

Ep. 6.7
619

ISSN 0136-3549
0320-3379

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

619

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'86

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ,
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ
И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ



УДК 543, 546, 620, 661



●

КОМПЛЕКСНАЯ
ПЕРЕРАБОТКА
ФОСФАТНОГО
СЫРЬЯ,
АНАЛИЗ
ПРИРОДНЫХ
И
ТЕХНИЧЕСКИХ
ОБЪЕКТОВ

Неорганическая химия и технология Ш

Таллин 1986

ТПИ
86

ТАЛЛИНСКАЯ ПОЛИТЕХНИЧЕСКАЯ ИНСТИТУТОВАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ

ТАЛЛИНСКАЯ ПОЛИТЕХНИЧЕСКАЯ ИНСТИТУТОВАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ

УДК 648, 648, 620, 681



КОМПЬЮТЕРНАЯ
ПЕРЕРАБОТКА
ФОСФАТНОГО
СЫРЬЯ
АНАЛИЗ
ПРИРОДНЫХ
N



Таллин 1986

ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА И АММОФОСА ИЗ
РАЗНЫХ ТИПОВ ФОСФОРИТА РАКВЕРЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ранее уже была исследована серно- и фосфорно-кислотная переработка первых проб фосфоритного концентрата нового Раквереского месторождения, имеющих относительно высокое содержание магния (2,8-4,0 % MgO). Указанные пробы оказались малопригодными для получения двойного суперфосфата (ДС) бескамерно-поточным способом. Были также установлены предварительные требования к фосфориту, обеспечивающие получение стандартного аммофоса [1].

В настоящей работе^ж исследовалась возможность получения стандартного ДС и аммофоса из новых проб фосфоритного концентрата Раквереского месторождения (табл. 1), относящихся по значению модулей, т.е. по отношению MgO и Fe_2O_3 к P_2O_5 , к трем разновидностям фосфорита ЭССР [2]: к чистой (пробы 1, 2), пиритовой (3) и ферроидно-магнезиальной (4). Места отбора проб исходной руды с участков Рягавере и Кабала показаны на рис. 1. Проба 3 отобрана в середине участка Ассамалла. Обогащение руды проведено Таллинской геологической партией Управления геологии ЭССР методом анионной флотации.

По ранее установленным критериям [2] пробы 1-3 являются пригодным сырьем для серно- и фосфорно-кислотной переработки. Пробу 4, несоответствующую по содержанию P_2O_5 техническим условиям и в значительной степени загрязненную соединениями магния и железа, испытывали для получения аммофоса с целью уточнения требований к фосфатному сырью по со-

^ж При выполнении работы принимали участие Л. Поска, В. Саар и Э. Арумээль.

держанию примесей. При анализе проб фосфорита и продуктов их переработки использовали методы, изложенные в источниках [3-7].

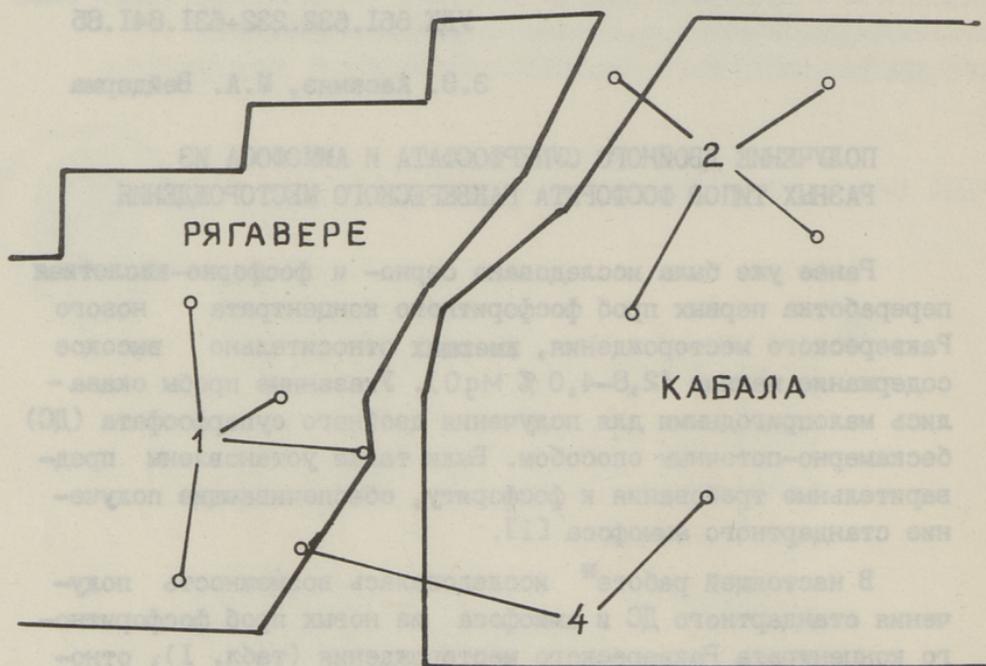


Рис. 1. Схема отбора проб исходной фосфоритной руды. Номера проб руды на схеме соответствуют номерам концентратов в табл. 1.

Таблица I
Характеристика проб фосфоритного концентрата

Показатели	Номер пробы			
	I	2	3	4
I	2	3	4	5
Тип фосфорита	Ч	Ч	П	ФМ
Содержание, %:				
P_2O_5	30,9	28,1	29,5	26,1
CaO	45,9	45,3	45,2	44,4
MgO	1,0	1,8	1,5	3,9
CO ₂	4,4	6,8	6,5	10,3

I	2	3	4	5
железа в пересчете на Fe_2O_3				
общего	1,4	1,9	2,1	1,5
пиритного	0,6	0,9	1,7	0,1
непиритного	0,8	1,0	0,4	1,4
F	2,8	2,3	2,6	2,3
нерастворимого остатка	9,4	8,5	8,6	10,0
Соотношение, %:				
$CaO : P_2O_5$	149	161	153	170
$MgO : P_2O_5$	3,2	6,4	5,1	14,9
пиритной $Fe_2O_3 : P_2O_5$	2,0	3,2	5,6	0,4
непиритной $Fe_2O_3 : P_2O_5$	2,6	3,4	1,4	5,2
Содержание фракции +				
+ 180 мкм, %	38,8	42,0	20,2	36,7

Сокращения для типов фосфорита: Ч - чистый, П - пиритовый, ФМ - ферроидно-магнезиальный.

Получение двойного суперфосфата (ДС)

Использовали циклический метод имитации непрерывного процесса производства ДС бескамерно-поточным способом. Исходные фосфоритные концентраты были доизмельчены до содержания фракции +71 мкм не более 15-20 %. Разложение фосфорита проводилось при 50 °С экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК), полученной из хибинского апатитового концентрата в заводских условиях и содержащей (%): P_2O_5 - 29,8; SO_3 - 1,6; H^+ -иона - 0,5. Количество ЭФК при переработке проб 1 и 2 принимали равной стехиометрической норме, рассчитанной по общепринятой формуле [8, с. 179], а в опытах с пробой 3 - 110 % от стехиометрического расхода. При дозировании фосфорита в реактор разложения температура смеси повышалась на 9-12 °С и происходило обильное пеновыделение. Для подавления пены требовалось добавление пеногасителя (1-процентного водного раствора сукцинола). Пульпу из реактора смешивали с ретуром (сухим измельченным ДС), влажные гранулы высушивали при 100-105 °С и подвергали поверхностной нейтрали-

зации порошкообразным мелом. При этом содержание свободной P_2O_5 снижалось на 2,2–2,8 % (абс.) и достигало заданной величины.

Полученные в экспериментах образцы ДС (табл. 2) содержали 43,0–44,9 % усвояемой P_2O_5 и 4,0–4,5 % свободной P_2O_5 , отвечая требованиям ДС второго сорта марки "Б" (ГОСТ 16306–80). Основная доля усвояемого фосфора (97–98 %) имеется в водорастворимой форме. Однако степень разложения фосфорита в готовом продукте относительно невысока (64–76 %), что свойственно данному процессу. Улучшение разложения в некоторой мере (на 5–10 %) возможно увеличением нормы ЭФК.

Т а б л и ц а 2

Получение двойного суперфосфата

Показатели	Номер пробы фосфорита		
	1	2	3
I	2	3	4
Количество P_2O_5 кислоты на 100 г фосфорита, г	75,4	81,2	86,8
Отношение масс ретура к продукту	3,3	3,5	4,1
Выход продукта на 100 г фосфорита, г	212	215	229
Содержание в нейтрализованном продукте, %:			
общей P_2O_5	47,2	48,3	47,8
усвояемой P_2O_5	43,0	43,8	44,9
водорастворимой P_2O_5	42,1	43,0	43,4
свободной P_2O_5	4,1	4,0	4,5
влаги	2,5	1,7	2,6
Коэффициент разложения фосфорита, %	70	64	76
Отношение в продукте, %:			
(усв. P_2O_5):(общ. P_2O_5)	92	91	94
(вод. P_2O_5):(усв. P_2O_5)	98	98	97
Расходные коэффициенты на 1000 г усвояемой P_2O_5 , г:			
P_2O_5 фосфорита	315	283	270
P_2O_5 кислоты	771	817	792
мел (в натуре)	50	57	51
сукцинол (100-процентный)	0,6	1,0	0,9

Опытные образцы ДС, полученные в настоящей работе, по составу аналогичны промышленным продуктам с применением кингисеппского фосфорита как вторичного сырья [9, с. 119].

Получение экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК)

Опыты проводили в дигидратном режиме циклическим методом имитации непрерывного процесса с трехкратной промывкой фосфогипса. Фосфоконцентраты крупного помола (табл. I) разлагали с применением серной кислоты в количестве 92–98 % от стехиометрической нормы, рассчитанной по содержанию CaO и MgO в фосфорите. Экстракция проводилась в течение 5 часов при температуре 75°C и соотношении Ж : Т = 2,8:1. Был проведен также сравнительный опыт с хибинским апатитовым концентратом по методике, изложенной в [10].

При дозировании фосфорита реакционная масса нагревалась на несколько градусов, вспенивание было умеренное и добавления пеногасителя не требовалось. Пульпа в реакторе была текучая и хорошо перемешивалась. Фильтрацией ее при вакууме до 400 гПа достигалось удаление жидкой фазы на 70–75 %. Промывка фосфогипса, имеющего толщину слоя на фильтре около 25 мм, осуществлялась подогретыми до 40°C фильтратами от промывки фосфогипса предыдущего опыта и водой при вакууме до 300 гПа. Промытый фосфогипс содержал 28–34 % гигроскопической воды, степень отмывки его составляла 98–100 %. Наличие 18–19 % кристаллизационной воды в высушенном при 75°C фосфогипсе свидетельствует о наличии дигидрата сульфата кальция.

Съем сухого фосфогипса в пересчете на условный режим фильтрации (вакуум 333 гПа, толщина слоя фосфогипса 20 мм) составлял в опытах с фосфоритами 259–316, с апатитом – 365 $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Если учесть, что в промышленных условиях съем апатитового фосфогипса составляет 650, то пропорционально экспериментальным данным при использовании фосфоритов можно достигнуть съема, равного 450–550 $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Такой же показатель получается при переработке фосфоритов Каратау, Кингисепп и Чилисай [8, с. 160].

Из введенной с фосфоритом P_2O_5 извлекалось в жидкую фазу 97–98 %. Степень извлечения магния и неспиритного желе-

за была высокой (85-100 %), фтор извлекался в меньшей мере (37-50 %).

Продукционная кислота, полученная из фосфоритов I-3, имела плотность 1,28 г/см³. При хранении из нее выпадал рыхлый осадок в количестве не более 1 % от массы кислоты. ЭФК содержала 23,7-26,9 % P₂O₅ и 0,8-2,3 % SO₃, до 1,5 % MgO и до 0,6 % Fe₂O₃. Общая степень нейтрализации H⁺-иона составляла 15-22 %, что обеспечивает по данным предыдущих работ [2, II] получение качественного аммофоса. При переработке ферроидно-магнезильного фосфорита (проба 4) основные показатели процесса были хуже и продукционная кислота имела степень нейтрализации 34,5 %.

Получение аммофоса

В качестве сырья использовали образцы неупаренной ЭФК (табл. 3), которые аммонизировали до pH = 5 в течение 20 минут.

Получение ЭФК

Т а б л и ц а 3

Показатели	Номер пробы фосфорита			
	I	2	3	4
I	2	3	4	5
Расход H ₂ SO ₄ :				
в отношении к стехиометрической норме, %	94	92	98	93
на 1000 г извлеченной P ₂ O ₅ , г	259	292	280	329
Коэффициент извлечения, %:				
P ₂ O ₅	97	97	98	95
MgO	87	95	85	93
общей Fe ₂ O ₃	52	46	31	91
непиритной Fe ₂ O ₃	92	88	100	97
фтора	37	50	46	43
Состав продукционной кислоты, %:				
P ₂ O ₅	26,9	23,8	23,7	21,2
SO ₃	0,8	2,3	2,3	7,4
MgO	0,8	1,5	1,0	3,1
Fe ₂ O ₃	0,60	0,62	0,33	1,7
F	0,93	1,00	0,98	0,84

I	2	3	4	5
Степень нейтрализации продукционной кислоты, %	15,4	22,2	16,9	34,5
Содержание гигроскопиче- ской влаги в промытом фосфогипсе, %	31,1	34,0	28,5	33,6
Съем сухого фосфогипса, кг/м ² .ч	298	314	316	259

В ходе аммонизации ЭФК из проб фосфорита I-3 наблюдалось умеренное вспенивание в реакторе и пульпа нагревалась до 90-98 °С. В опыте с применением ЭФК, полученной из фосфорита 4, пульпа стала к концу аммонизации густой, что затрудняло подачу аммиака.

Аммонизированную пульпу выпаривали и сушили на водяной бане при 90-95 °С, после чего получали сухие и рассыпчатые продукты (табл. 4).

Три образца аммофоса, полученные переработкой пиритовой и чистой разновидности фосфорита, были по химическому составу высококачественными - они содержали 48-52 % усвояемой и 43-48 % водорастворимой P_2O_5 , а также 12 % азота. Аммофос из фосфорита I отвечает требованиям высшего сорта марки "А", пробы аммофоса из проб 2 и 3 представляют собой продукт высшего сорта марки "В". Практически весь фосфор в этих образцах имеется в усвояемой форме, а отношение водорастворимой P_2O_5 к усвояемой составляет 87-96 %. Указанные продукты содержали около 2 % фтора и 2-3 % MgO.

Из испытанной пробы ферроидно-магнезиального фосфорита стандартного аммофоса не получили. Причиной низкого качества продукта является присутствие в нем балластных веществ (сульфат магния) и ретроградация усвояемых форм фосфора, связанная высоким содержанием примесей магния и железа в исходном фосфорите.

Из результатов исследования следует (рис. 2), что стандартный аммофос возможно получать из фосфоритов, у которых сумма модулей магния и непиритного железа не превышает 16 %. Снижение суммы указанных модулей на 1 % абс. вызывает увеличение содержания усвояемой и водорастворимой P_2O_5 в среднем также на 1 % абс.

Получение аммофоса

Показатели	Номер пробы фосфорита			
	I	2	3	4
Повышение температуры пульпы при аммонизации, °С	77	68	70	72
Выход продукта на 100 г ЭФК, г	51,8	49,4	48,2	56,0
Состав продукта, % :				
общая P_2O_5	52,4	48,7	49,4	38,5
усвояемая P_2O_5	52,2	48,5	48,8	38,2
водорастворимая P_2O_5	48,8	43,7	47,1	33,4
общий азот (N)	12,6	12,2	12,0	10,8
водорастворимый азот	12,1	11,5	11,6	10,2
F	2,2	2,2	2,3	1,8
влага	1,8	1,7	1,5	4,5
Отношение, % :				
(усв. P_2O_5) : (общ. P_2O_5)	99,6	99,5	98,7	99,2
(вод. P_2O_5) : (усв. P_2O_5)	93,5	90,1	96,5	87,4
(вод. N) : (общ. N)	96,0	94,3	96,6	94,4
Мольное отношение				
$NH_3 : H_3PO_4$	1,22	1,28	1,24	1,42
Расходные коэффициенты на 100 г суммы (усв. P_2O_5 + + вод. N), г:				
NH_3	21,7	22,8	23,0	23,9
P_2O_5 кислоты	81,2	81,2	81,7	79,5

Проведенная работа в целом показывает, что чистая и пиритовая разновидность раквереского фосфоритного концентрата является пригодным сырьем для получения стандартного аммофоса и двойного суперфосфата, а ферроидно-магнезиальную разновидность возможно применять при соблюдении вышеуказанного ограничения по содержанию примесей для производства аммофоса.

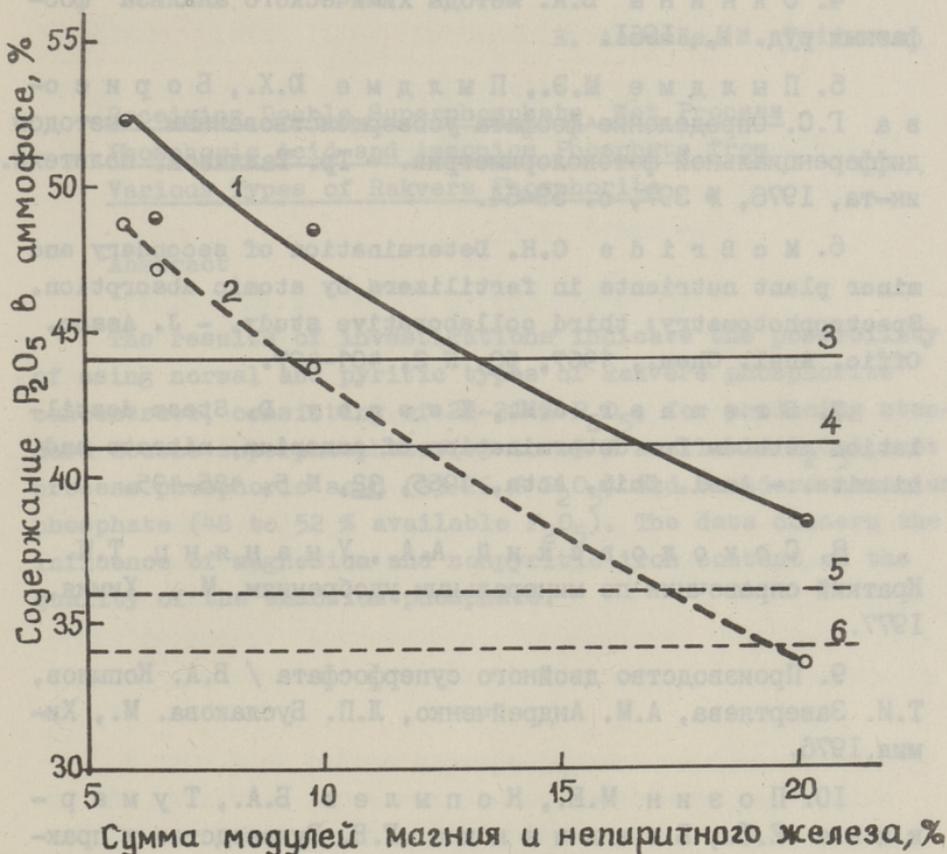


Рис. 2. Зависимость содержания усвояемой (кривая 1) и водорастворимой (кривая 2) P_2O_5 в аммофосе от содержания примесей в фосфорите. Горизонтальными линиями обозначены минимальные содержания содержания усвояемой (сплошные линии) и водорастворимой (пунктирные линии) P_2O_5 в аммофосе марки "Б" по ГОСТ 18918-79; линии 3 и 5 соответствуют высшему, линии 4 и 6 — первому сорту.

Л и т е р а т у р а

1. А а с а м я э Э., Вейдерма М. Состав и кислотная переработка фосфорита участка Рягавере. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1982, 31, № 3, с. 169-174.
2. А а с а м я э Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, с. 242-245.
3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.

4. О к н и н а В.А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., 1961.

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

6. M c B r i d e С.Н. Determination of secondary and minor plant nutrients in fertilizers by atomic absorption. Spectrophotometry: third collaborative study. - J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1967, 50, N 2, 401-407.

7. В р е м н е р J.M., К е е н е у D. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. - Anal. Chim. Acta, 1965, 32, N 5, 485-495.

8. С о к о л о в с к и й А.А., У н а н я н ц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., Химия, 1977.

9. Производство двойного суперфосфата / В.А. Копылов, Т.И. Завертяева, А.М. Андрейченко, Л.П. Буслакова. М., Химия, 1976.

10. П о з и н М.Е., К о п ы л е в Б.А., Т у м а р к и н а Е.С., Б е л ь ч е н к о Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л., ГХИ, 1963.

11. А а с а м я э Э.Э., В е й д е р м а М.А., Р е б а н е А.И. Получение аммофоса и нитроаммофоски из фосфоритов месторождения Тоолсе. - Хим. промышленность, 1979, № 12, с. 722-724.

Receiving Double Superphosphate, Wet Process
Phosphoric Acid and Ammonium Phosphate from
Various Types of Rakvere Phosphorite

Abstract

The results of investigations indicate the possibility of using normal and pyritic types of Rakvere phosphorite concentrate, consisting of 28-31 % P_2O_5 , for producing standard double superphosphate (43 to 45 % available P_2O_5), wet process phosphoric acid (23-26 % P_2O_5) and standard ammonium phosphate (48 to 52 % available P_2O_5). The data concern the influence of magnesium and nonpyritic iron content on the quality of the ammonium phosphate.

Л.П. Вийсимаа, Ю.К. Оясте,
М.А. Вейдерма

УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРА ПРИ АЗОТНО-КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭСТОНСКИХ ФОСФОРИТОВ

На долю фтора, содержащегося в фосфатном сырье, приходится более 90 % его мировых запасов [1]. Поэтому фосфатное сырье при комплексной переработке является перспективным источником фтора. Содержание фтора в хибинском апатитовом концентрате около 3 %, каратауском фосфоритном концентрате - 2-2,5 %, а в эстонском 2,3-2,6 %. Методы выделения фтористых соединений при переработке природных фосфатов в удобрения определяются видом кислотного разложения сырья.

В настоящей работе изучены фазовое распределение фтора при различных вариантах азотно-кислотного разложения эстонского фосфорита с целью установления технологических параметров, способствующих максимальному извлечению фтора в раствор, и возможность обесфторивания раствора осадительным методом.

В опытах использовали фосфоритный концентрат месторождения Тоолсе следующего состава (%): P_2O_5 - 27,4; CaO - 39; MgO - 1,1; CO_2 - 3,1; Fe_2O_3 - 2,6; SO_3 - 2,4; F - 2,56; нерастворимый остаток - 18,8. Использованный образец по модулям примесей относится к ферроидной разновидности [2].

Установлено, что при разложении фосфорита смесью азотной и серной кислот, а также сульфата аммония (в процессе получения уравновешенного сложного удобрения с выделением сульфата кальция) около 30 % фтора, содержащегося в сырье, переходит в твердую фазу и теряется с фосфогипсом. При использовании смеси азотной кислоты и сульфата аммония потери

фтора с твердой фазой составляют 15–20 %. Наибольшее извлечение фтора в раствор достигается при азотно-кислотном разложении фосфорита без введения сульфат-ионов. Изучена зависимость фазового распределения фтора от концентрации (40–55 %) и нормы (100–120 % от стехиометрии в расчете на содержание CaO в фосфорите) азотной кислоты, температуры (40–70 °C) и продолжительности (15–45 мин) процесса разложения. Влияние параметров азотно-кислотного разложения на переход фтора в жидкую фазу приведено на рис. 1.

Показано, что наибольшее влияние на фазовое распределение фтора оказывают температура, продолжительность процесса и концентрация азотной кислоты. В общем случае степень извлечения фтора в жидкую фазу для эстонского фосфорита ниже, чем для апатита и не превышает 84 %. Переход фтора в твердую фазу составляет 2–4 % и практически не зависит от изученных параметров процесса разложения. Степень выделения фтора в газовую фазу в значительной мере обуславливается концентрацией азотной кислоты и температурой процесса, причем, с повышением температуры (в отличие от апатитового сырья [3] и по аналогии с фосфоритами Каратау [4]) потери фтора с отходящими газами возрастают и достигают 20 % при 70 °C.

Максимальное концентрирование фтора в жидкой фазе в изученном диапазоне параметров азотно-кислотного разложения получено при расходе HNO_3 120 % от стехиометрии, концентрации кислоты 55 %, температуре 40 °C, продолжительности процесса 30 минут. В этих условиях 83,8 % фтора переходит в раствор, 13,4 % выделяется в газовую фазу и 2,8 % остается в нерастворимом остатке. Извлечение фосфора в жидкую фазу при этом составляет 99,8 %.

Обесфторивание нитратно-фосфатного раствора (после отделения нерастворимого остатка) с содержанием в среднем (%): P_2O_5 – 8,8; CaO – 11,6; Fe_2O_3 – 0,2; F – 0,7 проводили в термостатированном стеклянном реакторе, снабженном мешалкой. Концентрацию фтора в фильтрате и осадке (после пиролиза) определяли с помощью ионселективного электрода. В качестве осадителей изучены Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , так как известно, что при осаждении фтора в виде фторосиликатов из азотно-кислотной вытяжки без предварительного удаления каль-

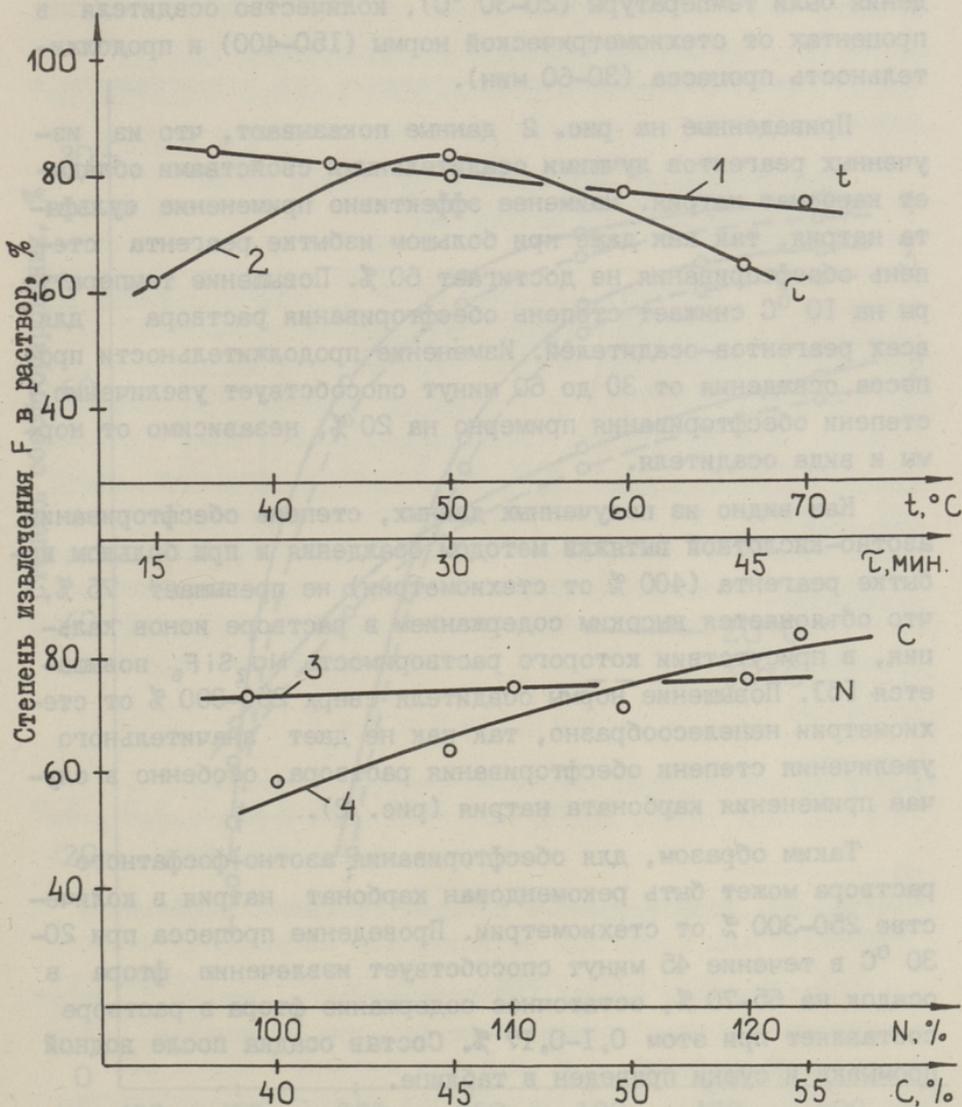


Рис. 1. Извлечение фтора в жидкую фазу, в зависимости от параметров процесса разложения:

- 1 - температуры (при $N = 120\%$, $c = 55\%$, $\tau = 30$ мин);
- 2 - продолжительности процесса ($N = 120\%$, $c = 55\%$, $t = 40^\circ\text{C}$);
- 3 - нормы азотной кислоты ($t = 70^\circ\text{C}$, $c = 55\%$, $\tau = 30$ мин);
- 4 - концентрации HNO_3 ($N = 120\%$, $t = 40^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин).

ция лучшие результаты достигаются при использовании натриевых солей [3]. Переменными параметрами процесса осаждения были температуры (20–30 °С), количество осадителя в процентах от стехиометрической нормы (150–400) и продолжительность процесса (30–60 мин).

Приведенные на рис. 2 данные показывают, что из изученных реагентов лучшими осадительными свойствами обладает карбонат натрия. Наименее эффективно применение сульфата натрия, так как даже при большом избытке реагента степень обесфторивания не достигает 60 %. Повышение температуры на 10 °С снижает степень обесфторивания раствора для всех реагентов-осадителей. Изменение продолжительности процесса осаждения от 30 до 60 минут способствует увеличению степени обесфторивания примерно на 20 %, независимо от нормы и вида осадителя.

Как видно из полученных данных, степень обесфторивания азотно-кислотной вытяжки методом осаждения и при большом избытке реагента (400 % от стехиометрии) не превышает 75 %, что объясняется высоким содержанием в растворе ионов кальция, в присутствии которого растворимость Na_2SiF_6 повышается [5]. Повышение нормы осадителя сверх 250–300 % от стехиометрии нецелесообразно, так как не дает значительного увеличения степени обесфторивания раствора, особенно в случае применения карбоната натрия (рис. 2).

Таким образом, для обесфторивания азотно-фосфатного раствора может быть рекомендован карбонат натрия в количестве 250–300 % от стехиометрии. Проведение процесса при 20–30 °С в течение 45 минут способствует извлечению фтора в осадок на 65–70 %, остаточное содержание фтора в растворе составляет при этом 0,1–0,17 %. Состав осадка после водной промывки и сушки приведен в таблице.

Поскольку фильтрация нерастворимого остатка при азотно-кислотном разложении эстонских фосфоритов характеризуется весьма низкой скоростью, является лимитирующей стадией и требует дополнительных приемов, представляло интерес изучение осаждения фтора непосредственно из пульпы (суспензии) и отделение его вместе с нерастворимым осадком.

В этой серии опытов для азотно-кислотного разложения использовали эстонский фосфоритный концентрат с повышенным

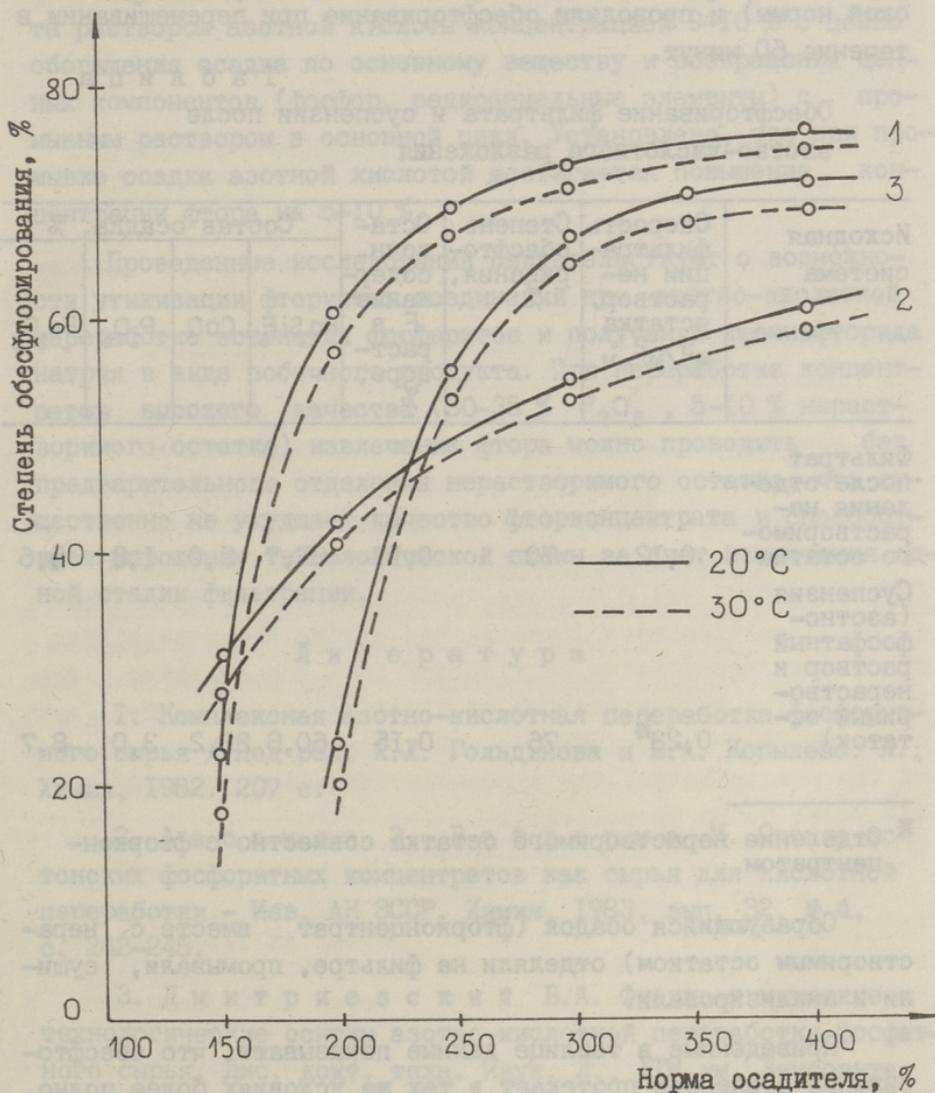


Рис. 2. Влияние количества осадителя (% от стехиометрии) и температуры (°C) на степень обесфторивания раствора (продолжительность процесса 60 мин). Осадители: 1 - Na₂CO₃; 2 - Na₂SO₄; 3 - NaNO₃.

содержанием P_2O_5 (30,8 %) и низким содержанием нерастворимого остатка (5,6 %); концентрация фтора составляла 2,5 %. По окончании разложения фосфорита, проводимого в тех же условиях, что и в предыдущей серии опытов, пульпу охлаждали до 30 °С, вносили карбонат натрия (250 % от стехиометрической нормы) и проводили обесфторивание при перемешивании в течение 60 минут.

Т а б л и ц а
Обесфторивание фильтрата и суспензии после
азотно-кислотного разложения

Исходная система	Скорость фильтрации нераствор. остатка $m^3/m^2 \cdot ч$	Степень обесфторивания, %	Остаточн. содержание F в растворе, %	Состав осадка, %			
				Na_2SiF_6	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3
Фильтрат после отделения нерастворимого остатка	0,12	70	0,17	87,7	5,0	1,8	5,6
Суспензия (азотно-фосфатный раствор и нерастворимый остаток)	0,23*	76	0,15	60,8	22,2	3,0	8,7

* Отделение нерастворимого остатка совместно с фторконцентратом.

Образующийся осадок (фторконцентрат вместе с нерастворимым остатком) отделяли на фильтре, промывали, сушили и анализировали.

Приведенные в таблице данные показывают, что обесфторивание суспензии протекает в тех же условиях более полно, чем раствора после отделения нерастворимого остатка (степень извлечения фтора на 6 % выше). Вместе с тем, возрастает скорость фильтрации осадка, что имеет большое значение при азотно-кислотном разложении фосфоритов. Наряду с фтором в осадок переходят соединения железа и кальция (в особенности при обесфторивании суспензии). При отделении

фтора вместе с неразложившейся частью фосфорита содержание фторосиликата в осадке ниже. Потери фосфора в обоих случаях не превышают 2-3 %.

Изучена дополнительная промывка осадка фторконцентрата раствором азотной кислоты концентрацией 9-10 % с целью обогащения осадка по основному веществу и возвращения ценных компонентов (фосфор, редкоземельные элементы) с промывным раствором в основной цикл. Установлено, что при промывке осадка азотной кислотой достигается повышение концентрации фтора на 5-10 %.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности утилизации фтористых соединений при азотно-кислотной переработке эстонских фосфоритов и получении кремнефторида натрия в виде побочного продукта. При переработке концентратов высокого качества (30-35 % P_2O_5 , 5-10 % нерастворимого остатка) извлечение фтора можно проводить без предварительного отделения нерастворимого остатка, что существенно не ухудшает качество фторконцентрата и способствует упрощению технологической схемы за счет исключения одной стадии фильтрации.

Л и т е р а т у р а

1. Комплексная азотно-кислотная переработка фосфоритного сырья / Под ред. А.Л. Гольдинова и Б.А. Копылева. Л., Химия, 1982. 207 с.
2. А с а м я э Э., В е й д е р м а М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки.- Изв. АН ЭССР. Химия, 1983, вып. 32, № 4, с. 242-245.
3. Д м и т р и е в с к и й Б.А. Физико-химические и технологические основы азотно-кислотной переработки фосфатного сырья. Дис. докт. техн. наук. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1980. 526 с.
4. М а г р и л о в а А.Х., Р о д и н В.И., К а з а к В.Г., З а й ц е в В.А. Распределение фтора при получении азотно-фосфорнокислых растворов из фосфоритов Каратау.- Комплексное использование минер. сырья, № 3, 1983, с. 41-46.

5. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., Химия, 1982. 247 с.

L. Viisimaa, Ü. Ojaste, M. Veiderma

Utilization of Fluorine Produced by Processing
the Estonian Phosphorite with HNO_3

Abstract

The phase distribution of fluorine produced by decomposition of Estonian phosphorite with HNO_3 and mixture of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and (or) H_2SO_4 was investigated. The conditions of decomposition were investigated giving the possibility for maximum separation of fluorine into the solution. The best results for separation of fluorine were obtained by using Na_2CO_3 as precipitator and using 250 % of the excess of the precipitator. The degree of utilization of fluorine was found to be 75 per cent.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОИЗВЕСТИ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СУПЕРФОСФАТА

Экономическая эффективность процесса высокотемпературной переработки фосфогипса с целью регенерации серной кислоты во многом определяется возможностью использования фосфоизвести — побочного продукта этого процесса. Однако в литературе имеется немного данных об использовании фосфоизвести [1–3]. Целью настоящей работы было изучить возможность использования ее для нейтрализации свободной кислотности простого и двойного суперфосфатов перед их гранулированием.

В качестве нейтрализующих добавок применяли образцы фосфоизвести из апатитового и каратауского фосфогипсов, изготовленные в лабораторной печи кипящего слоя, а для сравнения известняковую муку и сланцевую золу Прибалтийской ГРЭС (табл. 1).

Т а б л и ц а I

Характеристика нейтрализующих добавок

№	Наименование образца	Содержание, %		Общая щелочность в пересчете на СаО, %
		СаО _{акт.}	SO _{зобц.}	
1.	Фосфоизвесть из апатитового фосфогипса	68,0	8,40	75,0–78,0
2.	Фосфоизвесть из каратауского фосфогипса	37,8	1,34	58,7
3.	Известняковая мука	0,50	–	54,8
4.	Сланцевая зола	18,8	–	39,1

Примечание: образец № 1 содержал 2,6 % СаS, в образце № 2 СаS отсутствовал.

Основным нейтрализующим компонентом фосфоизвести является свободный оксид кальция, определенный сахаратным методом [4].

Однако, поскольку в состав нейтрализующих добавок входят также карбонаты, силикаты и алюминаты кальция и другие компоненты, реагирующие с кислотой, то для оценки нейтрализующей способности добавок и расчета их количества принята общая щелочность в пересчете на содержание СаО. Последняя определяется титрованием солянокислотной вытяжки и добавлением раствора щелочи до pH = 4,6. Расчет количества нейтрализующей добавки проводится по методике, предложенной в литературе [5]. Химический состав исходных суперфосфатов приведен в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Химический состав исходных, нейтрализованных и гранулированных простых и двойных суперфосфатов

Наименование образца	Масса добавки в г на 100 г суперфосфата	Содержание P ₂ O ₅ , %			P ₂ O ₅ усв.
		общий	усвоеный	свободный	P ₂ O ₅ общ.
Простой суперфосфат (11,5 % H ₂ O), исходный	-	20,85	20,36	7,78	0,976
То же, нейтрализованный фосфоизвестью (обр. I)	4,11	20,01	19,75	1,04	0,987
То же, нейтрализованный известняковой мукой	5,92	19,75	19,69	0,83	0,997
То же, нейтрализованный сланцевой золой	8,29	19,57	19,47	0,73	0,995
Двойной суперфосфат (10,7 % H ₂ O), исходный	-	45,63	42,82	6,7	0,938
То же, нейтрализованный фосфоизвестью (обр. I)	5,18	45,69	43,43	1,03	0,951
То же, нейтрализованный известняковой мукой	6,10	44,39	41,94	2,25	0,945

Примечание: содержание P₂O₅ в нейтрализованном простом и двойном суперфосфатах в пересчете на продукт, содержащий соответственно 4 и 3 % влаги.

Исследование кинетики процесса нейтрализации провели во вращающемся фарфоровом барабане (объем 1,4 литра, диаметр 147 мм, скорость вращения 56 об/мин). Гранулирование нейтрализованного суперфосфата проводилось на дисковом грануляторе диаметром 55 см (24 об/мин).

Исследовали влияние нормы и тонины помола добавки, продолжительность контакта, скорости вращения и степени заполнения барабана, наличия в нем шариков на скорость изменения кислотности простого суперфосфата. Сравнительные опыты проведены с двойным суперфосфатом.

Нейтрализация суперфосфата до остаточного содержания P_2O_5 своб. = 2,5 % достигается при норме добавки 120 % за 10 минут смешения (рис. 1). Интенсификация процесса смешения путем загрузки в барабан шариков значительно ускоряет реакцию нейтрализации вследствие обновления поверхностей контакта и увеличения равномерности распределения добавки в массе суперфосфата. Однако применение ша-

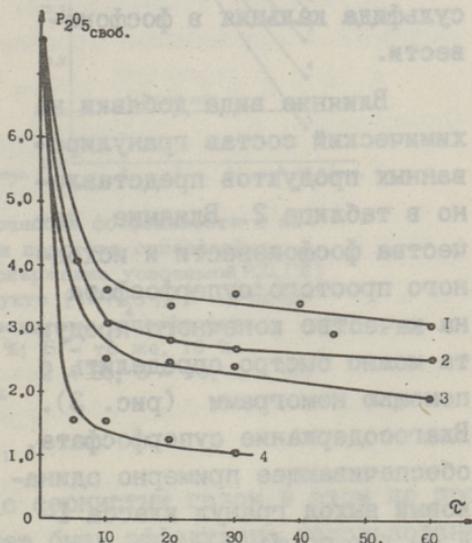


Рис. 1. Влияние нормы фосфоизвести на изменение кислотности (P_2O_5 своб., %) простого суперфосфата при продолжительности смешения (τ , мин): 1 - 74,3; 2 - 100; 3 - 120; 4 - 150 %.

риков в практике затруднительно из-за налипания суперфосфата к стенкам барабана и шарикам. Нейтрализация суперфосфата интенсифицируется также при увеличении скорости вращения барабана - повышение оборотов от 56 до 67 в минуту снижало при 5-минутной обработке содержание свободной P_2O_5 от 2,14 до 1,64 %. Увеличение степени заполнения барабана от 7 до 21 % привело к некоторому замедлению нейтрализации свободной кислотности, однако, с точки зрения эффективного использования оборудования, можно работать при степени заполнения до 20 %. Важным фактором интенсификации нейтрализации суперфосфата является повышение глубины измельчения фосфоизвести - увеличение удельной поверхности ее от 1990 $см^2/г$ до 4500 $см^2/г$ за 5 минут смешения приводит к снижению P_2O_5 своб. от 4,63 до 2,13 % (рис.2).

Сравнение фосфоизвести из апатитового концентрата и каратауского фосфорита показало, что каратауская фосфоиз-

весть по скорости нейтрализации суперфосфата не уступает апатитовой, а даже несколько превышает ее. Установлено также, что присутствие сульфида кальция в фосфоизвести на скорость нейтрализации не влияет, но он является вредной примесью, так как при нейтрализации фосфорной кислоты он разлагается с выделением сероводорода. Поэтому необходимо строго лимитировать содержание сульфида кальция в фосфоизвести.

Влияние вида добавки на химический состав гранулированных продуктов представлено в таблице 2. Влияние качества фосфоизвести и исходного простого суперфосфата на качество конечного продукта можно быстро определить с помощью номограмм (рис. 3). Влагосодержание суперфосфата, обеспечивающее примерно одинаковый выход гранул класса I-4 мм (65-70%), при применении фосфоизвести на 3-5% абс. ниже по сравнению с применением известных добавок, что приводит к существенной экономии топлива при сушке. Применение фосфоизвести позволяет получить более прочные гранулы ($24,5 \text{ кг/см}^2$ для фракций 3-4 мм) по сравнению с гранулами, нейтрализованными сланцевой золой ($21,7 \text{ кг/см}^2$) и известняковой мукой ($20,1 \text{ кг/см}^2$).

В результате работы установлена пригодность фосфоизвести для нейтрализации свободной кислотности простого и двойного суперфосфата перед их гранулированием с получением стандартных продуктов. Норма фосфоизвести, необходимая для получения продукта с кислотностью не более 2,5% P_2O_5 , составляет 100 - 110% от расчетной нормы для полной нейтрализации свободной кислоты. В зависимости от общей щелочности фосфоизвести и кислотности суперфосфата масса добавки составляет в среднем 4-5% от массы суперфосфата (таблица 2).

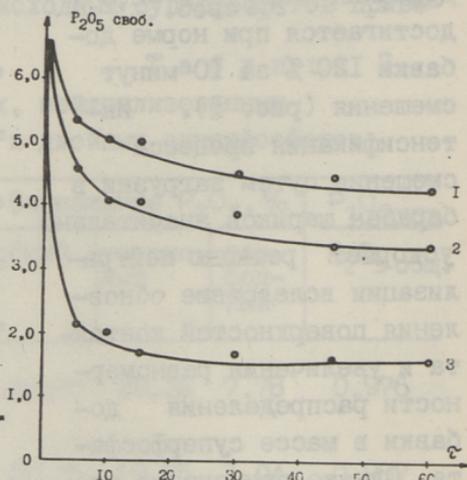


Рис. 2.

Изменение кислотности простого суперфосфата (P_2O_5 своб., %) при продолжительности смешения (τ , мин) в зависимости от тонины помола фосфоизвести: 1 - 0,5-2 мм; 2 - $1990 \text{ см}^2/\text{г}$; 3 - $4500 \text{ см}^2/\text{г}$.

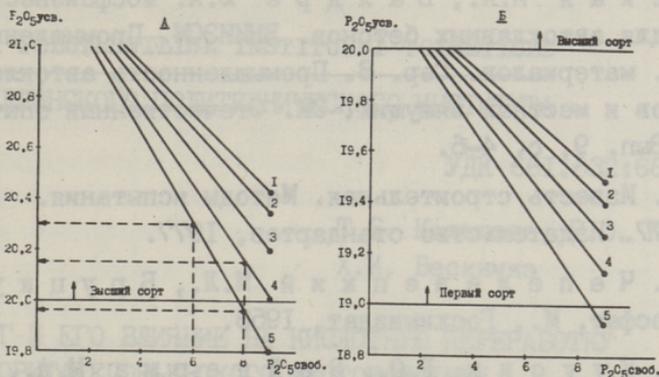


Рис. 3. Влияние общей щелочности фосфоизвестки и начальной кислотности простого суперфосфата ($P_2O_5_{\text{своб.}}$, %) на содержание усвояемой P_2O_5 (%) в высушенном продукте (4% H_2O): А - содержание $P_2O_5_{\text{усв.}}$ в исходном суперфосфате (10% H_2O) равен 20 %; Б - то же, 18 %. 1 - щелочность 90, 2 - 80, 3 - 70, 4 - 60, 5 - 50 %.

Таким образом, наряду с сернистым газом в этом же производственном комплексе может быть эффективно использована и фосфоизвестка как средство для нейтрализации удобрений и сточных вод.

Применение фосфоизвестки при нейтрализации суперфосфатов взамен известняковой муки позволяет повысить комплексность использования отходов, получить стандартные удобрения при повышенной прочности гранул с одновременной экономией топлива [6].

Л и т е р а т у р а

1. Шрамбан В.И., Бабушкина Г.Е. Обработка фторсодержащих сточных вод известковым молоком, приготовленным из фосфоизвестки. - Реф. сб. НИУИФ, "Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты", 1979, № II, с. 14-16.

2. Филин В.Н., Чадина Н.С., Дркова В.М. О приготовлении и использовании известкового молока из фосфоизвестки. - Тр. НИУИФ "Исследования в области охраны окружающей среды", 1981, № 239, с. 80-82.

3. Куусик Р.О., Вейдерма М.А., Вертевская И.А., Валдре Ю.А. Фосфоизвесть - вяжущее для автоклавных бетонов. ВНИИЭСМ. Промышленность строит. материалов. Сер. 8. Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. ЭИ. Отечественный опыт. М., 1984. Вып. 9, с. 4-6.

4. Известь строительная. Методы испытания. ГОСТ 22688-77. Издательство стандартов, 1977.

5. Чепелевецкий М.Л., Бруцкус Е.Б. Суперфосфат. М., Госхимиздат, 1958.

6. Куусик Р.О., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Способ получения суперфосфата. Авт. свид. СССР №1150245, опубл. 15.12.84.

H.Veskimäe, R. Kuusik

Use of the Phospholime for Neutralizing Superphosphate

Abstract

The possibility of using phospholime as a product of reductive decomposition of calcium sulphate for neutralizing superphosphates before their granulation has been established in this paper. The influence of the quantity and fineness of grinding the phospholime, of duration of the counteraction and of the speed of revolving the trommel on the rate of neutralizing have been studied. Making use of phospholime for neutralizing superphosphates instead of limestone permits to raise the use of the waste, to get standard mineral fertilizers with high resistance of granules and to economise fuel.

УДК 661.632:66.096.5

Т.Б. Кальювее, Р.О. Куусик,
Х.И. ВескимяэОБЖИГ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КИСЛОТНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ
ФОСФОРИТА ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Фосфорит Егорьевского месторождения относится к желваковым фосфоритам Русской платформы. Содержание P_2O_5 в руде колеблется в пределах 11–15 %, в желваках до 19–21 % [1]. Кислотная переработка желваковых фосфоритов затруднена прежде всего высоким содержанием карбонатов и полуторных оксидов, влияние которых можно в значительной мере устранить предварительным обжигом фосфорита [2–5].

В данной работе исследовано обогащение и облагораживание егорьевского фосфорита путем обжига как на лабораторной печи, так и на заводской опытной печи с кипящим слоем (КС). Эффективность обжига оценивали в процессе азотно-кислотного разложения фосфоритов.

Химический состав исходных и обожженных фосфоритов приведен в таблице I. По данным рентгенофазового анализа основными примесными минералами в егорьевском фосфорите являются кварц, глауконит, сидерит, магнезит, кальцит, пирит, гидрослюда.

Термический анализ образцов проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ (ВНР) при скорости нагрева 10 град/мин и чувствительности по ДТА и ДТГ 1/3 и 1/5 в среде воздуха и гелия, а в случае одновременного применения метода газотитриметрии – при 5 град/мин и пропускании гелия (20 л/мин). Количество выделяющегося диоксида углерода определяли по расходу 0,1 н раствора $NaOH$ при автоматическом поддержании pH поглощающего раствора при 9,3 [6].

Значительные экзоэффекты при нагреве егорьевского фосфорита (образец I по табл. I) в атмосфере воздуха в интер-

Химический состав и массовые соотношения между компонентами в исходных концентратах и обожженных продуктах егорьевского фосфорита (время обжига 20 минут)

№ п/п	Образец	С о д е р ж а н и е, %										
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	F	SO ₃ сульфатн.	SO ₃ сульфидн.	н. о.	CaO акт.
I	2	3	4	5	6	7	8	9	II	II	I2	I3
1.	Исходный, 0...3 мм	18,68	30,60	0,59	12,20	8,23	4,52	1,84	1,07	2,36	21,85	-
2.	Исходный, 2...4 мм	24,27	39,59	0,59	8,38	6,64	5,28	2,52	2,53	2,79	9,86	-
3.	Обожженный при 900 °С, 2...4 мм	25,80	43,87	0,71	не отр.	3,84	0,88	2,94	2,03	0,46	15,31	0,75
4.	Обожженный при 980 °С, 2...4 мм	25,71	43,80	0,76	"-	3,93	0,51	2,71	1,89	0,23	15,53	0,80
5.	Обожженный при 1050 °С, 2...4 мм	25,68	43,83	0,78	"-	4,49	0,28	2,50	1,59	0,16	16,54	0,61

№ п/п	Окисляемость, мл/г 0,1н KMnO ₄	Степень декарбонизации, %	С о о т н о ш е н и е									
			$\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$	$\frac{CO_2}{P_2O_5}$	$\frac{F}{P_2O_5}$	$\frac{SO_3}{P_2O_5}$	I6	I7	I8	I9		
I	I4	I5	I6	I7	I8	I9						
1	43,4	-	0,44	0,24	0,10	0,18						
2	46,3	-	0,27	0,22	0,10	0,22						
3	7,2	84,28	0,15	0,03	0,11	0,10						
4	3,4	90,91	0,15	0,02	0,10	0,08						
5	2,7	95,08	0,18	0,01	0,10	0,07						

вале температур 400–500 °С связаны с окислением органического вещества, пирита и двухвалентного железа глауконита (рис. I). В этом интервале температур ожидаются как экзо-, так и эндоэффекты, однако, видно, что экзоэффекты покрывают эндотермические эффекты. Последние до 500–600 °С связаны с выделением адсорбционной и части химически связанной воды из состава глауконита и гидрослюд, а в интервале температур 400–550 °С протекает и разложение сидерита. При нагревании образцов в атмосфере воздуха потери массы в этом интервале температур являются более низкими, чем в атмосфере гелия – соответственно 1,4 и 2,6 %. Это объясняется окислением двухвалентного железа глауконита в атмосфере воздуха с соответствующим увеличением массы. Выше 600 °С, наряду с продолжением выделения связанной воды, начинается разложение магнезита, а выше 800 °С – кальцита. Более наглядно это видно на термограмме, полученной при постоянном просасывании гелия через печь, т.е. в условиях нестационарной газовой атмосферы нагрева – разложение магнезита протекает в интервале температур 620–760 °С, кальцита 760–920 °С. Менее интенсивный эндоэффект в интервале температур 600–900 °С при нагревании образцов в атмосфере воздуха связан с совпадением в этом интервале экзоэффекта окисления двухвалентного железа, образующегося при разложении сидерита, в трехвалентное (рентгенофазовый анализ показывает появление новых фаз в обожженном фосфорите – магнетита и гетита). По данным Блисковского выше 900 °С возможно удаление CO₂ и из состава фторкарбонатапатита [1].

По данным газотитриметрии с сидеритом связано 24 % от общего содержания диоксида углерода в егорьевском фосфорите, а в интервале температур 620–920 °С в атмосфере гелия потери массы в основном связаны с разложением магнезита и кальцита. В интервале температур 400–920 °С выделяется 79,4 % от общего содержания диоксида углерода, а нагреванием до 1000 °С – 88,5 % (рис. I).

Для установления температуры агломерации (спекания) частиц егорьевского фосфорита (использовались образцы I по табл. I) были проведены испытания на лабораторной непрерывно действующей установке (диаметром 60 мм) при загрузке материала в нижнюю часть псевдоожиженного слоя. Температуру поднимали ступенчато от 900 до 1120 °С и работали на каж-

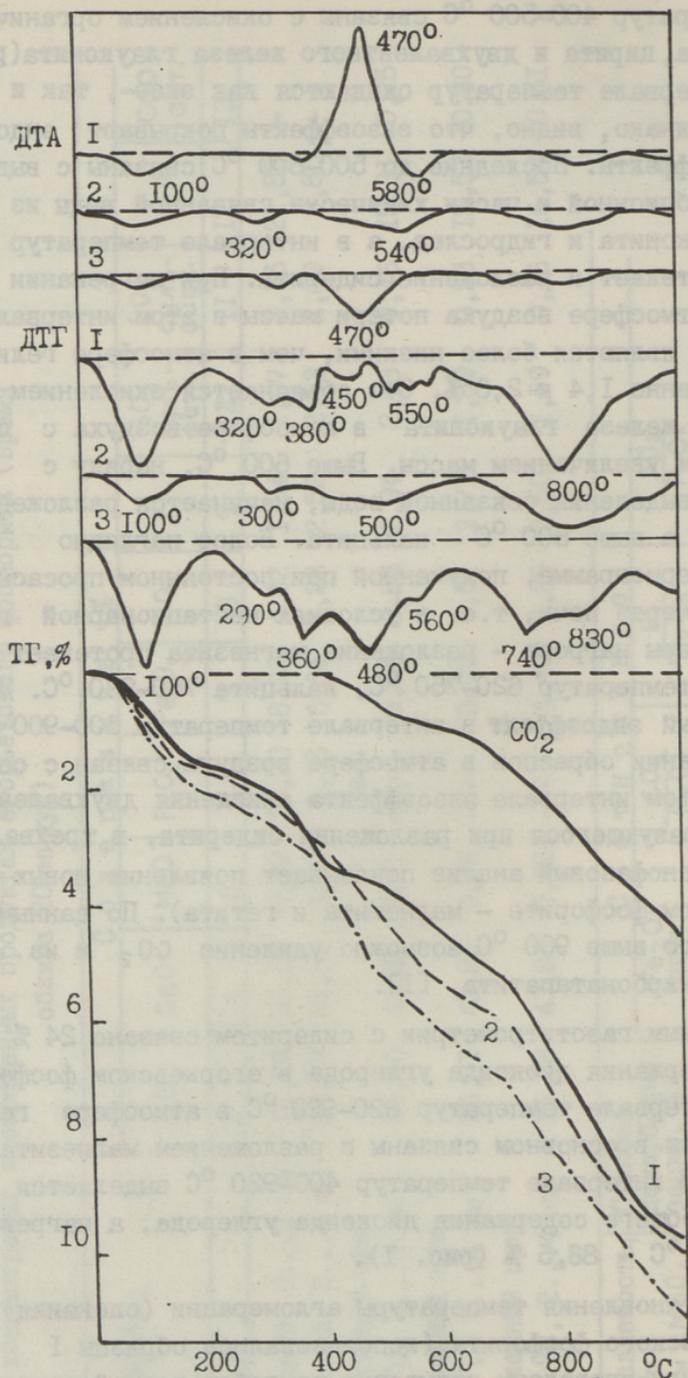


Рис. 1. Термограммы фосфорита Егорьевского месторождения (обр. № 1 по табл. 1): 1 - в атмосфере воздуха; 2 - в атмосфере гелия; 3 - в атмосфере гелия вместе с газотитриметрией.

дом режиме не менее 20 минут (среднее время пребывания материала в печи составило при этом 10–12 минут). Было установлено, что агломерация неклассифицированного фосфорита (фракция 0–3 мм) начинается при 1020–1050 °С. Исследованиями образцов обожженного фосфорита под сканирующим электронным микроскопом было установлено, что более легкоплавкими являются более мелкие фракции – ниже 0,1 мм, т.е. фракции, в которых по данным рентгенофазового анализа содержится больше кремнезема, глауконита, гидрослюд, магнезита. Это подтверждено также определением температурной зависимости удельной электропроводности разных фракций. При этом содержание остаточного диоксида углерода в продукте обжига снижалось от 1,6 % при температуре 900 °С до 0,7 % при 1050 °С, а в пыли, соответственно, от 2,8 % до 1,2 %. Степень декарбонизации продукта достигла при 1050 °С 84 %, а пыли – 72 %. Содержание P_2O_5 составляло в продукте и в пыли, соответственно 25–26 % и 18–19 % (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Содержание остаточного CO_2 и степень декарбонизации (К) при непрерывнодействующем режиме печи (среднее время пребывания материала в печи 10–12 минут)

Температура обжига, °С	CO_2		К	
	продукт	пыль	продукт	пыль
900	1,57	2,76	63,7	36,5
940	1,48	2,08	65,9	52,2
980	1,15	1,57	73,5	63,9
1000	0,96	1,28	77,9	69,9
1025	0,94	1,27	78,3	71,9
1050	0,70	1,25	83,8	72,3
1080	0,69	1,04	84,5	76,1
1120	0,59	0,99	86,7	77,2

Таким образом, наряду с определением максимальной температуры обжига эти опыты показали также возможность и достаточно высокую эффективность обжига неклассифицированного материала при подаче его в глубь слоя.

При обжиге фракции ϕ 2–4 мм (обр. 2 по табл. 1) в псевдоожиженном слое разложение карбонатов протекает с высокой скоростью: за 5 минут нагрева выделяется более 90 % от об-

щего количества выделяемого диоксида углерода. Степень декарбонизации фосфорита после 20-минутного обжига при 900 °С составляет 84,3 %, а при 980 и 1050 °С соответственно, 90,9 и 95,1 % (рис. 2). Вследствие обжига содержание P_2O_5 в обожженном продукте увеличивается на 1,5 %, значительно увеличивается содержание нерастворимого остатка - от 9,85 % в необоженном до 15-16 % в обожженном при 900-1050 °С фосфорите. Содержание образовавшегося свободного CaO в продуктах нагрева вследствие взаимодействия его с примесными минералами (в частности, силикатами) остается невысоким - 0,60 - 0,80 % вместо расчетного 2,6 %. Из-за окисления пирита значительно снижается содержание сульфидной серы в продукте, а снижение содержания сульфатной серы свидетельствует о начале разложения сульфатов при температуре выше 900 °С. Снижение содержания Fe_2O_3 и соотношения $Fe_2O_3:P_2O_5$ при обжиге объясняется переходом части Fe_2O_3 в состав нерастворимого остатка (табл. 1).

Эффективность обжига егорьевского фосфорита определяли азотно-кислотным разложением необоженного и обожженного при разных температурах фосфорита. Применяли азотную кислоту с концентрацией 51,5 % при норме 130 % от стехиометрической нормы, рассчитанной по содержанию CaO на получение фосфорной кислоты. Установлено, что обжиг устраняет полностью пенообразование и потери азотной кислоты. При необоженном фосфорите последние составляют 18,5 г кислоты на 100 г P_2O_5 в фосфорите. Концентрация P_2O_5 в вытяжке при практически полном переходе его в раствор увеличивается от 24 до 28-29 %. Степень растворения Fe_2O_3 и MgO , составляющая при использовании необоженного фосфорита соответственно 60 и 66 %, снижается до 33 и 53 % при использовании обожженного при 900 °С; до 28 и 35 % - с использованием обожженного при 1050 °С фосфорита (табл. 3).

Процесс обжига егорьевского фосфорита был совместно с ГИГХС^{*е} испытан на трехзонной опытно-промышленной печи с кипящим слоем (фирма "Дорр-Оливер", США) в Подмосковном ПО "Фосфаты". Эта опытная установка предназначена для обжига различных видов фосфатного сырья широкого фракционного со-

* Основные исполнители В.Н. Рыбаков и Ю.В. Петров.

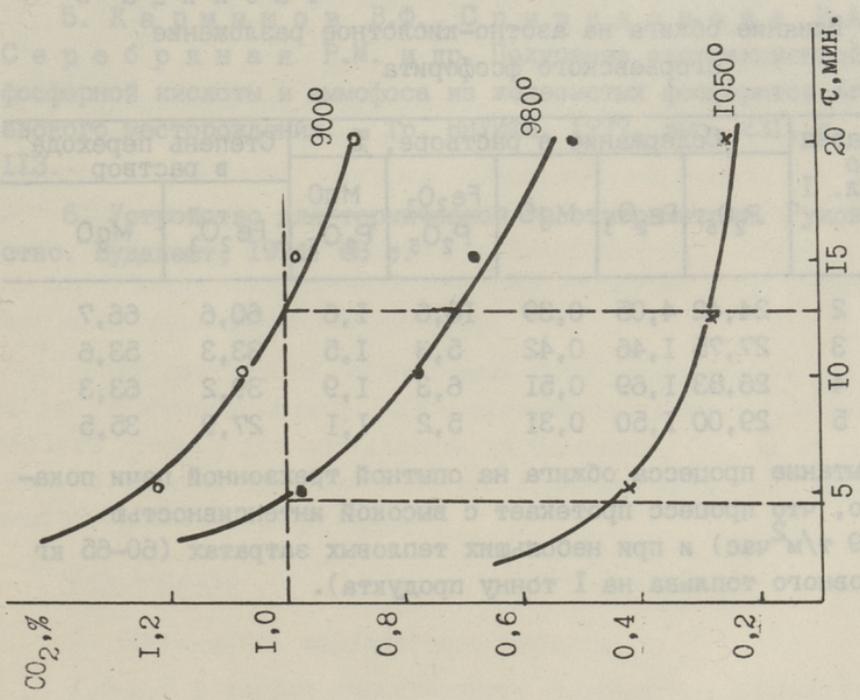
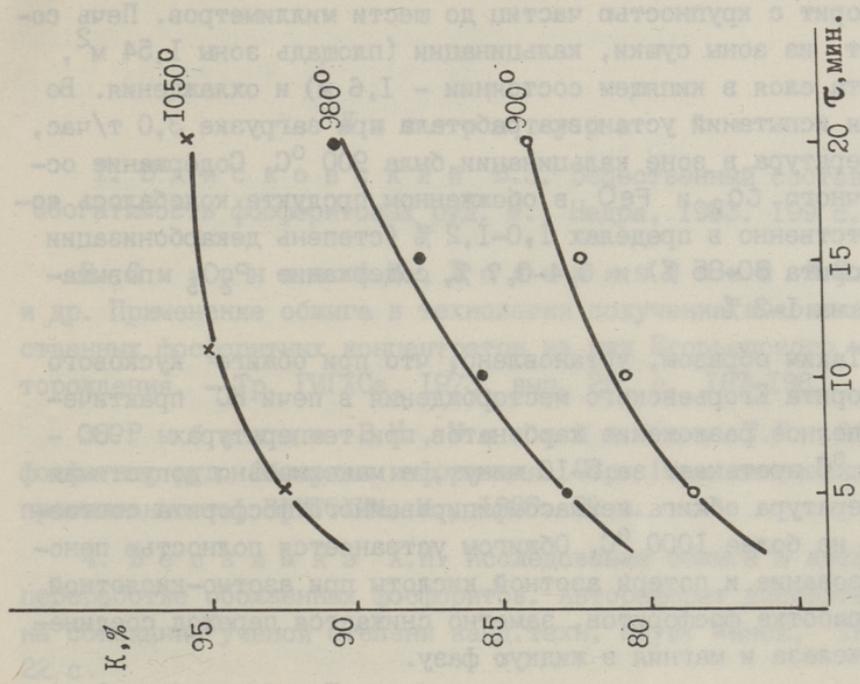


Рис. 2. Зависимость содержания остаточного CO_2 и степени декарбонизации (К) фосфорита Егорьевского месторождения от продолжительности и температуры нагрева (обр. № 2 по табл. 1).

става в псевдоожиженном слое. В печь может быть загружен фосфорит с крупностью частиц до шести миллиметров. Печь состоит из зоны сушки, кальцинации (площадь зоны 1,54 м², высота слоя в кипящем состоянии - 1,6 м) и охлаждения. Во время испытаний установка работала при загрузке 3,0 т/час, температура в зоне кальцинации была 900 °С. Содержание остаточного СО₂ и FeO в обожженном продукте колебалось соответственно в пределах 1,0-1,2 % (степень декарбонизации фосфорита 80-85 %) и 0,4-0,7 %, содержание P₂O₅ повышалось на 1-2 %.

Таким образом, установлено, что при обжиге кускового фосфорита Егорьевского месторождения в печи КС практически полное разложение карбонатов при температурах 980 - 1050 °С протекает за 5-10 минут, а максимально допустимая температура обжига неклассифицированного фосфорита составляет не более 1000 °С. Обжигом устраняется полностью пенообразование и потери азотной кислоты при азотно-кислотной переработке фосфоритов, заметно снижается переход соединений железа и магния в жидкую фазу.

Т а б л и ц а 3

Влияние обжига на азотно-кислотное разложение егорьевского фосфорита

Образец по табл. I	Содержание в растворе, %					Степень перехода в раствор	
	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	$\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$	$\frac{MgO}{P_2O_5}$	Fe ₂ O ₃	MgO
2	24,42	4,05	0,39	16,6	1,6	60,6	66,7
3	27,75	1,46	0,42	5,3	1,5	33,3	53,6
4	26,83	1,69	0,51	6,3	1,9	39,2	63,3
5	29,00	1,50	0,31	5,2	1,1	27,9	35,5

Испытание процесса обжига на опытной трехзонной печи показало, что процесс протекает с высокой интенсивностью (1,9 т/м² час) и при небольших тепловых затратах (60-65 кг условного топлива на 1 тонну продукта).

Л и т е р а т у р а

1. Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М., Недра, 1983. 199 с.

2. Смирнов А.И., Холомянский Л.Я. и др. Применение обжига в технологии получения высококачественных фосфоритных концентратов из руд Егорьевского месторождения. - Тр. ГИГХСа, 1973, вып. 20, с. 187-198.

3. Рыбаков В.Н., Михайлова Т.Г. Обжиг фосфатных руд. Обзорная информация. Сер. Горнохимическая промышленность, НИИТЭХИМ. М., 1980. 32 с.

4. Вескимяэ Х.И. Исследование обжига в кислотной переработке обожженных фосфоритов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук. Минск, 1979. 22 с.

5. Кармышов В.Ф., Спиридонова И.А., Серебряная Р.М. и др. Получение экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса из железистых фосфоритов Егорьевского месторождения. - Тр. НИУИФа. 1977, вып. 231, с. 110-113.

6. Устройство для термической газотитриметрии. Руководство. Будапешт, 1974. 68 с.

T. Kaljuvee, R. Kuusik,
H. Veskimäe

The Influence of the Calcination of the Phosphate
Rock Yegoryevsk Deposit for Acid Treatment

Abstract

The physico-chemical changes which take place while heating phosphate rock of Yegoryevsk deposit are studied by chemical, thermal, IR, X-ray and SEM methods of analysis. It was determined that while heating phosphate material (\emptyset 2-4 mm) at 900 - 1050 °C the carbonates decomposed completely in 5-10 minutes. The agglomeration of the unclassified material takes place above 1020 °C.

The commercial experiments were carried out on the 3-zone fluidized bed kiln in Podmoscownyi Chemical Works.

The positive effect of calcination to the nitrogen acid treatment results in preventing foam formation, increasing the P_2O_5 content in the product and lessening the dissolution of contaminants such as iron and magnesium in the acid.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ФОСФОРИТАХ

Органическое вещество фосфоритов состоит из битумов, солей гуминовых кислот и остаточного угля. При кислотной переработке фосфоритов на фосфорные удобрения органические соединения обуславливают вспенивание, а при азотно-кислотном разложении еще и образование оксидов азота. Для определения органического углерода в фосфоритах разработаны различные методы анализа: весовой и объемный, газохроматографический и спектральный. Обычный объемноаналитический хроматный метод [1] не может быть использован для анализа эстонских фосфоритов из-за наличия в них пирита. Определение путем обжига полученного при обработке 10-процентной соляной кислотой остатка и взвешивания образующегося CO_2 [2] довольно трудоемкое, но является одним из самых точных. В лабораториях средней оснащённости наиболее широко применяется метод мокрого сжигания [3]. Недостатком этого метода является трудность выделения нерастворимого в 10-процентной кислоте остатка, а также необоснованность предположения о содержании в нем всего органического вещества.

Целью настоящего исследования было установление возможности модификации метода [3] с применением вместо соляной кислоты серной для определения карбонатного CO_2 , а из полученного остатка при окислении его хромовой кислотой определяется органический углерод.

Ход анализа

1. Определение карбонатного углерода

1,5–2,5 г хорошо измельченного фосфорита в конической колбе на 100 мл смачивается ~5 мл воды. Колба подсоединяет-

ся к аппаратуре, представленной на рис. 1. Из бокового отвода в верхней части вертикального холодильника газы направляются в абсорбер I с 0,1М растворами CuCl_2 (для связывания образующегося H_2S) и CaCl_2 (для поглощения выделяющегося HF). Далее газы проходят через абсорбер 2 с 0,01М с раствором Ag_2SO_4 для связывания выделяющихся HCl и Cl_2 . Хлор образуется при взаимодействии содержащихся в фосфорите хлоридов с хромовой кислотой и удаляется из газов в соответствии с реакциями:

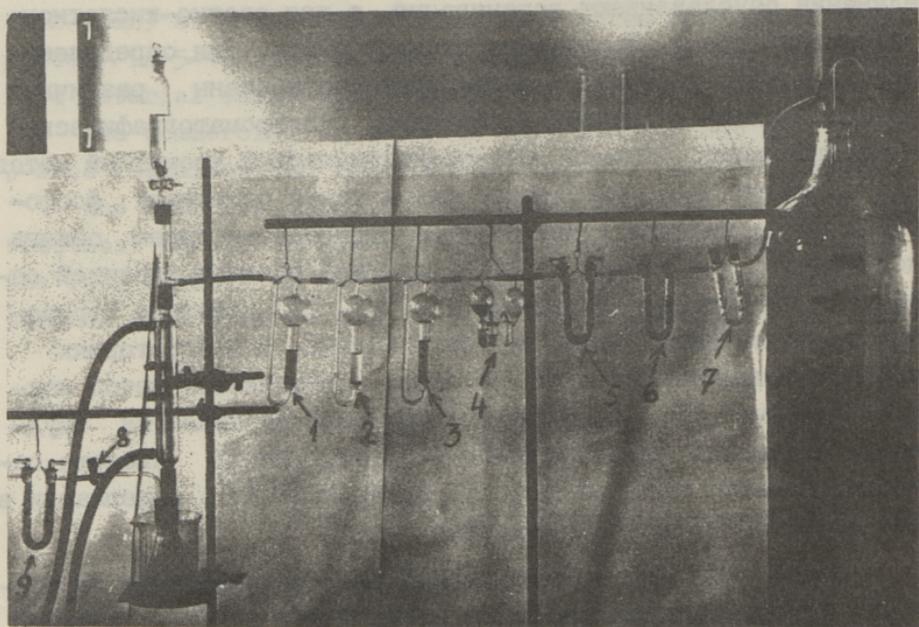
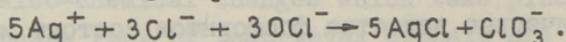


Рис. 1. Прибор для определения CO_2 :

- 1 - абсорбер с 0,1М раствором $\text{CuCl}_2, \text{CaCl}_2$; 2 - абсорбер с 0,01М раствором Ag_2SO_4 ; 3,4 - абсорберы с серной кислотой; 5 и 6 U - образные трубки с аскаритом и с CaCl_2 ; 7 - трубка с CaCl_2 ; 8 - регулирующий кран; 9 - трубка с аскаритом.

Далее газы направляются для осушки в абсорберы 3 и 4, заполненные серной кислотой, затем в U-образные трубки 5 и 6 с аскаритом и хлоридом кальция, и, наконец, проходят через U-образную трубку 7, заполненную хлоридом кальция. С помощью бутылки с водой в конце системы в начале опыта создается разрежение (примерно в 1 м водяного столба). В колбу с пробой фосфорита медленно из капельной воронки по каплям добавляют 45–50 мл серной кислоты (1:1) (вначале ~1 капля в секунду, потом быстрее) при постоянном перемешивании. Нагревают в водяной бане до кипения воды и выдерживают при этой температуре примерно полчаса. Далее открывают кран 8 так, чтобы скорость прохождения газов в абсорбере была 2–3 пузырька в секунду. Через аппарат просасывают воздух, из которого диоксид углерода удаляется при прохождении трубки с аскаритом 9, объемом ~4 л в течение часа. Взвешивают трубки 5 и 6 и из прироста их массы рассчитывают содержание диоксида углерода в анализируемом фосфорите:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{b \cdot c}, \quad (1)$$

где a – масса CO_2 (по увеличению массы U-образных трубок 5 и 6);
 b – масса пробы фосфорита;
 c – содержание сухого вещества в пробе (%) (сушка при 110 °C).

II. Определение органического углерода

Полученный в предыдущем определении раствор вместе с осадком охлаждают, добавляют ~0,1 г Ag_2SO_4 и ~6 г CrO_3 так, чтобы эти вещества не попали на стенки колбы. Колбу вновь подсоединяют к аппаратуре, при закрытом кране 8 в системе создается слабое разрежение. Нагревают колбу в кипящей водяной бане ~1/2 часа, затем просасывают через аппарат ~4 л воздуха. Взвешивают U-образные трубки 5 и 6 и по изменению их массы рассчитывают содержание органического вещества в пересчете на углерод:

$$\% \text{C} = \frac{a \cdot 0,273 \cdot 100 \cdot 100}{b \cdot c}, \quad (2)$$

где a, b, c – те же величины, что и в формуле I;

0,273 - фактор пересчета (I2:44).

Проведены параллельные определения карбонатного углерода с применением 10-процентной соляной кислоты, а также 20-процентной серной кислоты. Кроме того, в некоторых пробах определено содержание органического углерода, растворимого в 20-процентной серной кислоте. Некоторые результаты анализов представлены в таблице.

Результаты определения карбонатного (CO₂) и органического (C) углерода в фосфоритах

Наименование пробы	Содержание P ₂ O ₅ , %	Содержание CO ₂ , %	Содержание C, %	Содержание C, % из растворимых в 20% H ₂ SO ₄ органич. соедин.	Результаты определения C, % из не-растворимого в HCl остатка
I	2	3	4	5	6
Рягавере 50-I	27,8	6,69; 6,83; 6,78; 7,11*	0,51; 0,43	-	0,43
Рягавере 52-II	24,4	11,17; 10,97*	0,21	-	0,28
Кабала 51-II	27,3	10,34; 10,78	0,22; 0,27	0,12	0,04
Тоолсе 74-II	26,7	4,56; 4,21; 4,90*	0,61; 0,63	0,16	0,85
Тоолсе 75-IV	24,8	3,14; 3,18	0,42; 0,43	-	0,43
Раквере-I27	30,3	7,03; 7,42*	0,29	-	-
Раквере-I28	25,5	9,78; 9,62*	0,29	-	-
Азери 87-II	30,1	9,75; 9,49; 9,57	0,18; 0,19	0,07	0,17
Азери 84-II	25,9	6,02; 6,08	0,47; 0,47	-	0,51
Егорьевск 48-I	29,1	6,07; 6,03*; 6,04**	0,87	0,093; 0,096	-
Ковдорский апатит	37,8	4,06; 4,11	0,057	-	-
Чулактау 46-II	30,0	2,88; 2,77	0,48; 0,49	-	-

Примечание: * - результаты определений при использовании 10-процентной соляной кислоты; ** - результаты определений 20-процентной H₂SO₄.

Обсуждение результатов

1. Серная кислота (1:1) при температуре 100 °C (опыты проводились в кипящей водяной бане) не является окислителем органического вещества фосфорита, так как результаты параллельных опытов с использованием 10-процентной HCl для определения карбонатного углерода совпадают, расхождение в пределах ошибки опыта.

2. Поскольку при использовании соляной кислоты в параллельных опытах результаты определений совпадают, указывает на отсутствие опасности в случае применения серной кислоты оклудирования с выпадающим в осадок CaSO_4 еще не прореагировавшего карбоната, что привело бы к заниженным результатам.

3. Применение хлорида кальция для связывания выделяющегося HF необходимо, поскольку после нескольких опытов в абсорбере I образовался осадок CaF_2 .

4. Применение Ag_2SO_4 в качестве абсорбента также необходимо. При определении органического углерода в растворе Ag_2SO_4 образовался осадок AgCl за счет протекания приведенных выше реакций. В опытах с использованием 10-процентной соляной кислоты образования осадка AgCl не наблюдалось, следовательно, выделения хлорида водорода в данных условиях не происходило (ни из кислоты, ни из хлоридов при взаимодействии с серной кислотой).

5. Указания в литературе на то, что органическое вещество находится в остатке после обработки пробы соляной кислотой, неточно. В опытах с использованием 20-процентной серной кислоты осадок отделяли на стеклянном фильтре № 3, определение органического углерода из полученного раствора дало результаты 0,07-0,16 % (см. табл., колонка 5). Преимущество данного метода особенно важно при анализе проб с малым содержанием органического вещества (например, Кабала 5I-II).

6. Применение кипящей водяной бани необходимо для предотвращения разбрызгивания раствора внутри колбы на стенки и пробку, что может иметь место при нагревании на асбестовой сетке.

7. Определение органического углерода описанным методом дает относительные, но сравнимые для различных фосфоритов результаты. Высококонденсированные соединения углерода окисляются хромовой кислотой неполностью.

8. Содержание органического углерода в фосфатных концентратах колеблется в значительном диапазоне даже в пределах одного месторождения. Наиболее высокое оно у желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения, наиболее низкое, как и следовало ожидать, в апатитах. Источником органического углерода в концентратах могут быть и флотореагенты.

Л и т е р а т у р а

1. Т ю р и н И.В. Органическое вещество почв. Сельхозгиз. 1937.

2. К н и п о в и ч Ю.Н., М о р а ч е в с к и й Ю.В. Анализ минерального сырья. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Л., 1956.

3. О к н и н а В.А. Методы химического анализа фосфатных руд. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. М., 1961.

H. Vilbok

Bestimmung des anorganischen und organischen Kohlenstoffes in Phosphoriten

Zusammenfassung

Es wird die Bestimmungsmethode des Kohlenstoffes aus anorganischen und organischen Verbindungen in Phosphoriten untersucht. Beide Arten der Kohlenstoffe werden gewichtsanalytisch bestimmt, zuerst mit Schwefelsäure (1:1) Karbonatkohlenstoff und dann mit Chromsäure Kohlenstoff aus organischen Verbindungen.

О СОДЕРЖАНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕКАХ СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ

I. Введение

Характерное для XX века развитие промышленного и сельскохозяйственного производства, как правило, не сопровождается достаточно эффективными мероприятиями для защиты окружающей среды против вредного влияния производственных отбросов. Поэтому заботами человечества стали нездоровый воздух, мусорные свалки и недостаток чистой воды. Вода — наиболее важное природное богатство, хотя ею покрыто почти 80 % поверхности земного шара. Пресная вода составляет только 0,32 % и запасы её постоянно уменьшаются из-за загрязнения. Эстонская ССР одна из наиболее хорошо снабженных водой республик, но даже здесь, особенно в засушливые годы, приходится заботиться о ресурсах чистой воды.

Среди сотен химических веществ, присутствующих в природных водах Эстонии, соединения тяжелых металлов наименее изучены [1, 2]. Содержание соединений тяжелых металлов в воде прежде всего зависит от их растворимости, а также от факторов, определяющих растворимость: температура, общий ионный состав, pH. Состав природных вод формируется при извлечении водой почвенных компонентов, а также грунтовой водой, атмосферными осадками и разложением гидробиоты. Существенное влияние имеют антропогенные факторы — промышленные сточные воды, коммунальные воды, сельскохозяйственная деятельность, автотранспорт и др.

Кальций, магний, натрий и калий составляют группу макроэлементов, содержание которых превышает 1 мг/л и источником которых является почва. По их содержанию воды рас-

пределяют на высоко- и низкоминерализованные. О содержании натрия и калия в отдельности пока мало данных, так как практикуют расчетное определение их суммы по разности эквивалентных содержаний главных анионов и катионов (кальция и магния).

Вторую группу составляют соединения железа (0,1 ... 1,0 мг/л), источником которых является также почва.

В третью группу входят микроэлементы; это металлы: а) медь, цинк, марганец, кобальт, молибден; б) кадмий, ртуть, свинец, ...; и неметаллы: в) мышьяк, селен ..., присутствующие в пределах 0,01...100 мкг/л.

Первую и третью подгруппу составляют биоэлементы, входящие в состав организмов в виде разных веществ, таких как хлорофилл, ферменты и др. Их присутствие в воде необходимо до определенного предела. Элементы второй подгруппы не имеют известной биофункции и даже в незначительных количествах вредны. Содержание как второй, так и третьей группы лимитировано нормами водоиспользования, которые, к сожалению, не учитывают суммарного эффекта элементов. Для нормирования токсичных веществ, в случае их одностороннего влияния, можно применять формулу:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1,$$

по которой сумма отношений концентраций отдельных компонентов (C_1, C_2, \dots, C_n) на соответствующие предельно допустимые концентрации (ПДК) не должна превышать единицу. Согласно приведенному уравнению, допустимое содержание отдельных компонентов уменьшается с увеличением числа компонентов. Следует отметить, что и данное решение вопроса нормирования не является всеобъемлющим, так как не учитывает свойства металлов оказывать тормозящее или активирующее действие друг на друга. Следы свинца, например, могут усилить вредное влияние кадмия, в то время как увеличение содержания свинца ведет к снижению активности кадмия [3]. Следует также учитывать физическую и химическую форму элемента, так как от этого зависит его биоаккумуляция и биофункция. Металлоорганические соединения по ядовитости значительно превышают неорганические аналоги. Элементы, которые характеризуются комбинациями из высокой ядовитости, биоаккумуляции и перси-

стентности, образуют "черный список". К ним относятся ртуть, кадмий и свинец.

Ртуть встречается в природных водах в пределах 0,02 ... 0,06 мкг/л, в океанах 0,001...0,01 мкг/л [4]. Особенно опасной является органическая ртуть, образующаяся в результате действия бактерий в донных осадках, а также в живых организмах. По данным Сомера [5] скорость биоаккумуляции ртути зависит от скорости образования метиловой ртути. Антропогенным источником органической ртути наиболее часто являются пестициды, из которых в Эстонии используют для зерновых культур гранозан (2 % диэтиловой ртути). Семенное зерно протравливают прямо на поле и оставшийся в почве гранозан вымывается в водоемы [6, 7]. Одна треть из антропогенной ртути образуется при горении топлива (в каменном угле 0,5...10 мг/кг, в торфяном брикете 0,2 мг/кг, в дровах 0,03...0,04 мг/кг).

Кадмий как токсичный элемент стал известным в связи с массовым заболеванием болезнью "итай-итай" в 60-ых годах в Японии. Болезнь была вызвана промышленными отходами соединений кадмия в морской воде, откуда кадмий аккумулировался в водные организмы и дальше с пищей попадал в организм человека. Накопление кадмия в скелете вызывает повреждение костей. Содержание кадмия в природных водах ниже 1 мкг/л, в реках 0,1...0,5 мкг/л. В питьевой воде разрешается 5 мкг/л [8]. Почти 90 % из всего кадмия в воде имеет антропогенный характер: 30 % - пигменты, 15 % - стабилизаторы пластмасс, 30 % - аккумуляторы, гальванические покрытия и сплавы, 25 % - другие источники, в их числе также горение топлива (в каменном угле около 1 мг/кг кадмия [10]). Источником кадмия часто являются фосфорные удобрения.

Свинец содержится в реках и озерах в среднем 2 мкг/л [11], в океанах 0,02 мкг/л, в Балтийском море 0,2-3,5 мкг/л. Опасным для биоты может быть уже 1 мкг/л свинца в воде. В питьевой воде разрешается до 10 мкг/л. Содержание свинца в природной воде имеет характер антропогенного загрязнения. Быстрый рост содержания свинца в природных водах связан главным образом с развитием автотранспорта. Прибавляемый к автобензину в качестве антидетонатора тетраэтиловый свинец выбрасывается при горении бензина в атмосферу или попадает в почву и водоемы вблизи дороги в виде разных соединений

свинца. Долговременным загрязнителем окружающей среды свинцом является промышленность (металлургия, кабельная и аккумуляторная промышленность, производство пигментов), а также сжигание топлива.

В данной работе приводятся данные по содержанию металлических микроэлементов, а также кальция, магния, натрия и калия в малых реках Северной Эстонии, полученные в связи с исследованием сельскохозяйственного рассеянного загрязнения. Работы проводились в 1981–1983 гг. по заказу Государственного комитета по мелиорации и водному хозяйству ЭССР. Исследовали преимущественно реки, на водосборах которых отсутствовали точечные источники загрязнения тяжелыми металлами и куда тяжелые металлы попадают путем рассеянного загрязнения. В сельскохозяйственных районах источниками для этого являются удобрения, нейтрализация кислотных почв известью или золой, мелиорационные работы, применение донных отложений для земледелия, удобрение лесов, пестициды. Например, в Швеции используют удобрения содержащие $0,1 \dots 225$ мг/кг свинца и, тем самым, на поля попадает с удобрением $5 \cdot 10^4$ кг свинца в год [12]. Содержание свинца в известняке в среднем 50 мг/кг, в золе каменного угля 100–450 мг/кг и в золе сланца около 100 мг/кг. Эти объекты содержат также ртуть, кадмий, медь, цинк и др. тяжелые металлы. Многие инсектициды и фунгициды – препараты тяжелых металлов (медь, цинк, ртуть, железо). Транспорт тяжелых металлов с полей в водоемы зависит от свойств почвы (рН, содержание гумуса, плотность и вид растительности), а также метеорологических условий (атмосферные осадки, эрозия ветром, температура). Тяжелые металлы образуют в воде, в большой мере, малорастворимые соединения и связываются органической и неорганической взвесью. В связи с этим большинство из тяжелых металлов постепенно осаждаются и попадают в донные отложения. Количество растворимой части зависит от растворимости соединений, общего состава водной среды и гидрологии водоема.

2. Общая характеристика рек

Река Атла – пост "Пиргу". Раплаский район, бассейн р. Кейла. Исток из озера Кадя. Длина 33,2 км, площадь водосбора 121,59 км².

Река Эсна - пост "Кареда". Пайдеский район, бассейн р. Пярну. Исток у села Кодасема. Дл. 24,7 км, площадь водосбора 155,06 км².

Река Презди - пост "Варангу". Пайдеский район, бассейн р. Пылтсамаа. Исток у повышения Пандивере. Длина 40,8 км, площадь водосбора 70,2 км².

Река Водя - пост "Водя". Пайдеский район, бассейн р. Пярну. Исток у села Каарука. Длина 20 км, площадь водосбора 51,98 км².

Река Лейвайыги - пост "Паюпа". Харьюский район, бассейн р. Пирита. Исток между селами Арукюла и Сакла. Длина 20,5 км, площадь водосбора 96,17 км².

Река Курная - Харьюский район. Исток у села Курна. Длина 11,8 км, площадь водосбора 45 км².

3. Химический анализ речных вод

3.1. Сбор и хранение проб воды для определения металлических элементов. Пробы воды собирали в пластмассовые сосуды объемом 10 л и передавали в лабораторию в течение 24 ч. Для длительного хранения (сроком до 1 недели) пробы охлаждали до 4 °С или подкисляли 5 мл/л азотной кислотой (1:1).

3.2. Приготовление концентрата тяжелых металлов. Металлы концентрировали методом соосаждения, что особенно выгодно для анализа большого количества (6 и больше) проб. Чистота используемых реактивов имеет определяющую роль для получения высокой точности анализа малых концентраций. Нерастворимые частицы, присутствующие в анализируемой воде, отделяли пропусканием воды через планктонную сетку диаметром ячеек 90 нм. Для концентрирования тяжелых металлов брали 2 л воды (для ртути 1 л и в дальнейшем всех реактивов вдвое меньше) и подкисляли 1-2 каплями 6 н HCl. К пробе прибавляли 2 мл 2,5 н Al₂(SO₄)₃ (приготовленного в 0,5 н H₂SO₄). Раствор перемешивали тщательно и нейтрализовали 5 мл 1 н Na₂CO₃. pH раствора должен находиться в пределах 6,5...7,5. Раствор с осадком оставляли на ночь, отделяли от осадка сифоном, а для полного разделения цен-

трифугировали. Осадок (свинец, кадмий, медь, цинк и марганец) растворяли в 5 мл концентрированной HNO_3 , используя данную кислоту перед этим для ополаскивания колбы (2-литровая, коническая), в которой проводилось осаждение. Пробу разбавляли бидистиллированной водой до 10 мл и анализировали на содержание металлов. В случае нерастворимого осадка пробу нагревали на водяной бане перед разбавлением. Ртуть концентрировали по этой же схеме, но перед прибавлением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ к воде добавляли 2 мл 1 н Na_2S и осадок растворяли в 5 мл смеси концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 (1:1). Пробу нагревали при 75°C 2 часа.

3.3. Определение свинца, кадмия, меди, цинка и марганца. Определение проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре СП9-700 (Пай Юникам, Великобритания). Эталоны приготавливали при растворении соответствующих металлов в азотной кислоте с окончательной кислотностью эталонных растворов 1 н HNO_3 . Исключением являлись эталоны марганца, которые приготавливали из соли марганца [II]. Параметры измерения приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Измерительные параметры для пламенного метода на атомно-абсорбционном спектрофотометре СП9-700 (Пай Юникам)

	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn
Длина волны, нм	217,0	228,8	324,8	213,9	279,5
Ширина щели, мкм	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5
Дейтериевый фон	да	да	нет	нет	нет
Нагревательный ток для ламп, мА	5	5	4	9	11
$P_{\text{воздух}}/P_{\text{C}_2\text{H}_2}$	16/32	16/32	16/32	16/32	19/32
Чувствительность, мкг/см ³ (1 % абсорбции; 0,0044 А)	0,2	0,03	0,06	0,04	0,08
Оптимальные пределы концентрации, мкг/см ³	5 - 20	0,5 - 2,0	2,0 - 8,0	0,4 - 1,6	2,0 - 8,0
Точность, % (0,5 А)	0,35	0,35	0,25	0,35	0,25

3.4. Определение ртути. Определение ртути было проведено двумя способами. До июня 1962 г. применяли концентрирование соосаждением (определение содержания общей ртути). После этого стали применять дистилляцию, позволяющую отдельно определить ионную (лабильную) и общую ртуть.

Концентрат, получаемый соосаждением, подкисляли твердым KMnO_4 до фиолетовой окраски раствора. Раствор обесцветивали 1,5 % $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, разбавляли до 100 мл бидистиллированной воды, охлаждали и прибавляли 5 мл 10 % SnCl_2 . Пары ртути переводили в атомно-абсорбционный анализатор путем азрирования. Абсорбцию измеряли при 253,7 нм. Использовали анализатор, сконструированный в ТПИ.

Дистилляцией определяли ртуть из 1 л воды. Пробу наливали в дрексель (газопромыватель), добавляли 10 мл концентрированной H_2SO_4 и 3,5 мл 5 % KMnO_4 . После 12 часов прибавляли 20 мл концентрированной HNO_3 и раствор обесцветивали 1,5 % $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. В случае анализа морской воды образующийся при этих реакциях хлор (перед измерением абсорбции) удаляли из раствора. Для ускорения процесса раствор освещали до исчезновения запаха хлора, а после этого прибавляли 10 мл 10-процентной SnCl_2 . Ртутные пары абсорбировали в 50 мл подкисленного раствора KMnO_4 путем продувания пробы инертным газом (He или Ar). Полученный раствор после перевода ртутных паров вводили в реакционный сосуд анализатора, разбавляли до 100 мл, охлаждали и проводили определение, согласно выше приведенной схеме. Ртуть определяли с чувствительностью 0,01 мкг/л. Оптимальные пределы для определения 0,06...0,6 мкг/л.

3.5. Определение кальция, магния, натрия и калия. Металлы этой группы определяли непосредственно в воде. Для магния применяли атомно-абсорбционное определение ($\lambda_{\text{Mg}} = 285,2$ нм), а для остальных эмиссионный пламенный метод ($\lambda_{\text{Ca}} = 422,7$ нм; $\lambda_{\text{Na}} = 589,0$ нм; $\lambda_{\text{K}} = 766,5$ нм). В случае повышенного содержания в воде фосфатов, для определения кальция фосфат-ионы маскировали соединениями лантана. Определение проводили на АА-спектрофотометре СИ9-700.

Среднее содержание и концентрационные пределы металлических элементов в речных водах

Река (число проб)	Кальций мг/л	Магний мг/л	Натрий мг/л	Калий мг/л	Ртуть мкг/л	Свинец мкг/л	Кадмий мкг/л	Медь мкг/л	Цинк мкг/л	Марганец мкг/л
Атла (11)	83 (48- -130)	11,7 (7,1- -17,1)	5,3 (2,2- -8,6)	2,0 (1,1- -2,8)	0,092 (0,01- -0,27)	0,26 (0,025- -1,5)	0,092 (0,01- -0,3)	0,54 (0,05- -2,8)	10,1 (1,1- -43,0)	4,0 (1,3- -6,1)
Эсна (13)	102 (90- -127)	21,5 (18,5- -24,5)	4,4 (3,9- -10,3)	2,6 (1,3- -3,6)	0,076 (0,01- -0,27)	0,56 (0,1- -2,2)	0,115 (0,01- -0,7)	0,37 (0,01- -2,25)	4,9 (0,2- -19,0)	0,23 (0,05- -0,85)
Курнаоя (10)	113 (93- -142)	10,75 (5,6- -21,0)	14,7 (5,8- -32,9)	5,0 (3,8- -6,95)	0,059 (0,01- -0,19)	0,28 (0,05- -1,5)	0,145 (0,05- -0,8)	0,27 (0,05- -0,75)	3,4 (0,7- -12,0)	8,15 (1,4- -13,5)
Лейвайыги (13)	90 (66- -109)	8,8 (3,2- -11,8)	5,05 (3,1- -12,4)	1,8 (1,1- -2,9)	0,071 (0,01- -0,42)	0,47 (0,05- -2,25)	0,102 (0,01- -0,5)	0,26 (0,05- -0,75)	2,3 (0,6- -7,1)	6,1 (0,5- -15,3)
Преэди (13)	103 (97- -122)	17,5 (14,4- -21,8)	9,15 (4,9- -13,7)	2,5 (1,1- -3,9)	0,0625 (0,01- -0,35)	0,61 (0,05- -2,75)	0,082 (0,01- -0,2)	0,46 (0,05- -4,2)	4,1 (0,6- -14,0)	0,15 (0,1- -0,9)
Водя (13)	69 (81- -136)	21,3 (12- -26)	5,8 (4,2- -14,7)	3,25 (2,25- -4,1)	0,057 (0,01- -0,15)	0,21 (0,05- -0,5)	0,127 (0,05- -0,7)	0,38 (0,05- -1,2)	3,4 (0,7- -7,0)	1,8 (0,5- -5,2)

4. О результатах определения металлических элементов в речных водах

Концентрации тяжелых металлов в речной воде столь низкие, что для их определения необходимо применять предварительное концентрирование. Наиболее простым было бы концентрирование выпариванием до малого объема. У такого метода есть недостатки. Во-первых, длительность выпаривания не менее 2...3 дней, что значительно увеличивает опасность внесения загрязнений извне. Во-вторых, получаемые концентраты имеют высокое содержание солей, что может мешать дальнейшему определению. Соосаждение, основанное на выделении в осадок микрокомпонентов коллектором $Al(OH)_3$, можно провести в течение одного дня. Однако главным недостатком при этом является необходимость наличия особо чистых реактивов, так как в противном случае следует вводить значительную поправку на холостой опыт. По сравнению с широко известными коллекторами $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ отличается легкоотделяемым осадком. Концентрирование микроэлементов методом соосаждения из больших объемов воды удобно, так как не требует "активного участия" аналитика, как например, экстракционный метод.

Среднее содержание и концентрационные пределы металлических элементов, определенные в данном исследовании, приведены в таблице 2. Ни в одном случае не отмечено превышение норм водоиспользования жителями [14], хотя с точки зрения более строгих рыбохозяйственных норм, количество меди и цинка иногда оказывалось на грани допустимого. Расчет суммарного действия микроэлементов на основе приведенной выше формулы даже в случае максимальных встречаемых концентраций ртути, свинца, кадмия, меди и цинка удовлетворяет установленному требованию ($\sum \frac{C}{ПДК} < 1$): Эсна - 0,218; Лейвайыги - 0,217; Преэди - 0,200; Курная - 0,161; Атла - 0,160; Вода - 0,125. Годовые нагрузки тяжелых металлов (табл. 3) для разных рек ($кг \cdot км^{-2} \cdot год^{-1}$), заметно не отличаются друг от друга, хотя и несколько повышены в реках Вода и Курная. Существенную роль при создании нагрузки тяжелых металлов имеют атмосферные осадки [9, 15, 28], количество которых приведено в таблице 3.

Нагрузки загрязнения рек в 1981-1983 гг.

	Водя	Эсна	Преэди	Атла	Лейвайыги	Курнаоя	Атмосферные осадки
$t \cdot \text{км}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$							
Нагрый	3,7	0,6	2,1	1,4	2,3	6,0	
Калий	1,6	0,3	0,5	0,7	0,9	2,5	0,4-0,5
$\text{кг} \cdot \text{км}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$							
Ртуть	0,03	0,006	0,011	0,03	0,03	0,02	0,02-0,08
Свинец	0,10	0,06	0,05	0,08	0,09	0,10	3,8-8,4
Кадмий	0,07	0,014	0,017	0,04	0,04	0,08	0,1-0,2
Медь	0,18	0,05	0,06	0,12	0,15	0,19	1,6-3,8
Цинк	4,2	0,8	1,3	2,7	2,0	2,8	8,7-23,8
Марганец	0,6	0,03	0,05	0,9	1,4	2,4	0,8

Л и т е р а т у р а

1. Х е д р е я р в Х., О т т Р., П а а к с п у у В. Тяжелые металлы в биогеоценозе Матсалуского заповедника. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 542, с. 101-108.
2. O t t R., H ö d r e j ä r v H. Kasari delta vetest. - Eesti NSV Riiklike Looduskaitsealade teaduslikud tööd IV. Tln., Valgus, 1984, 29-49.
3. P i e t i l a i n e n K. Synergistic and antagonistic effects of lead and cadmium on aquatic primary production. - Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment. Canada, Oct. 27-31, 1975, 861-874.
4. The helth of the oceans. - UNEP Regional Seas Reports and Studies, 1982, N 16, 25.
5. S o m e r E. Heavy metals in the Baltic. International Council for the Exploration of the Sea. Fisheries Improvement Commottee, Copenhagen, 1977, 1-37.
6. J o h n e l s A., T y l e r G., W e s t e r m a r k T.A. History of mercury in Swedish fauna. - Ambio, 1979, 8, 160-168.
7. O t t R., H ö d r e j ä r v H., P a a k s p u u V. Kalad ja setted ökoindikaatoritena. - Informatsiooniseeria XIV, 1982, nr. 5, 12-13.
8. F l o r e n c e T.M., B a t l e y G.E. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. - Talanta, 1977, 24, N 3, 151-158.
9. Л о й г у Э., В е л н е р Х., С а а в а А. Вынос загрязняющих веществ с водосбора малых водотоков. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 485, с. 103-109.
10. F i s h b e i n L. Overview of analysis of carcinogenic and/or mutagenic metals in biological and environmental samples I. Arsenic, beryllium, cadmium and selenium. - Int. J. Environm. and Anal. Chem., 1984, 17, 113-170.
11. N r i a g u J.O. Properties and the biogeochemical cycle of lead. Topics in environmental health. The biogeochemistry of lead in the environment. Part A. Elsevier, Amst.-New York-Oxford, 1978, 1-14.

12. Strenstrom T., Vahter M. Cadmium and lead in Swedish commercial fertilizers. - Ambio, 1974, 3, 91-92.

13. Loopman A. Eesti NSV jõgede nimestik. Tln., Valgus, 1979.

14. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами, № II66-74. М., 1975, с. 38.

15. Karise V. Mida sisaldavad vihm ja lumi? - Eesti Loodus, 1965, 234-235.

H. Hödrejärvi, R. Ott

Heavy Metals in the Rivers of Northern Estonia

Abstract

The concentrations of Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Mn and also of Ca, Mg, Na, K have been investigated during the years 1981 - 1983. The quality of water is influenced mainly by agriculture and occasional accidents. For the determination of the metals the atomic absorption method was used, with an exception for Ca, Na and K, for which the flame emission method was used. Heavy metals were coprecipitated by adding $Al_2(SO_4)_3$ and Na_2CO_3 (Pb, Cd, Cu, Zn, Mn) or $Al_2(SO_4)_3$, Na_2S and $Na_2CO_3(Hg)$. Precipitates were dissolved in the conc. HNO_3 or conc. HNO_3 and conc. H_2SO_4 (1:1) (for Hg) solutions. For Hg a direct distillation has been used in some cases. The mean concentration, and the range of concentrations and discharges of rivers (Table 3) are shown.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Донные отложения играют в экосистеме водоема значительную роль, особенно верхний слой в литорале. По их действию называют их иногда "насосом" а также "буфером". В неаэробных условиях они связывают тяжелые металлы, биогены и т.д., а в аэробных условиях отдают их. Химический анализ донных отложений по слоям, зная скорость седиментаций, позволяет получить картину истории водоема. Например, по данным Ниемисте и др. [1] составлен рис. 1, где видно изменение концентрации ртути, кадмия, свинца и цинка за годы 1820-1970. Рисунок показывает рост концентрации указанных металлов с начала этого века.

С целью оценки химических параметров экосистемы Балтийского моря мы изучали донные отложения от Стокгольмского архипелага до впадины Аркона.

Отбор проб

Все пробы взяты в открытом море в мае-июле 1976 г. Для взятия проб использован дночерпатель "Океан". Для анализа взят верхний слой осадка 0-2 см. Номер станций и характеристика грунта даны в таблице 1.

Методика анализа

Все пробы сушили при температуре 40 °С. Сухую пробу дробили и брали навеску около 0,5 г. Прибавляли 4 мл смеси, концентрированной $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (1:1) и нагревали при температуре 120-140 °С в кварцевой колбе почти досуха. Все реактивы марки "ОЧ". После кислотной обработки добавляли бидистиллят, фильтровали и доводили объем до 250 мл. рН конечного раствора был 1-2. Для определения металлов пользовались методом атомной абсорбции (AAS-503 фирмы Перкин-Эльмер). Металлы определенные пламенной AAS-Fe, Mn, Zn

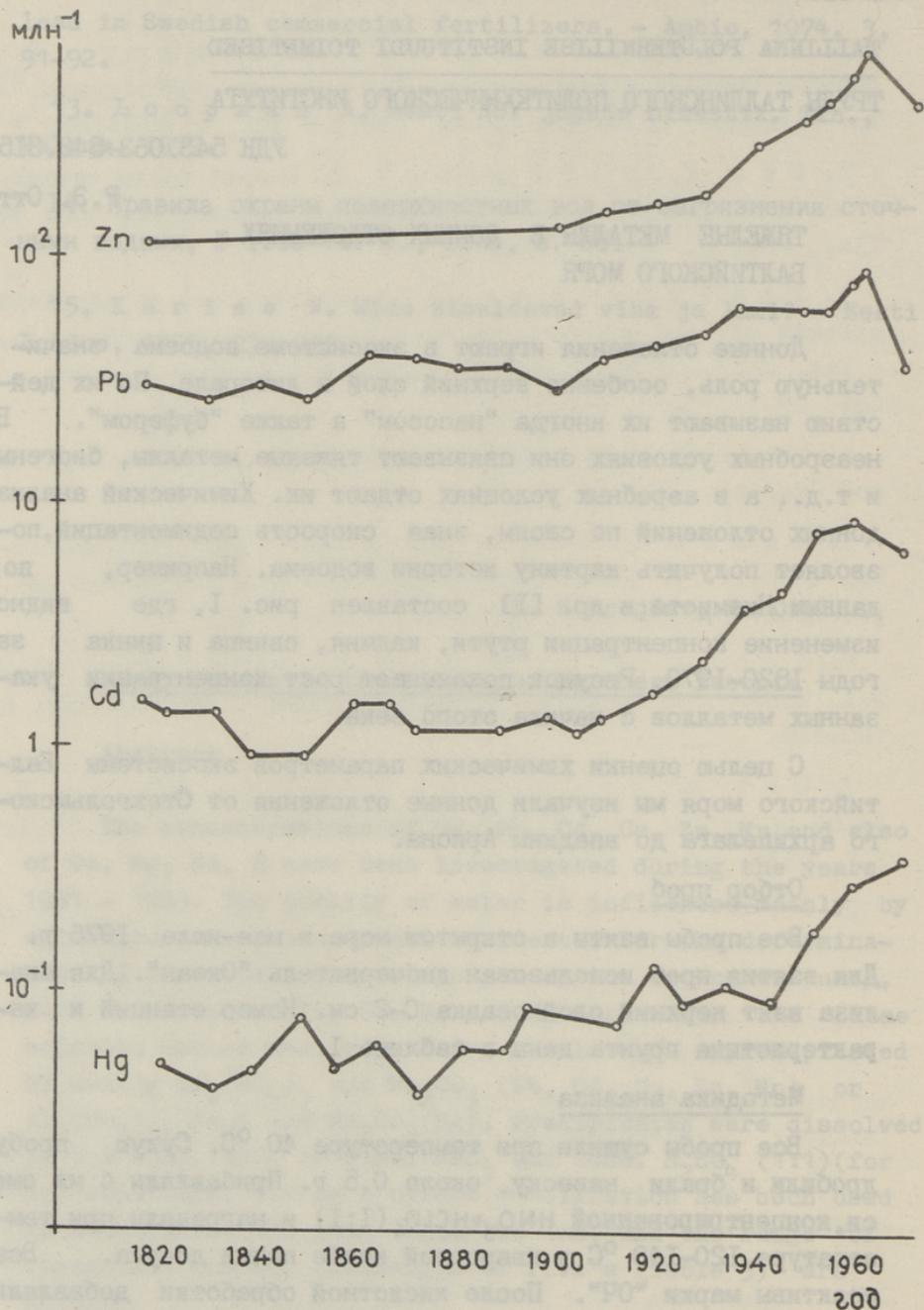


Рис. 1. Ртуть, кадмий, свинец и цинк во впадине Готланда.

Номер станций и характеристика грунта

Номер станции	Место станции	Глубина, м	Качество грунта
25	Стокгольмский архипелаг	41	Твердый каменный грунт
30	"	120	Илистое дно с H_2S
71 ^a	Ландсорт	440	Илистое дно с H_2S
71	Норшпинг	201	Илистое дно с H_2S
31	Готланд	195	Илистое дно с H_2S
38	Готланд	190	Илистое дно с H_2S
37	Готланд	245	Илистое дно с H_2S
36	Готланд	140	Илистое дно с H_2S
69	Готланд	115	Илистое дно с H_2S
46	Между Готланд-Гданьск	125	Свалка металлолома
8	Между Готланд-Гданьск	85	Глинистый песок
55	Гданьск	107	Илистое дно с H_2S
58 ^a	Между Гданьск-Борнгольм	75	Илистое дно с H_2S
5	Борнгольм	92	Илистое дно с H_2S
4	Борнгольм	93	Илистое дно с H_2S
80	Борнгольм	47	Илистое дно с H_2S
I	Аркона	45	Илистое дно с H_2S

Т а б л и ц а 2
Содержание тяжелых металлов в донных отложениях Балтийского моря

Станция	мкг.г ⁻¹										мг.г ⁻¹					С орг.
	Cr	Cu	Ni	Co	Pb	Cd	Hg	Fe	Mn	Zn	P	S	S			
25	59	27	30	16	7	1	0,10	29	0,5	0,14	0,6	0	3			
30	102	18	46	20	15	2	0,21	42	0,6	0,22	0,8	0,8	29			
71 ^a	88	63	75	38	10	10	0,29	52	9,7	0,30	2,0	1,1	32			
71	118	15	53	26	7	2	0,27	48	1,2	0,20	1,0	0,4	23			
31	43	60	68	50	17	3	0,10	51	24,1	0,28	1,3	1,0	50			
38	102	74	67	22	21	2	0,33	42	0,8	0,25	0,9	3,1	43			
37	62	72	86	36	22	10	2,0	46	31,9	0,24	1,1	2,5	48			
36	80	97	58	26	26	3	0,21	40	1,3	0,27	1,0	0,4	27			
69	60	94	70	29	28	4	0,66	43	1,3	0,20	1,0	следы	29			
46	94	58	57	26	20	8	0,22	36	0,4	0,20	0,9	"	34			
8	45	36	32	19	17	1	0,12		0,7	0,17	0,7	"	14			
55	100	69	74	23	29	2	0,54	43	0,6	0,28	1,9	0,7	41			
58 ^a	30	27	10	2	10	1	0,10	6	0,2	0,05	0,4	следы	7			
5	73	60	65	29	53	2	0,62	42	7,6	0,23	1,1	"	43			
4	76	48	52	19	91	2	0,30	34	5,6	0,19	1,6	"	39			
80	88	62	86	19	73	1	0,53	39	7,1	0,35	1,0	"	41			
1	82	18	31	16	70	2	0,60	25	0,3	0,27	1,0	"	41			

и беспламенной ААS (графитная кювета HGA-74) — Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd.

Для определения ртути брали навеску 0,2–0,3 г сухой пробы, добавляли 10 мл смеси, концентрированной $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1) и нагревали при температуре 75 °С пять часов. Затем определяли ртуть, используя метод холодного пара, с помощью MAS-50 (Перкин-Эльмер).

Определение органического углерода проводили по методике [2]. Здесь органический углерод оксидировали с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и оставшийся хромат титровали с FeSO_4 .

Для определения сульфида прибавляли к седименту разбавленную серную кислоту и металлический цинк, а выделяющийся сероводород направляли через раствор этаната кадмия. Осадок, сульфид кадмия титровали йодом.

Общий фосфор определяли из того же раствора, в котором находятся металлы.

Полученные результаты даны в таблице 2.

Обсуждение результатов

В донных отложениях средней части Балтийского моря получены следующие данные о тяжелых металлах: Fe 2,0–5,0 %; Mn 0,3–1,3 %; Zn 0,1–0,3 %; Cr 30–120 млн⁻¹; Ni 10–90 млн⁻¹; Cu 10–70 млн⁻¹; Co и Pb 10–30 млн⁻¹; Cd 1–3 млн⁻¹; Hg 0,1–0,4 млн⁻¹ и $\text{C}_{\text{орг}}$ 1–5 %; P 0,06–0,2 % и S 0–0,3 %.

Интересно сравнить эти результаты с данными Брюгмана и др. [4]: Fe 3,8–4,6 %; Mn 0,6–1,1 %; Zn 0,1–0,25 %; Cr 50–70 млн⁻¹; Ni 30–50 млн⁻¹; Cu 23–28 млн⁻¹; Co 11–16 млн⁻¹; Pb 10–30 млн⁻¹; Cd 0,1–0,7 млн⁻¹; Hg 0,01–0,03 млн⁻¹; $\text{C}_{\text{орг}}$ 5–7,5 % и P 0,06–0,1 %. За исключением Cd и Hg результаты схожие.

Зависимость концентраций тяжелых металлов от концентраций органического углерода очевидна. Например, во впадине Готланда станции 31, 38, 37 концентрация органического углерода самая высокая, и также высокая концентрация тяжелых металлов.

Высокая концентрация свинца при Борнгольме и впадине Аркона связана с большим движением транспорта.

Исследованный раствор разбавлен до 250 мл, чтобы избежать "light scattering". Причина этого явления состоит в большой минерализации раствора: в пламени кристаллизуются соли, которые рассеивают свет. В итоге получают завышенные результаты.

Анализ проб показал существенную зависимость результатов от применения той или иной кислотной смеси ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) и методики. Поэтому следует стремиться к возможно большей унификации методов отбора, предварительной обработки и анализа проб.

Л и т е р а т у р а

1. Niemistö L., Voipio A. Notes on the sediment studies in the Finnish pollution research in the Baltic Sea. International Council for the Exploration of the Sea, Texel, 1979, 1-12.

2. Manual of methods in aquatic research methods for detection, measurement and monitoring of water pollution. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1975, 201.

3. Brüggmann L., Bublitz G., Hennings U. Der Gehalt von Spurenmetallen in Sedimentkernen der westlichen Ostsee. - Zeitschrift für Angewandte Geologie, Band 26, Heft 8, 1980, 398-405.

4. Brüggmann L., Lange D. Geochemische und sedimentologische Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Schlickgebiet der Lübecker Bucht. Gerlands Beitr. Geophysik, Leipzig, 92, 1983, 249.

Heavy Metals in the Bottom Sediments
of the Baltic Sea

Abstract

The study of the content of heavy metals (Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Co, Pb, Cd, Hg) and also of nonmetals (C_{org} , P, S) is very important, especially in the lithorale, because of anthropogenic changes in their concentration. The heavy metals content of bottom sediments was determined in 17 stations (Stockholm to Arcona). The content of heavy metals in all samples of the sediments is rather similar. The observed differences seem to depend on mineralogical and granulometric composition of the sediments and also on traffic (Bornholm, Arcona).

The average concentrations have been found in the dry bottom sediments: Fe 2-5 %, Mn 0.3-1.3 %, Zn 0.1-0.3 %, Cr 30-120 ppm, Ni 10-90 ppm, Cu 10-70 ppm, Co and Pb 10-30 ppm, Cd 1-3 ppm, Hg 0.1-0.4 ppm, C_{org} 1-5 %, P 0.06-0.2 % and S 0-0.3 %.

Obviously the heavy metals content depends on the content of C_{org} .

К.В. Керм, А.Я. Ваарманн,
Х.Х. Хёдреярв

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Соединения серы относятся к числу наиболее распространенных загрязнителей природы, где они встречаются обычно в виде сульфатов. Поэтому представляет интерес нахождение более чувствительных, селективных и быстрых методов определения сульфат-ионов в воде (снеге). Объекты, анализируемые с целью контроля состояния окружающей среды, содержат до 200 мг/л сульфат-ионов.

В последнее десятилетие бурно развивается ионометрия. Сульфатные ионоселективные электроды менее распространены и мало чувствительны для прямого определения сульфат-ионов [1, 2]. По литературным данным для определения сульфат-ионов в различных объектах применяются фторидный, свинцовый и натриевый ионоселективные электроды [3 - 8].

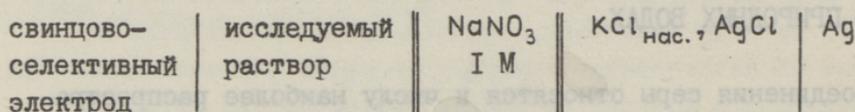
Нами разработана методика определения сульфат-ионов методом потенциометрического титрования со свинцовым ионоселективным электродом в водно-органических растворах. Метод использован для определения сульфат-ионов в речной и талой водах.

Потенциометрическое титрование проводили с раствором перхлората свинца, который образует с сульфат-ионом мало-растворимый сульфат свинца ($PP_{PbSO_4} = 1,8 \cdot 10^{-8}$). Для приготовления 0,1 М раствора $Pb(ClO_4)_2$ растворяли 22,32 г PbO (ч.д.а.) в 60 мл $HClO_4$ ($\rho = 1,22$ г/см³) марки ч.д.а. и доводили раствор в мерной колбе до 1 л. $1 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ М растворы перхлората свинца готовили разбавлением 0,1 М раствора бидистиллированной водой. Точную концентрацию полученных растворов определяли потенциометрическим титрова-

нием $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора серной кислоты по ниже приведенной схеме.

При разработке условий титрования применяли $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор сульфата калия, приготовленный растворением навески K_2SO_4 (х.ч.) в бидистиллированной воде.

Титрование проводилось со свинцовоселективным индикаторным электродом типа КРИТУР 82-17. Электродом сравнения служили хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3. Применяли измерительную цепь:



Для измерения использовали рН метр-милливольтметр рН-121. Растворы при титровании перемешивали магнитной мешалкой.

Сравнительно большая растворимость сульфата свинца в водных растворах не дает возможности определять концентрации сульфат-ионов менее 10^{-3} М. В водно-органических средах растворимость сульфата свинца уменьшается, поэтому использовали водно-органические смеси с этанолом, ацетоном и диоксаном.

На рис. 1 приведенные кривые потенциометрического титрования показывают, что с увеличением концентрации органического компонента скачок потенциала резко увеличивается. Наибольший скачок потенциала наблюдается при применении диоксана.

При выборе наиболее подходящего состава водно-органической смеси следует учесть содержание сульфата в исследуемом растворе. Содержание органического компонента, при котором наблюдается наиболее резкий скачок потенциала на кривой титрования, растет с уменьшением концентрации сульфата в растворе. Если концентрация сульфат-ионов порядка 10^{-3} моль-ион/л, то оптимальное содержание органического компонента $\sim 50\%$, а при 10^{-4} моль-ион/л 50-80 % по объему.

Ход анализа. 2-20 мл анализируемой воды надо подкислить 0,1 М раствором хлорной кислоты до рН = 5-6 и добавить этанол (ацетон или диоксан) в объеме, который зависит от

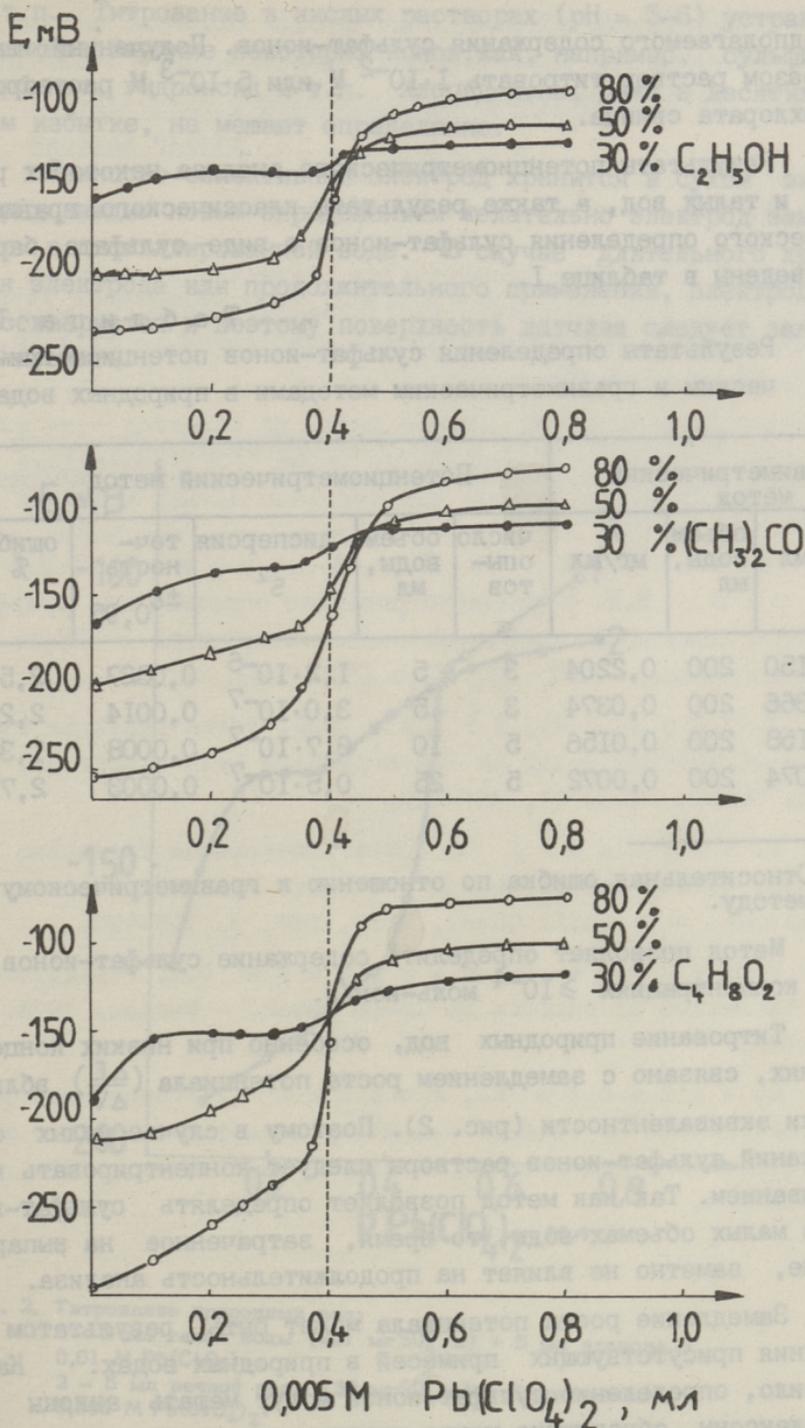


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования 2 мл $1,10^{-3} \text{ M}$ раствора K_2SO_4 с $5,10^{-3} \text{ M}$ раствором $\text{Pb(ClO}_4)_2$ при содержании этанола, ацетона и диоксана 30, 50, 80 % по объему. Общий объем раствора 10 мл.

предполагаемого содержания сульфат-ионов. Полученный таким образом раствор титровать $1 \cdot 10^{-2}$ М или $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором перхлората свинца.

Результаты потенциометрического анализа некоторых речных и талых вод, а также результаты классического гравиметрического определения сульфат-ионов в виде сульфата бария приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Результаты определения сульфат-ионов потенциометрическим и гравиметрическим методами в природных водах

Гравиметрический метод			Потенциометрический метод				
\bar{x} мг/мл	объем воды, мл	\bar{x} мг/мл	число опы- тов	объем воды, мл	дисперсия s^2	точ- ность $\pm \varepsilon_{0,95}$	ошибка [*] %
0,2150	200	0,2204	3	5	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,0027	2,5
0,0366	200	0,0374	3	5	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,0014	2,2
0,0158	200	0,0156	5	10	$3,7 \cdot 10^{-7}$	0,0008	1,3
0,0074	200	0,0072	5	25	$0,5 \cdot 10^{-7}$	0,0003	2,7

* Относительная ошибка по отношению к гравиметрическому методу.

Метод позволяет определить содержание сульфат-ионов при концентрациях $\geq 10^{-4}$ моль-ион/л.

Титрование природных вод, особенно при низких концентрациях, связано с замедлением роста потенциала ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$) вблизи точки эквивалентности (рис. 2). Поэтому в случае малых содержаний сульфат-ионов растворы следует концентрировать выпариванием. Так как метод позволяет определять сульфат-ионы в малых объемах воды, то время, затраченное на выпаривание, заметно не влияет на продолжительность анализа.

Замедление роста потенциала может быть результатом влияния присутствующих примесей в природных водах. Как правило, определению сульфат-ионов могут мешать анионы и комплексоны, образующие менее растворимые соединения со свинцом, чем сульфат-ионы, например, сульфид, фосфат

и т.п. Титрование в кислых растворах ($\text{pH} = 5-6$) устраняет мешающее влияние некоторых ионов, как, например, сульфид, карбонат, гидроксид и т.п. Хлорид-ионы, даже в десятикратном избытке, не мешают определению.

Свинцово-селективный электрод хранится в сухом виде. Перед каждым новым определением желательно электрод замачивать в дистиллированной воде. В случае длительного хранения электрода или продолжительного применения, электрод пассивируется и поэтому поверхность датчика следует заново полировать.

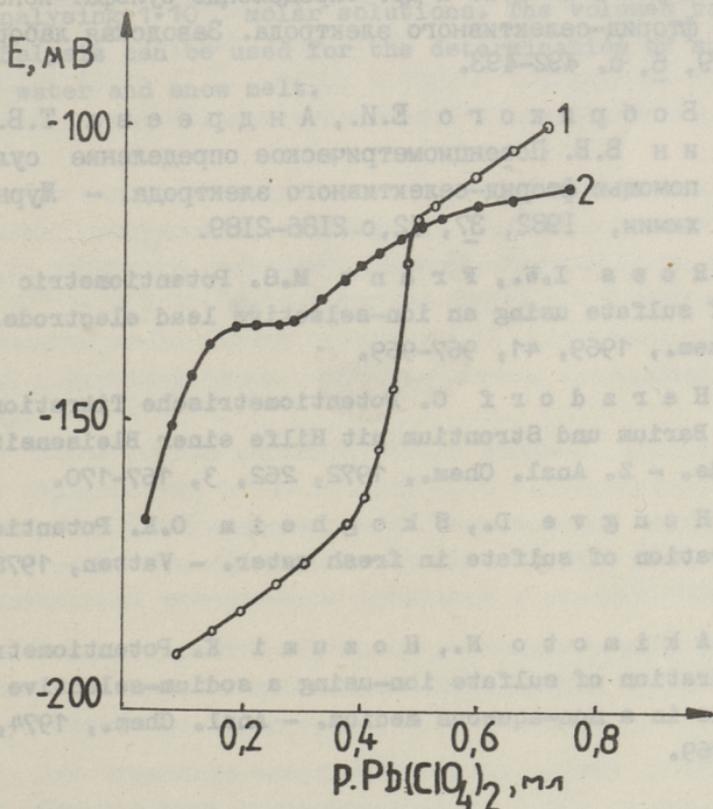


Рис. 2. Титрование природных вод:

- 1 - 2 мл талой воды ($221 \text{ мг SO}_4^{2-}/\text{л}$) + 5 мл этанола с $0,01 \text{ M Pb}(\text{ClO}_4)_2$;
- 2 - 5 мл речной воды ($38 \text{ мг SO}_4^{2-}/\text{л}$) + 8 мл диоксана с $0,005 \text{ M Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

Значительным преимуществом метода является высокая чувствительность при анализе малых объемов воды, а также простой и быстрый ход анализа.

Л и т е р а т у р а

1. R i s e m a n I.M. Water and Sewage Works, 1970, 9, 117.

2. N a g y K., F j e l d l y T.A. Experience with mixed-salt ion-selective sulphate electrodes. - Talanta, 1979, 26, 9, 811-814.

3. Ж у к о в А.Ф. и др. Определение сульфат-ионов с помощью фторид-селективного электрода. Заводская лаборатория, 1979, 6, с. 492-493.

4. Б о б р и к о г о Е.И., А н д р е е в а Т.Б., Б а р д и н В.В. Потенциометрическое определение сульфат-ионов с помощью фторид-селективного электрода. - Журнал аналит. химии, 1982, 37, 12, с.2186-2189.

5. R o s s I.W., F r a n t M.S. Potentiometric titrations of sulfate using an ion-selective lead electrode. - Anal. Chem., 1969, 41, 967-969.

6. H a r z d o r f C. Potentiometrische Titration von Sulfat, Barium und Strontium mit Hilfe einer Bleisensitiven Elektrode. - Z. Anal. Chem., 1972, 262, 3, 167-170.

7. H o n g v e D., S k o g h e i m O.K. Potentiometric titration of sulfate in fresh water. - Vatten, 1978, 3, 183-186.

8. A k i m o t o N., H o z u m i K. Potentiometric microtitration of sulfate ion-using a sodium-selective glass electrode in a non-aqueous medium. - Anal. Chem., 1974, 46, 6, 766-769.

Potentiometric Determination of Sulfate in
Natural Waters

Abstract

Sulfate is titrated potentiometrically with lead perchlorate by using lead-sensitive electrode. The sensitivity of determination was improved by adding organic solvents - ethanol, acetone and dioxan in 30 - 80 volume%. The best results were obtained by using dioxan. The method is suitable for analysing $1 \cdot 10^{-4}$ molar solutions. The volumes taken for the analysis can be used for the determination of sulfate in fresh water and snow melt.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
СТАНДАРТНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬШИХ
СОДЕРЖАНИЙ ФТОРА В РАСТВОРАХ

Многие фторидные соединения, а также сточные воды производства фосфорных удобрений содержат значительные количества фтора [1], быстрое и точное определение которых представляет большой технический и аналитический интерес [2].

Потенциометрический метод прямого определения фтора (метод градуировочного графика) с помощью фторидселективного электрода применяют для концентраций фтора в пределах $5 \cdot 10^{-5}$ – 0,2 %. При содержании фтора > 1 % этот метод неприемлем из-за низкой точности [3]. Для определения больших содержаний фтора применяют методы стандартных добавок [4].

Известны два варианта метода добавок. В первом варианте определенный объем стандартного раствора известной концентрации прибавляют к пробе с неизвестной концентрацией. Во втором, так называемом методе аналитных добавок, пробу неизвестной концентрации добавляют к стандартному раствору.

В данной работе изучалась возможность использования методов стандартных добавок для определения содержания фтора в растворах до концентрации 0,5–0,75 %.

Для обработки экспериментальных данных не использовался общеизвестный графический метод Грана, а был применен более детальный метод расчета.

Для вывода расчетной формулы исходили из уравнения Нернста:

$$E_1 = E^{\circ} - A \lg C_x + E_{\text{эф}}$$

Добавление известного объема ($V_{ст}$) стандартного раствора (с концентрацией $C_{ст}$) к определенному объему пробы V_x приводит к установлению нового значения ЭДС ячейки:

$$E_2 = E^\circ - A \lg C_x \cdot n + E_{диф},$$

где C_x - неизвестная концентрация анализируемого раствора;

$C_x \cdot n$ - концентрация раствора после прибавления определенного объема стандартного раствора.

Эти уравнения сопоставляемы, если выполняется условие постоянной ионной силы и диффузионного потенциала $E_{диф}$. Постоянство ионной силы достигнуто добавлением в исходный и стандартный растворы индифферентного электролита - буферного раствора, регулирующего общую ионную силу и pH.

После математического преобразования получим:

$$E_2 = E^\circ - A \cdot \lg C_x - A \cdot \lg n = E_1 - A \lg n$$

$$\lg n = \frac{E_1 - E_2}{A},$$

где A - угловой коэффициент, определяемый экспериментально по сериям известных стандартных растворов.

Концентрацию растворов после прибавления стандартного раствора можно выразить следующим уравнением:

$$C_x \cdot n = \frac{C_x V_x + C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x + V_{ст}}.$$

По этому уравнению можно рассчитать концентрацию исследуемого раствора.

Экспериментальная часть

Измерение ЭДС ячейки проводилось на потенциометре pH-340, работающем в режиме милливольтметра. Были применены ионоселективные электроды марки ЭФ-VI, Crytur 09-I7 и Radelkis OP-F, электрод сравнения ЭВА-ИМЗ.

Время установления равновесного потенциала от I до 15 минут (в концентрированных растворах равновесный потенциал достигается быстрее).

Т а б л и ц а

Наименование статистических характеристик	Обозначения	Метод калиб.		Метод станд. добавок		Метод аналит. добавок	
		до адсорб.	после адсорб.	до адсорб.	после адсорб.	до адсорб.	после адсорб.
Число определений	n	6	6	6	5	6	5
Средний результат (содерж. F^- в мг/л)	\bar{x}	13716	19,83	13958	19,90	14421	19,88
Стандартное отклонение отдельного результата	S	168,62	0,82	107,23	0,96	98,8	1,29
	S^2	28434,8	0,66	11500	0,925	9760	1,67
Критерий Стьюдента при вероятности $P = 0,95$	t	2,57	2,57	2,57	2,77	2,57	2,77
Интервал среднего результата	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	13716	19,83	13958	19,9	14421	19,88
		± 177	$\pm 0,85$	$\pm 112,6$	$\pm 1,19$	$\pm 103,6$	$\pm 1,6$

Растворы для построения калибровочных кривых готовили последовательным разбавлением исходного 1 М раствора NaF. Буферными растворами применяли 1 М и 3 М растворы ацетата аммония, причем для разбавленных фтористых растворов использовали более концентрированный ацетатный буфер.

Определение фтора проводили в искусственных фторсодержащих растворах, содержание которого уменьшили до 20 мг/л адсорбцией, обогащенной магниевыми солями, сланцевой золой, содержащей свободный гидроксид кальция. В адсорбционной системе для удаления действия мешающих ионов применяли комплексообразователь — диаминоциклогексантауксусную кислоту (СDТА) по методике, описанной в предыдущих работах [5, 6].

Статистическая обработка результатов определения фтора разными потенциометрическими методами приведена в таблице.

Обсуждение результатов

Учитывая, что в раствор до адсорбции введено 14250 мг/л фторида, ошибка средних результатов составляет для метода калибровочной кривой 3,75 %, для метода стандартных добавок 1,7 % и для метода аналитных добавок 1,2 %.

При уменьшенном содержании фтора в растворе удовлетворительные результаты получены с применением более простого и требующего меньших затрат времени метода калибровочной кривой. Эти данные подтверждаются расчетным коэффициентом корреляции калибровочной кривой.

При концентрации порядка $\rho F3$ коэффициент корреляции приближается к -1 , а в области $\rho F < 1$ составляет лишь $-0,58$. Это свидетельствует о том, что функция $\frac{dE}{d \lg C}$ не имеет здесь полной линейной зависимости.

Сложные расчеты по методам стандартных добавок можно значительно упрощать с использованием объемов определенных соотношений $V_{ст} : V_x$.

В наших исследованиях было применено объемное соотношение $V_{ст} : V_x = 40 : 10$. Расчетная формула метода аналитных добавок при этом упростилась до

$$C_x = C_{ст} (5n - 4).$$

Методы стандартных добавок целесообразно применять в условиях, при которых разница концентраций пробы и стандартных растворов не превышает одного порядка ρF . Также необходимо установить приблизительное равенство в ионных силах растворов. Использованные разные марки фторидселективных электродов имеют примерно одинаковые наклоны калибровочных кривых, но отличаются по времени установления постоянных показаний и абсолютных величин электродных потенциалов.

Л и т е р а т у р а

1. Гаевой С.Н. и др. Выделение фтора в процессе нейтрализации сточных вод производства минеральных удобрений. - Химия и технология воды, 1984, т. 6, № 1, с. 58-61.

2. Evans L., Moule R.D., Mascaskill I.D. Fluoride analysis of phosphatic fertilizers. - New Zealand J. Sci., 1971, 14, 851-855.

3. Богомолова Е.К., Ривина З.М. Потенциометрическое определение фтора в хлорфтористом свинце. - В сб.: Методы анализа и контроля качества продукции. НИИТЭХИМ. М., 1984, вып. 10, с. 13-15.

4. Мембранные электроды. Л., Химия, 1979, с. 128.

5. Хельп К.Д. и др. Применение фторселективного электрода для потенциометрического определения фтора в фосфатном сырье. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 397, с. 71-77.

6. Хельп К.Д. Изучение распределения фтора в водных вытяжках почв. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 542, с. 121-128.

Potentiometric Methods for the Determination of Fluorides in the Water with an Increased Amount of Fluor

Abstract

Different methods for the determination of fluoride ion with increased contents of fluorides in the water, i.e. calibration curve and addition methods, were compared. The best results were received by the standard addition method, i.e. by adding the solution of samples to the standard solution.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
ЛАНТАНОИДОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ. СООБЩЕНИЕ ПКОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
СРЕДНИХ ЛАНТАНОИДОВ

В связи с быстро развивающейся тенденцией комплексного использования первичного, вторичного сырья и попутного извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) растет потребность в определении их кларковых и более низких концентраций. Последнее требует предварительного концентрирования. Концентрирование методом соосаждения легких лантаноидов из больших объемов и их определение рассмотрено ранее [1].

Целью данной работы явилось изучение возможности концентрирования средних лантаноидов (Sm, Eu, Gd) карбонатом кальция при наличии в сточных водах ионов железа, алюминия, цинка, марганца и магния. Все вышеуказанные ионы, подвергнутые гидролизу или осажденные в виде гидроксидов, сами являются хорошими коллекторами для целого ряда элементов. Поэтому проведено сравнительное изучение гидроксидов железа, алюминия, цинка, марганца и магния в условиях осаждения коллектора карбоната кальция.

Экспериментальная часть

Коллекторы гидроксидов железа, алюминия, цинка, марганца и магния в присутствии 30 мкг суммы Sm, Eu, Gd осаждались из 100 мл раствора соответствующих хлоридов 1 М раствором соды до конечного значения $\text{pH} = 10$. При полном осаждении коллектора в каждом эксперименте должно осесть одинаковое количество $5 \cdot 10^{-3}$ г-экв. Коллектор отделяли через 1 час центрифугированием и определяли в нем суммарное содержание средних лантаноидов. Усредненные данные 4-5 определений приведены в таблице I.

Соосаждение средних лантаноидов

Гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	CaCO_3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Определено	24	-	22	19	-	27
% соосаждения	80	-	75	60	-	90

Коллекторы карбоната кальция и гидроксида железа в присутствии 30 мкг суммы Sm, Eu, Gd осаждались из объема I л по ранее предложенной методике [1]. Анализ коллектора на индивидуальные РЗЭ проводился с использованием метода бумажной хроматографии [2]. При этом следует отметить, что вследствие наложения хроматографических зон этот метод не позволяет разделить Eu и Gd. Степень соосаждения находится в пределах 90-95 %.

Исследование влияния увеличения и уменьшения объема, величины навески получаемого коллектора (200 до 1000 мг), изменение температуры раствора от 10 до 60 °С, старение коллектора в течение 14 суток не приводят к изменению степени соосаждения.

Обсуждение результатов

Основную роль при соосаждении микроэлементов играет форма его нахождения в растворе, которая зависит от многих факторов. В водных растворах макроколичества ионов трехзарядных РЗЭ сольватируются с образованием активированных ионов. Состояние микроколичеств европия ($1,4 \cdot 10^{-7}$ М) исследовано в широком интервале pH I-13 [3]. Доказано, что при pH 5,5-11,5 европий находится в виде псевдоколлоида. Можно предположить, что оба ближайших соседа европия - самарий и гадолиний - будут находиться в таком же состоянии. Следовательно, наиболее вероятное состояние микроколичеств Sm, Eu, Gd в условиях образования коллектора и соосаждения (pH = 10) - псевдоколлоидальное.

Основные характеристики гидроксидов, получаемых из присутствующих ионов, приведены в таблице 2 [4].

Характеристика гидроксидов металлов

	$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Zn(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Mg(OH)_2$
Пр					
Произведе- ние раство- римости	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$2,0 \cdot 10^{-33}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$
рН					
образо- вания начало	2,3	4,0	6,4	8,8	10,4
выделе- ния полного	4,1	5,2	8,0	10,4	12,4
раство- рения начало	14,0	7,8	10,5	14,0	-

Сравнение рН образования и растворения гидроксидов подтверждает, что гидроксиды магния и алюминия в условиях соосаждения (рН = 10) осаждаться не будут, а гидроксид марганца не достигает своего полного выделения. Исследование гидроксида цинка связано с определенными трудностями из-за малой величины Пр и длительного процесса созревания осадка. Приведенные характеристики выдвигают гидроксид железа на первое место. Очень важно то, что он имеет широкий интервал рН от полного осаждения до начала растворения.

Степень соосаждения средних лантаноидов с гидроксидами железа и цинка велика. Она может быть связана абсорбцией псевдоколлоида осадком и образованием химического соединения типа гидроксида. Увеличение степени соосаждения с карбонатом кальция и гидроксидом железа может быть объяснено лучшей коагуляцией коллектора и возможностью образования как гидроксидов, так и карбонатов РЗЭ.

В ы в о д ы

I. Проведено сравнительное изучение соосаждения средних лантаноидов с гидроксидами металлов, находящихся в сточных водах.

2. Показана возможность концентрирования средних лантаноидов с коллектором карбоната кальция и гидроксида железа.

Л и т е р а т у р а

1. П е ц Л.И. Концентрирование и определение микроколичеств лантаноидов в сточных водах. Сообщение I. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 542, с. 129-133.

2. Г е л ь м а н Е.М., В а р ш а л Г.М., Б о г д а н о в В.И., К н я з е в а Д.М. Применение метода хроматографии на бумаге для разделения РЗЭ при анализе природных материалов. - В сб.: Редкоземельные элементы. М., Наука, 1963, с. 272.

3. Д а в ы д о в Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск, Наука и техника, 1979, с. 149.

4. Л у р ь е Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1971.

L. Pets

Concentration and Determination of Microamounts of Middle Lanthanoids

Abstract

Conditions have been found for qualitative coprecipitation of microamount of ions Sm, Eu, Gd by precipitation of calcium carbonate and ferric hydroxides from strongly diluted solution. A method is suggested for paper chromatography determination of ions in sewage water.

И. Кончик, Н. Лохоня, К. Шехтер,
Э. Талиметс, В. Калласт

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ СТАЛИ

В лаборатории противокоррозионной защиты Венгерского вагоно-паровозостроительного завода "Ганз Маваг" и в лаборатории коррозии Будапештского технического университета (БТУ) ведутся исследования повышения коррозионной устойчивости металлов, используемых при изготовлении выпускаемой заводом продукции. Данная работа является продолжением совместных исследований завода "Ганз Маваг" и БТУ, проведенных в 1982-1983 гг. Стальные пластинки, покрытые на заводе методом горячего распыления металлическими слоями из цинка и алюминия, подвергались следующим испытаниям:

1. Ускоренное испытание влажной теплостойкости (по стандарту ВНР 8888/4, 1973).
2. Испытание коррозионной стойкости в камере, содержащей туман хлористого натрия (стандарт ВНР 8888/10, 1973).
3. Испытание коррозионной стойкости в камере водяного пара (стандарт ВНР 9640/34, 1979).
4. Испытание атмосферной стойкости в промышленной атмосфере (стандарт ВНР 4395, 1975).
5. Длительное испытание в воде озера Балатон.

Коррозионная стойкость оценивалась визуальным наблюдением образцов по истечении 2, 6, 10 недель, 3 и 6 месяцев (опыты № 1, 2, 3), а также по истечении 10 недель, 6 и 12 месяцев (опыты № 4 и 5). Результаты опубликованы [1].

В настоящей работе приведены результаты двух серий испытаний, проведенных совместно в БТУ и Таллинском политехническом институте по программе:

1. Исследование механизма защиты металлических покрытий измерением стационарного потенциала.

2. Определение коррозионной стойкости комбинированных (металлических + лакокрасочных) покрытий.

Первая серия испытаний была проведена в воде озера Балатон и в морской воде. Использовались стальные пластинки, покрытые методом горячего напыления цинком толщиной слоя 120 мкм, алюминием (120 мкм), цинком и алюминием (двойной слой, 240 мкм) и сплавом из цинка (85 %) и алюминия (15 %) толщиной слоя 120 мкм. Стационарный потенциал пластинки в отношении насыщенного каломельного электрода регистрировался в течение двух месяцев еженедельно. В вышеуказанных условиях измерялся и потенциал чистой стали. Результаты определений показаны на рис. 1 и 2.

Вторая серия опытов была проведена с пластинками, покрытыми цинком или алюминием толщиной слоя 50, 100, 150, 200 и 250 мкм. Одна треть таких пластинок была двухслойно покрыта краской ПФ-115, используемой в СССР для окраски вагонов, вторая треть покрыта также двухслойно той же краской, но с добавкой 0,5 % ингибитора М-1^ж. Опыты были проведены в парах подкисленного раствора хлорида натрия при температуре 35 °С, что соответствует стандартам СЭВ 3627-82 и 3628-82. Все образцы, имеющие только металлические покрытия из алюминия или цинка, а также пластинки, покрытые добавочно ингибированной или неингибированной краской, находились в камере испытания одновременно. Визуальные наблюдения проводили еженедельно. Уже через первые две недели появились пятна ржавчины на пластинках, покрытых алюминием толщиной слоя 50, 100 и 150 мкм. По истечении двух месяцев остались неповрежденными пластинки, покрытые алюминием толщиной слоя 250 мкм и все пластинки с комбинированными покрытиями (алюминий + краска). Содержание ингибитора в данных условиях не имело значения. На пластинках, покрытых цинком с любой толщиной слоя, пятен ржавчины не появилось даже в течение двух месяцев. На всех пластинках, имеющих только цинковые или комбинированные (цинк + краска) покры-

^ж М-1 — соли циклогексиламина и синтетических жирных кислот,

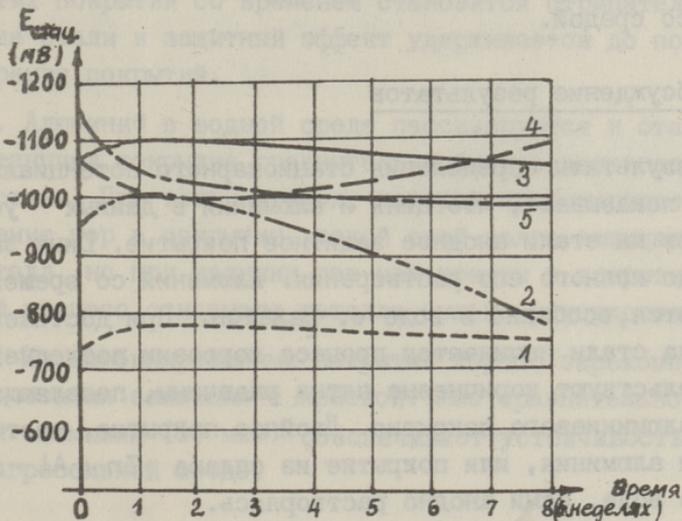


Рис. 1. Результаты определения стационарного потенциала в воде о. Балатон:
 1 - сталь; 2 - алюминий; 3 - сплав цинка (85 %) с алюминием (15 %); 4 - двойной слой (Zn+Al); 5 - цинк.

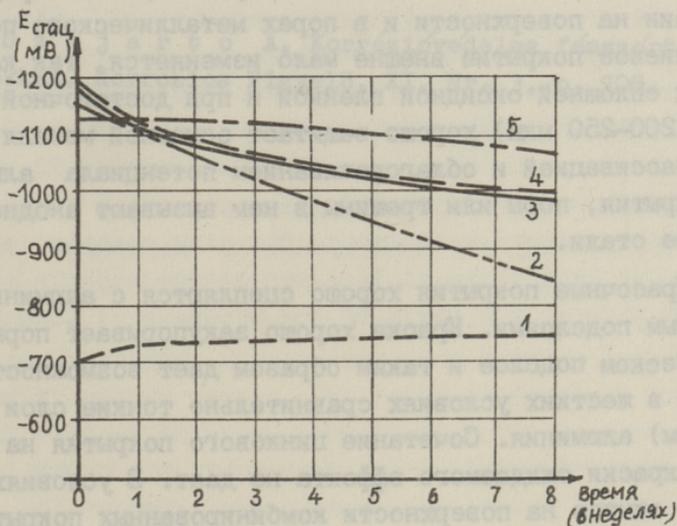


Рис. 2. Результаты определения стационарного потенциала в морской воде:
 1 - сталь; 2 - алюминий; 3 - сплав цинка с алюминием; 4 - двойной слой (Zn+Al); 5 - цинк.

тия, образовался белый осадок — продукт взаимодействия цинка со средой.

Обсуждение результатов

Результаты определения стационарного потенциала (рис. 1 и 2) показывают, что цинк и алюминий в данных условиях образуют на стали анодное защитное покрытие. Цинк защищает сталь до полного его растворения. Алюминий со временем пассивируется, особенно в воде о. Балатон. При достижении потенциала стали начинается процесс коррозии последней, о чем свидетельствуют коричневые пятна ржавчины, появляющиеся в порах алюминиевого покрытия. Двойное покрытие, состоящее из цинка и алюминия, или покрытие из сплава $Zn + Al$ защищают сталь в воде, сами анодно растворяясь.

Вышеуказанное приводит к выводу, что металлические покрытия из цинка, сплава $Zn + Al$ или двойные, состоящие из цинка и алюминия, обеспечивают в водной среде защиту стали до полного уничтожения защитного слоя. Внешний вид деталей немного страдает от появления малорастворимых продуктов коррозии на поверхности и в порах металлического покрытия. Алюминиевое покрытие внешне мало изменяется, так как покрывается сплошной оксидной пленкой и при достаточной толщине слоя (200–250 мкм) хорошо защищает основной металл. В связи с пассивацией и облагораживанием потенциала алюминиевого покрытия, поры или трещины в нем вызывают анодное растворение стали.

Красочные покрытия хорошо сцепляются с алюминиевым или цинковым подслоями. Краска хорошо закупоривает поры в металлическом подслое и таким образом дает возможность использовать в жестких условиях сравнительно тонкие слои (50, 100 мкм) алюминия. Сочетание цинкового покрытия на стали со слоем краски ожидаемого эффекта не дает. В условиях проведенных опытов на поверхности комбинированных покрытий ($Zn +$ краска) скапливается такой же толстый слой продуктов коррозии цинка, как и в случае чистого цинкового слоя.

В ы в о д ы

I. Покрытия из цинка, из двойного слоя ($Zn + Al$) или сплава цинка с алюминием защищают основной металл (сталь),

сами анодно растворяясь. В водной среде стационарный потенциал этих покрытий со временем становится отрицательнее потенциала стали и защитный эффект удерживается до полного растворения покрытий.

2. Алюминий в водной среде пассивируется и стационарный потенциал покрытия сравнительно быстро достигает потенциала стали. При толщине слоя, который предотвращает возникновение пор в покрытии, такой слой долго защищает основной металл, но при наличии пор или трещин в покрытии коррозионный процесс основного металла сильно ускоряется.

3. Из комбинированных покрытий хорошо зарекомендовали себя сочетания алюминия с краской. Уже сравнительно тонкий подслоя алюминия (50 мкм) обеспечивает устойчивость покрытия в агрессивной среде.

Л и т е р а т у р а

1. K o n c s i k I. Acélszerkezetek felületvedelmének összehasonlító korróziós vizsgálata fémszórás esetén. Műszaki doktori értekezés, Budapesti Műszaki Egyetem, 1982.

2. S z i j á r t ó A. Korrózióvédelem fémszört kettős bevonatokkal. Korróziós Figyelő, XI, Nr. 3, p. 108.

I. Koncsik, K. Schächter,
N. Lohonyai, E. Talimets,
V. Kallast

Studies Concerning Corrosion Resistance of the
Combined Protecting Coatings of Steel

Abstract

The characteristics of corrosion protection of metalized coatings of zink, aluminium, zink + aluminium (double-coat) and zink-aluminium alloy on steel surfaces have been investigated by measuring their electrode potential in water medium.

At the initial period of the tests, all the coatings behaved anodically, relative to the base metal. The coatings of zink or zink combined with aluminium protect the steel base metal, dissolving themselves in the corrosion medium. Because of the passivation of aluminium, its electrode potential becomes more positive than that of the steel, and if the pores are present in this coating, it will cause the steel anodic dissolution in the corrosion medium.

In order to improve the protective qualities of zink and aluminium coatings, they were covered with paint ПФ-115. The tests carried out in the steam chamber of the acidic salt solution showed good corrosion resistance of aluminium coatings when combined with paint. The zink coatings combined with paint lost their initial appearance because of the penetration through the paint of the products of zink corrosion.

В.А. Калласт, Я.П. Кюбарсепп, Э.Я. Талиметс,
К. Шехтер, Н. Лохоня

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОШКОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ TiC-СТАЛЬ

Встречаются случаи, когда деталь или узел подвергаются одновременному воздействию коррозии и абразивному изнашиванию. В таких случаях перспективно, вместо коррозионно-стойких сталей, применять коррозионно-стойкие твердые сплавы. Известно, что при коррозионно-абразивном изнашивании износостойкость порошковых твердых сплавов коррелируется с твердостью лишь при достаточной коррозионной стойкости сплава. Если коррозионная стойкость недостаточна, то износостойкость зависит только от нее [1]. Таким образом, улучшением антикоррозионных свойств твердого сплава, подвергаемого коррозионно-абразивному воздействию, можно значительно увеличить его износостойкость.

В работе [2] исследовалась коррозионная стойкость нержавеющей термически обрабатываемых твердых сплавов TiC-Fe-Cr в растворах серной и азотной кислот, а также едкого натра. Однако известно, что коррозионная стойкость нержавеющей хром-никелевых аустенитных сталей выше, чем у нержавеющей хромистых сталей. Это справедливо и для карбидотитановых твердых сплавов, цементированных соответственно хром-никелевыми или хромистыми нержавеющими сталями. Исследования показывают, что в растворах серной кислоты скорость коррозии у нержавеющей сплавов TiC-Fe-Cr значительно выше и растет вместе с повышением температуры более быстро, чем у нержавеющей твердых сплавов TiC-Fe-Cr-Ni (см. рис. I). То же самое можно сказать и о коррозии этих сплавов в растворах фосфорной кислоты. По этой причине в настоящей ра-

боте исследовались проблемы изготовления, механические свойства и коррозионная стойкость только карбидотитановых твердых сплавов, сцементированных нержавеющей хром-никелевыми аустенитными сталями.

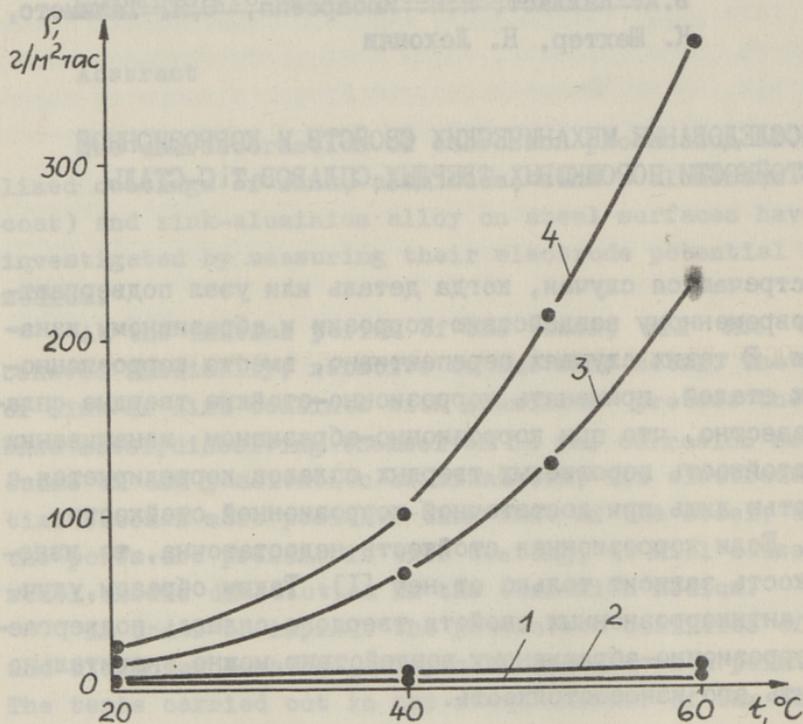


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии нержавеющей твердых сплавов от температуры в 3-процентном растворе серной кислоты.

Сплавы закаленные:

- 1 - сплав 60% TiC - сталь 06X18H14; 2 - сплав 50% TiC -
- сталь 06X18H14; 3 - сплав 50% TiC - сталь X25; 4 -
сплав 35% TiC - сталь X19.

Исследования коррозионной стойкости проводились в 3-процентном растворе серной, 44-процентном растворе фосфорной и 10-процентном растворе азотной кислоты, а также в 20-процентном растворе едкого натра при различных температурах. Исследования проводились весовым и металлографическими методами. Сплавы были изготовлены с использованием

традиционной твердосплавной технологии: мокрый размол порошковой смеси, пластифицирование, прессование, первое спекание в водороде при 700°C и второе спекание в вакууме при 1420°C . Спеченные образцы шлифовались до шероховатости поверхности $R_a < 0,63$ мкм. При испытаниях на коррозионную стойкость в качестве эталона применялась сталь 12Х18Н9Т.

Основные результаты исследований коррозионной стойкости представлены в таблице I, где приведены скорости коррозии нержавеющей сталей в растворах кислот. В 20-процентном растворе едкого натра рассматриваемые сплавы полностью стойки до 80°C , поэтому эти экспериментальные данные в таблице не приведены. Исследованные сплавы отличались друг от друга содержанием TiC, способом изготовления (при изготовлении применялся порошок нержавеющей стали 06Х16Н14 или связка синтезировалась из элементов) и содержанием кремния.

Способ изготовления твердого сплава существенного влияния на коррозионную стойкость не оказывал. Это можно объяснить тем, что при обоих вариантах изготовления во время спекания в присутствии жидкой фазы достигается приблизительно одинаковая степень гомогенности и одинаковый состав стальной связки. Однако сплавы, изготовленные этими двумя способами, нельзя считать в полной мере идентичными, поскольку прочность при изгибе и ударная вязкость сплавов, изготовленных синтезированием из элементов, как правило, выше, чем у сплавов, изготовленных с применением порошка нержавеющей стали (см. табл. 2).

Легирование нержавеющей стали кремнием оказывает благоприятное влияние не только на прочностные характеристики (табл. 2), но и на коррозионную стойкость (таблица I). Благоприятное влияние кремния можно объяснить, очевидно, следующим образом. При температурах спекания, согласно термодинамическим расчетам, кремний способен восстанавливать окислы хрома, образующиеся на дисперсных частицах порошков нержавеющей стали или хрома после размолы. Тем самым улучшается спекаемость, повышается гомогенность стальной связки.

Влияние содержания TiC в сплавах на коррозионную стойкость зависит от механизма коррозии, которая в свою очередь

Т а б л и ц а I

Скорости коррозии (г/м²·ч) в различных средах нержавеющей порошковых твердых сплавов TiC-сталь

№ сплава	Состав сплава, % мас.		10 % HNO ₃		3 % H ₂ SO ₄		44 % H ₃ PO ₄			
	TiC	Состав стальной связки	T=20 °C	T=40 °C	T=20 °C	T=40 °C	T=20 °C	T=40 °C	T=60 °C	T=80 °C
1	50	06XI6HI4**	9,50	1,25	5,1	12,8	1,20	9,1	12,3	47,7
2	50	06XI6HI4*	9,50	1,25	5,9	15,1	1,20	8,9	12,4	48,1
3	60	06XI6HI4***	28,0	1,10	4,9	12,0	1,20	8,7	12,0	46,5
4	60	06XI6HI4*	28,0	1,20	5,5	12,0	1,20	8,7	12,0	35,7
5	60	06XI6HI4*** + Si	19,5	1,06	4,5	7,0	1,05	6,2	9,2	37,0
6	60	06XI6HI4* + Si	21,5	1,20	4,6	8,1	0,87	5,8	6,5	34,0

* - Изготовлен синтезированием из элементов.

** - Изготовлен с применением порошка стали 06XI6HI4.

зависит от коррозионной среды. Согласно металлографическим исследованиям при коррозии в растворах фосфорной и серной кислот слой продуктов коррозии прочно связан с неповрежденной поверхностью сплава и содержит большое количество неповрежденных коррозией карбидных зерен. Другими словами, металлическая связка вытравливается, остается стойкий против коррозии карбидный каркас. Такой механизм коррозии приводит к некоторому повышению коррозионной стойкости сплавов вместе с повышением содержания карбидной фазы в них (см. табл. I).

Т а б л и ц а 2

Твердость по Роквеллу HRA, прочность при изгибе σ_u и ударная вязкость α_k нержавеющей порошковых твердых сплавов TiC-сталь

№ сплава	Состав сплава, % мас.	σ_u , МПа	α_k , $\frac{10^4}{\text{Дж/м}^2}$	HRA
1 ^ж	50 % TiC-50 % (XI6HI4+Si)	I660	4,6	81,6
2 ^{жж}	50 % TiC-50 % (XI6HI4+Si)	I770	6,0	81,5
3 ^ж	60 % TiC-40 % (XI6HI4)	I460	2,6	85,7
4 ^{жж}	60 % TiC-40 % (XI6HI4)	I610	3,4	85,6
5 ^ж	60 % TiC-40 % (XI6HI4+Si)	I580	3,4	85,7
6 ^{жж}	60 % TiC-40 % (XI6HI4+Si)	I740	5,1	85,8
7 ^{жж}	70 % TiC-30 % (XI6HI4+Si)	I390	1,8	87,7
8 ^{жж}	80 % TiC-20 % (XI6HI4+Si)	II00	1,3	90,5

^ж Изготовлен с применением порошка сталь 06XI6HI4.

^{жж} Изготовлен синтезированием из элементов.

При коррозии в растворе азотной кислоты, наоборот, наблюдается быстрое повышение скорости коррозии вместе с увеличением содержания TiC в сплавах. Это является результатом другого механизма коррозии. В растворах азотной кислоты слой продуктов коррозии на твердых сплавах не содержит зерен TiC, является рыхлым и слабо связан с неповрежденной поверхностью сплава. Такой механизм коррозии обусловлен низкой коррозионной стойкостью карбида титана в растворах азотной кислоты. Стойкость его меньше, чем у нержавеющей сталей, склонных к пассивации.

Несмотря на то, что нержавеющие твердые сплавы TiC-Fe-Cr-Ni более коррозионностойки, чем сплавы TiC-Fe-Cr, они значительно менее коррозионностойки, чем сталь 12X18H9T, применяемая в качестве эталона. Согласно нашим исследованиям, а также литературным данным [3], эта сталь, в исследованных нами условиях, полностью стойка. Меньшая коррозионная стойкость порошковых твердых сплавов объясняется гетерогенностью их структуры. Такая особенность коррозионной стойкости твердых сплавов определяет и сферу их практического применения. Нержавеющие порошковые твердые сплавы TiC-Fe-Cr-Ni могут заменить нержавеющие стали лишь в том случае, если интенсивность абразивного воздействия среды значительно выше, чем интенсивность коррозии. В противном случае необходимо применять ингибиторы коррозии.

Л и т е р а т у р а

1. К ю б а р с е п п Я.П., А р е н с б у р г е р Д.С. В а л ь д м а Л.Э. Износостойкость порошковых сплавов TiC-сталь в жидких коррозионно-абразивных средах. - Порошковая металлургия, 1980, № 9, с. 100-103.
2. К ю б а р с е п п Я.П., В а л ь д м а Л.Э., К а л л а с т В.А. Коррозионная стойкость порошковых сплавов TiC-сталь. - Порошковая металлургия, 1980, № 4, с. 93-101.
3. В о р о б ь е в а Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М., Химия, 1975. 700 с.

V. Kallast, J. Kübarsepp,
E. Talimets, K. Schächter,
N. Lohonyai

Untersuchungen über mechanische Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit von Hartlegierungen TiC-Stahl

Zusammenfassung

Es wurden mechanische Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit von rostfreien Hartlegierungen aus Titankarbid und austenitischen Chrom-Nickel Stählen, abhängig von der Zusammensetzung und Sintermethode in Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure, festgestellt.

С о д е р ж а н и е

1.	Э.Э. Аасамяэ, М.А. Вейдерма. Получение двойного суперфосфата и аммофоса из разных типов фосфорита Раквереского месторождения.....	3
2.	Л.П. Вийсимаа, Ю.К. Оясте, М.А. Вейдерма. Утилизация фтора при азотно-кислотной переработке эстонских фосфоритов.....	15
3.	Х.И. Вескимяэ, Р.О. Куусик. Применение фосфоизвестки для нейтрализации суперфосфата.....	23
4.	Т.Б. Кальвее, Р.О. Куусик, Х.И. Вескимяэ. Обжиг и его влияние на кислотную переработку фосфорита Егорьевского месторождения.....	29
5.	Х.О. Вильбок. Определение неорганического и органического углерода в фосфоритах.....	39
6.	Х.Хёдреярв, Р. Отт. О содержании тяжелых металлов в реках Северной Эстонии.....	45
7.	Р.Э. Отт. Тяжелые металлы в донных отложениях Балтийского моря.....	57
8.	К.В. Керм, А.Я. Ваарманн, Х.Х. Хёдреярв. Потенциометрическое определение сульфат-ионов в природных водах.....	65
9.	К.Д. Хельп. Применение потенциометрических методов стандартных добавок для определения больших содержаний фтора в растворах.....	73
10.	Л.И. Пец. Концентрирование и определение микроколичеств лантаноидов в сточных водах. Сообщение П. Концентрирование и определение микроколичеств лантаноидов.....	79
11.	И. Кончик, Н. Лохоня, К. Шехтер, Э. Талиметс, В. Калласт. Исследование коррозионной стойкости комбинированных покрытий стали.....	83
12.	В.А. Калласт, Я.П. Кюбарсепп, Э.Я. Талиметс, К. Шехтер, Н. Лохоня. Исследование механических свойств и коррозионной стойкости порошковых твердых сплавов Тiс-сталь.....	89

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Труды ТПИ № 619

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ,
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Неорганическая химия и технология III

На русском языке

Редактор К. Тынсуаад

Техн. редактор Е. Зорина

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 27 ноября 1985 года

Подписано к печати 13 июня 1986 года

МВ-06053

Формат 60x90/16

Печ. л. 6,0 + 0,5 прилож.

Уч.-изд. л. 5,2

Тираж 400

Заказ № 351

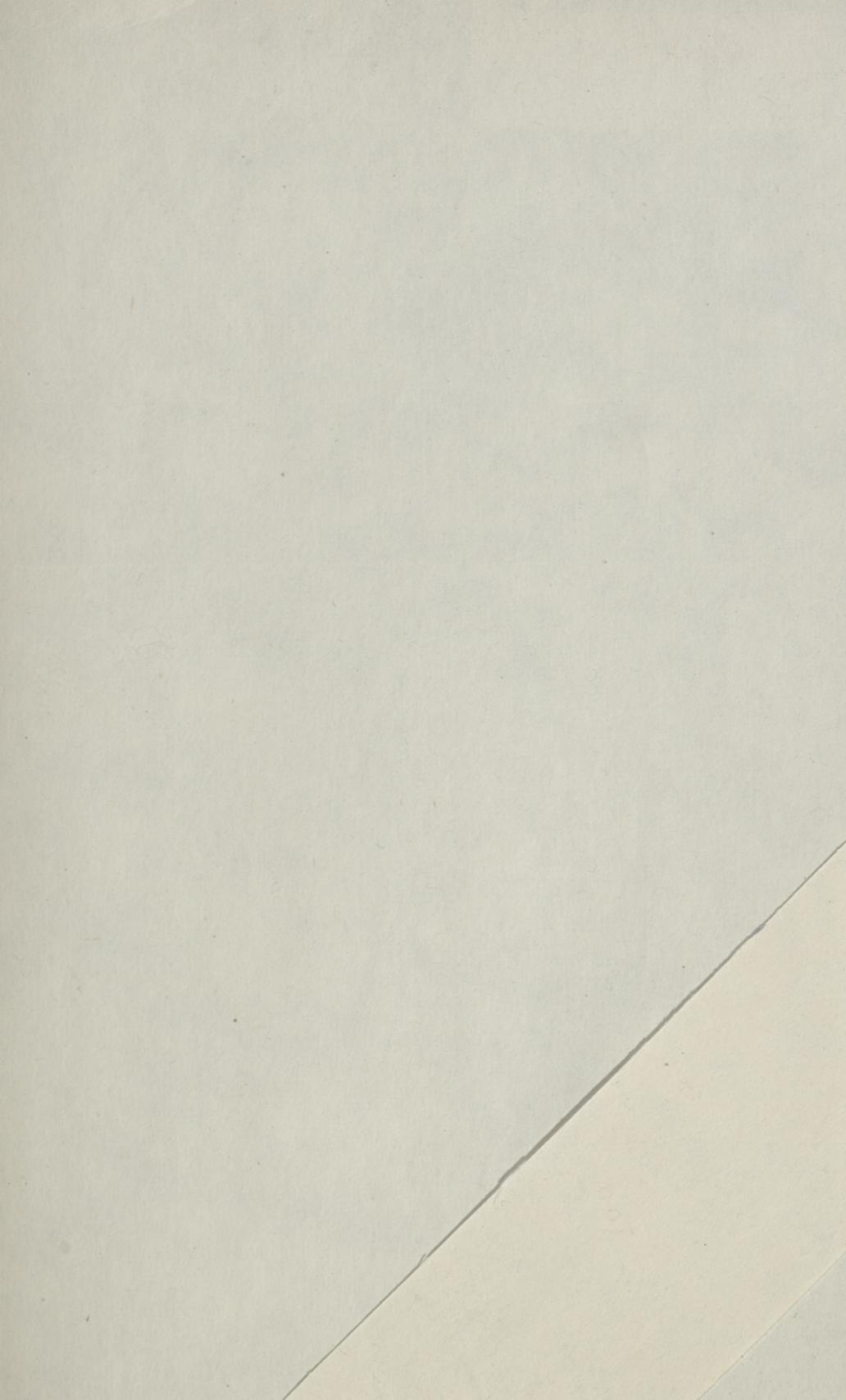
Цена 80 коп.

Таллинский политехнический институт

200108 Таллин, Эхитаатэ тее, 5

Ротапринт ТПИ

200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9



EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089556 9

Цена 80 коп.