кальцита и доломита. При переработке таких концентратов надо уменьшить содержание влаги в шихте до 4–5 %. Перспективным путем уменьшения влаги в шихте является замена кислоты полностью или частично двойным суперфосфатом.

Т а б л и ц а I  
Минеральный и химический состав концентратов  
ковдорского апатита

Номер концентрата	Содержание, %								
	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	MgO	F	$\text{CO}_2$	Ka	Do	Φo	An
1	37,70	53,2	2,55	1,065	3,00	4,28	2,34	2,60	90,78
2	36,16	51,8	3,70	1,068	6,89	5,63	9,13	2,10	83,14
3	37,07	50,8	5,12	0,985	2,30	2,88	2,16	7,19	87,77

Ka – кальцит, Do – доломит, Φo – форстерит, An – апатит.

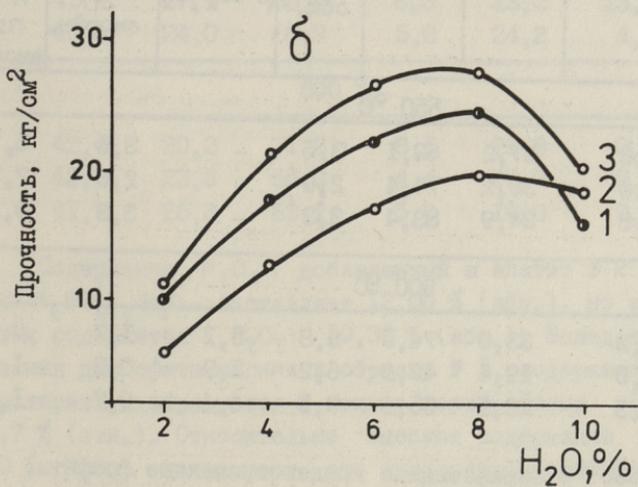
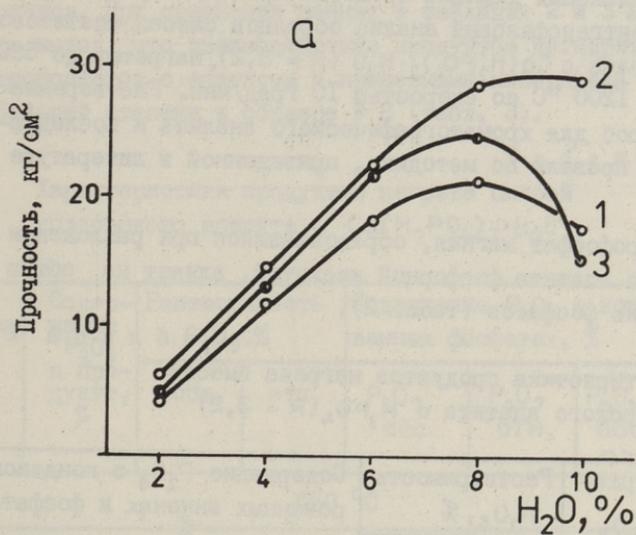


Рис. 1. Прочность спекания шхт ( $R = 3,2$ ) в зависимости от влажности.  
 а - смеси ковдорского апатитового концентрата с  $H_3PO_4$ ,  
 б - смеси ковдорского апатитового концентрата с  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  
 1, 2, 3 - номера концентратов.

Для выяснения химизма процесса проведен хроматографический и рентгенофазовый анализ образцов смесей апатитового концентрата с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $R = 3,2$ ), нагретых до 550, 800, 1000, 1200 °C со скоростью 10 град/мин. Растворение нагретых проб для хроматографического анализа и последующий анализ провели по методике, приведенной в литературе [6].

Дигидрофосфат магния, образовавшийся при разложении ковдорского апатита фосфорной кислотой, влияет на общую дегидратацию фосфатов (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Характеристика продуктов нагрева смесей ковдорского апатита с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $R = 3,2$ )

№ ших- ты	Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в продукте, %	Растворимость $\text{P}_2\text{O}_5$ , %		Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в конденсированных анионах и фосфатах, %			
		общ.	отн.	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ общ.	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ аморфн.	$(n+2)\text{-P}_n\text{O}_{3n+1}$ $n > 3$ аморфн.
550 °C							
1	43,8	27,2	62,1	3,6	-	3,6	6,7
2	40,6	30,2	74,4	2,0	-	2,0	7,7
3	41,8	34,9	83,4	3,3	-	3,3	9,2
800 °C							
1	44,3	33,0	74,5	6,8	5,1	1,7	0,43
2	41,0	19,6	47,8	6,2	5,9	0,3	1,6
3	42,3	23,5	55,6	7,1	6,4	0,7	1,1

Так, при 550 °C образованные конденсированные фосфаты, в т.ч. и дифосфаты, являются рентгеноаморфными, т.е. более реакционноспособными чем кристаллические. Этим объясняется и хорошая растворимость нагретых проб при катионном обмене, соответственно 74,4 и 83,4 %. Поскольку содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в конденсированных фосфатах увеличивает количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , добавленной с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , на 1,4-7,3 %, то степень реагирования апатита в различных концентратах значительно от-

личается. При сравнении данных в таблицах 2 и 3 можно сделать вывод, что взаимодействие продуктов дегидратации дигидрофосфатов с апатитом и примесными минералами произошло в большей степени в образце № 2 (табл. 3).

Т а б л и ц а 3  
Характеристика продуктов нагрева смесей  
ковдорского апатита с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

№ ших- ты	Содер- жание $\text{P}_2\text{O}_5$ в про- дукте, %	Растворимость $\text{P}_2\text{O}_5$ , %		Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в конденсиро- ванных фосфатах, %			
		общ.	отн.	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ абс.	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ отн.	$\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$ абс. $n > 4$	$\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$ отн. $n > 4$
550 °C							
1	42,0	26,2	62,1	6,2	23,7	6,7	25,6
2	41,1	27,1	65,9	6,3	23,2	13,0	48,0
3	40,9	24,0	58,7	5,8	24,2	4,5	18,7
800 °C							
1	42,4	30,2	71,2	8,1	26,8	0,2	0,7
2	42,5	23,5	55,3	4,4	18,7	0,1	0,5
3	41,7	26,3	63,1	5,0	19,0	0,06	0,2

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ , добавленный в апатит № 2 в виде  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , составляет 12,05 % (абс.), но в полифосфатах содержится  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 19,30 % (абс.). Вследствие образования дифосфата магния в образце № 3, содержащем больше форстерита, образуется и меньше полифосфатов ( $n > 4$ ) - 18,7 % (отн.). Относительно высокое содержание  $\text{P}_2\text{O}_7$  - до 6,0 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , показывает, что конденсированные фосфаты реагируют с гидроксидфторапатитом, карбонатами и форстеритом.

При повышении температуры нагрева до 800 °C содержание конденсированных фосфатов уменьшается в среднем до 5,0 % за счет реагирования с минералами концентрата. Также имеет место кристаллизация дифосфата в  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Т а б л и ц а 4

Содержание апатита в продуктах нагрева смесей  
гидроксидфторапатита и фторапатита с  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
( $R = 3,0$ )

Температура нагрева	Ковдорский гидроксидфторапатит + $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		Кольский фторапатит + $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
	Содержание апатита, %	Степень реагирования, %	Содержание апатита, %	Степень реагирования, %
800	70,5	7,6	76,3	5,4
1000	41,1	46,0	61,3	23,4
1300	22,3	70,8	52,9	34,4

Глубже и при более низких температурах эти реакции происходят в смесях апатита с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Продукты нагрева при 1000 °С содержат из конденсированных фосфатов в основном дифосфат, а при 1200 °С они уже отсутствуют. Для изучения при этих условиях нагрева взаимодействия гидроксидфторапатита с  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  нагревали их смесь со значением  $R = 3,0$  и для сравнения такие же смеси с фторапатитом. Установлено (см. табл. 4), что при обоих апатитах реакция начинается ниже температуры 800 °С и протекает с гидроксидфторапатитом значительно быстрее. При температуре 1300 °С прореагировало в два раза большее количество ковдорского апатита чем кольского апатита.

Отсюда следует, что гидроксидфторапатит является более реакционноспособным чем фторапатит. Учитывая последнее и то, что в процессе с добавкой  $\text{H}_3\text{PO}_4$  кислота реагирует в основном примесными минералами, а апатит реагирует в основном с конденсированными фосфатами, то может оказаться целесообразным применять в производстве вместо фосфорной кислоты двойной суперфосфат (ДСФ).

Для выяснения оптимальных условий (температура, время, содержание водяных паров в газовой фазе) обесфторивания ковдорского апатита с добавкой ДСФ, провели опыты в лабораторной трубчатой печи при температурах 1200 и 1300 °С. Смеси готовили из трех образцов ковдорского апатитового концентрата, состав которых приведен в таблице I, до-

бавлением  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до получения значений R равных 3,2; 3,4 и 3,6. Содержание водяных паров в атмосфере печи составляло 12,7; 17,9; 24,7 и 36,5 %.

Выяснилось, что максимальным содержанием водяных паров, влияющих на обезфторивание, является 24,7 %. При смесях R = 3,2 обезфторивание продукта достигнуто при температуре 1200 °С в течение 1 часа. По содержанию остаточного фтора в смесях R = 3,4 (см. табл. 5) можно сказать, что обезфторенный продукт достигнут при температуре 1300 °С в течение 1 часа. Такие же результаты получены при замене  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  двойным суперфосфатом. В смесях R = 3,6 содержание остаточного фтора при таких же условиях проведения опыта оказалось выше 0,2 %.

Т а б л и ц а 5

Содержание остаточного фтора в смесях ковдорского апатита с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (R = 3,4) в зависимости от времени нагрева, температуры и концентрации водяных паров в газовой фазе

Время нагрева	1 час				2 часа	
	1200 °С		1300 °С		1200 °С	
Температура						
Содержание водяных паров, %	12,7	24,7	12,7	24,7	12,7	24,7
Остаточный F	%	%	%	%	%	%
Ап.1+ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,86	0,66	0,48	0,12	0,73	0,68
Ап.2+ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,53	0,38	0,46	0,15	-	0,41
Ап.3+ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,53	0,34	0,6	0,4	0,36	0,03

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

I. Для стабилизации процесса при переработке высококарбонатных концентратов необходимо уменьшить содержание влажности шихты до 4-5 %. Уменьшение влажности возможно

при полной или частичной замене добавляемой фосфорной кислоты двойным суперфосфатом.

2. В ходе процесса при дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуются рентгеноаморфные конденсированные фосфаты, которые реагируют с концентратом при температурах выше  $550^\circ\text{C}$ .

3. Реакционная способность гидроксидфторапатита создает теоретические предпосылки для обесфторивания ковдорского апатита по сравнению с кольским апатитом при более низких температурах и более коротком времени.

#### Л и т е р а т у р а

1. Вейдерма М.А. Действие добавки фосфорной кислоты на гидротермическую переработку природных фосфатов // Хим. пром-сть. 1971. № 4. С. 279-289.

2. Пирогов В.И., Галина В.Н., Вольфкович С.И., Богданова Н.С. Гидротермическая переработка ковдорского апатитового концентрата // Хим. пром-сть. 1971. № 3. С. 196-197.

3. Вольфкович С.И., Лапина Л.М., Ягодина Т.Н. Современное состояние и задачи в области производства кормовых фосфатов // Хим. пром-сть. 1979. № 10. С. 607-610.

4. Галина В.Н., Пирогов В.И. Переработка фосфорсодержащего сырья ковдорского месторождения на усвояемые фосфаты // Проблемы химии и химической технологии. М.: Наука, 1977. С. 172-177.

5. Знаменская Ж.Н., Ремен Р.Е., Петрова Е.И., Тимощук Н.Б. Получение кормового обесфторенного фосфата из бедных фосфоритов // Проблемы химии и химической технологии. М.: Наука, 1977. С. 197-203.

6. Вейдерма М.А., Пылдме В.Х. Состав продуктов термической дегидратации монокальцийфосфата // Журнал неорганической химии. 1976. 21. Вып. 1. С. 10-15.

Kovdori apatiidi fluorärastamine kuumutamisel  
kaltsiumdivesinikfosfaadi lisandiga

Kokkuvõte

Uuriti  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lisandi mõju kovdori apatiidi fluorärastusele eesmärgiga välja selgitada protsessi läbi- viimise optimaalsed tingimused (lisandi kogus, temperatuur, aeg, veeaurude kontsentratsioon gaasifaasis). Kolme erineva apatiidikontsentraadiga, mis erinesid üksteisest lisandmi- neraalide hulga poolest, viidi läbi füüsikalise-keemilised uurimused ja laboratoorsed katsed. Kontsentraadist ja kalt- siumdivesinikfosfaadist valmistati segud moolsuhtega  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  (R) = 3,2; 3,4; 3,6. Fluorärastatud produkt saadi temperatuuril 1300 °C kahe tunni jooksul, kui R = 3,4. Vee- aurusisaldus gaasifaasis oli 24,7 %.

J. Põldme, M. Saarik

Defluorination of Kovdor Apatite with  
Addition of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  at Heating

Abstract

Investigations of mixtures of apatite -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and apatite - double superphosphate with molar ratio  $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{P}_2\text{O}_5$  (R) = 3,2; 3,4 and 3,6 were made in labora- tory conditions. Three types of apatite concentrate were used: normal, carbonate (6,9 %  $\text{CO}_2$ ) and forsterite (7,2 %). Defluorinated product was got with the mixture of R = 3,4 by heating at the temperature of 1300 °C for 2 hours.

М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме, У.А. Рауде,  
М.У. Отставел

ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА ОБЕСФТОРИВАНИЕ  
КОВДОРСКОГО АПАТИТА ПРИ ФОСФОРНОКИСЛОТНО-  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Влияние водяного пара на обезфторивание различных типов апатита изучено разными исследователями [1-5]. Однако эксперименты проведены в различных и несравнимых условиях, и на вопрос, что является главным влияющим фактором - парциальное давление водяного пара в газовой фазе или его количество на единицу продукта или оба, ответа нет. Поэтому, для выяснения роли водяного пара в данном процессе проведены систематические лабораторные исследования. Эксперименты проведены с шихтами (смесь апатитового концентрата с  $H_3PO_4$ ), полученными в производстве и приготовленными в лаборатории. Использовали три типа концентратов (таблица I): "нормальный" (№ 1,2), "карбонатный" (№ 3-5) и "форстеритный" (№ 6). Образцы шихт с весом 2-3 г нагревали в корундовых тиглях в лабораторной экспериментальной трубчатой электропечи.

Т а б л и ц а I

Минеральный и химический составы концентратов  
ковдорского апатита % и количество добавляемой  $H_3PO_4$

№ конц.	Ka	Do	Фo	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> кг P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /т
1	4,3	2,3	2,6	53,2	2,6	37,7	3,0	96,2
2	4,1	2,2	1,8	53,6	2,1	38,1	2,9	81,3
3	5,7	7,7	1,6	52,4	3,1	35,3	6,2	95,8
4	6,2	10,6	2,0	51,5	4,0	33,7	7,9	83,5
5	5,6	9,1	2,1	51,8	3,7	34,5	6,9	89,0
6	2,9	2,2	7,2	50,8	5,1	36,4	2,3	88,3

Ka - кальцит, Do - доломит, Фo - форстерит

В первую очередь определили зависимость степени обесфторивания от количества добавляемой воды. Для этого различные шихты нагревали в течение 2,5 часа при температуре 1300 °С в статической атмосфере с подачей в печь различного количества воды. По результатам (рис. 1) видно, что при всех шихтах добавка  $H_2O$  является эффективной до количества 0,40–0,45 тонны  $H_2O$  на одну тонну продукта.

Затем исследовали влияние скорости движения газовой фазы на выделение фтора (в течение 2,5 часа при температуре 1300 °С). По данным таблицы 2 видно, что с увеличением скорости газовой фазы обесфторивание продукта улучшается.

Т а б л и ц а 2

Влияние скорости смеси воздух-водяной пар  
на содержание остаточного фтора, %

Номер шихты	Концентрация водяного пара, %					
	12,7		17,9		24,7	
	Скорость газовой фазы, л/ч					
	3-5	30	3-5	30	3-5	30
1	0,69	0,32	0,62	-	0,52	0,07
3	-	0,27	-	0,25	-	0,10
4	0,69	0,22	0,53	0,13	0,45	0,09
6	0,68	0,20	0,51	0,22	0,45	0,07

Исходя из этого, последовательные эксперименты для уточнения влияния водяного пара провели при такой же скорости газовой фазы, как дымовых газов во вращающейся печи – 10–12 м/с. Базовой концентрацией брали 12,7 % (концентрация водяного пара в дымовых газах летом при сжигании природного газа). Пробу шихт с гранулометрическим составом + 0,315 + - 0,63 мм нагревали в тигле в виде насыпного слоя с высотой 10–12 мм в течение 1–2 часа. Результаты представлены на рисунках 2 и 3. По графикам видно, что водяной пар влияет эффективно до концентраций 24–26 %.

Поскольку увеличение концентрации водяного пара в дымовых газах печи содействует выделению фтора, то возможно

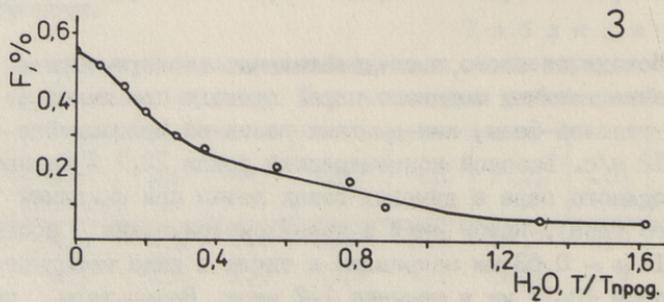
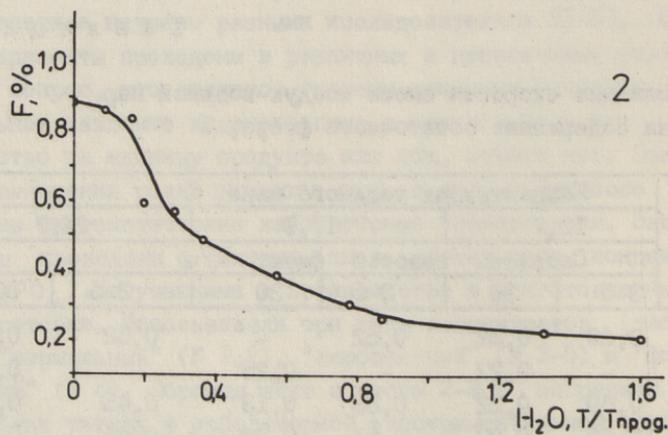
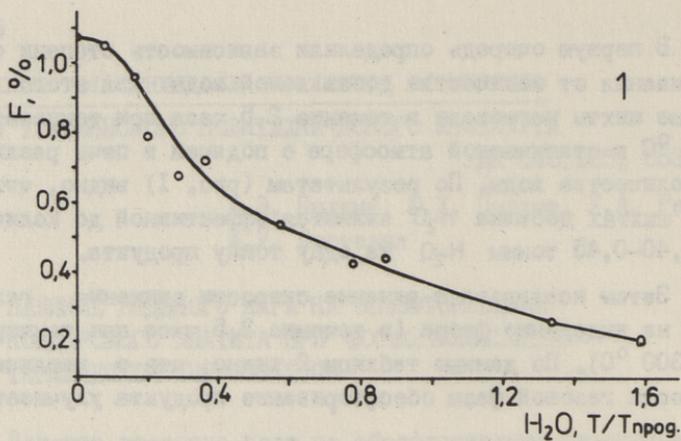


Рис. 1. Содержание остаточного фтора в продуктах нагрева шихты при температуре  $1250^{\circ}C$  в течение 150 мин. в зависимости от количества водяного пара, подаваемого в печь. Шихты из апатитов: 1 - № 1, 2 - № 3 и 3 - № 6.

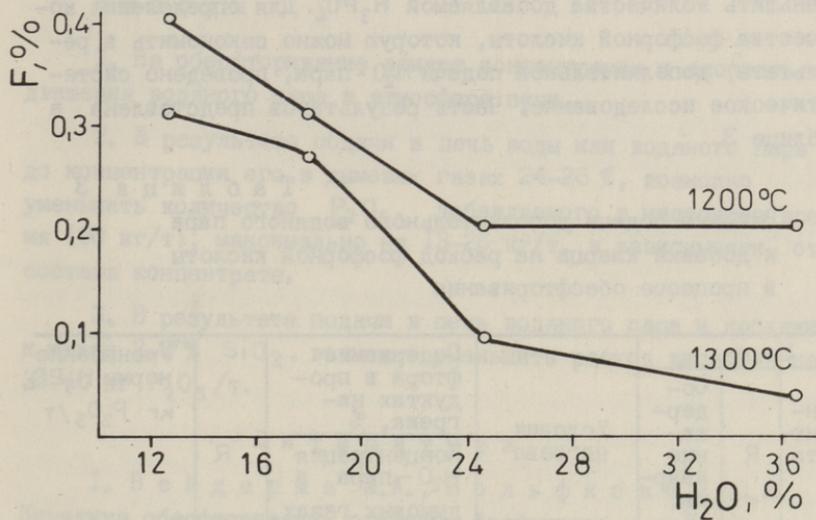


Рис. 2. Содержание остаточного фтора в продукте нагрева шихты № 6 при значении  $R = 3,6$  в течение 1 часа в зависимости от концентрации водяного пара в газовой фазе.

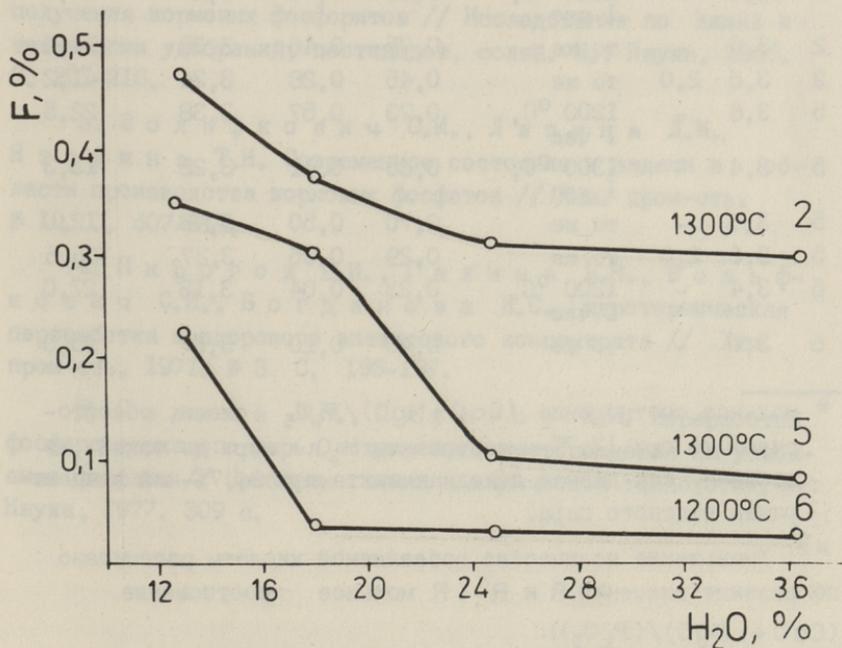


Рис. 3. Содержание остаточного фтора в продукте нагрева шихт № 2, 5 и 6 при значении  $R = 3,4$  в течение 1 часа в зависимости от концентрации водяного пара в газовой фазе.

уменьшить количества добавляемой  $H_3PO_4$ . Для определения количества фосфорной кислоты, которую можно сэкономить в результате дополнительной подачи  $H_2O$ -пара, проведено систематическое исследование. Часть результатов представлена в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Влияние подачи дополнительного водяного пара и добавки кварца на расход фосфорной кислоты в процессе обесфторивания

№ концентрата	Шихта		Условия нагрева	Содержание фтора в продуктах нагрева, %		* R'	** Уменьшение нормы $H_3PO_4$ кг $P_2O_5$ /т
	R	Содержание кварца, %		Концентрация $H_2O$ -пара в дымовых газах, об. %			
				12,7	24,7		
2	3,4	-	1300 °C, I час	0,48	0,31	3,27	15,6
2	3,6	-	то же	0,75	0,46	3,38	24,2
2	3,6	2,0	то же	0,45	0,28	3,24	41,2
5	3,6	-	1200 °C, I час	0,73	0,57	3,38	22,5
5	3,4	-	1300 °C, I час	0,35	0,11	3,28	13,3
5	3,6	-	то же	0,70	0,50	3,48	12,0
5	3,6	2,0	то же	0,29	0,06	3,27	35,5
6	3,4	-	1200 °C, I час	0,23	0,04	3,18	27,0
6	3,6	-	то же	0,40	0,20	3,37	25,0

\* мольное соотношение  $(CaO + MgO) / P_2O_5$  смеси, обесфторивающей при 12,7%-м содержании  $H_2O$ -пара до такой же степени, как данная исходная шихта при 24,7%-ной концентрации водяного пара.

\*\* Уменьшение количества добавляемой кислоты рассчитано по разнице значений R и R' (R мольное соотношение  $(CaO + MgO) / (P_2O_5)$ ).

## В ы в о д ы

1. На обесфторивание влияют концентрация и скорость движения водяного пара в атмосфере печи.

2. В результате подачи в печь воды или водяного пара до концентрации его в дымовых газах 24-26 %, возможно уменьшить количество  $P_2O_5$ , добавляемого в настоящее время (90 кг/т), максимально на 13-25 кг/т, в зависимости от состава концентрата.

3. В результате подачи в печь водяного пара и добавки к шихте 2-3 %  $SiO_2$ , возможно уменьшить расход кислоты на 35-40 кг  $P_2O_5$ /т.

## Л и т е р а т у р а

1. Вейдерма М.А., Вольфкович С.И. Кинетика обесфторивания оболочковых фосфоритов в кипящем слое // Хим. пром-сть. № 8. 1964. С. 587-594.

2. Вейдерма М.А. Кислотно-термические методы получения кормовых фосфоритов // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М.: Наука, 1966. С. 201-210.

3. Вольфкович С.И., Лапина Л.М., Ягодина Т.Н. Современное состояние и задачи в области производства кормовых фосфатов // Хим. пром-сть. № 10. С. 607-610.

4. Пирогов В.И., Галина В.Н., Вольфкович С.И., Богданова Н.С. Гидротермическая переработка ковдорского апатитового концентрата // Хим. пром-сть, 1971. № 3. С. 195-197.

5. Галина В.Н., Пирогов В.И. Переработка фосфорсодержащего сырья ковдорского месторождения на усвояемые фосфаты // Проблемы химии и химической технологии. М.: Наука, 1977. 309 с.

M. Põldme, J. Põldme,  
U. Raude, M. Otstavel

Veeauru mõju fluori lendumisele kovdori apatiidi  
fosforhappelis-termilisel lagundamisel

Kokkuvõte

Töö eesmärgiks oli täpsustada veeauru mõju fluori eraldumisele eri koostisega kontsentratsioonide töötlemisel. Katsed tehti kontsentratsioonide ja  $H_3PO_4$  segude kuivatatud graanulitega laboratoorses elektritoruahjus. Veeauru mõju uuriti kolme parameetri järgi: hulk ühe tonni produkti kohta, kontsentratsioon ahjus ja liikumiskiirus. Leiti, et gaasifaasi liikumiskiiruse suurenemisel 0,03 kuni 0,3 m/s vähenes fluori sisaldus kuumutusproduktis 3 korda. Katsete põhiseeria tehti gaasifaasi kiirusel 11 - 12 m/s, mis on suitsugaaside kiiruseks tööstuslikus pöördahjus. Veeauru aluskontsentratsiooniks võeti 12,7 %, mis vastab veeauru sisaldusele suitsugaasides suvel loodusliku gaasi põletamisel. Leiti, et fluori lendumist mõjutavad veeauru sisaldus ja liikumiskiirus. Efektiivseks osutub veeauru kontsentratsiooni tõstmine ahjus kuni 24 - 26 %-ni.

M. Põldme, J. Põldme,  
U. Raude, M. Otstavel

Water Vapour Influence upon Fluorine Evolution in the  
Phosphoric Acid - Thermal Treatment of Kovdor Apatite

Abstract

Experiments were carried out with dried mixtures of apatite concentrate and  $H_3PO_4$  in laboratory tube furnace. It was found that with raising the gas phase stream from 0,03 to 0,3 m/s, fluorine content in product decreased for 3 times. So the experiments were made in an air-water vapour stream of 11 - 12 m/s, which is the rate of fuel gas stream in the rotary kiln. As a result of increasing the water vapour partial pressure in gas phase, fluorine evolution decreased as well. The most effective concentration was 24 - 26 %.

АНАЛИЗ КОВДОРСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА  
РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Разработка новых, усовершенствование и оптимизация существующих химических процессов требует возможно больше различных и точных данных по исходному сырью, промежуточным и конечным продуктам их переработки. Знание химического состава последних без структуры часто ограничивает исследовательские возможности и не позволяет решать поставленные задачи. В случае использования и получения в процессах твердых кристаллических веществ, рентгенодифракционный анализ позволяет в первую очередь определять их фазовый состав качественно и количественно, и затем, зная состав кристаллических фаз, также химсостав.

Нами разработана методика, в которой не требуется добавки в пробу ни эталона, ни определяющего вещества. Методика заключается в снятии порошковой дифрактограммы концентрата, измерении на дифрактограмме вещества одного характерного отражения апатита (Ап), доломита (До), кальцита (Ка) и форстерита (Фo), перерасчете полученных высот в высоту дифракционного отражения кварца с плоскости 101 ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ), суммировании рассчитанных высот рефлексов и расчете минерального и химического составов. Содержание каждого минерала соответствует доле перерасчетной высоты этого минерала в сумме перерасчетных высот Ап, До, Ка и Фo. Для определения Ап использовали отражение с плоскости 211 ( $d = 2,81 \text{ \AA}$ ), До - 104 ( $d = 2,89 \text{ \AA}$ ), Ка - 104 ( $d = 3,02 \text{ \AA}$ ) и Фo - 112 ( $d = 2,46 \text{ \AA}$ ).

Высоты вышеназванных рефлексов перерасчитывали в высоту рефлекса кварца по формуле:

$$I_{i,кв} = \frac{I_i}{K_{i,кв}},$$

Т а б л и ц а I

Результаты интерпретации порошковых дифрактограмм различных концентратов кварцовского апатитового концентрата

№ концентрата	№ повторной дифрактограммы или величина	Апатит			Доломит			Кальцит			Форстерит		
		I, мм	I <sub>i, кв, мм</sub>	%	I, мм	I <sub>i, кв, мм</sub>	%	I, мм	I <sub>i, кв, мм</sub>	%	I, мм	I <sub>i, кв, мм</sub>	%
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	1	222	888	70,8	114	207	16,5	79	132	10,5	2,5	28	2,2
	2	215	860	68,4	117	213	16,9	81	135	10,7	4,5	50	4,0
	3	212	848	71,4	105	191	16,1	69	115	9,7	3,0	33	2,8
I	4	219	876	69,4	116	211	16,7	78	130	10,3	4,0	44	3,5
	5	226	904	70,4	118	215	16,7	79	132	10,3	3,0	33	2,6
	Σ/5			70,1			16,6			10,3			3,0
	σ <sub>n-f</sub>			1,2			0,30			0,37			0,72
	1	256	1024	80,7	14	25	2,0	12	20	1,6	18	200	15,8
	2	259	1036	81,8	13	24	1,9	10	17	1,3	17	189	14,9
2	3	256	1024	83,0	14	25	2,0	11	18	1,5	15	167	13,5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4		260	1040	80,9	14	25	2,0	12	20	1,6	18	200	15,6
5		258	1032	80,8	15	27	<u>2,1</u>	11	18	<u>1,4</u>	18	200	<u>15,7</u>
$\Sigma/5$				81,4			2,0			1,5			15,1
$\sigma_{n-1}$				0,98			0,07			0,13			0,96
I		264	1078	85,6	38	69	5,5	45	75	6,0	5	37	2,9
2		264	1078	85,8	37	67	5,3	45	75	6,0	5	37	3,0
3		258	1053	85,0	39	71	5,7	47	78	6,3	5	37	3,0
4		264	1078	85,6	40	73	5,8	44	73	5,8	5	37	2,9
5		263	1073	<u>85,1</u>	37	67	<u>5,3</u>	46	77	<u>6,1</u>	6	44	<u>3,5</u>
$\Sigma/5$				85,4			5,5			6,0			3,1
$\sigma_{n-1}$				0,35			0,23			0,18			0,25

3

где  $I_i$  - высоты аналитических рефлексов апатита, доломита, кальцита и форстерита, соответственно, мм;  
 $K_{i,кв}$  - коэффициент пропорциональности аналитического рефлекса минерала по отношению аналитического рефлекса кварца.

Значение  $K_{i,кв}$  вычисляют по формуле

$$K_{i,кв} = \frac{I_i}{I_{кв}},$$

где  $i$  - апатит, доломит, кальцит или форстерит;  
 $I_i$  - высота аналитического рефлекса Ап, До, Ка или Фо на дифрактограмме смеси чистого минерала с кварцем в массовом соотношении 1:1, мм;  
 $I_{кв}$  - высота аналитического рефлекса в его смеси с чистым минералом (Ап, До, Ка и Фо, соответственно) в массовом соотношении 1:1, мм.

Коэффициенты  $K_{i,кв}$  определяли для каждого дифрактометра отдельно и проверяли после ремонта установки и смены рентгеновской трубки.

Для определения точности анализа при использовании вышеприведенной методики нами анализировано 3 апатитового концентрата различного состава. Из каждого концентрата снимали 5 дифрактограмм, каждый с нового препарата. Использовали дифрактометр ДРОН-0,5 ("Буревестник") с железным анодом. Данные измерения рефлексов на дифрактограммах приведены в таблице 1. Для  $K_{i,кв}$  получили следующие значения: Ап - 0,25, До - 0,55, Ка - 0,60, Фо - 0,08 и 0,14 (концентрат № 3).

Значения показателя точности определения при доверительной вероятности  $P = 95\%$ , рассчитанные по данным таблицы 1, следующие [1]:

Апатит, при массовой доле от 70 до 85 %	$\pm 1,0\%$ абс.
Доломит, при массовой доле от 2 до 17 %	$\pm 0,25\%$ абс.
Кальцит, при массовой доле от 1,5 до 10 %	$\pm 0,29\%$ абс.
Форстерит, при массовой доле от 3 до 15 %	$\pm 0,80\%$ абс.

#### Л и т е р а т у р а

И. Д о е р ф е л ь К. Статистика в аналитической химии. М., Мир, 1969. 247 с.

Kovdori apatiidi kontsentraadi analüüs  
röntgendifraktsioonmeetodil

Kokkuvõte

Artiklis on toodud andmed apatiidi (Ap), dolomiidi (Do), kaltsiidi (Ka) ja forsteriidi (Fo) uue kvantitatiivse määramise meetodika kohta apatiidikontsentraadis. Meetodika põhineb lineaarsel seosel mineraalisisalduse ja proovi preparaadilt peegeldunud röntgenkiire intensiivsuse vahel. Ap, Do, Ka ja Fo määramine seisneb apatiidi pulberdifraktogrammi võtmises, ühe iseloomuliku Ap, Do, Ka ja Fo refleksi intensiivsuse mõõtmises, viimaste väärtuste ümberarvutamises kvartsi refleksi intensiivsuseks tasapinnalt 101 ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ) ning kõikide ümberarvutatud intensiivsuste summeerimises. Iga mineraali sisaldus vastab tema refleksi ümberarvutatud väärtuse osale Ap, Do, Ka ja Fo kvartside ümberarvutatud reflekside intensiivsuste summas. Eksperimentaalselt on saadud Ap, Do, Ka ja Fo määramise juhuslikud vead.

K. Utsal, M. Põldme

Analysis of Kovdor Apatite Concentrate by  
X-ray Diffraction

Abstract

The new quantitative determination method of apatite (Ap), dolomite (Do), calcite (Ca) and forsterite (Fo) is described. The analysis consists in the following: taking a powder diffractogram, measuring the intensity of a characteristic peak of Ap, Do, Ca and Fo, re-computing these intensities into quartz peak intensity from the plain of 101 ( $d=3,34 \text{ \AA}$ ) and summarizing all calculated data. The content of every mineral corresponds to the part of its re-computed peak intensity in the sum of all peak intensities. Determination errors for Ap, Do, Ca and Fo were experimentally found.

Е.Н. Кудрявцева, Э.Э. Аасмяэ,  
У.Л. КаллавусКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПРОЦЕССЕ  
РАЗЛОЖЕНИЯ ОБОЛОВОГО ФОСФОРИТА СМЕСЬЮ  $\text{HNO}_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  И  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 

Переработка природных фосфатов в нитрофоску с использованием смеси  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  имеет перспективу реализации в промышленности СССР. Процесс проверен на полупромышленной установке применительно к хибинскому и ковдорскому апатиту [1, 2].

В ранее проведенных работах [3-5] исследованы особенности азотно-сернокислотно-сульфатного разложения Прибалтийских фосфоритов. Целью настоящего исследования было получить дополнительные данные о переработке фосфоритных концентратов по этой схеме, в частности, о кинетике разложения сырья и кристаллизации сульфата кальция. В качестве сырья использовали чистую разновидность [6] эстонского фосфоритного концентрата стандартной тонины помола (10,3 % фракции +180 мкм), содержащую (%): 27,2  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 38,2  $\text{CaO}$ , 21,7 нерастворимого остатка и имеющую модули магния, пиритного и непиритного железа, соответственно (%), 3,7, 3,3 и 4,8. Данный тип фосфорита характерен и для Кингисеппского месторождения.

## Методика экспериментов

Фосфорит разлагали в стеклянном реакторе в течение заданного времени подогретым кислотным раствором  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Количество указанных реагентов составляло 60, 40 и 60 %, соответственно, от стехиометрической нормы, рассчитанной по содержанию  $\text{CaO}$  в фосфорите. Перемешивание

пульпы осуществлялось с помощью механической мешалки (окружная скорость вращения 2,1 м/с) при отношении Ж:Т=2,7:1 и температуре 75 °С. В опытах применяли добавку карбамида, в соответствии с результатами работы [5], в количестве 1 % от массы фосфорита. Карбамид снижает потери  $\text{HNO}_3$  в газовую фазу [4, 7] и оказывает положительное влияние на другие показатели данного процесса [4]. Для снижения вспениваемости пульпы добавляли 0,3–0,5 мл 1%-ного водного раствора сукцинола.

Была разработана методика подготовки проб для определения степени разложения фосфорита и величины кристаллов образовавшегося осадка. По этой методике в основном опыте, продолжительностью, как при переработке апатита [1], 4,5 часа, из реактора отбирали параллельные пробы пульпы (3 г) по истечении 5, 15, 30, 60, 120, 180 и 270 минут. Одну из параллельных проб разбавляли водой (100 мл), отделяли фильтрованием твердую фазу и сушили ее при 70 °С. Фильтрат и твердую фазу анализировали для определения степени извлечения фосфора [8, 9]. Вторую пробу пульпы фильтровали без разбавления. Осадок промывали водой и этилацетатом и высушивали при 70 °С. Далее с помощью сканирующего электронного микроскопа ВС-300 "Тесла" определяли величину кристаллов фосфогипса. В дополнительных опытах, продолжительность разложения фосфорита в которых составляла 30, 60, 150 и 270 минут, определяли из конечной пульпы отношение Ж:Т, скорость фильтрации при промывке твердой фазы, степень извлечения в жидкую фазу фосфора и железа. Последние два показателя рассчитывались по жидкой и твердой фазам нескольких параллельных опытов, расхождение в результатах которых не превышало +2 % относительных и представлены в таблице I в виде средних величин.

### Результаты экспериментов

Результаты исследования (табл. I, рис. I) показывают, что разложение фосфорита азотно-сернокислотно-сульфатной смесью происходит относительно медленно. Например, степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкую фазу после 60 минут перемешивания составляла всего 89 %, тогда как при разложении этой же пробы азотной кислотой или смесью  $\text{HNO}_3$  и

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (норма сульфата аммония 70 %) целевой компонент переходил в раствор на 95 и 98 % соответственно [3]. Замедленное разложение фосфорита объясняется более значительным тормозящим влиянием полностью осажденного сульфата кальция. Максимальная степень разложения (около 94 %) достигается только после 150-минутного перемешивания пульпы. По данным таблицы I железо извлекалось из фосфорита в жидкую фазу максимально (на 86 %) в течение этого же времени. Однако к концу опыта степень перехода железа в раствор сокращалась до 14 %. Одновременно снижалась степень извлечения фосфора и составляла в конечной пульпе всего 86,9 %. Следовательно, продолжительное перемешивание пульпы не является целесообразным, поскольку оно приводит к осаждению железо- и железоаммонийфосфатов [10], т.е. к потере части фосфора с фосфогипсом. Расчетное мольное отношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :  $\text{P}_2\text{O}_5$  в соединениях, осажденных в период от 150 до 270 минут, составляет приблизительно 1:1, что соответствует наличию  $\text{FePO}_4$ .

По определению кристаллизационной воды в твердой фазе осаждался дигидрат сульфата кальция (гипс). Кристаллизация его происходила быстро - уже через 5 мин. от начала опыта (рис. 2) длина кристаллов составляла в основном 14-20 мкм. По истечении одного часа размеры их достигали максимума (20-32 мкм), что соответствовало и наилучшей фильтруемости фосфогипса.

При дальнейшем перемешивании, несмотря на увеличение размера отдельных кристаллов гипса до 34 мкм, фильтруемость ухудшалась и к концу опыта была в 1,8 раз ниже, чем максимальная. Это вызвано, в первую очередь, образованием аморфной фазы - предположительно железозосфатов (рис. 2, 270 минут), появлением мелких кристаллов гипса длиной около 10 мкм, а также увеличением вязкости пульпы за счет уменьшения отношения Ж:Т в ней от 2,65 до 2,45. Последнее объясняется осаждением железозосфатов и частичным испарением воды.

Сравнение результатов настоящего исследования и ранее проведенных работ [1, 3-5] показывает, что при разложении оболового фосфорита чистого типа смесью азотной и серной кислот с сульфатом аммония оптимальная продолжительность

Т а б л и ц а I

Зависимость показателей процесса азотно-сернокислотно-сульфатного разложения фосфорита от времени взаимодействия

Время, мин	Степень извлечения, %		Ж:Т в пульпе	Скорость фильтрации, $\frac{m^3}{m^2 \cdot ч}$	Длина кристаллов гипса, мкм
	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$			
5	66,6	-	-	-	14-20
15	76,4	-	-	-	13-25
30	82,4	77,3	2,65	1,70	15-27
60	88,5	80,9	-	1,66	20-32
120	92,9	-	-	-	17-32
150	93,7	85,8	2,56	1,26	-
180	92,3	-	-	-	11-32
270	86,8	14,4	2,42	0,92	9-34

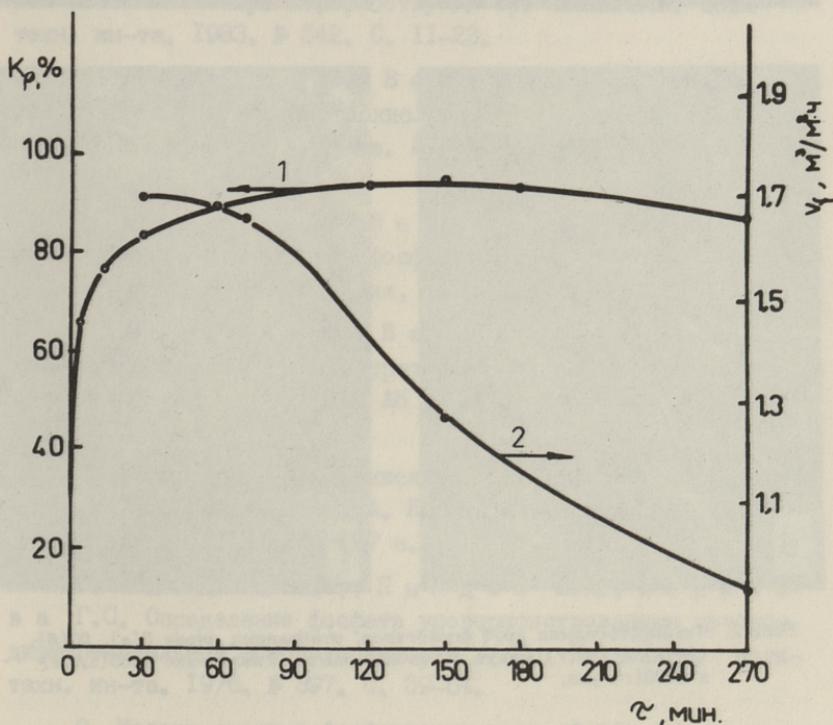


Рис. 1. Степень разложения фосфорита  $K_p$  (кривая 1) и скорости фильтрации при промывке фосфогипса  $V_f$  (кривая 2) в зависимости от времени.



Рис. 2. Микрофотоснимки проб фосфогипса, отобранных через 5(а), 60(б), 120(в) и 270(г) минут от начала опыта. Увеличение 2000(а,б,в) и 6000(г) раз.

перемешивания пульпы меньше и скорость фильтрации фосфогипса выше, чем при переработке хибинского апатита, а степень извлечения  $P_2O_5$  приблизительно одинакова.

### Л и т е р а т у р а

1. Разработка способа получения высококонцентрированных водорастворимых удобрений способом азотно-сернокислотного разложения апатита / Т.Ф. Абашкина, Е.К. Шмульян, А.С. Одерберг и др. // Тр. НИУИФ. 1973. Вып. 221. С. 121-127.

2. Исследование процесса получения нитроаммофоски из ковдорского апатитового концентрата / Т.Ф. Абашкина, Е.К. Шмульян, Т.В. Дорошина и др. // Тр. НИУИФ. 1979. Вып. 234. С. 3-11.

3. Кудрявцева Е.Н., Асамяэ Э.Э., Вейдерма М.А. Влияние состава фосфатного сырья на его азотнокислотную переработку // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1983. № 542. С. 11-23.

4. Асамяэ Э., Вейдерма М. Влияние добавки карбамида на азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов // Изв. АН ЭССР. Химия. 1983. Т. 32. № 1. С. 1-7.

5. Асамяэ Э., Вейдерма М. Азотнокислотно-сульфатная переработка фосфоритов раквереского месторождения // Изв. АН ЭССР. Химия, 1984. Т. 33. № 2. С. 73-78.

6. Асамяэ Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для азотнокислотной переработки // Изв. АН ЭССР. Химия. 1983. Т. 32. № 4. С. 242-245.

7. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев, О.Б. Абрамов, Б.А. Дмитриевский. Л., 1982. 207 с.

8. Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х., Борисова Г.С. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотоколориметрии // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1976. № 397. С. 59-64.

9. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. М., 1975. 218 с.

10. Изучение части изотермы в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-(NH}_4)_2\text{O-H}_2\text{O}$  при  $55^\circ\text{C}$  / Ф.Г. Марголис, В.Ф. Кармышов, Т.В. Глазова и др. // Тр. НИУИФ. 1973. Вып. 221. С. 46-55.

J. Kudrjavitseva, E. Aasamäe,  
U. Kallavus

Kaltsiumsulfaadi kristallumine oobolusfosforiidi lagundamisel  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  seguga

Kokkuvõte

Uuriti puhast tüüpi fosforiidi flotatsioonkontsentraadi lagundamist ja pulbi filtrimist. Töötati välja meetodika proovide ettevalmistamiseks fosforiidi lagunemisastme ja tekkinud kaltsiumsulfaadi kristallide suuruse määramiseks. Tehti kindlaks suspensiooni segamisaja mõju fosforiidi põhiosiste lahustamisele, kipsi kristallide kasvule ja filtrimiskiirusele ning määrati optimaalne aeg fosforiidi lagunemiseks.

Y. Kudryavitseva, E. Aasamäe,  
U. Kallavus

Crystallization of Calcium Sulphate in the Process of Treating Shelly Phosphorite with the Mixture of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Abstract

Decomposition of "pure-type" phosphorite and filtration of slurry have been studied. Methods of preparation of the samples for determining the degree of decomposition and the length of crystals of calcium sulphate were elaborated. The influence of the time of mixing on the degree of dissolving the main components of phosphate rock, on the increase of gypsum crystals and on the rate of filtration has been estimated. Optimum time for decomposing the phosphorite has been established.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОФОСКИ ИЗ ФОСФОРИТОВ ПРИВАЛТИКИ  
КОНВЕРСИОННЫМ СПОСОБОМ

Ранее исследован процесс получения нитрофоски с выделением фосфогипса, используя в качестве фоссырья в полупромышленных условиях апатитовые концентраты [1, 2], в лабораторных условиях – Прибалтийские фосфориты [3–5]. Изучали два варианта процесса с применением для разложения фосфатного сырья смесей чистых реагентов: 1)  $\text{HNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (вариант 1), 2)  $\text{HNO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (вариант 2).

В настоящей работе изучили возможность получения азотно-кислотно-сульфатной нитрофоски из оболочковых фосфоритов по указанным вариантам, с применением раствора сульфата аммония от конверсии фосфогипса.

В связи с поставленной целью работу осуществляли по следующей схеме: 1) переработка фосфорита раствором чистых реагентов по вариантам 1 и 2, и фильтрование пульпы с получением основного фильтрата и фосфогипса, 2) конверсия фосфогипса с получением раствора сульфата аммония, 3) разложение фосфорита кислотно-сульфатным раствором с использованием  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , полученного конверсией фосфогипса, и разделение фаз, 4) переработка основного фильтрата в нитрофоску.

## Сырье и методика экспериментов

В качестве фосфатного сырья использовали два образца оболочкового фосфоритного концентрата, полученные Государственным научно-исследовательским институтом горно-химического сырья. Согласно классификации фосфоритных концентратов [6], образцы 1 и 2 (табл. 1) при содержании в них 27–31 %

$P_2O_5$  относятся, соответственно, к ферроидной (Ф) и чистой (Ч) разновидностям фосфорита. Проба I характеризуется большим содержанием непиридного железа (табл. I), меньшим количеством нерастворимого остатка и более крупным помолом (43 % фракции +0,18 мм).

Т а б л и ц а I

Характеристика исходных проб фосфоритного концентрата

Показатели	Номер образца	
	I	2
Тип фосфорита	Ф	Ч
Содержание, %		
$P_2O_5$	30,8	27,2
нерастворимого остатка	9,3	21,7
Отношение, %		
$CaO : P_2O_5$	148	141
$MgO : P_2O_5$	3,3	3,7
Общ. $Fe_2O_3 : P_2O_5$	7,1	8,1
в том числе		
Пиритн. $Fe_2O_3 : P_2O_5$	0,3	3,3
Непириктн. $Fe_2O_3 : P_2O_5$	6,8	4,8
$CO_2 : P_2O_5$	16,6	11,0
F : $P_2O_5$	9,4	8,8
Содержание фракции +0,18 мм	43,9	10,3

Разложение фосфорита (образец I, табл. I) азотной кислотой в смеси с раствором сульфата аммония проводили в присутствии карбамида (1 % от массы концентрата [7]). Количество  $HNO_3$  и  $(NH_4)_2SO_4$  составляло 110 и 100 % соответственно от стехиометрической нормы, рассчитанной по содержанию  $CaO$  в фосфорите. Разложение осуществляли при  $75^\circ C$  в течение 2 часов, поддерживая Ж:Т = 3,2.

В случае разложения фосфорита (образец 2, табл. I) смесью реагентов  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$ , норма которых составляла, соответственно 60, 40 и 60 % от стехиометрии, перемешивание пульпы, имеющей отношение Ж:Т = 3, осуществляли в течение 1 часа при  $75^\circ C$ . Использовали прием возврата жидкой фазы в стадию разложения. Для пеногашения применяли 1%-ный водный раствор сукцинола.

В обоих вариантах разложение образцов проводилось в стеклянном реакторе, снабженном механической лопастной мешалкой (окружная скорость 2,1 м/с). Разложение проводили под разрежением 50–100 Па. В целях определения потерь  $\text{HNO}_3$  выделяющиеся газы абсорбировали раствором перекиси водорода. Реакционную пульпу фильтровали под вакуумом (26,0 кПа) с получением основного фильтрата, фосфогипс промывали водой.

При выборе параметров процесса конверсии фосфогипса учитывались результаты работы, проведенной в НИИУФе [8]: температура 55 °С, продолжительность перемешивания 3 часа, количество  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 100\text{--}110\%$  от стехиометрической нормы по содержанию  $\text{SO}_3$  в гипсе, отношение Ж:Т = 2,8.

Для конверсии фосфогипса, а также разделения фаз использовали вышеописанную аппаратуру. Гипс, предварительно высушенный при 80 °С и просеянный через сито с размером отверстий 0,5 мм, дозировали в подогретый раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с последующим перемешиванием пульпы при заданном режиме конверсии. Раствор карбоната аммония получали растворением твердого реактива квалификации "х.ч." в воде с добавлением аммиачной воды. Готовый раствор содержал 11,3 – 11,5 %  $\text{NH}_3$  и 13,4 – 14,0 %  $\text{CO}_2$ , что соответствует 29,2 – 30,5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и 0,5–1,2 % свободного  $\text{NH}_3$ . Фильтрацию пульпы осуществляли под вакуумом, а осадок промывали на фильтре водой с определением скорости фильтрации. Определяли содержание  $\text{SO}_3$  в фильтрате и осадке, а также щелочность фильтрата в пересчете на  $\text{NH}_3$ . По данным анализа были рассчитаны основные показатели процесса конверсии – степень конверсии гипса и расходный коэффициент  $\text{NH}_3$ .

Опыты разложения фосфорита с использованием конвертированного сульфата аммония проводили по такой же методике и с применением той же аппаратуры, как с чистым  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Переработку основного фильтрата осуществляли путем аммонизации до  $\text{pH} = 4,5\text{--}5,5$ , упаривания, добавления  $\text{KCl}$  и сушки. Газообразный аммиак подавали в реактор через реометр и кругообразную распределительную трубку со скоростью 0,3 л/мин. Количество хлористого калия соответствовало отношению в продукте  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1 : 1$ .

При анализе основного фильтрата и проб нитрофоски применяли методы, изложенные в [9, 10]. Кроме того, для некоторых образцов NPK-удобрения определяли гигроскопичность фракции 1,0-0,5 мм по методу Пестова [11] и pH 10%-ного раствора нитрофоски.

#### Результаты экспериментов первого варианта

Опыты конверсии фосфогипса показали, что при стехиометрической норме  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  была достигнута высокая степень конверсии - около 98 %. Пульпа была текучая и хорошо перемешивалась при отношении Ж:Т = 3,3. Скорость фильтрации при промывке шлама составляла  $0,79 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ . Расходный коэффициент  $\text{NH}_3$  в опыте (43,3 г на 100 г перешедшей в раствор  $\text{SO}_3$ ) несколько ниже теоретического (46,7 г). Полученная в опыте жидкая фаза содержала 31,4 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Промытый шлам содержал приблизительно 43 % гигроскопической влаги, а выход сухого шлама составлял 650 г на 1000 г введенного гипса.

На стадии разложения фосфорита (образец I, табл. I) смесью азотной кислоты и сульфата аммония (чистого или конвертированного) вспениваемость пульпы была незначительной, поэтому не требовалось добавления пеногасителя. Благодаря введению карбамида в реакционную смесь, отсутствовали потери  $\text{HNO}_3$  в газовую фазу (табл. 2). Степень извлечения фосфата в раствор составляла 98 % как при использовании чистого, так и конвертированного раствора сульфата аммония, а скорость фильтрации при промывке фосфогипса была выше во втором случае.

Жидкая фаза содержала 7,0 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , промытый осадок - 49 % гигроскопической влаги. Выход сухого фосфогипса на 1000 г фосфорита составлял 1368-1380 г.

Переработкой фильтратов получены образцы удобрения (опыт I, 2, табл. 3) марки 1:0,5:0,5, содержащие 44 % питательных веществ, в т.ч. 21,3 - 21,4 % N, 11,0-11,2 % общ.  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 11,0-11,5 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Из всего азота 42-43 % было в нитратной, а остальная часть в аммиачной форме. Отношение вод.  $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ.  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продуктах составило 92-93 %, а усв.  $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ.  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 99-100 %. Степень аммониза-

ции в опытах соответствовала заданной величине (в 10%-ном растворе продукта  $pH = 5,4$ ).

Гигроскопическая точка продуктов составляла 59 и 60 %. По шкале гигроскопичности [12] они относятся к сильно гигроскопичным продуктам, поэтому необходимо применение кондиционирующей добавки и герметичной тары для их хранения и транспортировки.

Из результатов настоящих опытов следует, что фосфорит ферроидной разновидности может быть применен в процессе азотнокислотно-сульфатной переработки на нитрофоску, а при использовании вместо чистого  $(NH_4)_2SO_4$  раствора от конверсии гипса, показатели процесса и качество конечного продукта не ухудшаются.

#### Результаты экспериментов второго варианта

При применении нормы карбоната аммония, равной 110 %, степень конверсии фосфогипса составила 98,3 %, и получен 33%-ный раствор сульфата аммония. Отсутствие полной конверсии гипса в смеси с избытком  $(NH_4)_2CO_3$  может быть объяснено либо наличием крупных трудноконвертируемых частиц сульфата кальция, либо наличием в гипсе других сульфатов, которые при использованном технологическом режиме остаются в твердой фазе и по анализу шлама учитываются как неконвертированный гипс. Пульпа с отношением Ж:Т = 3 была весьма текучая и перемешивание ее интенсивное. Расход  $NH_3$  был выше (45,4 г на 100 г  $SO_3$ ), чем теоретический (42,5 г), а скорость фильтрации карбонатного шлама в несколько раз ниже, чем при первом варианте.

На стадии разложения фосфорита расходовалось для пеногашения 1 г сукцинола (в перерасчете на 100%-ное вещество) на 1000 г фосфорита. Коэффициент извлечения фосфора и потери  $HNO_3$  (табл. 2, опыты 3, 4) были практически одинаковы при использовании как чистого, так и конвертированного раствора сульфата аммония и составили, соответственно, 93 % и 5,4–5,5 г на 1000 г фосфорита. Скорость фильтрации фосфогипса и концентрация жидкой фазы выше при применении конвертированного раствора  $(NH_4)_2SO_4$ . Применение конверсии фосфогипса оказывало положительное влияние на качество по-

Т а б л и ц а 2  
 Результаты опытов разложения фосконцентратов

Показатели	Технологический вариант			
	$\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
	Номер опыта			
	I	2	3	4
Применяемый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	чист.	конв.	чист.	конв.
Норма от стехиометрии, %				
$\text{HNO}_3$	110	110	60	60
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0	0	40	40
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100	100	60	60
Температура процесса, °C	75	75	75	75
Продолжительность процесса, мин	120	120	60	60
Добавка карбамида, г на I кг фосфорита	10	10	0	0
Отношение Ж:Т в пульпе	3,2	3,2	3,0	3,0
Скорость фильтрации, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$	1,19	1,49	0,85	1,00
Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в жидкой фазе, %	6,9	7,0	9,45	9,42
Состав фосфогипса, %				
содержание $\text{P}_2\text{O}_5$	0,46	0,37	1,96	-
влаги гигроскопическая	48,7	48,6	50,9	-
Коэффициент извлечения $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	97,9	98,4	93,2	93,4
Потери $\text{HNO}_3$ , г на I кг фосфорита	0	0	5,54	5,35
Выход гипса, г на I кг фосфорита	1380	1368	1260	-

лучаемого твердого NPK-удобрения - возросло содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  и суммы питательных веществ (табл. 3). Продукты отвечали по составу в среднем удобрению марки I:0,8:0,8, соотношения усв.  $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ.  $\text{P}_2\text{O}_5$  и вод.  $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ.  $\text{P}_2\text{O}_5$  практически не изменялись.

Т а б л и ц а 3

Характеристика конечных продуктов

Показатели	Технологический вариант			
	$\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
	Номер опыта			
	I	2	3	4
Применяемый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	чист.	конв.	чист.	конв.
Состав продукта, %				
общ. $\text{P}_2\text{O}_5$	11,2	11,0	14,4	16,2
усв. $\text{P}_2\text{O}_5$	11,1	11,0	14,1	15,9
вод. $\text{P}_2\text{O}_5$	10,3	10,2	13,4	14,9
общ. N	21,4	21,3	18,8	18,8
нитратн. N	9,2	9,2	7,0	7,2
аммиачн. N	12,2	12,1	11,8	11,6
$\text{K}_2\text{O}$	11,0	11,5	15,6	14,7
$\text{H}_2\text{O}$	0,87	0,79	0,30	-
Сумма питательных элементов	43,5	43,8	48,5	49,4
Отношение в продуктах:				
усв. $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ. $\text{P}_2\text{O}_5$	0,99	1	0,98	0,98
вод. $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ. $\text{P}_2\text{O}_5$	0,92	0,93	0,93	0,92
вод. $\text{P}_2\text{O}_5$ : усв. $\text{P}_2\text{O}_5$	0,93	0,93	0,95	0,92
усв. $\text{P}_2\text{O}_5$ : общ. N	0,52	0,52	0,75	0,85
$\text{K}_2\text{O}$ : общ. N	0,51	0,54	0,83	0,78
pH продукта	5,4	5,4	-	-

Таким образом, выявлено, что показатели процесса и качество нитрофоски, используя конверсионный способ, несколько улучшались.

Как показали результаты экспериментов первого и второго вариантов, степень конверсии фосфогипса, полученного на основе прибалтийский фосфоритов или апатитового концентрата [8], приблизительно одинаковая. Однако фосфоритный концентрат уступает хибинскому апатиту в отношении показателей стадии разложения (потери  $\text{HNO}_3$  в газовую фазу выше, вспениваемость интенсивнее) и качества продукта (содержание питательных веществ ниже). Преимуществами же фосфорита являются более короткое время разложения и более высокая скорость фильтрации фосфогипса.

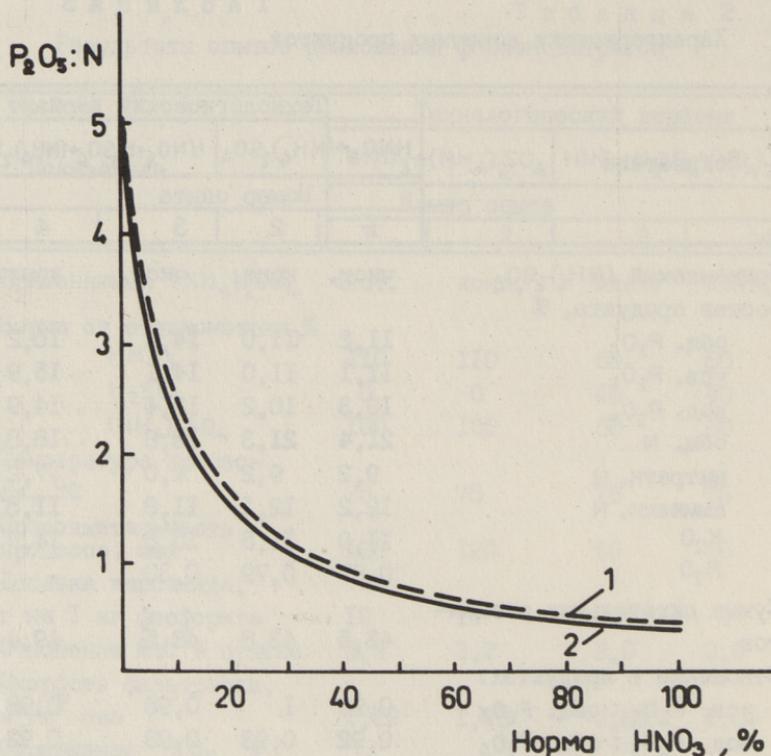


Рис. 1. Расчетное соотношение  $P_2O_5:N$  в азотно-сернокислотно-сульфатной нитрофоске в зависимости от нормы  $HNO_3$  с применением хибинского апатита (кривая 1) и фосфорита чистого типа (кривая 2).

Расчетным путем, применительно к разложению смесью  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  фосфорита чистого типа и хибинского апатита, показана возможность получения нитрофоски с соотношением  $P_2O_5:N$  от 5:1 до 0,4:1 (рис. 1), т.е. комплексных удобрений всех марок, требуемых в сельском хозяйстве нашей страны [13], и тем самым выявлена гибкость данного варианта.

Проведенное исследование показало перспективность использования оболочных фосфоритов (например, производимой в настоящее время кингисеппской фосфоритной муки) для производства нитрофоски конверсионным способом. Эта схема производства сложных удобрений является экологически более приемлемой, чем сернокислотные способы переработки фосфатного сырья.

## Л и т е р а т у р а

1. Разработка способа получения высококонцентрированных водорастворимых удобрений способом азотно-серноокислотного разложения апатита / Т.Ф. Абашкина, Е.К. Шмульян, А.С. Оберберг и др. // Тр. НИУИФ. 1973. Вып. 221. С. 121-127.

2. Исследование процесса получения нитроаммофоски из ковдорского апатита концентрата / Т.Ф. Абашкина, Е.К. Шмульян, Т.В. Дорошина и др. // Тр. НИУИФ. 1979. Вып. 234. С. 3-11.

3. А а с а м я э Э., В е й д е р м а М. Получение нитрофоски из раквереских фосфоритов азотнокислотно-сульфатным способом // Изв. АН ЭССР. Химия. 1985. Т. 34. № 3. С. 165-169.

4. А а с а м я э Э., В е й д е р м а М. Получение разных марок нитрофоски из раквереского фосфоритного концентрата с высоким содержанием магния // Изв. АН ЭССР. Химия. 1987. Т. 36. № 1. С. 1-5.

5. А а с а м я э Э.Э., В е й д е р м а М.А., К у д р я в ц е в а Е.Н. Азотнокислотно-сульфатная переработка тоолсеского фосфорита // Хим. пром-сть. 1984. № 7. С. 406-408.

6. А а с а м я э Э., В е й д е р м а М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для азотнокислотной переработки // Изв. АН ЭССР. Химия. 1983. Т. 32. № 4. С. 242-245.

7. А а с а м я э Э., В е й д е р м а М. Азотнокислотно-сульфатная переработка фосфоритов Раквереского месторождения // Изв. АН ЭССР. Химия. 1984. Т. 33. № 2. С. 73-78.

8. Л а м п В.Н., Б р и з и ц к а я Н.М., А б а ш к и н а Т.Ф. Изучение процесса конверсии фосфогипса в сульфат аммония на полужаводской установке // Тр. НИУИФ. 1979. Вып. 234. С. 20-23.

9. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. М., 1975. 218 с.

Ю. Пыльдме М.Э., Пыльдме Ю.Х., Борисова Г.С. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотоколориметрии // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1976. № 397. С. 59-64.

II. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Е.С. Тумаркина, Г.В. Бельченко. Л., 1963. 376 с.

И2. Кочетков В.Н. Технология комплексных удобрений. М., 1971. 200 с.

И3. Справочная книга по химизации сельского хозяйства. М., 1969. 656 с.

J. Kudrjajtseva, E. Aasamäe

Nitrofoska saamine Baltikumi fosforiidist  
konversioonmeetodil

Kokkuvõte

Selgitati võimalust konverteerida  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahuse abil fosfokipsi, mis on saadud oobolusfosforiidi töötlemisel nitrofoskaks. Uuriti puhast ja ferroidset tüüpi fosforiidi flo-tatsioonkontsentratsioonidest nitrofoska valmistamist, kasutades reagentlahuseid  $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  või  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Seejuures  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  lahust saadi puhtast soolast või fosfokipsi konversiooni tulemusena. Ilmnes, et konversioonmeetodi puhul fosforiidi lagundamise ja filtraadi töötlemise staadiumide näitajad ei muutu ja valmisprodukti kvaliteet ei halvene. Määrati nitrofoska hügrooskoopsus ja selgitati tema konditsioneerimise vajadus.

Receiving Nitrophoska from Baltic Phosphorites  
by Sulphate Recycle Process

Abstract

Possibility of converting phosphogypsum, received in the process of producing nitrophoska from shelly phosphorite, with the solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  has been shown. Obtaining nitrophoska from flotation concentrates of "pure-type" and "ferroïdic"(nonpyritic) phosphorite, using reagent solutions  $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  or  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{SO}_4$ , has been studied. At the same time the solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  is received from pure reagent or produced by converting phosphogypsum. It has been established that in the case of recycling sulphate the indices of the stages of decomposition of phosphorite and processing of filtrate do not exchange and the quality of product does not worsen. Caking degree of the nitrophoska has been estimated and the necessity of its conditioning has been shown.

Т.Б. Кальеве, Р.О. Куусик,  
Х.И. Вескмяэ

### АГЛОМЕРАЦИЯ ФОСФОРИТА ПРИ ОБЖИГЕ ЕГО В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

При термообработке фосфатного сырья, особенно в печах кипящего слоя, особое значение имеет правильный выбор технологического режима обжига, чтобы избежать образование спеков, приводящих к агломерации материала и нарушению процесса.

Целью настоящей работы было изучение взаимосвязи между температурой начала агломерации частиц неклассифицированных фосфоритных концентратов (с крупностью материала 0-4 мм) месторождений Кокджон (бассейна Каратау) и Егорьевск (Моск. обл.) с их фракционным и химическим составом. В использованной пробе фосфоритного концентрата месторождения Кокджон в сравнении с концентратом Егорьевского месторождения содержалось больше  $P_2O_5$  (соответственно, 24,8 и 19,1 %).  $MgO$  (2,25 и 0,87 %) и  $CO_2$  (6,8 и 4,85 %), и меньше полуторных оксидов (2,60 и 12,61 %) и оксидов калия-натрия (0,81 и 1,81 %) (табл. I). По данным рентгенофазового анализа на дифрактометре "Дрон-0,5" с железным анодом, основными примесными минералами в фосфорите месторождения Кокджон являлись доломит, кальцит, кварц, гидрослюда, пирит, а в егорьевском фосфорите кроме названных еще глауконит и сидерит.

Обжиг фосфорита проведен на огневом стенде с печью кипящего слоя диаметром 60 мм. Методика проведения опытов была следующая: после подогрева печи до 900 °С в ней создали с фракцией фосфорита 1-2 мм, при скорости газового потока 3,2 м/с кипящий слой. После стабилизации температуры в слое начали непрерывную загрузку фосфорита. Печь работала при удельной загрузке 850 кг неклассифицированно-

го фосфорита на квадратный метр площади сечения печи в час. На каждом температурном режиме работали не менее 40 минут (температуру поднимали шагом 20–30 °С), отбирая пробы продукта, а также пыли, выходящие из печи вместе с дымовыми газами за каждые 10 минут, в которых определяли фракционные составы и содержание основных компонентов.

Термические свойства образцов изучались с применением методов термогравиметрического анализа, высокотемпературной (МНО-2, фирмы "Carl Zeiss", Jena) и сканирующей электронной микроскопии (BS-300, фирмы "Tesla", СССР), определением изменений удельной электропроводности. Термический анализ образцов был проведен на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ (ВНР) при скорости нагрева 7,5 град/мин и чувствительности по ДТА и ДТГ 1/3 в стационарной атмосфере воздуха.

Наблюдаемые экзоэффекты с максимумами при 250 и 440 °С на термограмме фосфорита месторождения Кокджон (рис. 1, кривая 2) связаны с окислением, соответственно, органического вещества и пирита. При этих температурах выделяется адсорбционная, а также часть химически связанной воды из состава сопутствующих минералов. Выше 650 °С наряду с продолжением выделения связанной воды начинается разложение доломита. Эндотерма с максимумом при 710 °С соответствует разложению  $MgCO_3$ , а при 830 °С – разложению  $CaCO_3$  (I). Эндоеффекты выше 900 °С связаны с взаимодействием кремнезема со свободными оксидами кальция и магния с образованием силикатов, полиморфными превращениями кремнезема, разложением сульфатов и силикатов, переходом материала в жидкоплавкое состояние (2, 3). Общие потери массы до 900 °С составляют 8,65 %, до 1400 °С – 10,9 %. При нагреве фосфорита Егорьевского месторождения до 550–600 °С дополнительно протекает окисление двухвалентного железа глауконита, а в интервале температур 600–900 °С разлагаются магнезит и кальцит, начинается выделение  $CO_2$  из структуры фторкарбонат-апатита. Потери массы до 900 °С составляют 9,9 %, а до 1400 °С – 11,9 %.

Температуры, характеризующие термостойкость фосфоритов, определили измерением удельной электропроводности измельченных и таблетированных образцов при постоянном по-

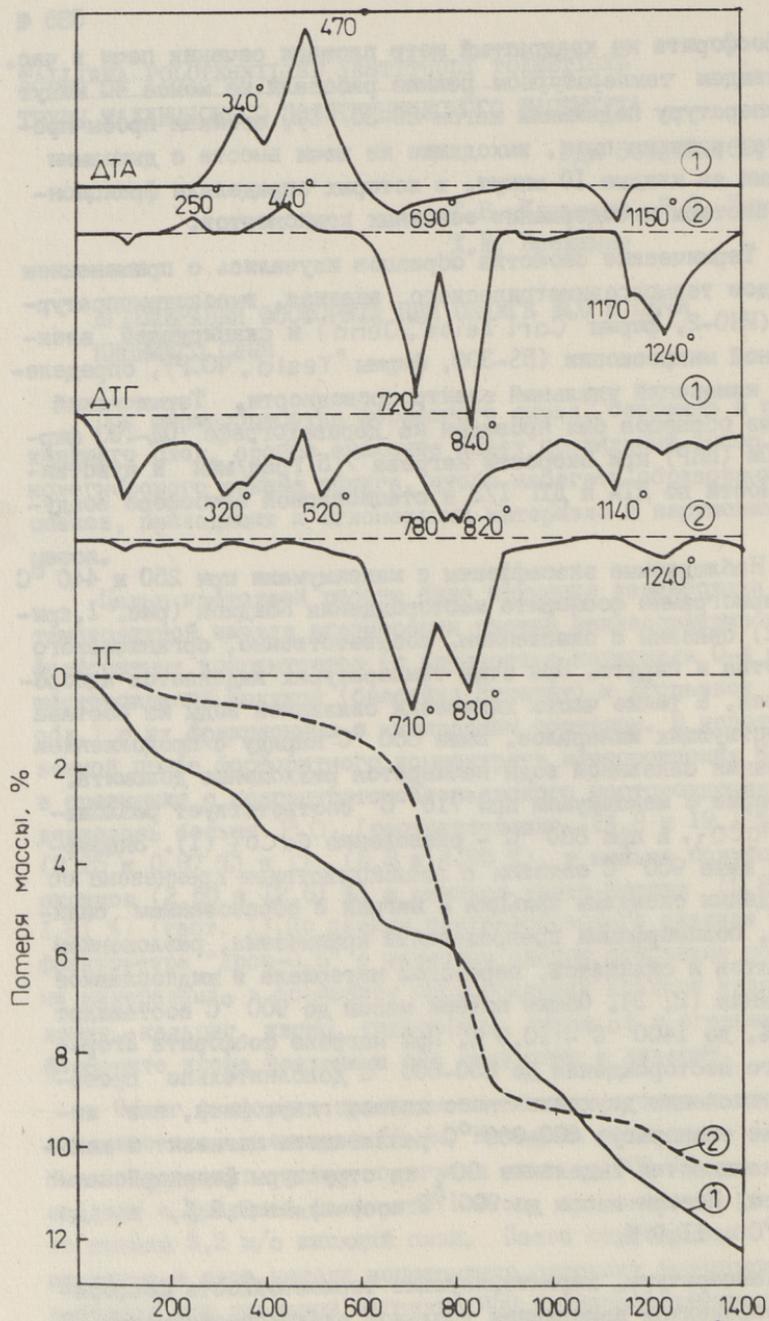


Рис. 1. Термограммы фосфоритов месторождений: 1 - Егорьевск, 2 - Кокджон, t, °C

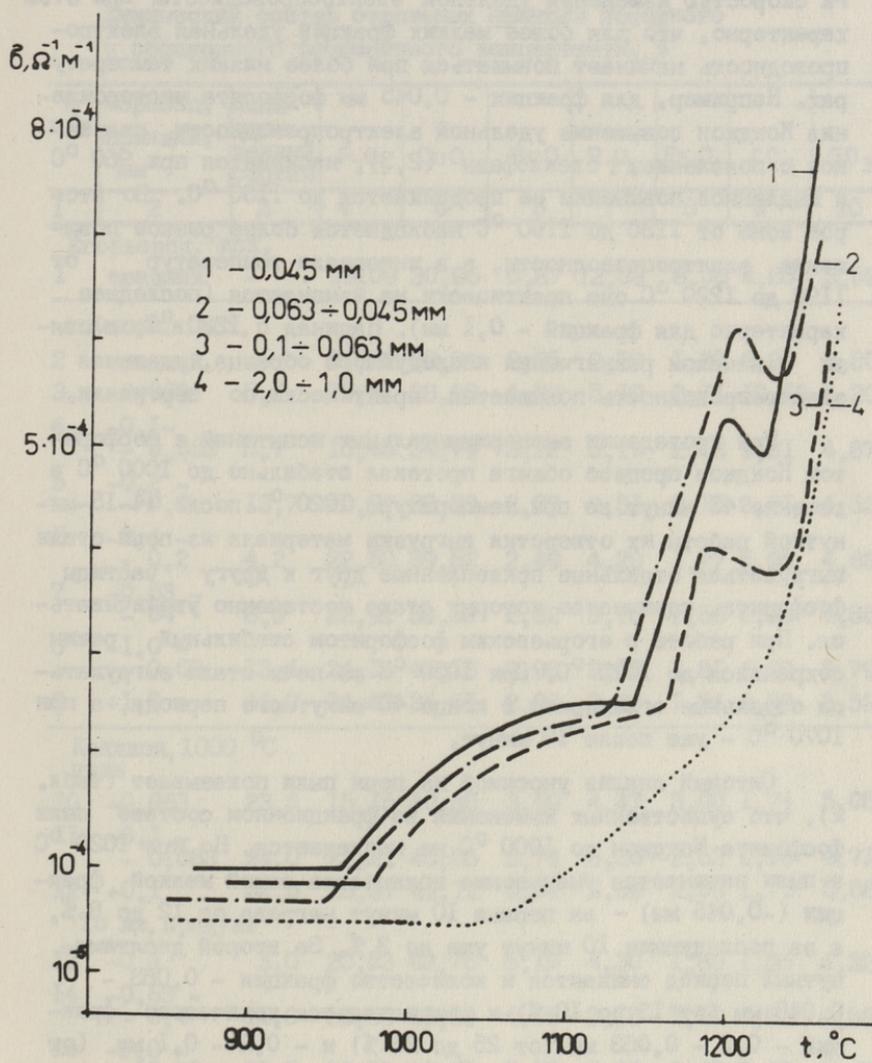


Рис. 2. Удельная электропроводность разных фракций фосфорита месторождения Кокджок в зависимости от температуры нагрева.

вышении температуры (10 град/мин). На рис. 2 можно наблюдать, в основном, три-четыре зоны, отличающиеся друг от друга скоростью изменений удельной электропроводности. При этом характерно, что для более мелких фракций удельная электропроводность начинает повышаться при более низких температурах. Например, для фракции - 0,045 мм фосфорита месторождения Кокджон повышение удельной электропроводности, связанное с появлением стеклофазы (2,3), начинается при 960 °С и медленное повышение ее продолжается до 1130 °С. Во второй зоне от 1130 до 1190 °С наблюдается более резкое повышение электропроводности, а в интервале температур от 1190 до 1220 °С оно практически не изменяется (последнее характерно для фракций - 0,1 мм). Начиная с 1220 °С, в связи с началом размягчения исследуемого образца, удельная электропроводность повышается практически по вертикали.

При проведении экспериментальных испытаний с фосфоритом Кокджон процесс обжига протекал стабильно до 1000 °С в течение 40 минут, но при температуре 1020 ° после 14-15-минутной работы их отверстия выгрузки материала из печи стали выгружаться отдельные прилепленные друг к другу частицы фосфорита, количество которых стало постепенно увеличиваться. При работе с егорьевским фосфоритом стабильный режим сохранялся до 1025 °С. При 1050 °С из печи стали выгружаться отдельные агломераты в конце 40-минутного периода, а при 1070 °С - уже после 10 минут.

Ситовый анализ уносимой из печи пыли показывает (табл. 2), что существенных изменений во фракционном составе пыли фосфорита Кокджон до 1000 °С не наблюдается. Но при 1020 °С в пыли начинается уменьшение количества самой мелкой фракции (-0,045 мм) - за первые 10 минут нагрева от 12 до 8 %, а за последующие 10 минут уже до 3 %. За второй десятиминутный период снижается и количество фракции - 0,063 - 0,045 мм (от 12 до 10 %) и увеличивается количество фракций - 0,1 - 0,063 мм (от 25 до 28 %) и - 0,2 - 0,1 мм (от 39 до 44 %). Аналогичную картину для егорьевского фосфорита наблюдаем при 1070 °С.

Из данных результатов химического анализа отдельных фракций исходного фосфорита месторождений Кокджон, а также продукта и пыли обожженных при 1000 и 1020 °С вытекает

Т а б л и ц а I

Химический состав отдельных фракций исходного  
и обожженного фосфоритного концентрата, %

№ п/п	Образец, фракция, мм	Коли- чест- венный состав	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Егорьевск. исх.									
I	средний	-	19,09	30,96	0,87	12,58	8,06	4,85	3,59
Кокджон. исх.									
2	средний	-	24,82	38,84	2,25	2,59	1,38	6,81	2,80
3	-0,063	5,1	13,01	38,23	4,29	5,10	2,71	10,63	5,20
4	-0,1-								
	-0,063	8,7	15,45	34,79	3,22	5,17	2,53	9,81	4,87
5	-0,2-								
	-0,1	13,7	20,87	38,33	3,83	4,51	2,15	8,61	4,52
6	-0,4-								
	-0,2	4,2	22,50	39,52	2,49	4,20	1,77	5,94	4,62
7	-0,63-								
	-0,04	8,9	22,91	39,50	2,52	3,76	1,66	6,50	4,86
8	-1,0-								
	-0,63	13,4	24,14	42,18	2,99	3,03	1,81	6,39	3,79
9	+1,0	46,0	24,43	36,91	2,08	2,29	1,54	6,30	3,52
Кокджон, 1000 °С									
ПЫЛЬ									
10	-0,063	23,5	15,15	40,30	3,69	4,47	3,00	1,74	5,05
11	-0,1-								
	-0,063	24,0	22,21	40,56	3,74	5,20	2,52	1,98	4,71
12	+0,1	52,5	25,67	42,12	5,04	5,69	2,08	1,76	5,08
То же, продукт									
13	-0,4	3,0	20,53	42,76	5,18	4,30	1,80	1,35	4,32
14	-0,63-								
	-0,4	14,0	26,01	42,89	4,68	3,18	1,59	0,83	4,52
15	-1,0-								
	-0,63	25,5	26,52	40,25	3,33	2,80	1,49	0,62	4,45
16	+1,0	57,7	26,03	40,82	3,03	2,94	1,21	0,40	4,05
Кокджон, 1020 °С									
ПЫЛЬ									
17	-0,063	13,0	14,20	38,59	3,21	4,03	1,16	1,70	5,99
18	-0,1-								
	-0,063	28,5	19,18	39,18	5,79	5,51	1,93	1,36	5,24
19	+0,1	58,5	22,15	42,28	5,14	5,30	2,53	1,21	4,98

Продолжение табл. I

№ n/n	н.о.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.о.	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8
I	21,91	1,20	0,63	1,62	0,05	0,66	1,15	0,095
2	19,82	0,47	0,33	1,57	0,09	0,11	0,80	0,031
3	26,50	0,67	0,33	2,94	0,33	0,39	2,04	0,077
4	25,11	0,79	0,36	2,25	0,21	0,33	1,63	0,074
5	20,03	0,57	0,46	1,84	0,18	0,22	1,46	0,049
6	19,52	0,48	0,26	1,76	0,11	0,19	0,87	0,065
7	18,07	0,41	0,22	1,72	0,11	0,16	0,79	0,028
8	18,46	0,43	0,24	1,75	0,12	0,13	0,76	0,028
9	17,62	0,39	0,22	1,52	0,08	0,09	0,72	0,025
10	21,99	0,33	0,40	2,66	0,24	0,30	1,45	0,046
11	23,77	0,41	0,42	1,83	0,17	0,23	1,05	0,038
12	21,05	0,45	0,43	1,64	0,20	0,22	0,82	0,035
13	21,67	0,40	0,40	2,08	0,25	0,21	1,06	0,038
14	21,81	0,37	0,37	1,63	0,18	0,12	0,84	0,029
15	22,13	0,36	0,38	1,52	0,13	0,11	0,83	0,028
16	21,11	0,30	0,31	1,57	0,12	0,11	0,81	0,024
17	21,81	0,51	0,41	2,72	0,23	0,28	1,54	0,065
18	25,74	0,48	0,47	2,04	0,30	0,29	1,34	0,043
19	28,86	0,56	0,50	1,91	0,23	0,24	1,30	0,045

Т а б л и ц а 2

Результаты ситового анализа пыли, %

Месторождения, температура, °C	Кокджон				Егорьевск		
	980	1000	1020		1050	1070	
			20 мин	20 мин		10 мин	20 мин
-0,045	11	12	8	3	} 13	} 10	} 5
-0,063 - 0,045	13,5	11,5	12	10			
-0,1 - 0,063	22	24	25	28	18	18	13
-0,2 - 0,1	38	40	39	44	48	48	53
+0,2	14	12,5	16	15	23	25	30

(табл. I), что по мере уменьшения размера частиц постепенно увеличивается содержание в ней кремнезема, диоксида углерода, полуторных оксидов, общей серы, оксидов калия и натрия, уменьшается содержание  $P_2O_5$  и оксида кальция (данные рентгенофазового анализа также подтверждают, что примесные минералы сконцентрированы в более мелких фракциях). В ходе обжига при 1000 °C заметно возрастает содержание минералов на базе оксидов калия, натрия, магния, алюминия и кремния, а при 1020 °C и оксида железа, как в более крупных фракциях пыли, так и в самой мелкой фракции продукта. Для егорьевского фосфорита аналогичные явления наблюдаются при 1050-1070 °C. Причиной такого распределения компонентов является обстоятельство, что примесные минералы - кремнезем, глауконит, гидрослюда и др., сконцентрированы в более мелких фракциях, а по мере повышения температуры обжига эти легкоплавкие минералы подвергаются размягчению в первую очередь. Под сканирующим электронным микроскопом хорошо видно, как мелкие частицы, прилипая друг к другу, а также на поверхности более крупных частиц, образуются агломераты.

При сопоставлении результатов высокотемпературной микроскопии (таблетки) и испытаний в печи с псевдоожиженным слоем (куски фосфорита) вытекает, что для таблетированных образцов мелких фракций фосфорита повышение удельной электропроводности начинается на 50-70 ° ниже, чем истинная агломерация в условиях псевдоожижения. Причиной является

обстоятельство, что в условиях псевдооживления первоначальное количество жидкой фазы остается внутри пор кусков фосфорита, которые образуются в ходе выделения кристаллизационной и связанной воды, сгорания органического вещества и пирита, разложения карбонатов и только при увеличении количества ее по мере повышения температуры и длительности нагрева, она появляется на поверхности частиц.

Таким образом, установлено, что агломерация неклассифицированного фосфорита месторождений Кокдзон и Егорьевск при обжиге материала в печи кипящего слоя начинается, соответственно, при 1000-1020 и 1050-1070 °С. При этом более легкоплавкими являются более мелкие фракции фосфоритных концентратов (частицы ниже 0,1 мм), в которых сконцентрированы минералы, содержащие кремнезем, калий, натрий, магний. Максимальная температура обжига неклассифицированного фосфорита месторождений Кокдзон и Егорьевск для устойчивой работы установки кипящего слоя составляет, соответственно, 950-960 и 980-1000 °С.

## Л и т е р а т у р а

1. Wieszorek - Siurova K., Paulik F. Influence of foreign materials upon the thermal decomposition of dolomite, calcite and magnesite. Part I. Influence of sodium chloride // *Thermochemica Acta*. 1980. 38. P. 157-164.

2. Лукашов И.Л., Назаров Е.А., Пучкова Б.Б. и др. Изменение фазового состава при нагревании фосфоритов бассейна Каратау. Черкассы, 1979 (деп. НИИТЭХИМ, № 2248/78).

3. Цимерманис Ф.Х., Тумашов В.Ф., Глуховский Л.И. и др. Изменение свойств фосфатного сырья в процессе его термообработки // *Хим. пром-сть*. 1979. № 4. С. 217-218.

T. Kaljuvee, R. Kuusik, H. Veskimäe

Fosforiitide aglomeratsioon nende põletamisel  
keevkiahjus

Kokkuvõte

Kokdžoni (Karatau) ja Jegorjevski (Moskva obl.) leiukoha fosforiidi aglomeratsioonimehhanismi ja selle sõltuvust materjali fraktsioonilisest ja keemilisest koostisest uuriti põletamisel keevkiahjus. Selgitati, et Kokdžoni leiukoha fosforiidi aglomeratsioon algab 1000-1020 °C, Jegorjevski leiukoha fosforiidil 1050-1080 °C juures. Kõige kergemini sulavaks osutusid fraktsioonid alla 0,1 mm, kuhu on koondunud räni, naatriumi, kaaliumi, magneesiumi sisaldavad mineraalid.

T. Kaljuvee, R. Kuusik, H. Veskimäe

The Agglomeration of the Phosphorites  
Heated in the Fluidized Bed Kiln

Abstract

The agglomeration of the unclassified phosphorites of Kokjon and Yegoryevsk deposits and their dependence on fractional and chemical composition is studied. It is determined that the agglomeration of the phosphorite of Kokjon deposit starts at 1000-1020 °C; that of Yegoryevsk at 1050-1080 °C. The lowest melting temperature have the fractions with dimension under 0,1 mm, i.e. the minerals containing silicon, sodium, potassium, magnesium.

Р.О. Куусик, А.А. Сиренди,  
Х.И. Вескмяэ

### ОБРАЗОВАНИЕ И СВЯЗЫВАНИЕ СВОБОДНЫХ ОКСИДОВ ПРИ ОБЖИГЕ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

Необходимость обеспечения сельского хозяйства страны фосфорными удобрениями в условиях истощения в ближайшие десятилетия основных эксплуатируемых месторождений ставит задачу изыскания возможностей привлечь к переработке новые источники фосфатного сырья, в частности фосфориты, отличающиеся более низким качеством. Из-за сложного минерального состава фосфоритов традиционные способы обогащения не дают удовлетворительных результатов и являются дорогостоящими. Все это заставляет искать новые комбинированные методы обогащения. С целью обогащения и облагораживания фосфоритов, загрязненных карбонатами и органическим веществом, в мировой практике широко используется их обжиг (кальцинация) [1, 2, 3]. В результате повышается содержание полезных компонентов, исключается вспенивание в процессе кислотного разложения фосфорита, изменяется относительная флотационная селективность компонентов, их растворимость и другие свойства [4, 5].

При обжиге карбонатных фосфоритов образуются свободные оксиды кальция и магния, удаление которых в последующих стадиях обогащения существенно сокращает расход реагентов и улучшает качество получаемой экстракционной фосфорной кислоты [6]. Однако, при термообработке карбонатно-силикатных фосфоритов могут протекать твердофазные превращения с образованием силикатов, ферритов и алюминатов кальция, магния и других соединений [7], что приводит к снижению содержания  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  и  $\text{MgO}_{\text{своб.}}$  в материале. Поэтому сохранение максимального содержания свободных оксидов является при обогащении одной из целей обжига, в от-

личие от процесса термopодготовки в процессе производства фосфора, когда целью обжига является полное связывание свободных оксидов [9].

Целью настоящей работы было изучение закономерностей образования и связывания свободного оксида кальция при обжиге некоторых разновидностей фосфоритов Каратауского бассейна.

В качестве сырья использовали дробленые мытые концентраты месторождений Кокджон, Аксай, Джанатас, полученные из Государственного института горнохимического сырья (табл. I). Карбонаты представлены в этих фосфоритах в виде доломита и кальцита [5]. Из-за высокого содержания карбонатов и кремнезема они могут быть причислены к карбонатно-кремнеземистому типу фосфоритов.

Нагревание проводили в муфельной печи в лодочке с монослоем материала. Печь нагревали до заданной температуры, лодочки с фосфоритом помещали в печь и выдерживали определенное время. После охлаждения образца в эксикаторе в нем определяли содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  и  $\text{CO}_2$  этиленгликолемым и объемным методами, соответственно.

Первая серия экспериментов была сделана на базе фосфоритов Кокджон и Аксай с целью определения общих закономерностей процесса обжига. Установлено, что остаточное содержание  $\text{CO}_2$  в обожженном фосфорите снижается по мере увеличения температуры и продолжительности нагрева (рис. 1А и 2). При температурах выше  $850^\circ\text{C}$  содержание  $\text{CO}_2$  существенно не зависит от крупности частиц (рис. 1А), а при температурах до  $800\text{--}850^\circ\text{C}$  выделение  $\text{CO}_2$  снижается с увеличением размеров частиц свыше  $4\text{--}5$  мм. Основное количество  $\text{CO}_2$  (до остаточного содержания ниже 1 %) выделяется в течение 10–15 минут нагрева.

Содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  растет в обожженном фосфорите сначала синхронно снижению содержания  $\text{CO}_2$  (рис. 1А, В, 2А), достигает (в общем случае) максимума и затем снижается. Типичный ход кривых содержания  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  в фосфорите, обожженном в умеренных условиях, представлен на рис. 2А. В поле I декарбонизация протекает с низкой скоростью, в поле II скорость декарбонизации больше скорости связывания

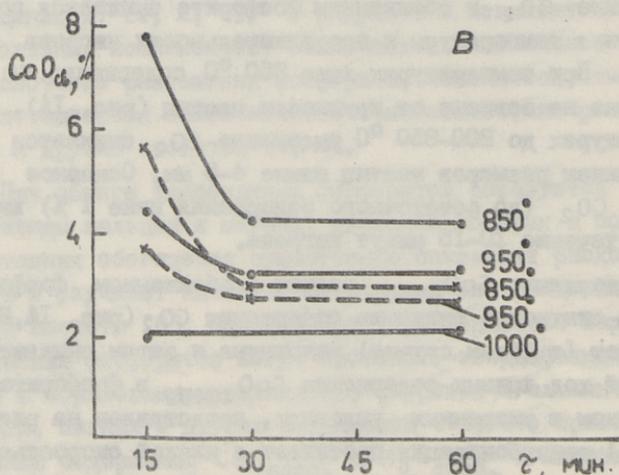
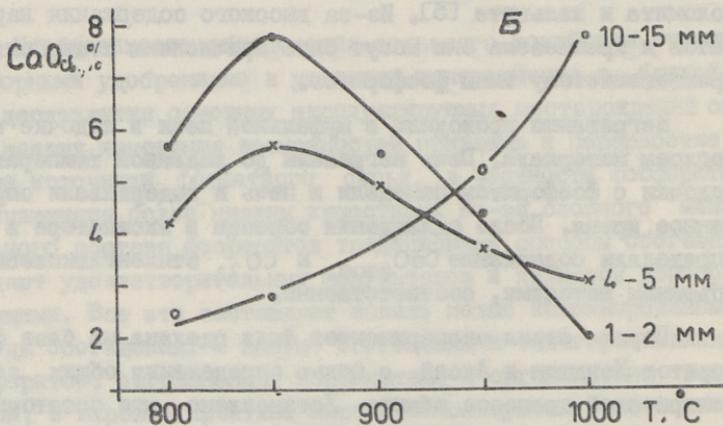
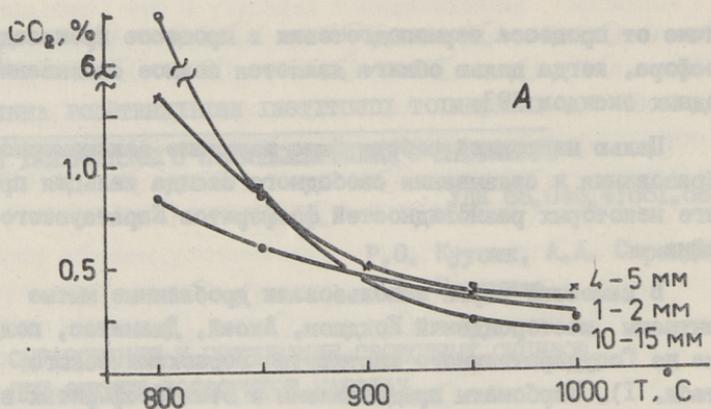


Рис. 1. Содержание CO<sub>2</sub> и CaO<sup>своб.</sup> в обожженном фосфорите Кокджон от температуры нагрева и крупности частиц (А и Б, время нагрева 15 мин.), в зависимости от продолжительности нагрева (В, 1-2 мм - сплошные, 4-5 мм - пунктирные кривые).

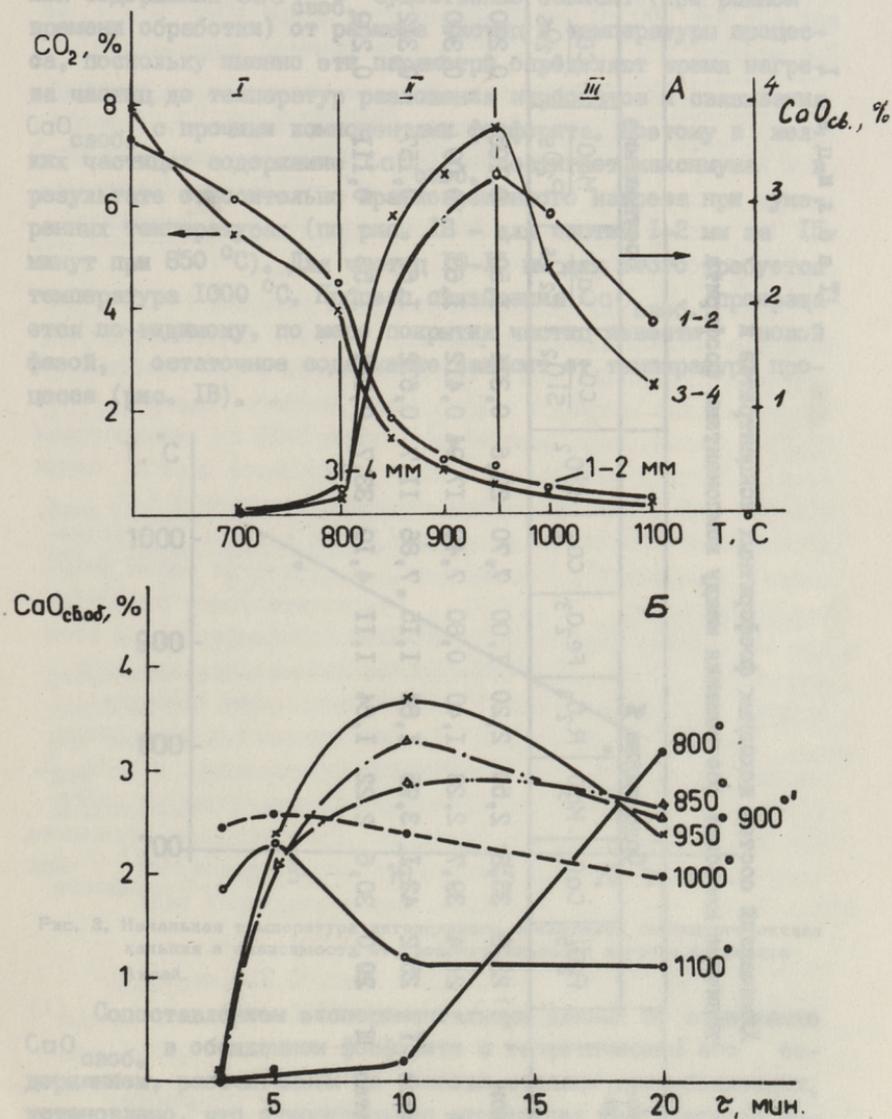


Рис. 2. Содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  и  $\text{CO}_2$  в обожженном фосфорите Аксай в зависимости от размера частиц (А), продолжительности и температуры нагрева (Б, класс 3-4 мм), 800 °С - начало интенсивного образования  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ , 950 °С - начало интенсивного связывания  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ .

Таблица I

Химический состав исходных фосфоритных концентратов и типичные массовые соотношения между компонентами фосфорита

№ образца	Место-рождение	Содержание %							Соотношения			
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
I	Кокштон	23,8	35,8	2,50	2,20	1,00	7,70	20,6	0,374	1,50	0,105	0,290
2	Аксай	24,4	39,7	2,28	1,40	0,80	7,40	17,94	0,412	1,63	0,09	0,300
3	Джанатас I	25,2	42,1	3,95	1,84	1,15	7,86	11,7	0,672	1,67	0,157	0,312
4	Джанатас III	20,0	30,6	2,22	1,64	1,11	4,19	33,7	0,124	1,53	0,111	0,209

$\text{CaO}$  свобод., в поле III заканчивается процесс декарбонизации и превалирует процесс связывания  $\text{CaO}$  свобод. Ход кривых изменения содержания  $\text{CaO}$  свобод. существенно зависит (при равном времени обработки) от размера частиц и температуры процесса, поскольку именно эти параметры определяют время нагрева частиц до температур разложения карбонатов и связывания  $\text{CaO}$  свобод. с прочими компонентами фосфорита. Поэтому в мелких частицах содержание  $\text{CaO}$  свобод. достигает максимума в результате относительно кратковременного нагрева при умеренных температурах (по рис. 1В - для частиц 1-2 мм за 15 минут при  $850^\circ\text{C}$ ). Для частиц 10-15 мм для этого требуется температура  $1000^\circ\text{C}$ . Процесс связывания  $\text{CaO}$  свобод. прекращается по-видимому, по мере покрытия частиц извести новой фазой, остаточное содержание зависит от температуры процесса (рис. 1В).

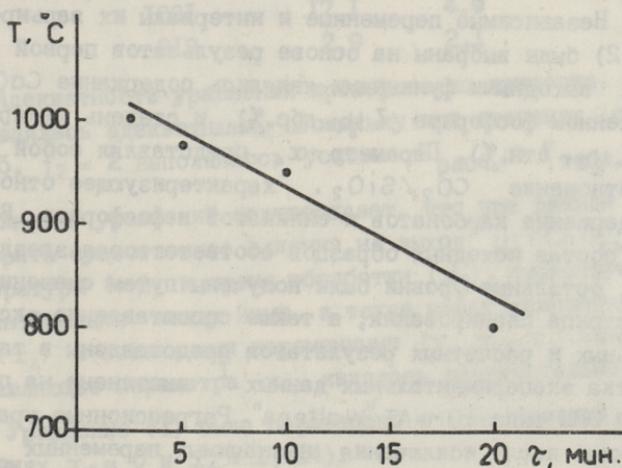


Рис. 3. Начальная температура интенсивного связывания свободного оксида кальция в зависимости от продолжительности нагрева фосфорита Аксай.

Сопоставлением экспериментальных данных по содержанию  $\text{CaO}$  свобод. в обожженном фосфорите с теоретическим его содержанием, рассчитанном на основе степени декарбонизации, установлено, что относительное отставание фактического содержания  $\text{CaO}$  свобод. от расчетного резко возрастает после точки максимума кривой содержания  $\text{CaO}$  свобод. Исходя из этого, обработка данных рис. 2В позволила установить зависи-

мость между температурой максимального содержания  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  и временем обработки (рис. 3). Видно, что максимальное содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  достигается в фосфорите Аксай обработкой его при  $800^\circ\text{C}$  за 20–23 минуты, а при  $1000^\circ\text{C}$  – за 3–4 минуты.

При обработке фосфорита Кокджон максимальное содержание  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  достигается при температуре  $850^\circ\text{C}$ , а фосфорита Аксай – при  $950^\circ\text{C}$ . Это объясняется, по-видимому, отличием химического состава – в фосфорите Кокджон соотношение  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$  ниже, что свидетельствует об относительно большем избытке кремнезема.

Вторая серия экспериментов была выполнена на базе образцов месторождения Джанатас. С целью формализации получаемой информации опыты были выполнены в соответствии с ортогональной матрицей планирования второго порядка типа  $2^4$  [8]. Независимые переменные и интервалы их варьирования (табл. 2) были выбраны на основе результатов первой серии опытов; выходными функциями являлись содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  в обожженном фосфорите ( $y_1$ , абс.%) и степень декарбонизации ( $y_2$ , отн.%). Параметр  $x_4$  представлял собой весовое соотношение  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$ , характеризующее относительное содержание карбонатов и силикатов в фосфорите. В этом случае состав исходных образцов соответствовал звездным точкам, остальные уровни были получены путем смешения.

Матрица планирования, а также сопоставление экспериментальных и расчетных результатов представлены в табл. 3. Обработка экспериментальных данных <sup>1</sup> выполнена на персональной ЭВМ типа IBM-AT "Walters". Регрессионные уравнения, полученные после исключения незначимых переменных при  $t = 2,23$ ;  $f = 10$ ,  $R = 0,95$ , имеют следующий вид: <sup>2</sup>

$$y_1 = 3,325 + 1,14 x_1 + 0,4096 x_2 - 0,3944 x_1 x_2 + \\ + 0,5669 x_1 x_4 - 0,2713 x_2 x_4 - 0,2281 x_3 x_4 - \\ - 0,7692 x_1^2 - 0,6605 x_2^2 + 0,3195 x_3^2. \quad (I)$$

<sup>1</sup> Обработка выполнена под руководством Ю. Старкопфа.

<sup>2</sup> Переменные представлены в нормализованном виде.

$$y_2 = 86,2 + 18,665 x_1 + 9,246 x_2 - 4,132 x_4 - 5,075 x_1 x_2 + 5,019 x_1 x_4 - 3,488 x_2 x_4 - 6,24 x_1^2 - 7,415 x_2^2. \quad (2)$$

Т а б л и ц а 2

Независимые переменные и интервалы их варьирования

Уровень	Переменные			
	Температура, °C $x_1$	Продолжительность, мин. $x_2$	Диаметр частиц, мм $x_3$	$CO_2/SiO_2$ $x_4$
0	925	10	3-4 (3,5)	0,3987
max +1	1000	15	4-5 (4,5)	0,5926
min -1	850	5	2-3 (2,5)	0,2048
$\Delta x_i$	75	5	1	0,1939
$\alpha = 1,414 \Delta x_i$	106	7,1	1,4	0,2742
+ $\alpha$	1031	17,1	4,9	0,6729
- $\alpha$	819	2,9	2,1	0,1245

Адекватность уравнений проверена по критерию Фишера. Они являлись адекватными, поскольку при степенях свободы  $f_1 = 15$ ,  $f_2 = 2$  выполнялось условие  $F_{расч.} < F_{табл.}$

Анализ уравнений подтверждает, что при данном типе фосфорита существенное влияние на выход  $y_1(CaO_{св.})$  имеют температура ( $x_1$ ) и время обработки ( $x_2$ ), существует сильная интеракция между ними, а также между химическим составом ( $x_4$ ) и остальными переменными ( $x_1, x_2, x_3$ ). Квадратичное составляющее параметра  $x_4$  являлось незначительным.

Уравнение (1) было переведено в канонический вид (при условиях  $x_3 = 0$  и  $x_4 = 1,414$ ):

$$y_1 - 4,641 = -0,5105 x_1^2 - 0,9192 x_2^2. \quad (3)$$

Поверхность отклика представляет собой эллипсоидную выпуклость. Расчеты показывают, что максимальное содержание  $CaO_{св.}$  достигается при обжиге фосфорита образца 3 класса 3-4 мм при температуре 1020-1030 °C в течение 8 минут.

Полученные уравнения позволяют рассчитать выходные параметры процесса обжига в интервалах варьирования параметров, однако только в условиях, близких к условиям эксперимента.

Т а б л и ц а 3  
Матрица планирования, результаты опытов и расчета

№	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1^a$	$y_1^p$	$y_2^a$	$y_2^p$
1	+	+	+	+	+	3,30	3,44	96,7	92,8
2	+	-	+	+	+	0,88	0,81	50,9	55,6
3	+	+	-	+	+	4,06	3,95	93,5	91,4
4	+	-	-	+	+	0,19	-0,25	45,7	33,9
5	+	+	+	-	+	3,77	3,89	94,3	92,8
6	+	-	+	-	+	0,72	1,27	44,9	55,6
7	+	+	-	-	+	4,82	4,41	86,8	91,4
8	+	-	-	-	+	0,12	0,20	43,8	33,9
9	+	+	+	+	-	3,68	3,30	92,4	98,0
10	+	-	+	+	-	2,37	2,95	88,6	80,8
11	+	+	-	+	-	3,04	2,73	91,2	82,7
12	+	-	-	+	-	1,05	0,80	57,6	45,2
13	+	+	+	-	-	2,12	2,85	93,5	98,0
14	+	-	+	-	-	2,55	2,49	81,8	80,8
15	+	+	-	-	-	2,46	2,27	92,5	82,7
16	+	-	-	-	-	0,35	0,34	35,5	45,2
17	+	+1,414	0	0	0	3,13	3,40	94,2	100,1
18	+	-1,414	0	0	0	0,45	0,18	37,2	47,3
19	+	0	+1,414	0	0	3,74	2,58	92,3	84,4
20	+	0	-1,414	0	0	0,28	1,43	34,4	58,3
21	+	0	0	+1,414	0	4,15	3,96	77,1	86,2
22	+	0	0	-1,414	0	3,77	3,96	91,9	86,2
23	+	0	0	0	+1,414	3,80	3,33	80,3	80,4
24	+	0	0	0	-1,414	1,92	3,33	87,2	92,0
25	+	0	0	0	0	3,61	3,33	89,4	86,2
26	+	0	0	0	0	3,72	3,33	90,4	86,2
27	+	0	0	0	0	3,94	3,33	94,0	86,2

Интенсификацией тепло- и массообменных процессов можно существенно сместить точку максимума  $y_1$ . Например, в печи кипящего слоя максимальное содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  было достигнуто обработкой образца 3 при 900 °С в течение 2-3 минуты.

Таким образом, процессы образования и связывания  $\text{CaO}_{\text{св.}}$  протекающие при обжиге карбонатно-кремнистых фосфоритов,

имеют сложный характер. Поэтому оптимальные условия обжига должны быть определены для каждого типа фосфорита. Они зависят от поставленной цели обжига, состава и свойств обжигаемого фосфорита, а также от аппаратного оформления процесса.

### Л и т е р а т у р а

1. Calcined phosphate rock // Phosphorus and Potassium. 1969. N 41. P. 13-19.

2. Дегтярев В.А., Покрышкин В.И., Бойко Н.Н. Добыча и обогащение фосфоритов месторождений Северной Африки и Ближнего Востока // Хим. пром. 1972. № 3. С. 226-230.

3. Ресурсы, добыча и обогащение фосфатного сырья за рубежом // Обзорная информация. Сер. Горнохимич. промышленность. М.: НИИТЭХИМ, 1987.

4. Ульянов Н.С., Машьянова А.В., Холмянский И.Я. Влияние обжига на флотуемость минералов фосфоритной руды // Хим. пром. 1968. № 7. С. 528-530.

5. Шумаков Н.С., Талхаев М.П., Ковалев О.С. и др. Термическая обработка и окускование фосфатного сырья. М.: Химия, 1987. 192 с.

6. Асаямяз Э.Э., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Получение экстракционной  $H_3PO_4$  и аммофоса из термически обработанных фосфоритов бассейна Каратау // Хим. пром. 1974. № 10. С. 756-759.

7. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965. 474 с.

8. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии // М.: Высшая школа. 1978. 317 с.

9. Назаров Е.А., Ершов В.А., Султанова Н.Г. Влияние свободной окиси кальция на свойства обожженных фосфоритов Каратау // Исследования в области производства фосфора и его соединений. Л., 1977. 49-53 (Тр. ЛенНИИГипрохима, вып. 27).

R. Kuusik, A. Sirendi, H. Veskimäe

Vabade oksiidide tekkimine ja sidumine  
karatau fosforiidide kuumutamisel

Kokkuvõte

Uuriti kõrgkarbonaatsete Karatau basseini fosforiidide dekarboniseerimise, vabade oksiidide tekkimise ja sidumise kineetikat statsionaarses kihis. Leiti, et nende protsesside käik sõltub kuumutustemperatuurist, -ajast, osakese suuruselt ja fosforiidi tüübist. Vabade oksiidide maksimaalne sisaldus kuumutatud fosforiidis saavutati lühiajalisel kuumutamisel (8-15 min.) temperatuuridel 850-1000 °C.

Katseandmete statistilise töötlemise tulemusena koostati teise astme regressioonvõrrandid, mis kirjeldavad nende protsesside kulgemist antud fosforiididele.

R. Kuusik, A. Sirendi, H. Veskimäe

Formation and Binding up of Free Oxides by  
Heating the Phosphate Rocks from Karatau Deposit

Abstract

The kinetics of calcination of the carbonate-rich phosphate rocks from Karatau deposit was studied by heating the sample in the stationary layer.

It was found that the amount of free calcium oxide in the heated sample depends on temperature and continuance of heating, on diameter of particles and also on the type of phosphate rock. The preservation of the maximum amount of calcium oxide in the process is guaranteed by short-term heating (8-15 minutes) at 850-1000 °C.

Regression equations of second grade describing these processes were elaborated.

Л. Вийсимаа, Г. Березин, В. Федорович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРФОСФАТА  
С ДОБАВКАМИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Значение микрокомплексных удобрений постоянно возрастает. Это обусловлено исключительной ролью микроэлементов (МЭ) в жизнедеятельности растений и животных, а также увеличением их выноса из почв в условиях интенсивного земледелия.

Известные способы производства микрокомплексных удобрений различаются стадиями введения и видом микродобавок. В СССР выпускается в настоящее время лишь сравнительно небольшое количество боросуперфосфата по методу сухого смешения с борной кислотой перед гранулированием, не обеспечивающему равномерного распределения МЭ в готовом продукте [1]. Производство удобрений с добавками других необходимых для питания растений элементов (Cu, Zn, Mn, Mo и др.) промышленностью не освоено. Почвы Эстонии нуждаются большей частью в удобрениях с добавками меди и бора. По данным агрохимиков республики оптимальные концентрации этих элементов должны составлять 0,3% Cu и 0,1% B.

В настоящей работе изучено введение микродобавок на разных стадиях получения простого гранулированного суперфосфата, определены состав и свойства готового продукта.

В опытах применяли производственные образцы суперфосфата — полупродукты, полученные с ПО "Эстонфосфорит". Характеристика исходных образцов представлена в таблице I.

При введении микродобавок на стадии разложения процесс получения суперфосфата (СФ) проводили полностью в лабораторных условиях с применением кольского апатита и 61%-ной серной кислоты.

Таблица I

Средний состав производственных проб  
суперфосфата

Характеристика суперфосфата	Состав, %				Кoeffи- циент разло- жения
	$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ усв.	$P_2O_5$ своб.	$H_2O$	
Подкамерный	20,2	17,7	11,3	13,2	87
После I-й стадии нейтрализации (фосфоритной мукой)	21,6	19,4	5,0	12,0	89
После II-й стадии нейтрализации (сланцевой золой)	21,6	20,1	1,5	9,5	93

Условия проведения различных стадий процесса соответствовали производственным. После добавления МЗ проводили все последующие операции с получением гранулированного продукта. МЗ сушили при 85-90 °С в стационарном режиме и классифицировали, отделяя основную фракцию 1-4 мм.

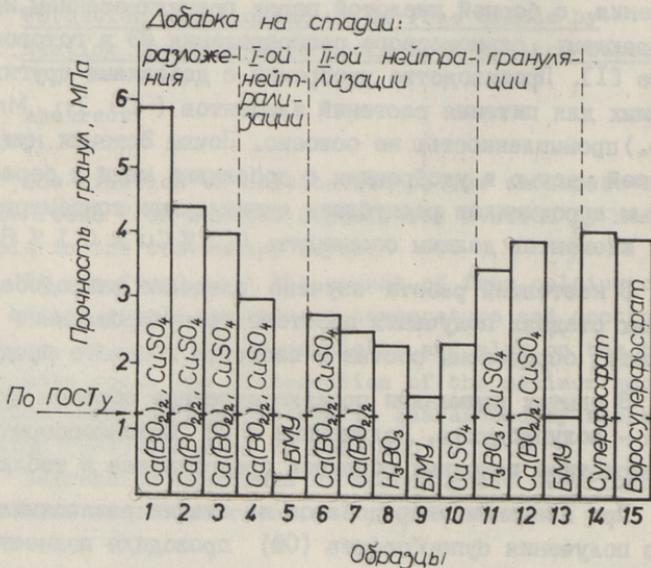


Рис. 1. Влияние вида и способа введения микродобавки на прочность суперфосфата.

В качестве микродобавок использовали товарные продукты - борат кальция ( $46,9\% \text{ B}_2\text{O}_3$ ), борную кислоту ( $99,8\% \text{ H}_3\text{BO}_3$ ), сульфат меди ( $99,7\% \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), а также борно-медное удобрение (БМУ), получаемое в настоящее время на ПО "Эстонфосфорит" на базе бората кальция и сульфата меди и содержащее в среднем  $19,3\% \text{ Cu}$  и  $5,97\% \text{ B}$ . Добавки рассчитывали, исходя из заданного содержания МЭ в готовом продукте ( $0,3\% \text{ Cu}$  и  $0,1\% \text{ B}$ ).

Способы получения и состав образцов суперфосфата, модифицированного МЭ, представлены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, общее содержание МЭ в основном находится на заданном уровне (за исключением некоторых вариантов введения БМУ). Добавки МЭ на стадиях нейтрализации и грануляции улучшали показатели процесса, повышая коэффициент разложения фосфатного сырья на  $3-8\%$ . При проведении процесса разложения в лабораторных условиях за счет несовершенства аппаратного оформления получены пониженные значения этого показателя. Поэтому в данной серии опытов не удалось выявить положительного влияния МЭ на процесс разложения, отмеченного рядом исследователей [2]. Вместе с тем опыты показали, что введение МЭ в пульпу способствует более равномерному распределению МЭ в массе готового продукта и получению прочных гранул. Из данных, приведенных на рис. 1, видно что прочностная характеристика такого СФ (образцы 1-3) значительно превышает требования ГОСТа и положительно отличает его от других образцов. Следует отметить, что на прочность гранул большее влияние оказывает технология получения СФ, т.е. место введения МЭ, чем вид микродобавок.

Исследование микроструктуры гранул модифицированного МЭ суперфосфата проводили на сканирующем электронном микроскопе PS-300 фирмы "Tesla"\*, электронные микрофотографии сколов гранул представлены на рис. 2. На снимках видна блочная пористая структура гранул, характерная для суперфосфата. Кристаллическая структура всех образцов неравномерно зернистая, частицы обладают микрорельефом и включают

\* Анализ выполнен У. Каллауус в лаборатории электронной микроскопии ТПИ.

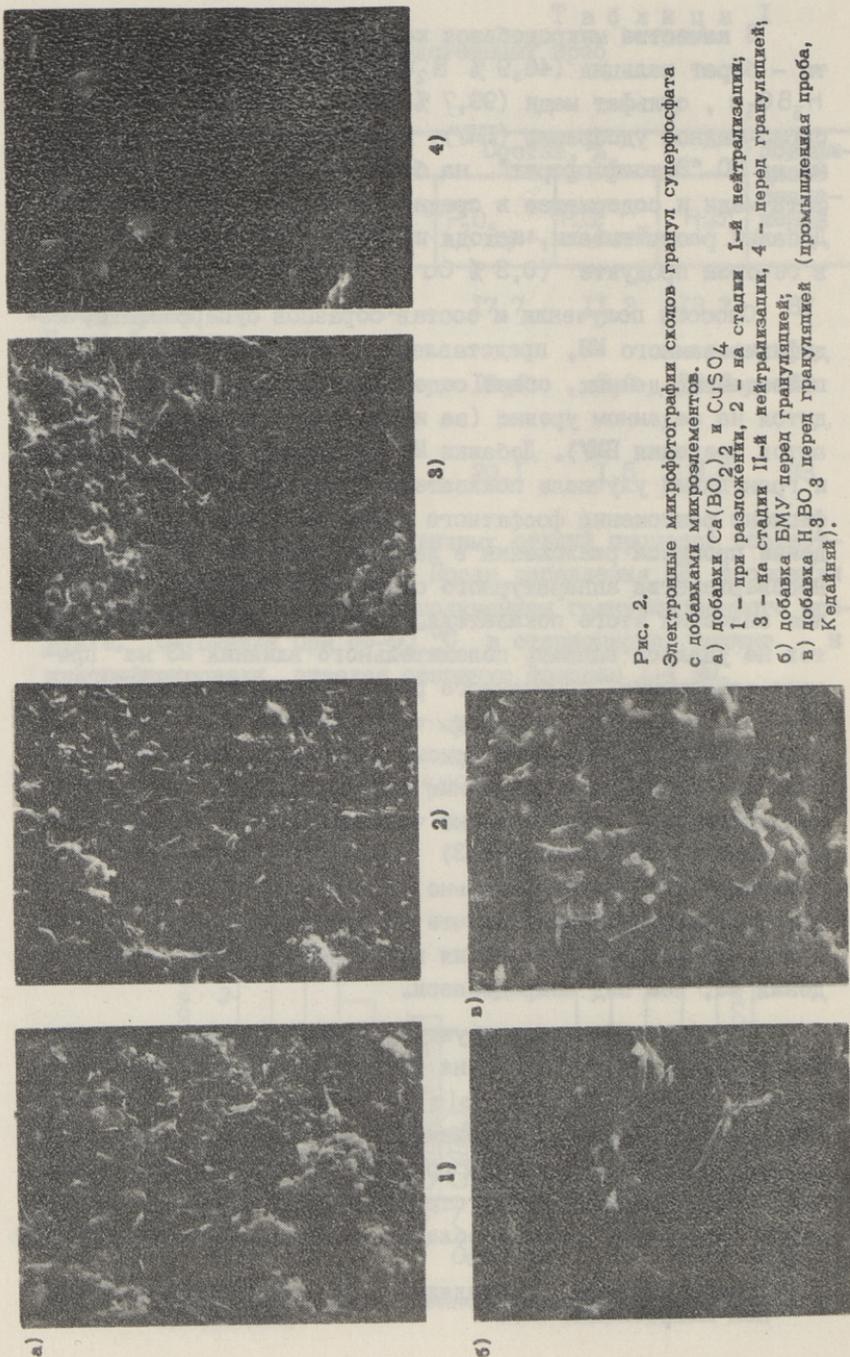


Рис. 2.

Электронные микрофотографии сколов гранул суперфосфата с добавками микроэлементов.

а) добавки  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$  и  $\text{CuSO}_4$

1 - при разложении, 2 - на стадии I-й нейтрализации;

3 - на стадии II-й нейтрализации, 4 - перед грануляцией;

б) добавка БМУ перед грануляцией;

в) добавка  $\text{H}_2\text{BO}_3$  перед грануляцией (промышленная проба, Кадань).

## Условия получения и состав образцов суперфосфата, модифицированного микроэлементами

№ пробы	Способ получения	Содержание, %										К разл.								
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					Cu		B		H <sub>2</sub> O									
		общ.	усл.	своб.	общ.	вод. р.	общ.	вод. р.	общ.	вод. р.										
											3		4	5	6	7	8	9	10	
1	2																			
		Введение МЭ на стадии разложения																		
1	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + апатит; CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21,57	18,62	0	0,30	0,20	0,094	0,056	0,42	86,3										
2	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + апатит; CuSO <sub>4</sub> при грануляции	21,95	17,56	0,86	0,30	0,20	0,094	0,046	0,68	80,0										
3	CuSO <sub>4</sub> при разлож.; Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> на стадии II-й нейтрализации	22,07	19,31	0,46	0,29	0,22	0,071	0,045	1,05	87,5										
		На стадии I-й нейтрализации																		
4	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + CuSO <sub>4</sub>	20,58	20,14	1,28	0,28	0,20	0,067	0,064	1,04	97,9										
5	ВМУ	20,55	20,20	1,17	0,27	0,20	0,089	0,057	1,02	98,3										
		В. На стадии II-й нейтрализации																		
6	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + CuSO <sub>4</sub>	21,23	20,84	0	0,32	0,20	0,078	0,066	0,83	98,2										

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	22,60	21,10	2,0	-	-	0,090	0,090	0,090	1,4 93,4
8	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	22,70	21,30	2,2	-	-	0,090	0,090	0,070	1,4 93,8
9	BMV	21,40	20,53	0	0,30	0,13	0,089	0,064	0,75	95,9
10	CuSO <sub>4</sub>	22,61	21,00	2,2	0,33	0,33	-	-	2,0	92,9
	На стадии грануляции									
11	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + CuSO <sub>4</sub>	21,36	20,61	0	0,33	0,13	0,08	0,064	3,1	96,5
12	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + CuSO <sub>4</sub>	21,48	20,10	0	0,29	0,08	0,07	0,068	3,54	93,6
13	BMV	21,15	20,28	0	0,16	0,07	0,041	0,034	0,7	95,6
	Товарные продукты									
14	СФ без добавок МЭ (Маарду)	21,66	19,56	0,18	-	-	-	-	0,51	90,3
15	Боросуперфосфат (Кедейный)	22,23	20,58	0,93	-	-	0,26	0,17	1,15	92,6

мелкодисперсный материал. Это свидетельствует о наличии многих фаз, отличающихся по размеру (от долей микрона до сотни микрон и более), форме частиц и твердости. Наиболее плотной внутренней структурой (и, как следствие, большей прочностью) обладают образцы  $\text{СФ}$  с добавкой  $\text{МЭ}$  на стадии разложения и второй нейтрализации. Очевидно, в этом случае структурирующее влияние микродобавок, обусловленное их химическим взаимодействием с макрокомпонентами, проявляется наиболее сильно.

В изученных вариантах степень равномерности распределения  $\text{МЭ}$  в готовом продукте составляла при введении добавок на стадии разложения 95–98 %, на стадиях нейтрализации – 75–85 %, при грануляции – 60 %, т.е. практически не отличалась от данных, приведенных в работе [3].

Пониженное содержание водорастворимой формы  $\text{МЭ}$  (70–80 % от общего) в ряде проб объясняется избыточной нейтрализацией данных образцов, содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  своб. в них находится ниже допустимых пределов [3–5] и составляет 0–1,2 %. Для получения высокого содержания усвояемой формы  $\text{МЭ}$  необходимо обеспечение определенных условий нейтрализации и заданной остаточной кислотности готового продукта. С целью установления побочного нейтрализующего влияния микродобавок в работе определено изменение свободной кислотности  $\text{СФ}$  с добавками микроэлементов. Как видно из рис. 3, при введении  $\text{МЭ}$  на стадии второй нейтрализации (базовый вариант) наблюдается незначительное снижение кислотности в случае использования бората кальция или смеси его с  $\text{CuSO}_4$ . Борная кислота и сульфат меди нейтрализующим действием не обладают.

Агрохимические испытания полученных образцов  $\text{СФ}$ , проведенные в институте земледелия и мелиорации Эстонской ССР\*, показали высокую эффективность удобрения с добавками меди и бора. В опытах с применением испытуемых образцов  $\text{СФ}$  прибавка урожая ячменя составила от 3 до 12 %. Установлено, что технология получения  $\text{СФ}$  и вид сырья  $\text{МЭ}$  практически не оказывают влияния на усвоение растениями питательных элементов. Поэтому определяющим при выборе

\* Выполнены Р. Калметом и Э. Раудвяли.

сырьевых источников МЭ является их доступность, стоимость, а также обеспечение равномерности распределения МЭ в массе всего продукта. С этой точки зрения ВМУ обладает рядом недостатков - имеет более высокую стоимость за счет дополнительных затрат на стадии приготовления его из исходных компонентов, не обеспечивает однородности микроэлементного состава и достаточно высокого содержания водорастворимой (усвояемой) формы бора и меди.

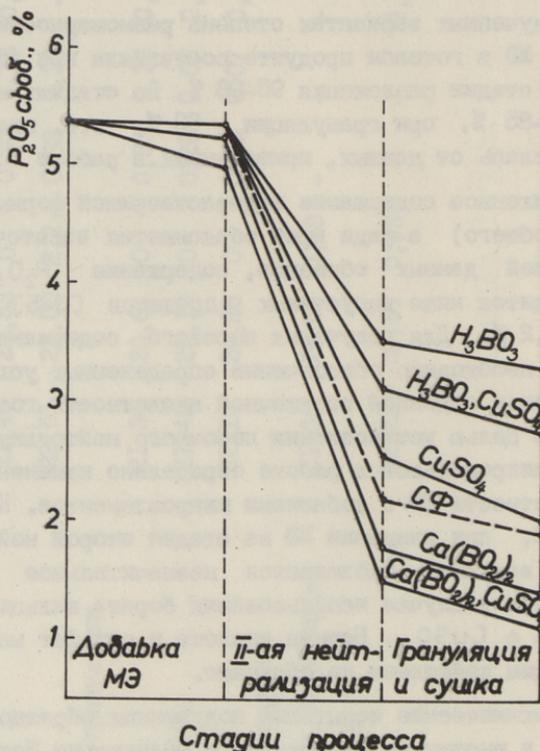


Рис. 3. Изменение остаточной кислотности на стадиях получения суперфосфата.

Предварительными техникоэкономическими расчетами по результатам данной работы применительно к условиям ПО "Эстонфосфорит" показана целесообразность введения МЭ в смеси со сланцевой золой на стадии второй нейтрализации суперфосфата. В этом случае капитальные затраты на реконструкцию минимальные, по сравнению с другими вариантами.

ми введения МЭ. Вместе с тем обеспечивается достаточно равномерное распределение МЭ, состав и свойства суперфосфата с добавками меди и бора отвечают предъявляемым требованиям.

### Л и т е р а т у р а

1. Производство фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементами // Обз. инф. серия: Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ. 1986. 40 с.

2. А г а е в Н.Б. Разработка технологии модифицированного суперфосфата с применением промышленных отходов, содержащих соединения микроэлементов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1984. 17 с.

3. А л о с м а н о в М.С. Усовершенствование процесса получения фосфорсодержащих удобрений // Тр. Азербайджанского ин-та нефти и химии. Баку, 1985. С. 21-31.

4. ГОСТ 5956-78. Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов.

5. С к о р о б о г а т о в В.А. и др. Получение фосфорного удобрения из двухстадийно нейтрлизованного каменного суперфосфата с добавкой микроэлемента бора // Рез. науч.-техн. конф. "Минерални торове-производство и приложение". Варна, II-13.XI.82. С. 18-19.

Mikroelementidega rikastatud superfosfaadi  
valmistamisprotsessi uurimine

Kokkuvõte

TK "Eesti Fosforiit" tööstuslike vaheproduktide baasil uuriti boori ja vase lisanditega granuleeritud lihtsuperfosfaadi valmistamisprotsessi laboratoorses tingimustes. Määrati lõpp-produkti koostis ja omadused sõltuvalt mikroelementide liigist ja nende lisamise tehnoloogilisest staadiumist. Tehti kindlaks boori (0,1 %) ja vasega (0,3 %) modifitseeritud superfosfaadi kõrge agrokeemiline efektiivsus.

L. Viisimaa, G. Berezin, V. Fedorovich

Study of Preparation of Superphosphate  
Containing Micronutrient Elements

Abstract

The laboratory preparation processes of granular superphosphate with boron and copper micronutrients from industrially produced half-products have been studied. The composition and properties of endproduct depending on the kind of micronutrient and addition stage have been established. The high agrochemical effectiveness of superphosphate modified with boron (0,1 %) and copper (0,3 %) has been demonstrated.

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА И МЕДИ В СУПЕРФОСФАТЕ

Некоторые удобрения наряду с основными питательными элементами (N, P, K) содержат необходимые для растений микроэлементы в количестве от 0,02 до 3 %. К таким микрокомплексным удобрениям относится суперфосфат с добавками бора и меди, содержащий оптимальные для почв Эстонии концентрации микроэлементов - 0,3 % Cu и 0,1 % B.

Целью настоящей работы было усовершенствование метода определения меди и бора в суперфосфате с добавками этих элементов, упрощение и сокращение продолжительности анализа.

По известному способу иодометрического определения меди [1] удаление мешающих восстановителей - органики, сульфидов и др. проводится окислением концентрированной  $\text{HNO}_3$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим выпариванием раствора. Нами предложен более простой и быстрый способ устранения восстановителей перманганатом калия с последующим удалением его избытка раствором пероксида водорода.

Исследования показали, что при определении бора в суперфосфате нет необходимости проводить кипячение исходной пробы с кислотой в колбе с обратным холодильником. Полный переход соединений бора в раствор достигается при обработке пробы продукта 0,5 н серной кислотой в течение 0,5 часа. Сравнение результатов определения бора по стандартным методикам [2, 3] и разработанному способу показывает хорошую их сходимость.

Методика определения меди и бора исходя из одной и той же навески суперфосфата заключается в следующем.

## I. Определение общего содержания меди и бора

### I.1. Подготовка пробы

Взвешивают 4 г суперфосфата (с точностью 0,001 г) в сухой стакан на 300 см<sup>3</sup> или коническую колбу, добавляют 200 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перемешивают 0,5 часа на магнитной мешалке (при использовании стакана его накрывают часовым стеклом). Раствор оставляют для осветления до следующего дня или фильтруют через фильтр "белая лента", отбрасывая первые порции фильтрата.

Из осветленного или отфильтрованного раствора пипетируют 100 см<sup>3</sup> для определения меди в стакан на 250 см<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup> для определения бора в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, в которой доводят раствор до метки водой и перемешивают.

### I.2. Определение общего содержания меди

К раствору прибавляют 10 см<sup>3</sup> ~0,1 н раствора KMnO<sub>4</sub>, выдерживают на кипящей водяной бане ~15 мин. часто перемешивая. К горячему раствору прибавляют по каплям 3%-ный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до полного взаимодействия избыточного KMnO<sub>4</sub> и образующегося в реакциях с восстановителями MnO<sub>2</sub>. Раствор становится слабозеленым, что обусловлено соединениями железа (III) и пероксосоединениями титана. Выдерживают в кипящей водяной бане ~15 мин., охлаждают, добавляют ~2 г NH<sub>4</sub>F или NaF (для связывания железа в виде устойчивых фторидных комплексов) и перемешивают. Через ~2 минуты добавляют 7-8 г иодида калия и титруют 0,03 н раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вначале до слабозелтой окраски. Затем добавляют ~2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и титруют до появления почти белой окраски.

Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$\%Cu = \frac{b \cdot n \cdot 2.63,54 \cdot 100}{1000 \cdot d} ,$$

где  $b$  - объем тиосульфата натрия, см<sup>3</sup>;  
 $n$  - нормальность раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 $d$  - навеска суперфосфата, г;

### 1.3. Определение общего содержания бора

Анализ проводят по модифицированному методу фотоколориметрического определения бора с хинализарином.

Из мерной колбы на  $100 \text{ см}^3$  (см. раздел 1.1) пипетируют  $1 \text{ см}^3$  раствора в сухую мерную колбу на  $50 \text{ см}^3$  (для более точного перенесения объема при выпускании раствора конец пипетки должен касаться дна колбы). Добавляют  $20 \text{ см}^3$  раствора хинализарина ( $20 \text{ мг}$  хинализарина в  $1 \text{ дм}^3$  93–95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) хорошо перемешивают и оставляют на 1 час, затем колориметрируют на спектрофотометре в кювете на  $10 \text{ мм}$  при длине волны  $620 \text{ нм}$ .

Для приготовления фонового раствора взвешивают  $2 \text{ г}$  сульфата, не содержащего соединений бора, обрабатывают  $100 \text{ см}^3 \sim 0,5 \text{ н}$  серной кислоты, перемешивают в течение  $1/2$  часа (или встряхивают), добавляют  $100 \text{ см}^3$  воды, перемешивают и оставляют для осветления. Из осветленного фонового раствора пипетируют  $1 \text{ см}^3$  в сухую мерную колбу на  $50 \text{ см}^3$ , добавляют  $20 \text{ см}^3$  хинализарина, хорошо перемешивают, получают раствор сравнения.

Для построения калибровочного графика готовят растворы, содержащие  $1$ ;  $3$ ;  $5$ ;  $7$  и  $10 \text{ мг}$  бора в  $1 \text{ дм}^3$ , исходя из раствора борной кислоты ( $0,5718 \text{ г}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  в  $1 \text{ дм}^3$ , то есть  $100 \text{ мг В/дм}^3$ ) и фонового раствора. Растворы для построения калибровочного графика с содержанием  $5$ ,  $7$ ,  $10 \text{ мг В/дм}^3$  готовят, пипетируя соответственно  $1,25$ ;  $1,75$ ;  $2,5 \text{ см}^3$  раствора борной кислоты в мерные колбы на  $25 \text{ см}^3$  и доводя до метки фоновым раствором. Калибровочные растворы с содержанием бора  $1$  и  $3 \text{ мг/дм}^3$  получают из раствора, содержащего  $10 \text{ мг}$  бора в  $1 \text{ дм}^3$ , пипетируя  $2,5$  и  $7,5 \text{ см}^3$  его в колбу на  $25 \text{ см}^3$  и доводя до метки фоновым раствором.

При построении калибровочного графика пипетируют в сухие колбы на  $50 \text{ см}^3$  по  $1 \text{ см}^3$  калибровочных растворов, прибавляют в каждую  $20 \text{ см}^3$  раствора хинализарина, хорошо перемешивают и через 1 час колориметрируют. На графике по оси ординат откладывают содержание бора  $\text{мг/дм}^3$  по оси абсцисс – показание спектрофотометра.

Для расчета содержания бора в пробе значение концентрации в мг/дм<sup>3</sup>, соответствующее показанию прибора, делят на 2,5 (навеску в 4 г обрабатывали 200 см<sup>3</sup> 0,5 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и раствор разбавляли в два раза водой).

$$\%B = \frac{m \cdot 100}{1000 \cdot a}.$$

где  $m$  – содержание бора в пробе, мг;  
 $a$  – навеска суперфосфата, г.

## 2. Определение водорастворимых форм меди и бора

Определение содержания водорастворимых форм меди и бора проводится аналогично по описанной выше методике. Отличие состоит в подготовке пробы к анализу – навеску суперфосфата обрабатывают не кислотой, а водой. Далее, при определении водорастворимой меди нет необходимости добавлять

NH<sub>4</sub>F или NaF, так как соединения железа в этом случае в раствор не переходят. При определении водорастворимого бора для приготовления растворов сравнения и калибровочного навеску суперфосфата обрабатывают водой.

Усовершенствованный метод анализа применяли для определения меди и бора в пробах суперфосфата, полученных в лабораторных условиях при введении добавок микроэлементов в различные стадии технологического процесса. Результаты анализа представлены в таблице, для сравнения приведено общее содержание меди в тех же пробах по данным весового и атомно-абсорбционного<sup>\*</sup> методов анализа.

Пригодность предложенного метода анализа подтверждается хорошей сходимостью параллельных определений и практически полным совпадением результатов для различных методов анализа.

Таким образом, разработанный метод определения меди и бора из общей навески удобрения отличается достаточной точностью и меньшей продолжительностью за счет упрощения стадии растворения пробы и быстрого удаления мешающих восстановителей.

\* Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) выполнена в ТПИ доц. X. Хейдрев

Т а б л и ц а

Результаты определения содержания меди и бора в суперфосфате  
с добавками микроэлементов

№ про-бы	Содержание меди, %				Содержание бора, %	
	Слобщ.		Сч.вод. раств.		В общ.	В вод. раств.
	объемный метод	весовой	ААС	объемный метод		
3	0,31; 0,30; 0,31	0,32	0,29	0,21; 0,21;	0,097; 0,093	0,064; 0,067
6	0,34; 0,33; 0,33	0,34	0,33	0,24; 0,26	0,092; 0,094	0,062; 0,064
7	0,29; 0,29; 0,27	0,29	0,28	0,24; 0,26	0,095; 0,098	0,078; 0,079
9	0,28; 0,29; 0,29	0,29	0,29	0,21; 0,23	0,093; 0,093	0,067; 0,069
II	0,32; 0,32; 0,32	0,32	0,30	0,22; 0,23	0,079; 0,085	0,059; 0,061

## Л и т е р а т у р а

1. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Arlington, USA, 1984. P. 28-29.

2. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. С. 90-94.

3. ГОСТ 5956-78. Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов.

H. Vilbok, L. Viisimaa

### Vase ja boori määramisest superfosfaadis

#### Kokkuvõte

Töötati välja vase mahtanalüütilist määramist segavate orgaaniliste ja teiste redutseerivate ühendite kõrvaldamise meetod - keetmine kaaliumpermanganaadiga. Uuriti boori ühendite lahusesse viimist ja modifitseeritud boori kolorimeetrilist määramist kinalisariiniga.

H. Vilbok, L. Viisimaa

### Über Kupfer- und Borbestimmungen in Superphosphat

#### Zusammenfassung

Es wurde eine Methode, Kochen mit Kaliumpermanganat, zur Beseitigung organischer und anderer reduzierender Verbindungen ausgearbeitet um Kupfer maßanalytisch zu bestimmen. Es wurde auch eine kolorimetrische Borbestimmungsmethode mit Chinalizarin modifiziert.

R. Ott, H. Hödrejärv, P. Hõrak,  
A. Kullapere, V. Paakspuu

## RASKMETALLIDEST LINNUMUNADES

Linnumunad akumuleerivad emalinnu organismist koos loote arenguks vajalike toitainetega ka raskmetalle, peegeldades sellega linnule viimasel ajal osaks saanud raskmetallide koormust. Selle tõttu pakuvad linnumunad kui keskkonna raskmetallide fooni ökoindikaatorid võimalust elukeskkonna seisundi hindamiseks. Ühtse metoodika alusel kogutud proovid lubavad otsustada loodusliku fooni üle erinevate populatsioonide toitumisaladel ning jälgida fooni muutusi pikema ajavahemiku jooksul. Ekstreemselt kõrged kahjulike raskmetallide sisaldused võivad saada signaaliks populatsiooni ähvardavast väljasuremisohust. Keskkonnamürkideks peetakse raskmetallidest eelkõige laialdast levikut leidnud elavhõbedat (Hg), pliid (Pb) ja kaadmiumi (Cd). Tuntud on elavhõbedaühendite pärssiv mõju munaproduktsioonile ning munade kaalule, viljakusele, kooruvusele ning koore tugevusele /1/, samuti peetakse teda üheks ohtlikumaks mutageeniks. Võimalikuks mutageeniks või mutageenide modifikaatoriks peetakse ka pliid /2/. Plii- ja kaadmiumimürgitus võib põhjustada mitmesuguseid koekahjustusi. Katsetest kodulindudega on teada kaadmiumi munaproduktsiooni vähendav ning embrüotoksiline toime /3/. Raskmetallid tsink (Zn), vask (Cu) ja mangaan (Mn) on organismile vajalikud mikroelemendid. Tsingi puhul on täheldatud ka detoksifitseerivat mõju elavhõbedale ja kaadmiumile /4/.

Raskmetallid määrati Vilsandi ja Matsalu Riiklikelt Looduskaitsealadelt 1981. - 1988. a. korjatud munades. Vähemune oli Hiiumaa laidudelt ja mujalt.

Tabel 1

Raskmetallide varieeruvus ühe kurna munades

Reg. nr.	Munade arv	Muna mass g	Sisu mass g	Hg mg/kg	Pb mg/kg	Cd mg/kg	
Hallhani (Anser anser)							
1	1264-1266	3	158,0 ± 1,0	133,9 ± 1,4	0,07 ± 0,02	0,2 ± 0,0	-
2	1268-1271	4	134,7 ± 14,9	116,9 ± 13,6	0,04 ± 0,03	0,2 ± 0,1	-
3	2981-2985	3	157,0 ± 7,0	137,3 ± 4,9	0,06 ± 0,01	-	-
Hõbekajakas (Larus argentatus)							
4	1276-1277	2	82,1 ± 9,0	76,1 ± 7,7	0,10 ± 0,03	0,25 ± 0,15	0,18 ± 0,02
5	1278-1279	2	60,7 ± 21,1	55,3 ± 20,8	0,16 ± 0,08	0,15 ± 0,05	0,16 ± 0,07
Neerukajakas (Larus ridibundus)							
6	1298-1300	3	34,4 ± 2,7	32,1 ± 2,8	0,09 ± 0,02	0,5 ± 0,25	-
Jääkoskel (Mergus merganser)							
7	1286-1289	4	82,9 ± 2,4	33,3 ± 1,0 (rebu)	0,27 ± 0,1	0,3 ± 0,16	0,1 ± 0,1
8	1290-1293	4	82,9 ± 2,4	40,2 ± 0,7 (munavalge)	1,98 ± 0,6	0,1 ± 0,1	alla 0,1

T a b e l 2  
Raskmetallide sisaldus munasisus Väinamere vesikonnas  
(mg/kg toorkaalus)

Linnuliik	Arv	Hg	Pb	Cd
Jääkoskel ( <i>Mergus merganser</i> )	51	1,50	0,54	0,08
Röövtiir ( <i>Hydroprogne tschegrava</i> )	9	0,94	0,30	-
Merikajakas ( <i>Larus marinus</i> )	20	0,72	1,00	0,05
Hahk ( <i>Somateria mollissima</i> )	69	0,40	0,10	0,02
Höbekajakas ( <i>Larus argentatus</i> )	40	0,25	0,94	0,17
Naerukajakas ( <i>Larus ridibundus</i> )	20	0,16	0,21	0,05
Kalakajakas ( <i>Larus canus</i> )	9	0,16	0,18	0,05
Sinikaelpart ( <i>Anas platyrhynchos</i> )	14	0,15	0,46	-
Hallhani ( <i>Anser anser</i> )	28	0,05	0,22	-

T a b e l 3  
Linnunmunade rebu ja munavalge kaalud ning kaalusuhted

Linnuliik	Munade arv	Rebu				Munavalge	Kaalusuhe
		kaa- lu %	niis- ku- se %	kaa- lu %	niis- ku- se %		
1. Kormoran ( <i>Phalacrocorax carbo</i> )	1	21	57	69	88	0,30	
2. Höbekajakas ( <i>Larus argentatus</i> )	18	28	55	65	86	0,43	
3. Merikajakas ( <i>Larus marinus</i> )	10	30	56	64	86	0,47	
4. Röövtiir ( <i>Hydroprogne tschegrava</i> )	1	30	52	64	84	0,47	
5. Naerukajakas ( <i>Larus ridibundus</i> )	4	30	54	64	86	0,47	
6. Kana ( <i>Gallus domesticus</i> )	3	32	54	59	89	0,54	
7. Kühmnokk-luik ( <i>Cygnus olor</i> )	1	39	50	50	86	0,78	
8. Hallhani ( <i>Anser anser</i> )	1	39	50	50	83	0,78	
9. Jääkoskel ( <i>Mergus merganser</i> )	32	43	51	47	84	0,91	
10. Hahk ( <i>Somateria mollissima</i> )	35	47	47	45	86	1,04	

## Materjal ja meetodid

Analüüsiti erineva värskusastmega mune, jättes välja lootege munad nende heterogeensuse tõttu. Kogutud munad puhiti puhtaks destilleeritud veega niisutatud filterpaberiga. Värsketete munade puhul kasutati võimalust eraldi analüüsida raskmetalle rebus ja munavalges. Rebu eraldamiseks munavalgest on sobiv muna eelnevalt kalgendada 70-75 °C juures kas termostaadis või kilekotti pakitult vesivannis. Selliselt töödeldud munade puhul osutub võimalikuks eraldada ka koorealune kile.

Mädamunade puhul eraldati vedel osa keeduklaasi ning homogeniseeriti mikseriga. Munakoorest eraldati pesemisel selle külge kleepunud vedel osa. Enne analüüsimist kuivatati kogu materjal 40 °C juures püsiva kaaluni.

Elavhõbeda määramisel mineraliseeriti proovid, välja arvatud munakoored, kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$  ja kontsentreeritud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguga (1:1) vesivannil 70-75 °C juures. Munakoorte puhul  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ei lisatud. Teiste metallide määramiseks mineraliseeriti proovid kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$ -ga kuimal (ca 80 °C) plaadil. Elavhõbe määrati leegita aatomabsorptsiooni meetodil aparatuuril Jarrel Ash AMD-F2, kasutades isekirjutit Philips FM 8251. Teised metallid määrati aatomabsorptsioonspektromeetria leekmeetodil aparatuuril Pye Unicam SP9-700. Kõik analüüsi tulemused on antud toore materjali kohta. Tabelis 1 on esitatud raskmetallide sisalduse varieeruvus ühe kurna munades. Tabelist selgub, et raskmetallide varieeruvus ühe kurna munades on küllaltki suur. Selle tõttu võeti analüüsiks võimaluse korral vähemalt viis muna. Tabelis 2 on toodud raskmetallide sisaldusi veelindude munades Väinamere vesikonnast. Tabelist 2 näeme, et reeglina on elavhõbedasisaldus suurem loomtoiduliste lindude munades (jääkoskel, röövtiir, merikajakas), madalam aga taimtoidulistel (sini-kaelpart, hallhani).

Analüüsides muna erinevaid faase, leiti, et elavhõbe on kontsentreerunud munavalges ja munakoore kiles, plii ja mangaan kooses ja rebus, kaadmium ja vask kooses ning tsink rebus. Analüüsitud munad olid pärit 30 linnuliigilt, neist enamikus merelinnud. Arvestades sisus esinevate raskmetallidega, mis kanduvad edasi järglastesse, varieerusid rask-

metallide sisaldused järgmistes piirides: Hg 0,02 - 3,2; Pb 0,1 - 2,5; Cd 0,1 - 0,33; Cu 0,2 - 3,4; Zn 7,4 - 84,4 ja Mn 0,2 - 1,3 mg/kg.

Varieeruvus eri liiki munade raskmetallide sisalduses sõltub eelkõige toiduobjektide erinevusest, s.t. uuritava liigi asendist toidumisahelas. Populatsiooni tasandil võib varieeruvuse põhjuseks olla veel emalindude erinev vanus, ainevahetuse iseärasused ja seegi, kas tegemist on esmasvõi järelkurnaga.

Analüüsil selgus, et mõne liigi munade rebud on oluliselt suuremad teistest. Näiteks tabelist 3 selgub, et partlaste (Anatidae) munades on rebu ja munavalge kaaluline suhe 1:1, kuid kajaklastel (Laridae) 1:2.

Linnud liigitatakse pesahülgaajateks ja -hoidjateks, kusjuures pesahülgaajate (näit. partlaste) pojad peavad olema tugevamad ja elujõulisemad. On loogiline, et nende lindude munade rebud peavad olemagi suuremad.

Juba iidsetest aegadest on rannarahval kombeks kasutada toiduks merelindude mune. Arvestades munade sanitaarnormi (0,05 mg/kg Hg), näeme tabelist 2, et Väinamere vesikonna merelindude munad, eriti jääkosklal ja kajaklastel, pole toiduks soovitatavad.

#### K i r j a n d u s

1. S c o t t M.L., Z i m m e r m a n n I.R., M a r i n s k y S., M u l l e n h o f f P.A., R u m s e y G.L., R i c e R.W. Effects of PCBs, DDT and mercury compounds upon egg production, hatchability and shell quality in chickens and Japanese Quail // Poultry Science. 1975. 54. N. 2. P. 350-368.
2. Л е к я в и ч ю с Р.К. Химический мутагенез и загрязнение окружающей среды. Вильнюс: Моксалас, 1983. 223 с.
3. B u r g a t V. Métabolisme et toxicité du cadmium chez la caille en ponte // Rev. Ecol. 1987, 42. N. 4. P. 117.
4. U n d e r w o o d E.J. Trace elements in human and animal nutrition. 4-th ed. New York, Academic Press, 1977.

R. Ott, H. Hödrejärv, P. Hõrak,  
A. Kullapere, V. Paakspuu

### Raskmetallidest linnununades

#### Kokkuvõte

Raskmetallide (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Mn) sisaldusi uuriti Vilsandi ja Matsalu Riiklikul Looduskaitsealal 1981.-1988. a. pesitsenud merelindude munades. Analüüsimiseks kasutati aatomabsorptsioon-spektrofotomeetrilist meetodit. Raskmetallide kontsentratsioonide esinemispiirid on Hg 0,02 - 3,2; Pb 0,1 - 2,5; Cd 0,01 - 0,33; Cu 0,2 - 3,4; Zn 7,4 - 84,4; Mn 0,2 - 1,3 mg 1 kg-le toorkaalule.

R. Ott, H. Hödrejärv, P. Hõrak,  
A. Kullapere, V. Paakspuu

### Heavy Metals in the Eggs of the Birds

#### Abstract

The eggs of waterfowls were investigated for the concentration of heavy metals (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Mn). The eggs were gathered in the Vilsandi and Matsalu State Nature Reserves in 1981.-1988. Analytical investigation was provided by atomic absorption spectrometry. The ranges of concentration of heavy metals are: Hg 0,02 - 3,2; Pb 0,1 - 2,5; Cd 0,01 - 0,33; Cu 0,2 - 3,4; Zn 7,4 - 84,4; Mn 0,2 - 1,3 mg/kg wet weight.

H. Hödrejärv, K. Kerm, A. Vaarmann,  
K. Help

FOSSFAATIOONIDE POTENTSIOMEETRILINE TIITRIMINE  
LOODUSLIKES VETES

Viimase viiekümne aasta jooksul on tunduvalt kasvanud looduslikesse vetesse - jõgedesse, järvedesse ja ookeanidesse sattuvate fosforiühendite hulk. Inimmõju (metsade laastamine, kunstlikud järved, rahvastiku suur tihedus, heitvete puhastamine, intensiivne põllumajandus) on tõstnud fosforiühendite kontsentratsiooni kõrgemale looduslike fosfaatide lahustuvusest (0,3-0,7  $\mu\text{M}$ ). Sedimentoloogilised uurimised järvedes ja poolavatud lahtedes on näidanud, et inimmõju on täheldatav ligikaudu 900 kuni 1500 aasta ulatuses, kuid märgatavaks muutus alles peale Teist Maailmasõda [1]. Põhilisteks fosfaatide antropogeenseteks allikateks on mineraalväetised, eriti aga detergentide laialdane kasutamine. Viimaste kasutuselevõtmine kuuekümnendatel aastatel kutsus esile fosfaatide sisalduse järsu tõusu looduslikes vetes. Mihnea [2] andmetel tõusis selle tagajärjel fosfaatide sisaldus Doonau jões ligi kümnekordseks.

Eestis võib keskmiseks fosfaatide kontsentratsiooniks jõgedes ja järvedes lugeda 0,04 - 0,15 mg P.l<sup>-1</sup>. Kommunaaletmetes esinev fosforiühendite kontsentratsioon ulatub kuni 1300 mg P.l<sup>-1</sup>. Põhjavee, põhilise joogivee allika fosforiühendite sisaldus on Eestis 0,001 - 0,10 mg P.l<sup>-1</sup>.

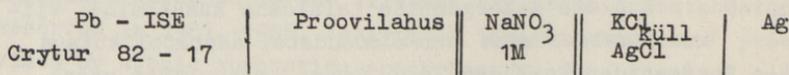
Looduslike vete jätkuv saastamine fosforiühenditega on hoidnud fosfaatide analüüsi probleemid pidevalt uurijate tähelepanu all. Laialt on levinud kolorimeetriline analüüs molübdeenkompleksi kasutamisega. Nimetatud meetod on aeganõudev ja tundlik looduslikes vetes esinevatele värvilistele ühenditele, nagu näiteks huumusained. Ka määramispiir 0,020 mg P.l<sup>-1</sup> ei ole küllaldane puhaste vete puhul ja fos-

faate tuleb eelnevalt kontsentreerida. Katsed leida selektiivseid fosfaatelektroode fosfaatioonide otseseks potentsiomeetriliseks määramiseks pole andnud rahuldavaid tulemusi madala tundlikkuse ja selektiivsuse tõttu. Sellepärast enamikul juhtudel on piiratud kaudse potentsiomeetrilise analüüsiga, kasutades fosfaatioonide sadestamist vähelahustuvate metallfosfaatidena tiitrimisprotsessis ja ekvivalentpunkti määramist vastava metallitundliku elektrodiga. Käesoleval juhul uuriti nii fosfaatide määramist pliiselektiivse elektrodiga, kasutades tiitrimiseks pliiperkloraati, kuika fosfaatide sadestamist lantaankloriidiga ja selle liia tagasitiitrimist naatriumfluoriidiga fluoriidselektiivse elektrodiga mõõtmisel. Meetodite tundlikkuse tõstmiseks on kasutatud kaasasadestamist magneesiumhüdroksiidiga.

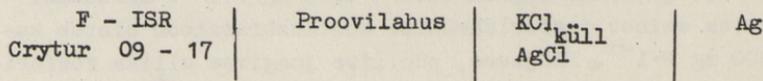
#### Eksperimentaalne osa

Tiitrimiseks võeti kindel kogus proovilahust ja tiitriti kahel meetodil.

A. Lahusele lisati võrdses mahus 0,5 M etaanhappe ja naatriumetanaadi (1:1) puhverlahust ja saadud mahust 50 - 60 % atsetooni. Fosfaatioonide tiitrimiseks kasutati  $2 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  M pliikloriidi lahuseid. Kasutatud elektrokeemiline süsteem vastab skeemile:



B. Lahusele lisati võrdses mahus TISAB-puhvrit<sup>x</sup> ja 0,008 M lantaankloriidi lahust. Lantaankloriidi liia tagasitiitrimiseks kasutati 0,02 M naatriumfluoriidi lahust. Kasutatud elektrokeemiline süsteem vastab skeemile:

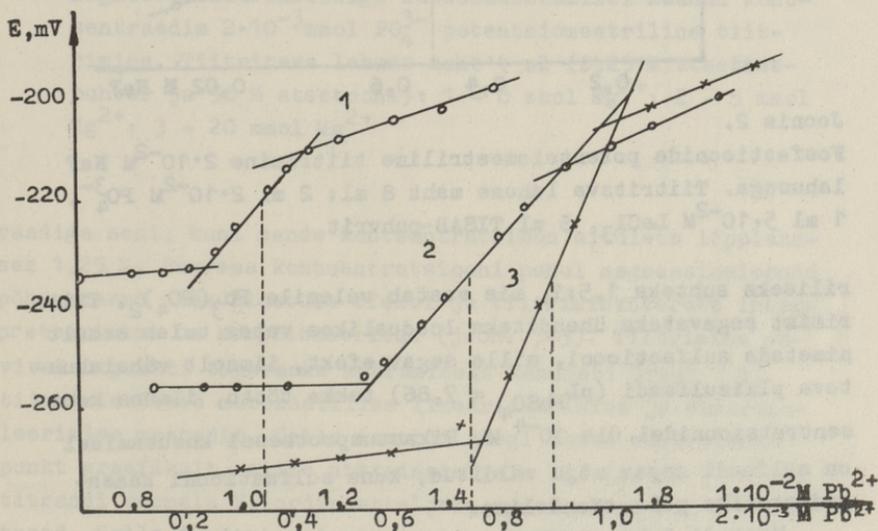


Fosfaatioonide rikastamiseks kaasasadestamisel koos magneesiumhüdroksiidiga lähtuti loodusliku vee mahust 0,5 - 2,0 l. Veele lisati vastavalt 5 - 25 ml 1 M magneesiumkloriidi lahust ja segati intensiivselt. Peale lahuse segamist lisati vastavalt 1 - 5 ml 2,5 M naatriumhüdroksiidi lahust ja segati uuesti. Lahus jäeti seisma üle öö. Järgmisel päeval eraldati lahus ettevaatlikult dekanteerides ja

sade lahustati 1 - 5 ml kontsentreeritud etaanhappes. Lahus lahjendati vastavalt fosfaatioonide kontsentratsioonile 10 - 100 ml-ni. Fosfaadi kontsentratsiooni määramiseks kontsentraadis kasutati varemkirjeldatud viise.

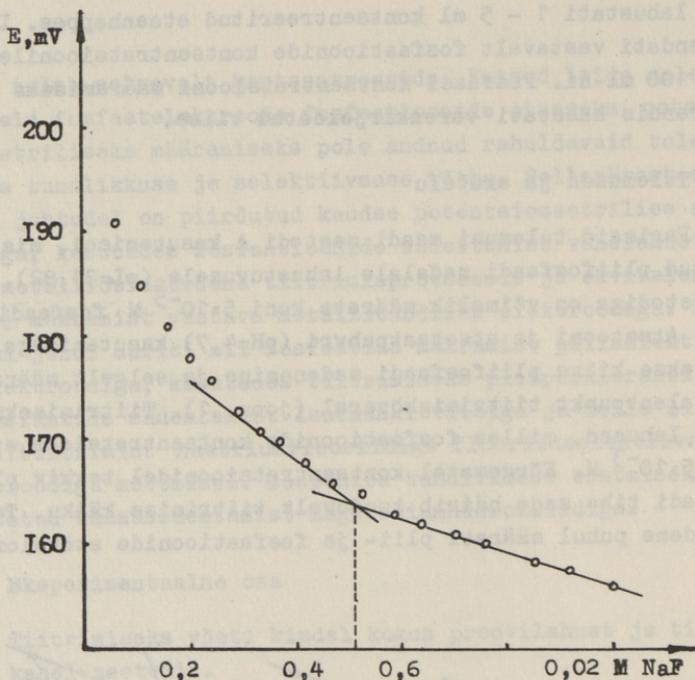
### Tulemused ja arutelu

Parimaid tulemusi saadi meetodi A kasutamisel, mis on rajatud pliiifosfaadi madalale lahustuvusele ( $pI=31,82$ ). Selle meetodiga on võimalik määrata kuni  $5 \cdot 10^{-5}$  M fosfaadilahust. Atsetooni ja atsetaatpuhvri ( $pH=4,7$ ) kasutamisega saavutatakse kiire pliiifosfaadi sadenemine ja selgelt määratav ekvivalentpunkt tiitrimiskõveral (joon. 1). Tiitrimiseks sobivad lahused, milles fosfaatioonide kontsentratsioon ei ületa  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M. Kõrgematel kontsentratsioonidel tekivad pliiifosfaadi tihe sade häirib tunduvalt tiitrimise käiku. Tekkiva sademe puhul määrati plii- ja fosfaatioonide stöhhiomeet-



Joonis 1.

Fosfaatioonide potentsiomeetriline tiitrimine  $1 \cdot 10^{-2}$  M (x) ja  $2 \cdot 10^{-3}$  M (o)  $Pb(ClO_4)_2$  lahusega. Tiitritava lahuse maht 4 ml ( $0,25$  M atsetaatpuhver ja 50 % atsetooni):  
 1 -  $5 \cdot 10^{-4}$  mmol  $PO_4^{3-}$ ; 2 -  $1 \cdot 10^{-3}$  mmol  $PO_4^{3-}$ ; 3 -  $2 \cdot 10^{-3}$  mmol  $PO_4^{3-}$



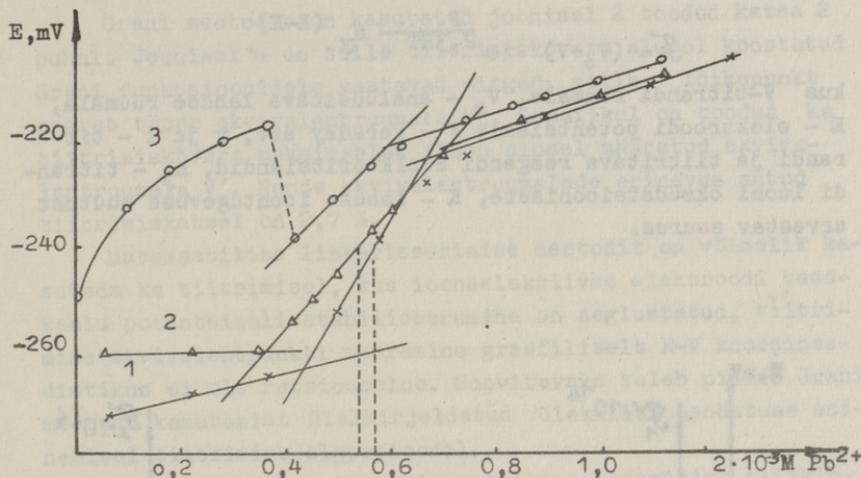
Joonis 2.

Fosfaatioonide potentsiomeetriline tiitrimine  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M NaF}$  lahusega. Tiitritava lahuse maht 8 ml: 2 ml  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M PO}_4^{3-}$ , 1 ml  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M LaCl}_3$ , 5 ml TISAB-puhvrit

riliseks suhteks 1,5:1, mis vastab valemile  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Tiitrimist segavateks ühenditeks looduslikes vetes tuleb esmalt nimetada sulfaatiooni, mille segav efekt, ilmselt vähelahustuva pliisulfaadi ( $pL_{\text{PbSO}_4} = 7,86$ ) tekke tõttu, ilmnes kontsentratsioonidel üle  $10^{-4} \text{ M}$ . Rikastusprotsessi kasutamisel on sulfaadi segav mõju välditud, kuna sulfaatiooni kaasaadestamine pole tõenäoline.

Meetodi B kasutamisel ei õnnestunud saada sobivaid tiitrimiskõveraaid (joon. 2). Süsteemi kasutamist fosfaatioonide kontsentratsiooni määramiseks tuleb täiendavalt uurida.

Fosfaatioonide kontsentreerimiseks kasutatav magneesiumhüdroksiid ( $pL=11,3$ ) sadeneb kiiresti ja täielikult pH piirkonnas 10,4-12,4 ning sade on kergesti eraldatav lahusest. Magneesiumioonid ei sega edasist tiitrimist plii-  
klo-



Joonis 3.

Magneesiumhüdroksiidiga kaasasadestamisel saadud kontsentratsioonis  $2 \cdot 10^{-3}$  mmol  $\text{PO}_4^{3-}$  potentsiomeetriline tiitrimine. Tiitritava lahuse maht 4 ml (0,25 M atsetaathapuhver ja 50 % atsetooni): 1 - 0 mmol  $\text{Mg}^{2+}$ ; 2 - 5 mmol  $\text{Mg}^{2+}$ ; 3 - 20 mmol  $\text{Mg}^{2+}$

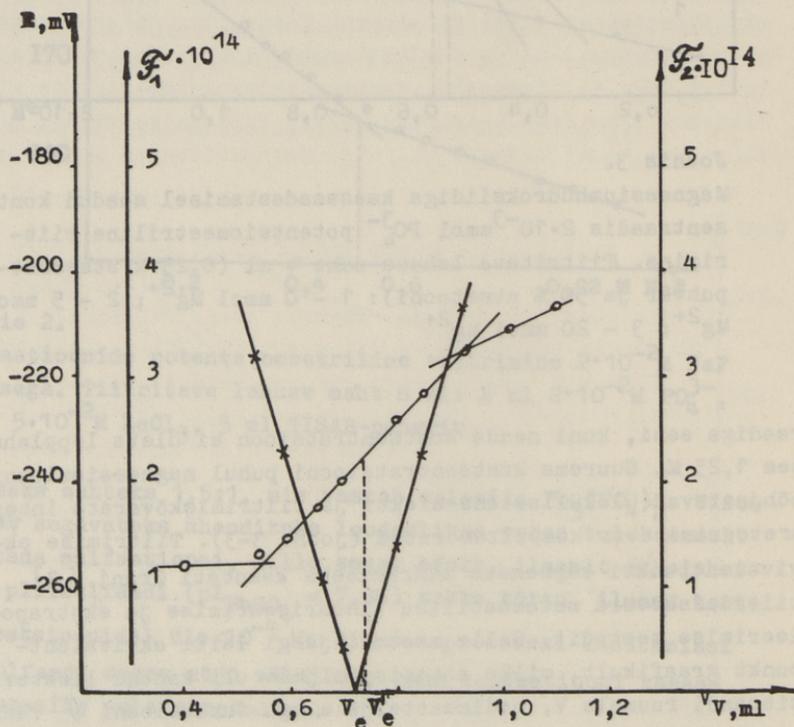
raadiga seni, kuni nende kontsentratsioon ei ületa lõpplahuses 1,25 M. Suurema kontsentratsiooni puhul magneesiumioonid põhjustavad üleküllastuse efekti ja tiitrimiskõverate interpreteerimine on komplitseeritud (joon. 3-3). Tiitrimise ekvivalentpunkti täpsemaks määramiseks kasutati Grani [3] tiitrimiskõvera matemaatilise lineariseerimise ja ekstrapoleerimise meetodit. Selle meetodi järgi leiti ekvivalentpunkt graafikult, mille abstsissiteljele oli kantud lisatava titrandi ruumala  $V$ , ordinaatteljele aga funktsiooni  $\mathcal{F}$  väärtused. Selle funktsiooni väärtuste arvutamiseks kasutatakse kuni tiitrimise ekvivalentpunktini võrrandit:

$$\mathcal{F} = (V_0 + V) \cdot 10^{\frac{y}{x}} \cdot n \cdot \frac{F}{2,3RT} (K - E)$$

ning pärast ekvivalentpunkti võrrandit

$$\mathcal{F} = (V_0 + V) \cdot 10^{\frac{F}{2,3RT} n_y (E-K)}$$

kus  $V$  - titrandi ruumala,  $V_0$  - analüsitava lahuse ruumala,  $E$  - elektroodi potentsiaal,  $F$  - Faraday arv,  $y$  ja  $x$  - titrandi ja tiitritava reagenti moolkoefitsiendid,  $n_y$  - titrandiiooni oksüdatsiooniaste,  $K$  - lahuse ioontugevuse muutust arvestav suurus.



Joonis 4.

Fosfaatioonide tiitrimistulemuste töötlemine Grani meetodil: tiitrimiskõver (o); funktsioonide  $F_1$  ja  $F_2$  vastavad sirged (x);  $V_e$  - Grani meetodil määratud ekvivalentruumala;  $V'_e$  - tiitrimiskõvera maksimumi järgi määratud ekvivalentruumala

Grani meetodit on kasutatud joonisel 2 toodud katse 2 puhul. Joonisel 4 on selle tiitrimiskõvera alusel koostatud Grani funktsioonidele vastavad sirged, mille lõikepunkt määrab täpse ekvivalentruumala  $V_e$ . Graafikul on toodud ka tiitrimiskõvera maksimaalse tõusu alusel määratud ekvivalentruumala  $V'_e$ . Nende ekvivalentruumalade erinevus antud tiitrimiskatsel on 2,7 %.

Matemaatilise lineariseerimise meetodit on võimalik kasutada ka tiitrimisel, kus ioonselektiivse elektroodi tasakaalu potentsiaali stabiliseerumine on aeglustatud, tiitrimise ekvivalentpunkti määramine graafiliselt E-V koordinaadistikus ei ole ratsionaalne. Soovitavaks tuleb pidada Grani meetodi kasutamist ülalkirjeldatud üleküllastusnähtuse esinemisel tiitrimise algerioodil.

Fosfaatioonide potentsiomeetrilist tiitrimist plikklooraadi lahusega koos fosfaatioonide eelneva kontsentreerimisega kaasasadestamisel magneesiumhüdroksiidiga võib kasutada keskmiselt saastunud looduslike vete analüüsil kuni sisalduseni 0,04 mg P.l<sup>-1</sup>.

## K i r j a n d u s

1. D a g e n s E.T., P a l u s k a A., E r i k s o n E. Nitrogen, Phosphorus and Sulphur Global Cycles. // Scope Report. 1976. N. 7. P. 185-195. Swedish National Research Council, Stockholm.
2. M i h n e a P. Revue Internationale de l'Océanographie Medicale. 1978. N. 49. P. 89.
3. G r a n G. Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. // Analyst. 1952. N. 77. P. 661-671.

H. Hödrejärv, K. Kerm, A. Vaarmann,  
K. Help

Fosfaatiooni potentsiomeetriline tiitrimine  
looduslikes vetes

Kokkuvõte

Käesolevas töös on uuritud nii fosfaatiooni määramist pliiselektiivse elektroodiga, kasutades tiitrimiseks plii-perkloraat, kui ka fosfaatide sadestamist lantaankloriidiga ja selle liia tagasitiitrimist naatriumfluoriidiga fluoriid-selektiivse elektroodiga mõõtmisel. Meetodite tundlikkuse tõstmiseks on kasutatud fosfaatioonide rikastamiseks kaasa-sadestamist magneesiumhüdroksiidiga pH piirkonnas 10,4-12,4. Tiitrimiseks sobivad lahused, milles fosfaatioonide kontsentratsioon ei ületa  $2,5 \cdot 10^{-3}$ . Ekvivalentpunkti täpsemaks määramiseks tiitrimisel on kasutatud Grani tiitrimiskõvera matemaatilise lineariseerimise ja ekstrapoleerimise meetodit. Väljatöötatud meetodit on võimalik kasutada fosfaatidega saastunud looduslike vete analüüsil kuni sisalduseni  $0,04 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ .

H. Hödrejärv, K. Kerm, A. Vaarmann, K. Help

Potentiometric Titration of Phosphate Ions  
in Natural Waters

A b s t r a c t

Potentiometric titration with ISE is adopted for the analysis of phosphate ions in natural waters. The method is based on the low solubility of lead phosphate. To increase the sensitivity of the determination, coprecipitation of phosphate ions with magnesium hydroxide was used.

## РЕНИЙ В ЗОЛАХ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА ПРИБАЛТИЙСКОЙ ГРЭС

Рений, являясь ультраредким элементом, кларк которого не превышает 0,001 г/т, обладает целым рядом ценных свойств и необходим промышленности. Поэтому изучение его потенциальных сырьевых ресурсов имеет большое значение. Ранее с этой целью были изучены содержания Re в горючих, диоксидно-немовах сланцах, руде и концентратах некоторых фосфоритов ЭССР [1, 2]. Данное исследование, являясь продолжением работ по изучению микроэлементного состава минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита котлоагрегатов Прибалтийской ГРЭС [3-5], расширяет круг ранее изученных элементов еще на один элемент - рений.

## Экспериментальная часть

Для определения микроколичеств рения в горных породах была разработана высокочувствительная методика, основанная на каталитическом действии рения на реакцию между теллура-том натрия и хлористым оловом [6]. Предел обнаружения рения по этой методике составляет 0,002 г/т, относительная погрешность анализа не превышает 20 %. Ранее данная методика уже использовалась для определения микроколичеств рения в ряде природных и промышленных продуктов [1, 2]. Полученные данные приведены в таблице I.

## Обсуждение результатов

Данные, приведенные в табл. I, свидетельствуют об определенной закономерности в изменении концентрации рения в минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита. Наибольшее количество рения обнаружено в топочной золе.

Т а б л и ц а I

Содержание рения в минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита

Продукт	Содержание г/т
Зола топочная	0,03
пароперегревателей	0,013
циклонов	0,012
Зола электрофильтров	
I	0,013
II	0,013
III	0,013
IV	0,011
дымовой трубы	0,007
Сланец-кукерсит	0,006

Летучие золы (от крупной до наимельчайшей фракции) содержат близкие между собой количества рения, аналогично для летучих зол Эстонской ГРЭС. Обогащение фракций имеет место благодаря окислению рения до его высшей степени окисления +VII и образованию летучих соединений во время процесса сжигания сланца.

В исходном товарном сланце-кукерсите содержание Re очень низкое. Оно оказалось даже ниже данных по промышленному пласту горючих сланцев от 0,02-0,06 г/т [1].

Для определения корреляционных связей рения с ранее определенными макро- и микроэлементами и выявлению ассоциаций элементов был использован многомерный статистический анализ. Он осуществлен с применением АСОИ "Геология", "Leader" с использованием программ "Facans", "Dendro" и "Trend" на ЭВМ ЕС-1035 [7].

Методом главных компонент R-модели факторного анализа (МГФА) построена диаграмма, в которой Re занимает место точно по координатам факторных нагрузок. Вместе с ним располагаются U и Cu [7 рис. 1].

Методом парагруппового кластерного анализа (МПКА) проведена иерархическая классификация элементов по их многомерным данным и построена дендрограмма [7, рис. 2]. Ре-

ний, как и уран, медь и вольфрам, является элементом, обладающим максимальным уровнем различия с другими элементами.

Метод пошаговой регрессии (МПР) для рения не дал эффективной модели тренд-поверхности.

Из полученной информации следует, что в минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита рений не имеет парных корреляций ни с одним из макро- и микроэлементов и изменение его концентраций в золах сланца-кукерсита не описывается математическим уравнением

### Резюме

Кинетическим методом определены содержания рения в золах сланца-кукерсита составляют от 0,007 до 0,03 г/т. Математическая обработка данных по рению в золах сланца-кукерсита показала обособленность изучаемого элемента относительно 51 определенного элемента.

### Л и т е р а т у р а

1. Миллер А.Д., Судов В.А., Байгозина Л.И. Рений в горючих и диктионемовых сланцах Эстонии и продуктах их обработки // Ж. Прикл. химии. 1981. LIV. № 4. С. 749-752.

2. Пец Л.И., Ваганов П.А., Миллер А.Д. Редкие элементы в некоторых фосфоритах ЭССР // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1983. № 542. С. 55-59.

3. Пец Л.И., Ваганов П.А., Кнот И., Халдна Ю.Л., Швенке Г., Шнир К., Юга Р.Я. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 4. С. 379-390.

4. Пец Л.И., Ваганов П.А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 4. С. 419-425.

5. Пец Л.И. Отт Р.Э. Ртуть в минеральной части продуктов сжигания и переработки сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1989.

6. М и л л е р А.Д. Экспресс-информация ВИЭМС. Москва. 1974. № 5. С. 1.

7. П е ц Л.И., В а г а н о в П.А., Ф е л и ц ы н С.Б. Многомерная статистическая обработка данных по элементному составу минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1989.

L. Pets, A. Miller

Reenium Balti Soojuselektrijaama tuhkades

Kokkuvõte

Tuhaproovides määrati reeniumisisaldus kineetilisel meetodil. Andmete masintöötlus näitas, et reenium ei ole korrelatsioonis teiste elementidega.

L. Pets, A. Miller

Renium in Oil Shale Ash of the Baltic  
Thermoelectric Power Plant

Abstract

The content of renium in samples of oil shale ash has been determined by kinetic analysis. These data were processed by methods of multidimensional statistics. The absence of correlations between renium and other elements was established.

M. Viisimaa, H. Luik

KESKKONDA KEEMILISELT SAASTAVATE  
TÖÖSTUSJÄÄTMETE UTILISEERIMISEST

Tööstusjätmete tekkimise, kahjutustamise ja kasutamise seotud probleemid on tänapäeval eriti aktuaalsed nii keskkonnakaitse kui ka loodusvarade säästliku kasutamise vaatepunktist. Looduslikust toormest muudetakse kasulikuks toodanguks erinevate hinnangute kohaselt vaid 1-10 %, ülejäänud osa heidetakse jäätmetena ümbritsevasse keskkonda. Eriti ohtlikud on keemiliste protsesside tulemusena tekkinud õhku, vett ja pinnast saastavad heitmed. On tekkinud kriitiline olukord, kus traditsioonilised tehnoloogilised protsessid ei kindlusta kaasaegsete keskkonnakaitseliste normatiivide täitmist ning loodusreostuse pidev suurenemine on muutunud tootmise arengut piiravaks teguriks, põhjustades tehaste sulgemist ja paljude kavandatud projektide edasilükkamist.

Antud probleemidele oodatakse lahendusi eeskätt inseneridelt ja tehnoloogidelt, kuna juba lähitulevikus on vaja põhjalikult ümber korraldada olemasolevaid tootmisprotsesse. Tuleb välja töötada tehnoloogilisi lahendusi, mis välistaksid pöördumatud ökoloogilised muutused ning sarnaneksid sel viisil looduslike isepuhastuvate protsessidega, mis funktsioneerivad ilma kahjulike ainete kuhjumiseta keskkonda. Sellisteks protsessideks on jäätmevabad ja vähejäätmelised tehnoloogilised protsessid, kus põhiohk tootmisnäitajate parandamise kõrval on jäätmete tekkimise vältimisel, minimeerimisel või likvideerimisel tootmise käigus. Kuna esialgu on selliste protsesside väljatöötamine algfaasis, tuleb seniks probleemidele lahendust leida selles, et moodustuvaid jäätmeid komplekselt ära kasutada, toksilisi komponente kah-

jutustada või neid ohutult matta.

Toksiliste tööstusjäätmete käsitlemist reguleerivad mitmed üleliiduliste ja vabariiklike keskorganite määrused ning sanitaareeskirjad, kus nähakse ette rea meetmete rakendamine jäätmete lõplikuks kahjutustamiseks või utiliseerimiseks, sealhulgas jäätmevabade tehnoloogiate laialdast juurutamist, spetsiaalsete tööstusjäätmete matmispolügoonide väljaehitamist jne. Enamasti on aga neis dokumentides fikseeritud põhimõtted jäänud realiseerimata, kuna määrustes jagatud ülesanded on killustatud mitme ametkonna (Varustuskomitee, Looduskaitsekomitee, Plaanikomitee, Elamu- ja Kommunaalmajanduse Ministeerium, sanitaarteenistused) vahel, puudulik on töö koordineerimine. Eriti suurte raskustega on seotud usaldusväärsete andmete saamine ettevõtetes tekkivate jäätmekoguste kohta, sealhulgas keskkonda saastavate jäätmete osas. Põhiliselt ENSV Riikliku Varustuskomitee organiseerimisel läbiviidud jäätmete inventariseerimised ja passistamised ei ole andnud vajalikke tulemusi. Sisulise kontrolli puudumise tõttu on ettevõtete poolt esitatud andmed enamasti puudulikud. On tekkinud olukord, kus tööstusettevõtte ühelt poolt ootavad kohalikest võimuorganitelt abi oma jäätmetest vabanemiseks, teiselt poolt aga ei esita selleks vajalikke lähteandmeid ja vahendeid jäätmeväljaehitamiseks.

Siiani saastavad looduskeskkonda põlevkivi termilisel töötlemisel tekkinud jäätmed, mida lisandub aastas ligi 1,5 milj. t, fosforiidimaagi rikastusjäätmed (450 tuh. t/a), Kehra Tselluloosi- ja Pabepikombinaadi karbonaatmuda lademed (350 tuh. t/a) jne. Jäätmete utiliseerimiseks puuduvad mõnel juhul tehnoloogilised võimalused, sageli ka vastavad majanduslikud stiimulid. Eriti teravalt on meie vabariigis päevakorras õlijäätmete, kasutatud luminestsentslampide ja galvaanikatööstuse jäätmete kahjustustamine ja utiliseerimine, millest järgnevalt vaatleme lähemalt galvaanikatööstamise probleeme.

Galvaanikaprotsessid on metallitööstuse pideva arengu tõttu kujunenud üheks suuremaks loodusereostajaks rask-

metallidega. Reostusprobleemid pole siin lahendatavad üksnes heitvete puhastamisega metallioonidest. Vajalikku tähelepanu tuleb osutada ka puhastusprotsessides tekkinud jääkmuda kahjutustamisele. Jäätmetesse on mitmesugused metallid (Cr, Zn, Cn, Cd, Ni, jt.) kontsentreeritud põhiliselt hüdroksiidide kujul. Näitena võib tuua ühe Tartu ettevõtte galvaanikajaoskonnas eraldatud jäätmete (kuivaine) keemilise koostise:

$\text{CaSO}_4$ -77,6 %;  $\text{Cr(OH)}_3$ -8,1 %;  $\text{Fe(OH)}_3$ -5,3 %;  $\text{Ni(OH)}_2$ -3,0 %;  $\text{Ca(OH)}_2$ -2,3 %;  $\text{Mg(OH)}_2$ -1,1 %;  $\text{Zn(OH)}_2$ -0,5 %;  $\text{Cu(OH)}_2$ -0,6 %;  $\text{Cd(OH)}_2$ -0,6 %;  $\text{SiO}_2$ -0,4 %.

Jäätmete veesisaldus on enamasti 75-95 %, olenevalt filtreerimismenetlusest.

ENSV Metsamajanduse Ministeeriumi Looduskaitse Valitsuse initsiatiivil läbiviidud küsitluse ja uurimuse tulemusena koguti andmeid 43 Eesti NSV ettevõtte galvaanikajaoskonna tootmisnäitajate ja jäätmete moodustumise kohta.

Analüüsides saadud andmeid, sealhulgas pinnakatete mahtu ja kasutatud kemikaalide koguseid, järeldus, et kõikide heitvete puhastamise korral tekkinud jääkmuda kogus (85 % veesisalduse juures) võib ulatuda 1000-1100 tonnini aastas, sellest Tallinna ettevõtetes 800-900 t. Tegelikult eraldatav galvaanikamuda kogus on mõnevõrra väiksem, kuna kõik ettevõtted ei oma efektiivseid puhastusseadmeid või ei ekspuuteeri neid vajalikul määral, mistõttu suur osa raskmetallidest juhitakse otse looduslikesse veekogudesse.

Galvaanikamuda kahjutustamise ja utiliseerimise küsimused on meie vabariigis täielikult lahendamata. Jäätmed veetakse põhiliselt üldkasutatavatele prügi mahapanekukohtadele, kus nad, segunedes muude jäätmetega või atmosfäärsete tegurite mõjul, võivad kaotada oma keemilise stabiilsuse. Raskmetallid leostuvad pinnasesse, kutsudes esile pikaajalise keskkonnareostuse. Ökoloogiliselt ohutud matmispaigad aga Eestis puuduvad.

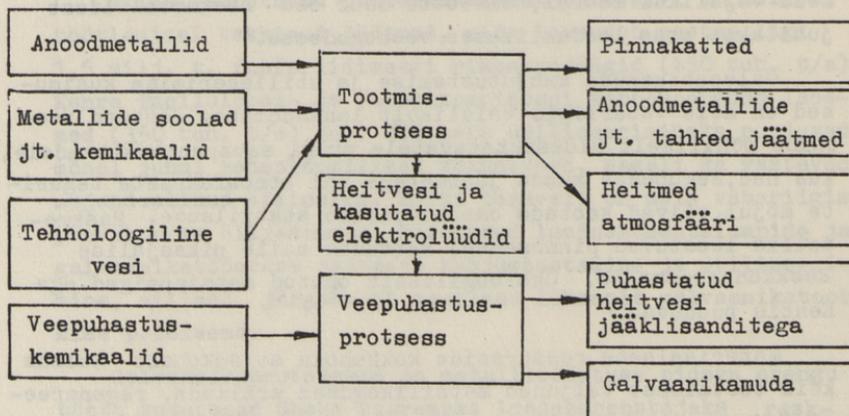
Materiaalsete ressursside kokkuhoiu seisukohalt tuleks kõik tootmisest väljunud metallikogused eraldada, regenereerida ja suunata tagasi tootmisprotsessi. Väärtuslike metallide regeneerimine tagaks ka puhtama looduskeskkonna. Sel-

leks on kaasajal tehnoloogilised vahendid põhimõtteliselt ka olemas, kuid regeneerimisprotsessid osutuvad praegu majanduslikult tasuvaks vaid kas eriti suuremahulise galvaanikatootmise korral või nõuavad tootmise kontsentreerimist ja koopeerimist eri ettevõtete vahel, heitvete töötlemist eri metalliliikide kaupa 1. Esialgu on otstarbekohasem jäätmete utiliseerimine sellisel kujul, nagu nad tootmise käigus raskmetalliühendite seguna eraldatakse, asetades pöhirõhu jäätmete kahjutustamisele. Siinjuures võiks eeskujuks olla Leedu NSV kogemused, kus galvaanikajäätmed utiliseeritakse tsentraliseeritult savimassi koostises ehituskeraamiliste materjalide - telliste, katusekivide, keramsiidi valmistamisel 2, viies raskmetallid põletusprotsessides siliikaatsesse vormi, mis praktiliselt välistab nende edasise leostumise.

Galvaanikatootmise keskkonnaohtlikkuse hindamisel ja jäätmete utiliseerimisprotsesside organiseerimisel on vajalik tehnoloogilistes protsessides osalevate raskmetallide ja tekkivate jäätmete üksikasjaline arvestus. Selline arvestus saab põhineda vaid galvaanikajaoskonna materjalibilansil, mida võib üldistatult kujutada järgmise skeemi kohaselt (joon. 1).

SISENEVAD  
RESSURSID

ÄRASTATAVAD RES-  
SURSID JA JÄÄTMED



Joon. 1. Galvaanikajaoskonna materjalibilansi skeem

Bilansi koostamisel kuuluvad arvestamisele kõik protsessi sisenevad ja väljuvad ained, sealhulgas tehnoloogiline vesi ja heitvetes sisalduvad saastained. Erilist rõhku tuleb panna üksikute raskmetallide liikide arvestusele, nende keemilistele muundumistele tootmis- ja puhastusprotsessides, protsessist väljuvate metallihulkade registreerimisele nii pinnakatete, puhastatud heitvee kui ka jäätmete koostises. Bilansimetoodika võimaldab prognoosida tekkivaid jäätme hulki ja üksikute metallikomponentide osakaalu neis protsessis osalevate ainekoguste põhjal.

Minnes galvaaiikatööstuse probleemidelt tagasi tootmisprotsesside üldisemale vaatlemisele, võib öelda, et bilansimeetodeid on otstarbekohane rakendada ka kõikide loodusressursse tarbivate ettevõtete tegevuse ökoloogilis-majanduslikuks analüüsiks. Ühelt poolt kasutatavate loodusvarade ja toorme ning teiselt poolt kasuliku toodangu ja jäätmete täpne arvestus saab põhineda eelkõige looduskasutusbilansidel, s.o. meetodil, kus loodusvarade kasutamist tootmis tsükliks vaadeldakse nii kasulike, toodangusse minevate kui ka põhilisi saastaineid ja jäätmeid moodustavate komponentide suhtes. Tehtav detailne kompleksanalüüs peab välja selgitama loodusressursside sihipärase kasutamise astme, tekkivate jäätmete liigid, nende tekkemehhanismi ja -koha tootmisprotsessis.

Ettevõtete looduskasutusbilanssidest tulenevatest andmetest saab koostada regiooniti jäätmete andmepangad, kuhu lisaks tuleks koondada ka süstematiseeritud informatsioon jäätmevabade ning jäätmete kahjutustamis- ja utiliseerimistehnoloogiate kohta, ja teha see kättesaadavaks kõigile ettevõtetele. Jäätmete laiaulatuslikumat kasutamist ja jäätmevabade ning -vaeste tehnoloogiliste protsesside rakendamist on vaja lahendada regionaalsel printsiibil, et võimaluse korral ühe tootmisharu jäätmeid kasutada toormena teistes tootmisharudes. Seda peab stimuleerima uus looduskasutuse majandusmehhanism, mis kehtestab ettevõtetele maksed loodusvarade kasutamise ning jäätmete ja keskkonnareostuse tekitamise eest. Eesmärgiks peab olema ettevõtte majanduslik huvitatus oma jäätmete täielikust utiliseerimisest ja tootsest seisukohast kui ka loodusressursside kokkuhoiust lähitudes.

## K i r j a n d u s

1. З а й ц е в В.А. Безотходные и малоотходные процессы сегодня и завтра // Новое в жизни, науке и технике, Сер. Химия, № 3. М.; Знание, 1987. 32 с.
2. Б у д и л о в с к и й Ю.Я. Разработка и внедрение автоматизированного процесса нанесения покрытий Cu-Ni-Cr в системе безотходного гальванопроизводства: Дис. канд. техн. наук: II.ОI.II. Москва, 1987. 20 с.

M. Viisimaa, H. Luik

### Keskkonda keemiliselt saastavate tööstusjäätmete utiliseerimisest

#### Kokkuvõte

Artiklis vaadeldakse Eesti NSV tööstusettevõtetes tekkinud keskkonda saastavate jäätmete, sealhulgas galvanika-tööstuse jäätmete, kahjutustamise ja utiliseerimisega seotud probleeme. On esitatud põhimõtted looduskasutusbilansside koostamise kohta, millel põhineksid ettevõtete tootmistegevuse analüüs keskkonnakaitselisest aspektist ja moodustunud jäätmete arvestus.

M. Viisimaa, H. Luik

### The Utilization of Chemically Hazardous Industrial Wastes

#### Abstract

The problems of treatment and utilization of industrial wastes, particularly, of wastes of the electroplating industry are discussed from the point of view of environmental pollution with hazardous ingredients. The principles of the examination of technological processes and waste product formation by means of drawing up material balances are proposed.

В.А. Калласт, В.О. Алликмаа, Т.К. Метсмаа,  
А.Э. Кууск, К. Шехтер

АМФОТЕРНЫЕ И КАТИОНАКТИВНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ  
ВЕЩЕСТВА - ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

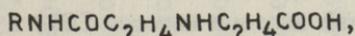
Ингибирование коррозии металлов поверхностно-активными веществами (ПАВ) осуществляется при низких концентрациях растворов. Эффект ингибирования может наблюдаться в технологических процессах мойки, флотации, эмульгирования и т.д.

В последнее время наблюдается тенденция создания специальных ПАВ с повышенными комплексообразующими и защитными свойствами [1]. Это достигается введением в молекулы ПАВ дополнительных гидрофильных групп [2, 3]. Такие полифункциональные ПАВ могут адсорбироваться на поверхности металла при участии нескольких активных атомов [4].

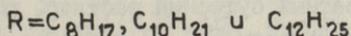
В связи с этим возникает вопрос о величине ингибирующего действия в различных средах в зависимости от ионного класса ПАВ, структуры их гидрофильной части и длины алкильного радикала.

В нашей работе изучено ингибирующее действие следующих гомологических рядов ПАВ:

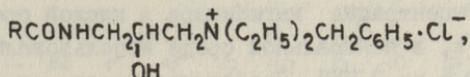
1. N-(N'-алкил-2-карбамоилэтил)-β-аланины (АКЭА):



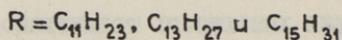
где



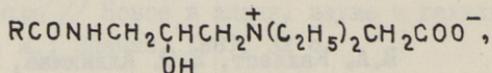
2. N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N, N-диэтил-N-бензиламмоний хлориды (АДЭХ):



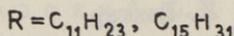
где



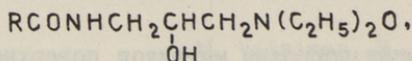
3. N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламиноацетаты (АДАА):



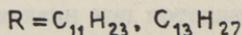
где



4. N-(3-алкилкарбамоил-2-гидроксипропил)-N,N-диэтиламинооксиды (АДАО):



где



АКЭА синтезированы из N-алкилакриламидов и β-аланина по методике [5].

Методика получения АДБХ описана в [6], АДАА и АДАО в [7].

В нейтральной среде соединения АКЭА и АДАА являются цвиттерионными, АДБХ – катионактивными и АДАО – неионогенными ПАВ. В кислой среде все названные соединения существуют в катионактивной форме.

Методом отрыва кольца определено поверхностное натяжение водных растворов исследуемых ПАВ и по изотермам поверхностного натяжения найдены критические концентрации мицеллообразования (ККМ).

В табл. I приведены молярные массы и ККМ исследуемых соединений.

Ингибирующее действие ПАВ изучено в нейтральной (дистиллированная вода) и кислой (5%-ные растворы HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) средах весовым методом [8], а также, в нейтральной среде (боратный буферный раствор, pH = 7,3) – потенциостатическим методом [9]. В качестве металла использовали сталь марки Ст-10. Количество параллельных опытов – 5. Эксперименты проводили при комнатной температуре и при 50 °C. Концентрация ингибитора в кислой среде была 10<sup>-3</sup> моль/л, в нейтральной среде использовались концентрации от 0,5 до 2 ККМ. Продолжительность опыта в кислой

## Характеристика исследуемых ПАВ

№	Вещество	Обозначение	Молекулярная масса	КЧМ	
				моль/л	%
1	$C_8H_{17}NHC(O)C_2H_4NHC_2H_4COON$	АКЭА-С8	272,4	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,63
2	$C_{10}H_{21}NHC(O)C_2H_4NHC_2H_4COON$	АКЭА-С10	300,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,043
3	$C_{12}H_{25}NHC(O)C_2H_4NHC_2H_4COON$	АКЭА-С12	328,5	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0054
4	$C_{11}H_{23}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2\dot{N}(C_2H_5)_2CH_2C_6H_5Cl^-$	АДБХ-С11	455,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,068
5	$C_{13}H_{27}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2\dot{N}(C_2H_5)_2CH_2C_6H_5Cl^-$	АДБХ-С13	483,3	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,020
6	$C_{15}H_{31}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2\dot{N}(C_2H_5)_2CH_2C_6H_5Cl^-$	АДБХ-С15	511,3	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,006
7	$C_{11}H_{23}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2\dot{N}(C_2H_5)_2CH_2COO^-$	АДАА-С11	386,6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,05
8	$C_{15}H_{31}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2\dot{N}(C_2H_5)_2CH_2COO^-$	АДАА-С15	442,8	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,00048
9	$C_{11}H_{23}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2O$	АДАО-С11	344,6	$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,03
10	$C_{15}H_{27}C(O)NHC_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2O$	АДАО-С13	372,7	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0,0032

среде составляла от 0,5 до 2 ч., в нейтральной среде - от I до 4-х суток.

Эффективность ингибиторов характеризовали степенью защиты  $z$ . Относительная ошибка  $\pm 8\%$ .

Результаты исследований приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Защитные свойства исследуемых веществ

№	Вещество	Концентрация		Защитное действие $z$ , %			
		в ККМ	ммоль л	вода (20 °C)	5 % р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20 °C)	5 % р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50 °C)	5 % р-р HCl (50 °C)
I	2	3	4	5	6	7	8
1.	АКЭА-С <sub>8</sub>	0,5	11,5	40-50			
		1,0	23	70-80			
		2,0	46	100			
			1,0		80	40	32
2.	АКЭА-С <sub>10</sub>	0,5	0,7	40-50			
		1,0	1,4	100			
		2,0	2,8	100			
			1,0		85	68	71
3.	АКЭА-С <sub>12</sub>	0,5	0,08	50-60			
		1,0	0,16	100			
		2,0	0,32	100			
			1,0		86	80	86
4.	АДБХ-С <sub>11</sub>	0,5	0,75	20			
		2,0	3,0	30-40			
			1,0		77	78	92
5.	АДБХ-С <sub>13</sub>	0,5	0,2	35-45			
		2,0	0,8	46-50			
6.	АДБХ-С <sub>15</sub>	0,5	0,06	40-45			
		2,0	0,24	50-60			
			1,0		77	75	92
7.	АДАА-С <sub>11</sub>	0,5	0,65	0			
		2,0	2,6	40			
			1,0		85	75	89
8.	АДАА-С <sub>15</sub>	0,5	0,0055	0			
		2,0	0,022	40			

I	2	3	4	5	6	7	8
			1,0		85	78	88
9.	АДАО-С <sub>II</sub>	0,5	0,42	0			
		2,0	1,68	0			
			1,0		76	57	80
10.	АДАО-С <sub>I3</sub>	0,5	0,043	0			
		2,0	0,172	0			
			1,0		73	48	70

Из таблицы видно, что в нейтральной среде максимальный ингибирующий эффект  $z = 100\%$  у соединений АКЭА достигается при концентрации 1 ККМ (гомологи с радикалом  $C_{10}H_{21}$  и  $C_{12}H_{25}$ ) или 2 ККМ ( $C_8H_{17}$ ), причем молярные концентрации сильно различаются: 46 ммоль/л у гомолога  $C_8H_{17}$ ; 1,4 у  $C_{10}H_{21}$  и 0,16 у  $C_{12}H_{25}$ .

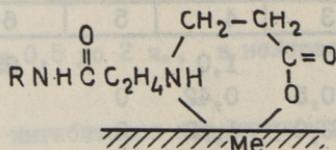
Хотя защитное действие АДБХ намного меньше, аналогичная зависимость наблюдается и в этом ряду. Здесь ингибирующее действие возрастает при увеличении углеводородного радикала - от 30-40 % для гомолога  $C_{11}H_{23}$  до 50-60 % для гомолога  $C_{15}H_{31}$  при концентрации 2 ККМ.

Бетаиновые соединения (АДАА) проявляют в нейтральной среде слабое защитное действие, величина которого (~40%) не зависит от длины углеводородной цепи и достигается при концентрации 2 ККМ (2,6 ммоль/л для гомолога  $C_{11}H_{23}$  и 0,022 ммоль/л для  $C_{15}H_{31}$ ).

Аминооксидные производные АДАО в нейтральной среде защитного действия не имеют.

При увеличении концентрации раствора ПАВ, начиная с ККМ, концентрация мономерных частиц остается постоянной, увеличивается лишь число мицелл в единице объема. Таким образом, зависимость защитного действия ПАВ от ККМ объясняется физической адсорбцией мономеров ПАВ на поверхность металла, причем лучше адсорбируются молекулы с более длинным углеводородным радикалом.

Высокое защитное действие АКЭА в нейтральной среде (100%) не объясняется только физической адсорбцией, определенную роль здесь может играть и хемосорбционный механизм. Молекулы АКЭА могут образовать шестичленные циклы - хелаты на поверхности металла:



Аналогичный механизм описан в [1].

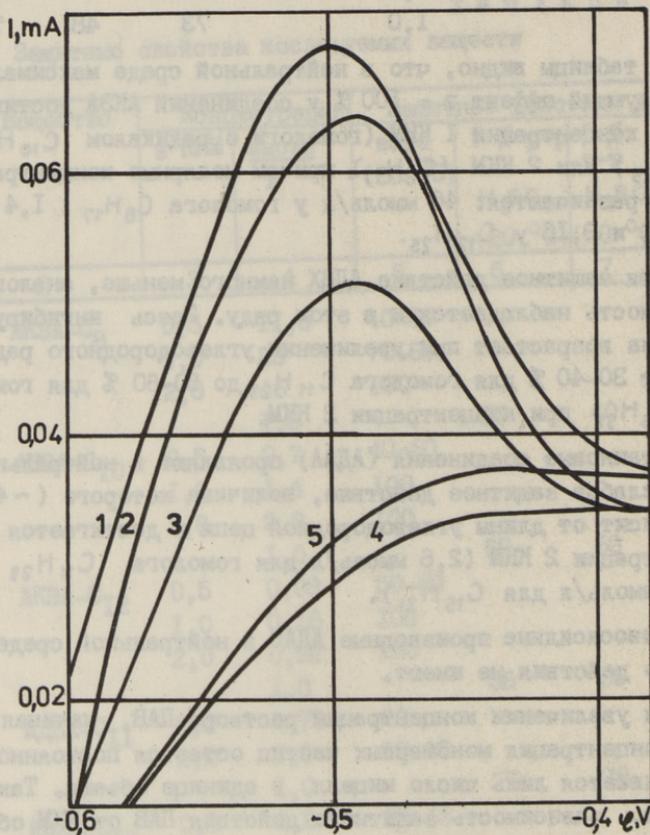


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали - 10 в боратном буферном растворе (рН = 7,38) (кривая 1) и содержащем ПАВ.

Анодное поведение железа в боратном буферном растворе (рис. 1) характеризуется наличием области активного растворения, которая сохраняется и в присутствии менее 1 ККМ АКЭА с радикалом  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ . Выше 1 ККМ достигается полная пассивация. Для радикала  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  полная пассивация дости-

гается при концентрации 2 ККМ. Эти данные полностью совпадают с результатами, полученными весовым методом.

ККМ зависит от величины рН раствора, содержания электролитов и от температуры. Поэтому, в табл. I приведенные значения ККМ не применимы для экспериментов в кислой среде. Можно лишь предполагать, что используемая концентрация I ммоль/л в большинстве случаев превышает ККМ или сравнима с ней.

Опыты, проведенные в растворах кислот, показывают, что защитное действие АДБХ и АДАА не зависит от длины углеводородной цепи. При использовании АКЭА в солянокислом и сернокислом растворах при 50 °С с увеличением длины углеводородной цепи защитное действие значительно повышается.

АДАО отличаются от других исследованных ПАВ тем, что с увеличением длины углеводородной цепи их защитные свойства уменьшаются.

При повышении температуры ингибирующее действие АВДХ не изменяется, у АДАА несколько падает и у АДАО существенно уменьшается. Независимость защитного действия от температуры указывает на хемосорбционный механизм действия.

## В ы в о д ы

- 1) Соединения АКЭА являются эффективными ингибиторами коррозии в нейтральных и кислых средах.
- 2) АДБХ - слабые ингибиторы в нейтральной среде, умеренные в сернокислых и хорошие в солянокислых растворах.
- 3) АДАА не обеспечивают защиту стали в нейтральной среде, но довольно эффективны в кислых средах.
- 4) АДАО не имеют защитного действия в нейтральной среде, в кислых средах являются умеренными ингибиторами.
- 5) Все исследованные ПАВ имеют защитное действие в кислой среде, то есть они активны в катионоактивной форме. Это свидетельствует о роли электростатического взаимодействия в адсорбции ПАВ из водного раствора.
- 6) По мере уменьшения ингибиторного эффекта, исследованные соединения располагаются в ряд АКЭА > АДБХ > АДАА > АДАО.

## Л и т е р а т у р а

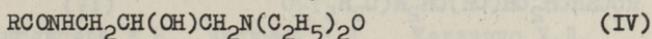
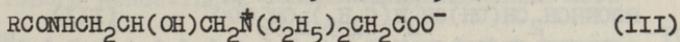
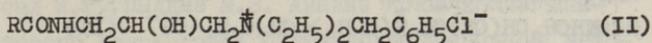
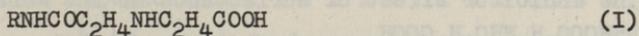
1. Weisstuch A., Carter D.A., Nathan C.C. // Mat. Prot. Perform., 1971. Vol.10, N 4. P. 11-15.
2. Weisstuch A., Lange K.R. // Mat. Prot. Perform. 1971. Vol. 10, N 12. P. 29-32.
3. Frignani A., Zucchi F., Monticelli G. // Br. Corros. J. 1983. Vol. 18, N 1. P. 18-24.
4. Розенфельд И.Л., Ингибиторы коррозии // М.: Химия, 1977. 349 с.
5. Алликмаа В.О., Кууск А.Э. // Авт. свид. СССР 1346 636. Открытия. Изобретения. 1987. № 39. С. 120.
6. Алликмаа В., Метсмаа Т., Кууска А. // Изв. АН ЭССР. Хим. 1989. Т. 38 (В печати).
7. Алликмаа В., Кууск А., Файнгольд С., Метсмаа Т. // Изв. АН ЭССР. Хим. 1989. Т. 38 (В печати).
8. Калласт В., Кууск А., Вооре Х., Файнгольд С. // Изв. АН ЭССР. Хим. 1980. Т. 29. № 3. С. 196-200.
9. Кузнецов Д.И., Фиалков Д.А., Попова Л.И., Эндельман Е.С., Кузнецова И.Г. Защита металлов. 1982. Т. 18. № 1. С. 12-17.

V. Kallast, V. Allikmaa, T. Metsmaa,  
A. Kuusk, K. Schächter

Amfoteersed ja katioonaktiivsed pindaktiivsed  
ained - korrosiooniinhibiitorid

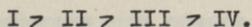
Kokkuvõte

Pindaktiivsete ainete



korrosiooni inhibeerivaid omadusi uuriti terasel ct. 10 neutraalses ja happelises keskkonnas kaalukao- ja potentsiostaatilise meetodiga.

Neutraalses keskkonnas on efektiivseimad (I) tüüpi ühendid. Happelises keskkonnas on kõigil uuritud ühendel inhibeerivaid omadusi, millest järeldub nende seotus PAA-de katioonaktiivse vormiga. Inhibeerivate omaduste poolest asetuvad uuritud ühendid järgmiselt:

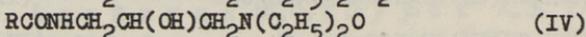
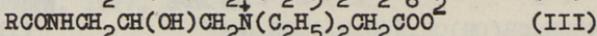
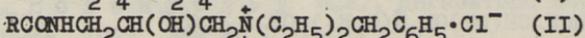
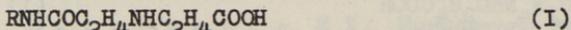


V. Kallast, V. Allikmaa, T. Metsmaa,  
A. Kuusk, K. Schächter

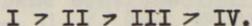
Amphoteric and Cationic Surfactants as  
Corrosion Inhibitors

Abstract

The inhibitor effect of surfactants of the structure



has been determined on steel in neutral and acidic water solutions by using the gravimetric and potentiostatic methods. In neutral medium only compounds (I) have a high inhibitor effect. In acid medium, all these surfactants are in cation-active form, being corrosion inhibitors at the same time. When decreasing the inhibitor effect, the surfactants under study can be arranged in the following order



## С о д е р ж а н и е

1.	Пылдме Ю.Х., Саарик М.Х. Обесфторивание ковдорского апатита с добавкой дигидрофосфата кальция при нагревании. . . . .	3
2.	Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х., Рауде У.А., Отставел М.У. Влияние водяного пара на обесфторивание ковдорского апатита при фосфорнокислотно-термической переработке. . . . .	12
3.	Утсал К.Р., Пылдме М.Э. Анализ ковдорского апатитового концентрата рентгенодифракционным методом. . . . .	19
4.	Кудрявцева Е.Н., Аасамяэ Э.Э., Каллавус У.Л. Кристаллизация сульфата кальция в процессе разложения оболочкового фосфорита смесью $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	24
5.	Кудрявцева Е.Н., Аасамяэ Э.Э. Получение нитрофоски из фосфоритов Прибалтики конверсионным способом. . . . .	31
6.	Кальвее Т.Б., Куусик Р.О., Вескимяэ Х.И. Агломерация фосфорита при обжиге его в печи кипящего слоя. . . . .	42
7.	Куусик Р.О., Сиренди А.А., Вескимяэ Х.И. Образование и связывание свободных оксидов при обжиге фосфоритов Каратау. . . . .	52
8.	Вийсимаа Л.П., Березин Г.Г., Федорович В.А. Исследование процесса получения суперфосфата с добавками микроэлементов. . . . .	63
9.	Вильбок Х.О. Вийсимаа Л.П. Метод определения бора и меди в суперфосфате. . . . .	73
10.	Ott O., Hödrejärvi H., Hörak P., Kullapere H., Paakspuu V. Raskemetallidest linnunnaades. . . . .	79

11. Hödrejärvi H., Kern K., Vaarmann A., Help K.  
Fosfaatide potentsiomeetriline tiitrimine  
looduslikes vetes. . . . . 85
12. Пец Л.И., Миллер А.Д. Рений в золах сланца-  
кукерсита Прибалтийской ГРЭС . . . . . 93
13. Viisimaa M., Luik H. Keekonda keemiliselt saas-  
tavate tööstusjäätmete utiliseerimisest. . . . . 97
14. Калласт В.А., Алликмаа В.О., Метсмаа Т.К.,  
Кууск А.Э., Шахтер К. Амфотерные и катионак-  
тивные поверхностно-активные вещества - инги-  
биторы коррозии . . . . . 103







№ 685

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ,  
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Неорганическая химия и технология IV

УДК 661.632.14.046

Обесфторивание ковдорского апатита с добавкой дигидрофосфата кальция при нагревании. Пылдме Ю.Х., Саарик М.Х. – Труды Таллиннского политехнического института, 1989, № 685, с. 3–II.

Изучено влияние добавки  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на обесфторивание ковдорского апатитового концентрата с целью выяснения оптимальных условий для проведения процесса (количество добавки, температура, время, концентрация водяных паров в газовой фазе).

Проведен комплекс физико-химических исследований и экспериментов в лабораторных условиях с тремя образцами ковдорского апатитового концентрата, отличающегося минеральным составом: типичный, карбонатный 6,9 %  $\text{CO}_2$  и форстеритный 7,2 % концентраты. Были приготовлены смеси концентратов с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и с двойным суперфосфатом из кингисеппского фосфорита при значении  $R = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{\text{P}_2\text{O}_5}$  равным 3,2, 3,4 и 3,6.

Обесфторивание получено при температуре 1300 °С в течение двух часов при смесях  $R = 3,4$ . Содержание водяных паров в газовой фазе составляло 24,7 %.

Рисунков – I, таблиц – 5, библи. наименований – 6.



Влияние водяного пара на обесфторивание ковдорского апатита при фосфорнокислотно-термической переработке.  
Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х., Рауде У.А., Оставел М.У. -  
Труды Таллиннского политехнического института,  
1989, № 685, с. 12-18.

Целью работы было уточнение влияния водяного пара на выделение фтора при переработке концентратов различного состава. Эксперименты провели в лабораторной трубчатой электропечи с гранулами высушенной шихты различного минерального и химического состава. Изучены три характеристики водяного пара: количество пара на одну тонну продукта, концентрация пара и линейная скорость газовой фазы. Найдено, что с увеличением скорости от 0,03 до 0,3 м/с содержание фтора уменьшилось в продуктах в три раза. Основная серия экспериментов проведена при такой же скорости газовой фазы, как в промышленной вращающейся печи (10-12 м/с), при базовой концентрации водяного пара 12,7 % (соответствует концентрации пара в дымовых газах летом при сжигании природного газа). Установлено, что водяной пар влияет эффективно до концентрации 24-26 %.

Рисунков - 3, таблиц-3, библиографических наименований - 5

УДК 543.546.185

Анализ ковдорского апатитового концентрата рентгенодифракционным методом. Утсал К.Р.,  
Пылдме М.Э. - Труды Таллиннского политехнического  
института, 1989, № 685, с. 19-23.

Приведены результаты разработки новой методики количественного определения апатита (Ап), доломита (До), кальцита (Ка) и форстерита (Фо) в ковдорском апатитовом концентрате с применением дифрактометра ДРОН-0,5. Методика основана на прямой пропорциональности между интенсивностью дифракционных максимумов и содержанием минерала в пробе. Методика определения Ап, До, Ка и Фо заключается в снятии порошковой дифрактограммы апатитового концентрата, измере-

нии на дифрактограмме высоты одного характерного отражения апатита, доломита, кальцита и форстерита, пересчете полученных значений в высоту дифракционного отражения кварца с плоскости 100 ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ) и суммировании рассчитанных высот рефлексов. Содержание каждого минерала соответствует доле высоты рефлекса этого минерала в сумме перечисленных высот Ап, До, Ка и Фо. Приведены данные показателя точности определения минерального состава концентрата.

Таблиц - I, библиографических наименований - I.

УДК 661.842.532.065.51+661.63.092(474.2)

Кристаллизация сульфата кальция в процессе разложения оболочкового фосфорита смесью  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Кудрявцева Е.Н., Аасамяэ Э.Э., Каллауус У.Л. - Труды Таллинского политехнического института, 1989, № 685, с. 24-30.

Исследованы стадии разложения флотационного концентрата фосфорита чистого типа и фильтрования пульпы. Подобрана методика подготовки проб по определению степени разложения фосфорита и величины кристаллов образовавшегося сульфата кальция. Установлено влияние продолжительности перемешивания суспензии на извлечение основных компонентов фосфорита в раствор, рост кристаллов гипса и скорость фильтрации фосфогипса. Определено оптимальное время разложения фосфорита.

Рисунков - 2, таблиц - I, библиографических наименований - 10.

УДК 661.635(474)

Получение нитрофоски из фосфоритов Прибалтики конверсионным способом. Кудрявцева Е.Н., Аасамяэ Э.Э. - Труды Таллинского политехнического института, № 685, с. 31-41.

Выявлена возможность осуществления конверсии фосфогипса, полученного при переработке оболочковых фосфоритов в нитрофоску, раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Исследована переработка флотационного концентрата фосфорита чистого и ферроидного

типа на нитрофоску с применением реагентных растворов  $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При этом раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  получен из чистой соли или в результате конверсии фосфогипса. Установлено, что при конверсионном способе показатели стадии разложения фосфорита и переработки фильтрата не изменяются и качество конечного продукта не ухудшается. Определена гигроскопичность нитрофоски и выявлена необходимость ее кондиционирования.

Рисунков - I, таблиц - 3, библиографических наименований - 13.

УДК 661.632:66.096.5

Агломерация фосфорита при обжиге его в печи кипящего слоя. Кальеве Т.В., Куусик Р.О., Вескимяэ Х.И. - Труды Таллиннского политехнического института, 1989, № 685, с. 42-51.

Исследован механизм агломерации и его взаимосвязь с фракционным и химическим составом неклассифицированного фосфорита месторождений Кокдзон и Егорьевск при обжиге их в печи кипящего слоя.

Установлено, что агломерация фосфорита месторождения Кокдзон начинается при 1000-1020 °С, месторождения Егорьевск - при 1050-1080 °С, а более легкоплавкими при этом являются мелкие фракции (-0,1 мм) фосфоритных концентратов, в которых сконцентрированы минералы на базе кремнезема, калия, натрия, магния.

Рисунков - 2, таблиц - 2, библиографических наименований - 3.

УДК 66.046.4:661.632

Образование и связывание свободных оксидов при обжиге фосфоритов Каратау. Куусик Р.О., Сиренди А.А., Вескимяэ Х.И. - Труды Таллиннского политехнического института, 1989, № 685, с. 52-62.

Изучена кинетика процессов декарбонизации, образования и связывания свободного оксида кальция при обжиге высококарбонатных фосфоритов бассейна Каратау в стационарном слое.

Установлено, что ход этих процессов зависит от температуры и продолжительности обжига, от крупности частиц и типа фосфорита. Сохранение в обожженном фосфорите максимального количества оксида кальция в свободном виде достигается при кратковременном обжиге (8-15 минут) фосфоритов при температурах 850-1000 °С.

Разработаны регрессионные уравнения второго порядка, описывающие ход этих процессов.

Рисунков - 3, таблиц - 3, библиографических наименований - 9.

УДК 661.631.11.81.095.337

Исследование процесса получения суперфосфата с добавками микроэлементов. Вийсмаа Л., Верезин Г., Федорович В. - Труды Таллинского политехнического института, 1989, № 685, с. 63-72.

В лабораторных условиях изучен процесс получения простого гранулированного суперфосфата с добавками бора и (или) меди на базе производственных образцов полупродуктов с ПО "Эстонфосфорит". Определены состав и свойства готового продукта в зависимости от вида и места введения микродобавок. Показана высокая агрохимическая эффективность модифицированного бором (0,1 %) и медью (0,3 %) суперфосфата.

Рисунков - 3, таблиц - 2, библиографических наименований - 5.

УДК 631.81.095.337

Метод определения бора и меди в суперфосфате  
Вильбок Х., Вийсмаа Л. - Труды Таллинского политехнического института, 1989, № 685, с. 73-78.

Разработан усовершенствованный метод определения бора и меди (общей и водорастворимой форм) в суперфосфате с добавками микроэлементов исходя из общей навески удобрения, предусматривающий упрощение стадии растворения пробы и сокращение продолжительности анализа за счет быстрого удаления мешающих иодометрическому определению меди восстано-

вителей. Показана сходимость результатов для различных методов анализа.

Таблиц - I, библиографических наименований - 3.

УДК 543;502.3

О тяжелых металлах в яйцах птиц. Отт Р.,  
Хэдрейрв Х., Хырак П., Куллапере А., Паакспу В. -  
Труды Таллинского политехнического института,  
1989, № 685, с. 79-84.

Яйца морских птиц анализировали на концентрацию тяжелых металлов (ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк, марганец). Яйца собирали в Вильсандиском и Матсалуском ГЗ в 1981-1988 гг. Анализ тяжелых металлов проводили атомно-абсорбционным спектрометрическим методом. Средние пределы концентраций тяжелых металлов: ртуть 0,02-3,2; свинец 0,1-2,5; кадмий 0,01-0,33; медь 0,2-3,4, цинк 7,4-84,4; марганец 0,2-1,3 мг/кг сырого вещества.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 4.

УДК 543.257.1:546.186

Потенциометрическое титрование фосфат-ионов в природных водах. Хэдрейрв Х., Керм К.,  
Ваарманн А., Хельп К. - Труды Таллинского  
политехнического института, 1989, № 685, с. 85-92.

В данной работе предлагается определение фосфат-ионов методом потенциометрического титрования со свинцовым моно-селективным электродом с раствором перхлората свинца и титровании с фторидным электродом лантан-ионов, которые остаются в растворе как избыток от осаждения фосфат-ионов раствором фторида натрия. Для концентрирования фосфат-ионов в случае их крайне малых концентраций применяют соосаждение фосфат-ионов с гидроксидом магния. Лучшие результаты получили при применении перхлората свинца и свинцово-чувствительного электрода.

При обработке опытных данных с целью точного определе-

ния точки эквивалентности использовали метод математической линейаризации и экстраполюрования - метод Грана.

Рисунков - 4, библиографических наименований - 3.

УДК 662.613.1:543.064:546.719

Рений в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС.  
Пец Л.И., [Миллер А.Д.], - Труды Таллинского  
политехнического института, 1989, № 685, с. 93-96.

В минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита микроколичества рения определялись по высокочувствительной методике, основанной на каталитическом действии рения на реакцию между теллуратом натрия и хлористым оловом. Содержания рения составляют от 0,007 до 0,03 г/т. Данные по рению совместно с другими элементами были обработаны методами многомерной статистики с использованием АСОИ "Геология" "Leader" на ЭВМ ЕС-1035. Для рения установлено отсутствие корреляционных связей с другими элементами.

Таблиц - 1, библиографических наименований - 7.

УДК 658.567:339.5

Об утилизации промышленных отходов, химически загрязняющих окружающую среду. Вийсимаа М., Луйк Х. - Труды Таллинского политехнического института, 1989, № 685, с. 97-102.

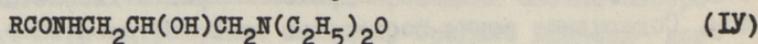
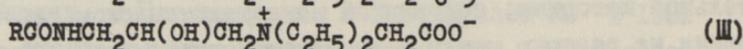
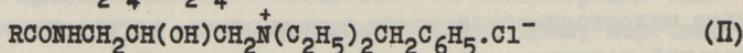
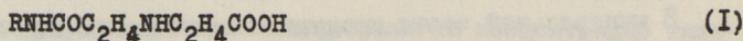
В статье обсуждаются вопросы, связанные с обезвреживанием и утилизацией на промышленных предприятиях ЭССР отходов, химически загрязняющих окружающую среду, в частности, отходов гальванического производства. Предлагаются принципы учета образующихся отходов и анализа производственных процессов на основе балансов природопользования.

Рисунков - 1, библиографических наименований - 2.

Амфотерные и катионактивные поверхностно-активные вещества - ингибиторы коррозии. Калласт В.А., Алликмаа В.О., Метсмаа Т.К., Кууск А.Э., Шехтер К. - Труды Таллинского политехнического института, 1989, № 685, с. 103-112.

Изучено ингибирующее действие гомологических рядов

ПАВ



на стали Ст.10 в нейтральной и кислой средах весовым и потенциостатическим методами.

В нейтральной среде только соединения (I) являются эффективными ингибиторами коррозии. В кислой среде все исследованные ПАВ обладают защитным действием, то есть, они активны в катионактивной форме. По мере уменьшения ингибирующего эффекта, исследованные соединения располагаются в ряд  $I > II > III > IV$ .

Рисунков - I, таблиц - I, библиографических наименований - 9.



Hind rbl.1.20

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00082461 9