ISSN 0136-354**9** 0320-3379



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

542

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

> КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ, АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ







TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543, 546, 620 и 661



КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ, АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И Т ЗХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Неорганическая химия и технология П

Таллин 1983

TALLINN AH 3CCP of

₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 546.185;553.641

М.А. Вейдерма, М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме, К.О. Тынсуааду

ОСОВЕННОСТИ ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Кислотно-термическую переработку фосфатного сырья, разработанную С.И. Вольфковичем с сотрудниками и др. [I - 3], широко используют для производства кормовых обесфторенных фосфатов. Однако сущность протекаемых при этом реакций и термических превращений, особенно на основе загрязненного примесями сырья, чётко не установлена, что затрудняет интерпретацию результатов и управление производственным процессом.

Целью наших исследований было уточнение химизма процесса при использовании четырех видов фосфатного сырья – кольского и ковдорского апатитовых концентратов, эстонского и егорьевского фосфоритного концентрата (табл. І). Наиболее чистым из них является кольский апатитовый концентрат, состоящий из фторапатита и небольшого количества нефелина. В ковдорском концентрате фосфатный минерал представлен фторгидроксидапатитом, а основные примеси – форстеритом и карбонатами [4]. В эстонском и егорьевском фосфоритных концентратах фосфат содержится в виде фторкарбонатапатита, а примеси – пирита и кварца, или глауконита и карбонатов.

При исследовании механизма реакций нами использованы методы химического, термического, хроматографического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов. Наряду со смесями на основе природных фосфатов изучены и модельные системы.

COCTAD WOCWATHOTO CEPD	Состав	фосфатного	о сырья
------------------------	--------	------------	---------

Содержание,	Кольский	Ковдорский	Эстонский	Егорьевский
P205	39,6	33,5	3I,3	20,4
CaO	52,0	46,I	44,6	32,6
MgO	0,I	8,7	I,0	I,I
CO ₂	-	3,0	3,9	7,3
R,03	0,9	0,9	2,5	13,6
в т.ч. Fe ₂ O ₃	-	0,9	2,0	II,4
S	-	a start and the	I,7	and - all a t
si02	I,0	5,I	9,0	18,0
F	3,2	0,9	3,0	3,6
<u>СаО+МдО</u> Р205 мол.	3,3	4,3	3,8	4,2
2 3	фторапа- тит	фторгидро- ксидапатит	фторкарбо- натапатит	фторкарбо- натапатит
Основные	-			
минералы	нефелин	форстерит	кварц	глауконит
	-	edana - amada	1	-boostop
		карбонаты	пирит	гидроксиды железа
		-		-

оливин

карбонаты

По типу протекающих реакций кислотно-термический процесс переработки природных фосфатов можно подразделить на три стадии: I) разложение фосфатного минерала (апатита) и примесей фосфорной кислотой, вводимой в количестве, снижающем молярное соотношение $R = (CaO + MgO)/P_2O_5$ в смеси до 2,7-3,2; 2) термическая дегидратация гидрофосфатов, образующихся в первой стадии; 3) взаимодействие конденсированных фосфатов, образующихся во второй стадии, с остатком апатита и примесями [5, 6].

Характеристика высушенных смесей после первой стадии процесса, т.е. после взаимодействия с кислотой, приведена в табл. 2. В рамках приведены составы смесей, используемых Характеристика продуктов обработки природных фосфатов фосфорной кислотой

Обработанный природный фосфат	Р ₂ 05 общая, %	Отношение Р205, введенной кислотой к Р20500щ.,	Отношение содер- жания водораст- воримой Р ₂ 0 ₅ к Р ₂ 0 ₅ , введенной кислотой, %
I. Кольский апатит			
$CaO/P_2O_5 = 2,0$	46,48	38,25	137,6
= 2,6	43,70	21,56	129,2
3,0	4I,6I	6,46	105,1
2. Маардуский фосфо- рит			
$CaO/P_2O_5 = 2,0$	4I,II	44,78	131,6
= 2,6	37,27	28,47	125,8
3,0	34,53	16,83	102,2
З. Ковдорский апатит			
$(Ca0 + Mq0) / P_20_5$			
= 2,4	42,56	4I-,63	105,8
3,14	38,95	29,65	65,7
3,6	36,85	17,94	47,7
4. Егорьевский фосфо-			
$CaO/P_2O_5 = 2,I$	31,51	49,10	66,45
2,7	26,96	32,46	60,34
3,2	24,39	13,49	56,65

в промышленности, или рекомендованные для применения по результатам промышленных испытаний. В случае полного расходования добавляемой фосфорной кислоты только на разложение фосфатного минерала по реакции

 $Ga_{10}(PO_4)_6F_2 + 14H_3PO_4 + 10H_2O \longrightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF$ соотношение содержания водорастворимой P_2O_5 в смеси к P_2O_5 , введенной с кислотой, составляло бы I43 %. Из данных таблицы 2 явствует, что в отличие от кольского апатитового и эстонского фосфоритного концентратов, где фосфорная кислота расходуется в основном на реакцию с фосфатным минералом, при переработке ковдорского апатитового и егорьевского фосфоритного концентрата основная часть кислоты реагирует с примесями – форстеритом, карбонатами, глауконитом и другими (табл. 3). Поэтому в продуктах обработки, наряду с гидрофосфатами кальция присутствуют в значительных количествах и гидрофосфаты магния, аморфная кремневая кислота, фосфаты железа. Кремневая кислота образуется в меньшем количестве и в смеси на основе кольского апатита за счет реакции с нефелином. Часть фосфорной кислоты остается в смесях в свободном виде и при нагреве подвергается дегидратации.

Во второй стадии процесса при нагреве смеси до 500 -600 °С протекает термическая дегидратация образовавшихся в первой стадии гидрофосфатов кальция и магния, а также кремневой кислоты. Исследование термических превращений в смесях кольского и ковдорского апатитов с фосфорной кислотой показало, что содержащаяся в них кремнекислота при температурах до 300 °С способствует дегидратации гидрофосфатов кальшия и магния и образованию олигофосфатов, а выше 300 -400 °С - препятствует продолжению конденсации и образованию высокополимерных фосфатов. При нагреве этих смесей IO 500-600 °C не происходит доразложения апатита, за исключением некоторой его части в смесях с кольским апатитовым концентратом за счет взаимодействия с дегидратированной фосфорной кислотой. Вследствие более высокой реакционной способности фосфатного минерала эстонского фосфорита с легипратированными фосфатами кальция в смесях с эстонским фосфоритом, начиная с 350-400 °С, наблюдается реакция.

В третьей стадии процесса протекают реакции между полимерными продуктами дегидратации гидроортофосфатов с апатитом, не прореагировавшим в первых двух стадиях процесса, а также, в случаях ковдорского апатита, с остатком форстерита. Реакция с полимерными фосфатами кальция схематично описывается следующими уравнениями:

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 4Ca(PO_3)_2 + H_2O \longrightarrow 7Ca_2P_2O_7 + 2HF$$
 (I)

$$Ca_{40}(PO_4)_6F_2 + Ca_2P_2O_7 + H_2O \longrightarrow 4Ca_3(PO_4)_2 + 2HF$$
 (2)

$$Mg_2SiO_4 + 2Ca(PO_3)_2 \longrightarrow 2CaMgP_2O_7 + SiO_2$$
 (3)

$$3Mg_2SiO_4 + 4Ca_2P_2O_7 \longrightarrow 2Ca_3Mg_3(PO_4)_4 + 2CaSiO_3 + SiO_2$$
 (4)

Возможны также другие реакции, например, с выделением фтора в виде POF₃ или PF₅. Однако в реальных условиях процесса эти реакции существенного значения не имеют. Вследствие наличия SiO₂ в реакционных смесях часть фтора выделяется в газовую фазу в виде SiF₄.

Таблица З

Состав продуктов обработки фосфатного сырья фосфорной кислотой

Показатель	Ковдој товый	оский а концен	пати- трат	Егорьен рит	вский	фосфо-
	молярно	De COOT	ношение	e R=(Ca	0+Mg0)/P205
1 manufact indefendent	2,40	3,14	3,60	2,07	2,74	3,18
Общее содержание, %						ESTERE Kranica
P205	42,56	38,95	36,85	31,51	26,96	24,39
CaO	32,21	38,63	4I,45	25,63	29,10	30,57
MgO	6,10	7,28	7,82	and a second		-
Fe ₂ 0 ₃	0,63	0,70	0,82	8,96	10,16	10,67
Friday state state	0,66	0,77	0,82	I,28	I,65	I,74
Si02	3,54	4,24	4,55	-	-	- 1
Si0 ₂ аморфн.	0,92	0,61	0,54	2,83	2,03	I,83
Содержание в водо- растворимой части, %						
P205	I8,62	7,59	3,15	10,26	5,28	3,18
CaO	3,40	I,82	0,52	3,43	I,98	I,26
MgO	3,53	I,90	I,39	100-	6 (_ 22)	
R	I,I3	I,49	I,97	I,00	0,95	0,92
Содержание в лимонно- растворимой части, %						
Fe ₂ O ₃	0,38	0,27	0,18	2,80	2,20	I,82

В смесях с кольским и ковдорским апатитом реакции I и 2 протекают, по сравнению со смесями на основе фосфорита, не только при более высоких температурах, но и медленнее. Вследствие этого полимерные фосфаты сохраняются в смесях до более высоких температур, плавятся (например, $Ca(PO_3)_2$ при температуре 965 °C), а затем могут разлагаться с выделением P_2O_5 в газовую фазу и вызывать другие трудности при проведении процесса. Поэтому при переработке апатитов не следует чрезмерно увеличивать норму фосфорной кислоты.

В соответствии с данными хроматографического и рентгенофазового анализов состав фосфатного аниона в конечных продуктах нагрева определяется в основном молярным соотношением $(CaO + MqO) / P_2O_5$ в смесях, т.е. при R = 3 основным соединением является Са, (РО4), (при переработке ковдорского апатита также двойные соли $-(Cq,Mq)_3(PO_4)_2$ и $Cq_7Mq_2(PO_4)_6)_7$ а при R<3 и Ca, P, O, · В продукте нагрева егорьевского фосфорита присутствуют двойные фосфаты кальция - железа. Поскольку указанные двойные фосфаты являются более легкоплавкими. то переработка фосфатов с высоким содержанием соединений магния и железа в твердой фазе является затруднительной из-за возможности частичного плавления шихты. Конечные температуры процесса, необходимые для завершения реакций и полного обесфторивания продукта, для смесей с апатитом примерно на 100 °С выше, чем для смесей на основе фосфоритов, и составляют более I300-I350 °С.

Выделение фтора при переработке кольского апатита и эстонского фосфорита происходит на всех стадиях процесса, а при использовании ковдорского апатита, поскольку с фосфорной кислотой реагируют преимущественно примесные минералы – в основном в третьей стадии [7].

Таким образом, механизм реакций, протекающих при кислотно-термической переработке фосфатного сырья, во многом зависит от особенностей структуры фосфатного минерала, вида и количества примесных минералов и их относительной реакционной способности.

Литература

І. Вольфкович С.И., Илларионов В.В., Ионасс А.А. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М., Химия, 1964. 172 с.

2. В е й д е р м а М.А. Кислотно-термические методы получения кормовых фосфатов. - В сб.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., Наука, 1966, с. 201-210.

3. В ейдерма М.А. Действие добавки фосфорной кислоты на гидротермическую переработку природных фосфатов.-Хим. пром., 1971, № 4, с. 279-284.

4. Борисов В.М., Бушуев Н.Н., Масленников Б.М. и др. Рентгенографическое исследование сыръя Ковдорского месторождения. - Тр. НИУИФ, № 232, 1978. с. 114-118.

5. Вейдерма М.А., Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х. О взаимодействии фосфорита с конденсированными фосфатами кальция. - ЖНХ, 1977, т. 22, вып. 1, с. 57-62.

6. Пылдме Ю.Х., Пылдме М.Э., Вейдерма М.А. Химизм фосфорнокислотно-термической переработки кольского апатитового концентрата. - ЖНХ, 1979, т. 24, вып. 7, с. 1795-1800.

7. Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х., Эйнард М.Э., Тынсуааду К.О. Особенности выделения фтора при фосфорнокислотно-термической переработке природных фосфатов. - См. наст. сб., с. 39-43.

M, Veiderma, M. Pyldme, J. Pyldme, K. Tynsuaadu

<u>Specifities of Phosphoric Acid Thermal Treatment</u> of Phosphate Rock in Various Deposits in the U.S.S.R.

Summary

In this article natural phosphates of Kola, Kovdor, Estonian and Yegoryevsk deposits are studied. It was found that in the first stage of the process - the reaction with phosphoric acid - in case of Kovdor and Yegoryevsk concentrates mainly decomposed impurities (calcite, forsterite and ghaukonite) and end products, formed after heat treatment, comprise double phosphates of calcium-magnesium and calcium-iron.



₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 661.632.12

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

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА ЕГО АЗОТНОКИСЛОТНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ

Ранее нами исследовано азотнокислотное разложение выветрелой разновидности фосфорита Toonce [1].

Целью настоящего исследования было определение пригодности разных видов эстонского фосфорита для получения сложных удобрений способом авотнокислотной переработки. Для сравнения служили образцы хибинского и ковдорского апатитов - проверенного в данном процессе фосфатного сырья [2, 3].

Как следует из характеристики использованных проб фосфатных концентратов (табл. I), они существенно различаются по содержанию отдельных примесей. Например, доломитовые разновидности фосфорита Кингисеппского и Раквереского месторождений (К и $P_{\rm д}$) содержат более 2,5 % MgO и свыше 6 % CO₂, а пирит практически отсутствует. Пиритовые разновидности тоолсеского, рягавереского и маардуского фосфоритов ($T_{\rm п}$, $P_{\rm п}$ и М) отличаются повышенным содержанием полуторных оксидов (R_2O_3), в частности, общего и пиритного железа, а также сульфидной серы. Нерастворимого остатка содержится больше в тоолсеских пробах. Ковдорский апатит отличается низким содержанием фтора.

Предварительные опыты показали, что азотнокислотное разложение эстонских фосфоритов сопровождается бурным выделением оксидов азота и пены. Поэтому в дальнейших опытах применяли пеногаситель - I-5 %-ный раствор сукцинола.

Проверяли два метода определения потерь HNO₃ в газовую фазу. По первому методу фосфатное сырье разлагали в стеклянном реакторе с механической мешалкой, а выделившиеся оксиды азота абсорбировали раствором H₂O₂ в склянках

II

Характери	стика испо	JIP 30B2HHB	к проб		-		-	
Toursonson d			Пробы	x.				
110Kasarejin, //	XA	KA	Tn	TB	Pn	Рд	M	K
I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	2	3	4	5	9	2	8	6
Содержание:			2	1	7			
- P205	39,2	37,8	28,3	27,2	27,7	27,0	28,8	28,5
CaO	52,0	52,7	39,8	38,3	42,7	45,3	41,2	44,I
MgO	не опр.	2,85	0,84	I,03	2,83	3,80	I,I2	3,14
R203	I,95	0,64	3,47	3,09	3,67	2,4I	3,42	I,72
Железо в пересчете на								
Fe ₂ 0 ₃								
oóщee,	0,37	0,22	3,28	2,16	3,I3	2,04	2,85	I,15
в т.ч. пиритное	0,07	0,10	2,19	0,85	I,86	0,10	2,49	0,17
Сера в пересчете на S03								
общая,	0,15	0,20	5,00	2,27	4,50	0,60	5,48	0,46
в т.ч. пиритная	0,14	6I *0	4,37	I,69	3,80	0,20	4,97	0,34
602	0,17	2,60	3,44	2,96	6,68	I0,62	3,39	7,51
Ŀ	3,28	I,06	2,50	2,44	2,66	2,37	2,73	2,68
Нерастворимый остаток	1,17	0,74	17,7	21,7	9,3	5,7	I4,5	9,3
Органическое вещество	не опр.	не опр.	0,65	не опр.	0,40	0,04	не опр.	не опр.
Отношение:								
Ca0: P ₂ O ₅	I33,0	139°0	I4I,0	I4I,0	I54,0	I68,0	I43,0	I55,0

	6	II,0 4,0 0,59	9,4	
габл. I	8	4,5 9,89 8,63	1,01	росфорита
олжение	2	I4,I 7,55 0,37	I0,2	идности с
Прод	9	10,1 11,29 6,71	0*6	.р. .р. т.разнов
	5	3,8 7,90 3,I0	I0,3	KOFO M. P. BECKOFO M. KOFO M. HINCKOFO M. JOMNTOBAS
	4	3,0 II,59 7,74	11,2	ат Тоолсес Рягавер Маардус Кингисе етрелая, до й концент ый концент
	3	7,5 0,58 0,26	10°2	концентр " " вая, выв- латитовн апатитовн
	2	не опр. 0,94 0,17	8,0	сфоритный " " д – пирито ибинский а овдорский
	I	MgO: P ₂ Os (Fe ₂ O _{3 oбщ} .: P ₂ Os) (Fe ₂ O _{3 nup} .: P ₂ Os)	Остаток на сите +180 мкм	х Обозначения проб: Т - фо Р - М - К - л, в, ХА - Х КА - К

I3

Дрекселя. Разрежение в системе создавалось с помощью водоструйного насоса. По второму методу перемешивание пульпы в реакторе осуществлялось магнитной мешалкой и оксиды азота абсорбировали в предварительно эвакуированных колбах раствором H₂O₂. Сравнение данных (табл. 2) по определению образующейся в поглотительных сосудах HNO₃ титрованием NgOH или отгонкой со сплавом Деварда показало хорошую сходимость результатов. Это позволило в дальнейшем использовать более быстрый и простой способ прямого титрования.

Таблица 2

Потери HNO₃ в зависимости от методики эксперимента. Условия экспериментов: температура и продолжительность разложения T = 75 °C, $\tau = 30$ мин.; норма и концентрация кислоты I20 и 40 %; навеска фосфорита 20 г.

	I	метод	П	метод
Показатели	пробы	фосфатного	сырья (п	ю табл. І)
	К	M	K	M
Потери НNO ₃ на 1000 г фосфорита, г				
а) прямое титрование раствором NaOH	4,6	86,0	7,5	99,6
б) отгонка со спла- вом Деварда	5,0	86,4	7,5	99,0

Опыты по определению зависимости потерь HNO₃ от скорости прохождения газа через абсорбирующий раствор (0,4 и I,0 л/мин) показали, что при меньшей скорости получаются несколько заниженные результаты, поэтому в дальнейших экспериментах использовали скорость I,0 л/мин.

Изучали З варианта азотнокислотной переработки: 1) азотнокислотное разложение; 2) азотнокислотно-сульфатное разложение; 3) азотно-сернокислотно-сульфатное разложение. В качестве сульфатной соли применяли сульфат аммония.

Разложение фосфатного сырья проводилось в стеклянном реакторе, снабженном лопастной механической мешалкой. К реактору была присоединена система абсорбции окислов азота.

Разложение природных	фосфато	B 830THO	й кислото!		and the second	700	лца	2
A PARTY AND A PARTY A	l wat a	20.20		Фосфатное	Chipbe	0.55	and a	100
Показатели	XA	KA	Tn	TB	Рп	Ч ц	M	K
Потери НNO ₃ на IOOO г Фосфатного сырья, г	6,7	5,6	II4,8	58,7	0,0II	11,6	I32,6	I4,4
Продолжительность фильтра- ции и промывки, мин	0I	6	8	0,4	6	×	40,0	×
Коэффициент извлечения P ₂ 0 ₅ (%)	92,7	96, 6	87,7	95.0	78,6		85,I	1
Коэффициент извлечения Fe ₂ 0 ₃ (%)	85,0	6'I6	36,0	6'14	I4,2	1	34,I	I
Расходные коэффициенты:								
а сукцинола ув пересче- те на IOO %-ное веще- ство)на IOOO г фос-	Tree .					1		1
CHIPLA, P TOOO	0	0	5,I	1,1	8,4	2.1	5,1	2.1.2
о) ниона на 1000 г из- влеченной Р ₂ 0 ₅ , г	37,2	39,9	45,2	39, I	56,5	I	46,0	1
Жидкая фаза: а) содержание Р ₂ 0 ₅ (%)	I2,4	7,11	10,7	11,5	I*6	5,7	10,4	6,8
б) отношение Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ (%)	0,7	0,5	4,4	6,4	2,1	5,I	3,8	4,9

C

E

х Пульпа практически не фильтруется.

Разложение природн	ных фосфа:	TOB CMeCh	0 HN03+(NH4) 2504	E	вбли	ца.4	
		Φοςφατ	HOE CHDE					
Показатели	XA	KA	Tn	TB	Рп	Pa	w W	K
Отношение Ж:Т в пульпе	3,02	3,02	3,43	2,69	2,04	2,57	2,25	2,59
Потери НN0 ₃ на I000 г фос- фатного сырья, г	4,7	2,5	27,5	8,4	23,3	6,0	26,1	4,2
Скорость фильтрации, м ³ /м ² час	0,16	0,05	0,22	0,27	0,05	0,03	0,10	0,06
Коэффициент извлечения P ₂ 0 ₅ (%)	95,I	95,5	89,5	98,I	77,4	1,10	81,I	95,4
Коэффициент извлечения Fe ₂ 0 ₃ (%)	80,2	87,9	48,6	85,0	I,7	27,0	10,0	73,0
Расходные коэффициенты: а) сукцинода (в пересчете								
на 1000 г фоссырья	0	0	2,2	0,2	I,4	0,5	I,3	0,4
о) н ⁻ -иона на 1000 г из- влеченной Р ₂ 0 ₅ , г	31,6	39,5	3,6	33,7	55,5	49,5	44,0	43,9
Жидкая фаза: в) содержание P ₂ 0 ₅ (%)	I3,7	6'II	6,4	9,4	9,8	I2,4	9,8	I0,8
0) 07H0meHWe Fe ₂ 0 ₃ : P ₂ 0 ₅ (%)	0,7	0,8	6,4	8,3	0,5	2,2	I,5	3,2
Твердая фаза: а) содержание гигроскопи- ческой влаги, 7000 т	40,9	50,7	42,6	38,9	4I ,5	44,6	39,8	42 , I
ор количество на тооо т фосфатного сырья (пос- ле супки)	950,0	960,0	1150	I 050	060 I	960,0	040I	980,0

Разложение природн	њи фосфат	OB CMECER	H + °0NH	2S04 + (NH	4) 2S04	Таблу	гца 5	
			Фосфатно	е сырье				
lloka3atejin	XA	KA	Tn	TB	Pn	Чц	M	Н
Ι	2	3	4	5	9	4	8	6
Отношение Ж:Т в пульпе Потели НИП на ТООО т Жос-	3,22	2,77	3,03	3,80	3,14	3,58	3,14	3,25
фатного сырья, г	0,4	0,6	II,4	6,3	I0,I	I,7	0.7	I,2
Скорость фильтрации, м ³ /м ² час	0,26	0, I2	0,08	0,17	0,24	0,14	0,10	41.0
Длина кристаллов фосфо- гипса, мкм	33-II3	I4-33	I4-47	24-66	33-94	I4-52	I4-38	I9-52
Коэффициент извлечения Р ₂ 0 ₅ (%)	93,2	94,6	86,8	88,2	0,06	9'16	92,2	96,3
Коэффициент извлечения Fe ₂ 0 ₃ (%)	7,77	81,4	6,18	70,6	74,6	40,6	76,5	67.3
Расходные коэффициенты: а) сукцинола (в пересчете								
на IOO %-ное вещество) на IOOO г фоссыръя к) н ⁺ иона из IOOO г мос	0	0	2,7	0,5	2,0	Ι,3	0,3	0,4
влеченной Р ₂ 0 ₅	29,8	37,0	34,7	32,9	40,I	47,8	35,0	42,0

					Продолже	CHNC TROI	сици	
I	2	3	4	5	6	2	8	6
Жидкая фаза: а) содержание P ₂ 0 ₅ (%)	7,8	I0,2	6,5	5,I	6,2	5,8	6,4	6,5
б) отношение Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ (%) Твердая фаза:	0,8	6*0	10,6	6,5	6,7	2,8	8,4	2,8
 а) содержание гигроскопи- ческой влаги, % б) количество на I000 г 	48,9	49,3	36,8	1	40,3	1	4I , I	42,8
фосфатного сырья (пос- ле сушки), г	I470	1370	1310	I200	I3IO	IZIO	I340	1300

Засыпка пробы в количестве 30 г производилась в течение I-3 минут в заранее подготовленный кислотный раствор. Состав раствора по вариантам был следующим:^X

- I 50 %-ная HNO₃ в количестве, равном стехиометрической норме;
- 2 HNO_3 и $(NH_4)_2SO_4$ в количестве IOO и 70 %, соответственно;
- 3 HNO₃, H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ в количестве 60, 40 и 60 % соответственно.

В экспериментах с введением сульфат-иона в соответствии с заданным соотношением Ж:Т (в среднем 3:1) добавлялось определенное количество воды. Температуру пульпы поддерживали равной 75 °С, а продолжительность разложения составляла I час. Процесс изучали до стадии получения продукционного фильтрата и промытого осадка. Определяли следующие основные показатели процессов: степень перехода P_2O_5 и Fe_2O_3 в жидкую и твердую фазу; потери оксидов азота в газовую фазу; расходные коэффициенты H⁺-иона и пеногасителя; скорость фильтрации при промывке твердой фазы; гигроскопическую и кристаллизационную влагу в промытом осадке.

Анализы проб фосфатного сырья и продуктов их разложения проводили по методам, указанным в [4, 5].

Результаты опытов по разложению проб фосфатов азотной кислотой (вариант I) свидетельствуют о том, что апатиты по всем показателям процесса являются более приемлемым сырьем чем фосфориты (табл. 3).

При переработке пробы выветрелого тоолсеского фосфорита (T_B) извлечение P_2O_5 в раствор высокое (95%), расход кислоты и сукцинола умеренные и фильтруемость удовлетворительная. Однако потери HNO₃ и содержание Fe₂O₃ в жидкой фазе в IO раз больше, чем в опытах с апатитами. Разложение доломитовых рягавереских и кингисеппских фосфоритов ($P_{\rm d}$, K) характеризуются относительно низкими потерями HNO₃, но отношение Fe₂O₃ : P₂O₅ в пульпе также высокое и пульпа фильтровалась очень медленно (более 6 часов). Пиритовые

х Количество реагентов дано в процентах от стехиометрической нормы, рассчитанной по содержанию СаО фосфатного сырья.

разновидности фосфорита (Т_П, Р_П, М) имели наиболее низкие показатели переработки. Степень извлечения фосфора всего 87 %, потери НNO₃ и расход Н⁺-иона высоки.

Опыты разложения образцов фосфатного сырья смесью $HNO_3 + (NH_4)_2 SO_4$ (вариант 2) показали (табл. 4), что при этом процессе наилучшим сырьем является также хибинский апатит. Основным недостатком применения ковдорского апатита следует считать плохую фильтруемость фосфогипса. С введением в процесс $(NH_4)_2 SO_4$ в I,5-2 раза сократились потери HNO_3 .

Из проб фосфорита наиболее приемлемым сырьем оказался тоолсеский выветрелый (T_B) , но жидкая фаза в этом случае в значительной степени загрязнена железом. Введение $(NH_4)_2SO_4$ в процесс разложения этого сырья вызвало снижение потерь HNO_3 в 6 раз, уменьшение расхода сукцинола в 5 раз, а также сократился расход H^+ -иона.

Доломитовые фосфориты ($P_{\rm g}$, К) характеризовались удовлетворительным разложением и наиболее низкими потерями HNO₃ среди всех фосфоритов. Однако недостатками при использовании этой разновидности фосфорита являются плохая фильтруемость твердой фазы и высокий расход H⁺-иона. В сравнении с вариантом I потери HNO₃ сократились в 2-3 раза, расход пеногасителя уменьшился в 5-6 раз и отношение $Fe_2O_3: P_2O_5$ в жидкой фазе сократилось в I,5-2 раза.

Пиритовые фосфориты в данном варианте переработки являются опять же наименее пригодным сырьем - извлечение

 P_2O_5 низкое, потери HNO_3 и расход пеногасителя высоки, хотя введение $(NH_4)_2SO_4$ вызывало некоторое улучшение указанных показателей по сравнению с вариантом I.

Промытые осадки, полученные при варианте 2, содержали 41-51 % гигроскопической и 7-17 % кристаллизационной влаги, а выход сухого осадка составлял 950-1150 г на 1000 г фосфатного сырья.

При разложении фосфатного сырья смесью HNO₃ + H₂SO₄ + + (NH₄)₂SO₄ (вариант 3, табл. 5) потери HNO₃ были в среднем в 2-4 раза меньше, чем в опытах азотнокислотносульфатного разложения. Скорость фильтрации твердой фазы при использовании разных видов сырья колебалась в зависи-



Фиг. 1. Потери HNO₃ в газовую фазу (в граммах на 1000 г фосфатного сырья) в зависимости от содержания пирита в фосфатном сырье при разложении ero:

- 1 азотной кислотой;
- 2 смесью $HNO_3 + (NH_4)_2 \cdot SO_4;$ 3 смесью $HNO_3 + H_2 \cdot SO_4 + (NH_4)_2 \cdot SO_4.$

мости от размера кристаллов сульфата кальция. Наилучшие показатели были получены в опыте с хибинским апатитом, при применении ковдорского апатита фильтруемость осадка была значительно хуже.

Наиболее приемлемым сырьем из фосфоритов при этом варианте оказалась доломитовая разновидность (образцы Р_Д и К). При их разложении потери HNO₃ умеренны (только в 2-3 раза выше, чем у апатитов), скорость фильтрации твердой фазы удовлетворительна, жидкая фаза относительно мало загрязнена железом. Однако расход H⁺-иона при переработке этих фосфоритов выше, чем у других проб.

При разложении выветрелого фосфорита (T_B) степень извлечения P_2O_5 осталась низкой. Наименее пригодной оказалась пиритовая разновидность фосфорита (T_{Π}, P_{Π}, M) в связи с относительно высокими потерями HNO_3 и загрязнением жидкой фазы железом.

При варианте 3 осадок от фильтра содержал 37-49 % гигроскопической и 9,4-18,5 % кристаллизационной воды, выход сухого осадка составлял I200-I470 г на I000 г фосфатного сырья.

Основные выводы по результатам исследования азотнокислотной переработки фосфатного сырья следующие:

I. Все разновидности фосфорита уступают апатитам (в частности, хибинскому апатиту) по потерям HNO₃, по загрязнению жидкой фазы ионами железа, а также по расходу кислоты.

2. Потери HNO₃ в газовую фазу приблизительно пропорциональны содержанию пирита в фосфатном сырье (см. фиг. I).

3. Введение сульфатной добавки в виде H_2SO_4 и (или) $(NH_4)_2SO_4$ оказывает положительное влияние на показатели процесса: снижаются потери HNO_3 , уменьшается расход H^+ иона и пеногасителя, улучшается фильтруемость твердой фазы.

4. Из фосфоритов Прибалтийского бассейна наиболее приемлемой при азотнокислотной и азотнокислотно-сульфатной переработке является выветрелая разновидность тоолсеского фосфорита, при азотно-сернокислотно-сульфатном варианте – доломитовая разновидность рягавереского фосфорита и фосфоритный концентрат Кингисеппского месторождения.

Литература

I. Аасамяэ Э.Э. Вейдерма М.А., Кудрявцева Е.Н. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та,1980, № 479, с. 3-II.

V

2. Абашкина Т.Ф., Шмульян Е.К., Одерберг А.С., Отрешко В.М., Товстюк Л.М., Лифшиц М.С. Разработка способа получения высококонцентрированных водорастворимых удобрений способом азотносернокислотного разложения апатита. - Тр. НИУИФ, 1973, вып. 221, с. 121-127.

З. Абашкина Т.Ф., Шмульян Е.К., Дорошина Д.В., Жолудев Л.А., Ковтун А.Н., Ламза Е.Н., Лифшиц М.С. Исследование процесса получения нитроаммофоски из ковдорского апатитового концентрата. – Тр. НИУИФ, 1979, вып. 234, с. 3-11.

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

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

Y. Kudryavtseva, E. Aasamae, M. Veiderma

Effect of the Composition of Phosphate Rock on the Nitric Acid Processing

Summary

The treatment of 8 various types of phosphate rock (flotation concentrates of apatites and Baltic phosphorites) with nitric acid or their mixtures with sulphateconsisting reagents has been studied. Linear dependence of the emission of nitric oxides on the content of pyrite in rock phosphate has been established. Possibility of using phosphorite with high content of dolomite has been ascertained.



Nº 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛН ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

удк 661.632.12 Э.Э. Аасамяэ

ПРИМЕНЕНИЕ РЕТУРА В ПРОЦЕССЕ АЗОТНОКИСЛОТНО-СУЛЬФАТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Данная статья является продолжением начатого в работе [I] исследования, в котором изучали разложение тоолсеского и маардуского фосфоритов смесью HNO₃ и сульфатов (H₂SO₄, сульфат аммония) и показывалось положительное влияние добавки карбамида. При этом были получены относительно слабые продукционные фильтраты (6-7 % P₂O₅), которые перед переработкой в удобрения необходимо упаривать, затрачивая значительное количество тепла.

Используя возврат фильтратов при разложении фосфорита смесью HNO₃, H₂SO₄. и (NH₄)₂SO₄, мы исследовали возможность повышения концентрации жидкой фазы. С целью получения крупных кристаллов сульфата кальция был также испытан возврат цульпы, как это осуществлено в промышленности фосфорной кислоты [2, с. 155].

В качестве фосфатного сыръя использовали флотационные концентраты фосфорита Тоолсеского и Маардуского месторождений, содержащие 27-29 % P_2O_5 , 2,5-2,8 % общей Fe_2O_3 и около I % MgO, а в сравнительных экспериментах – также образцы ковдорского и кольского апатита. Пробы фосфорита существенно различались по отношению пиритного железа (в пересчете на Fe_2O_3) к P_2O_5 , составляющему 3,4 % у тоолсеского и 8,6 % у маардуского фосфорита.

Разложение проб фосфатов кислотно-сульфатной смесью осуществляли при 75 °С в течение I часа, используя добавку карбамида []] и поддерживая отношение Ж:Т в пульпе равным (2,7-3,0):I (при переработке кольского апатита 3,9:I). Затем пульпу отфильтровывали, а осадок 3 раза промывали подогретой водой. Характеристика проб фосфатов и методика экспериментов описана в [I]. Особенности методики настоящей работи заключались в следукщем. При изучении влияния ретура жидкой фазы первый опыт проведен, как описано в работе [I], для получения продукционного фильтрата. Во втором опыте в кислотную смесь реагентов перед дозированием фосфата добавляли фильтрат первого опыта в таком количестве, чтобы отношение масс P_2O_5 ретура к P_2O_5 фосфорита^X составляло 20-30 %. В последующих экспериментах кратность ретура увеличивали до 50 -70 %, доводя содержание P_2O_5 в жидкой фазе пульпы до 10-I2 %.

Для имитирования ретура пульпы (без ретура жидкой фазы) процесс проводили в 2 стадии. На первой стадии 50 % от всей массы фосфата и других реагентов (с оптимальной добавкой карбамида) перемешивали в течение 40 минут. На второй стадии к полученной пульпе добавляли остальные 50 % реагентов – сперва раствор $HNO_3+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4+CO(NH_2)_2$, затем фосфат – и перемешивали пульпу еще 40 минут. Отношение возвратной пульпы к исходной при этом равно I:I.

Комбинированный вариант с рециркуляцией как жидкой фазы, так и пульпы проводили также в 2 стадии. а кратность ретура жидкой фазы принимали равным 50 %.

В тех случаях, когда с применением ретура жидкой фазы происходило повышение потерь HNO₃, проводили дополнительные опыты с увеличением добавки карбамида.

Вспенивание пульпы во всех опытах было умеренным, добавления пеногасителя не требовалось.

Результаты экспериментов (см. таблицу) показывают, что увеличение количества ретура жидкой фазы вызывает ухудшение некоторых технологических показателей: увеличивается степень извлечения Fe_2O_3 , потери HNO_3 и расход H^+ -иона, ухудшается фильтруемость фосфогипса. Ухудшение первых двух показателей наблюдалось, в частности, в опытах с маардуским фосфоритом при содержании в жидкой фазе 8,5-9,5 % P_2O_5 (см. фиг. I). Улучшение этих показателей процесса было достигнуто увеличением добавки карбамида с 20 до 40 г, но при этом происходило увеличение расхода H^+ -иона. Ретур жидкой фазы

^х В дальнейшем это отношение называется "кратность ретура".

вызывал в опытах с кольским апатитом улучшение, а при переработке ковдорского апатита – ухудшение фильтруемости фосфогипса.

Использование ретура пульпы оказывало положительное влияние на скорость фильтрации фосфогипса, которая возрастала в I,5-2 раза. Несколько уменьшался расход H⁺-иона. В опытах с тоолсеским фосфоритом и ковдорским апатитом наблюдалось ухудшение извлечения P₂O₅.



Фиг. 1. Показатели процесса разложения маардуского фосфорита смесью HNO₃ + H₂SO₄ + (NH₄)₂SO₄ в зависимости от содержания P₂O₅ в жидкой фазе:

- 1 коэффициент извлечения Р205,%
- 2 коэффициент извлечения Fe203,%
- 3 скорость фильтрации, м3/м2.ч
- 4 потери Н№О3 на 1000 г фосфорита, г
- 5 расход Н -нона на 1000 г Р205, г

		Pasnos	кение фос	фатов сме	CCDD HNO3	+ H ₂ SO ₄ +	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4$	Tad	лица
Фосфатное сырье	Konn-	Добав- ка	Жидкая	фаза	Степень ния. %	извлече-	Скорость фильтра-	Потери	Расход
	BO pery- pa, %	карба- мида, _г х	P ₂ 05, %	Fe ₂ 0 ₃ .100 P ₂ 0 ₅	P205	Fe ₂ 0 ₃	щи,м ³ /м ² .ч	H N 03	НТ-иона АА
I	2	3	4	5	9	2	8	6	IO
			I. Peryp	жидкой ф	DA3H				
Toonce	0	20	6,6	6,5	85	6I	0,68	0,37	38,0
	23	20	8,2	8,7	84	82	0,44	2,0	38,4
	45	20	6'6	8,5	88	78	0,38	I,8	39,2
	31	30	8,8	6*9	84	67	0,69	0,56	38,9
Маарду	0	20	2:4	I,9	94	15	0,50	0,25	34,7
	17	20	8,3	2,3	93	I8	0,46	0,24	36,0
	32	20	· 9.7	7,0	16	81	0,55	I0,4	36,4
	48	20	6°01	8,4	92	83	0,35	8, II	36,5
	26	40	8,8	I,8	32	16	0,60	0,55	37,6
Ковдор	0	4	8,I	0,6	89	87	0,67	0,63	37,4
	88	4	I0,5	0,6	32	88	0,23	0,44	37,6
Хибины	0	0	6,8	0,6	94	59	0,65	0	29,7
	33	0	1°6	0,7	95	74	16'0	0,07	29,7
	89	0	I,II	0.7	95	26	0,84	0,25	29,0

DT I		35.8	33.7	37.2	29.0	- K	37.2	36.3	38.4	35,7	
R		0,19	0,50	0,48	0,10		I.I	8.5	4.I	0,96	
0		I,I6	I,I6	1,07	0,96		I.,0I	0,81	0,72	04.0	
		57	IS	87	72	Іульпы	76	82	04	16	
	PI	80	93	85	95	И фазы и г	8I	06	6	92	
	пульп	6,2	1,6	0,7	0.7	ояция q	7,5	6,4	5,4	1,6	
	II. Pery	6,6	7,5	7,8	7,4	Ш. Рету	9,6	I0,8	10,7	I0,5	
		20	20	4	0		20	20	40	80	
2		0	0	0	0		49	2iI	51	51	
		Toonce	Маарду	Ковдор	Хабаны		Toonce	Маарду	Маарду	Маарду	

Продолжение табл.

0

0

C

2

5

?

5

Х Здесь и в дальнейшем - на I000 г фосфатного сырья; ХХ Здесь и в дальнейшем - на I000 г извлеченной P205.

Опыты с рециркуляцией как жидкой фазы, так и пульпы показывали, что при этом возможно довести содержание P_2O_5 в продукционной кислоте до 9,5-10,5%, а также улучшить фильтруемость фосфогипса в сравнении с опытами без ретура пульпы при аналогичной концентрации P_2O_5 . Однако в опытах с фосфоритом Маарду для подавления потерь HNO₃ требовалось увеличение добавки карбамида до 80 г.

Микроскопическое исследование твердой фазы показало, что применение ретура пульпы вызывает увеличение длины кристаллов гипса с 50-90 до 90-120 мкм, а при совместной рециркуляции жидкой фазы и пульпы наблюдалось наличие еще более крупных кристаллов и отдельных агрегатов.

Ретур жидкой фазы был испытан также при другом варианте процесса с разложением фосфорита смесью HNO_3 и $(NH_4)_2SO_4$, без применения H_2SO_4 . Результаты исследования показали, что в указанном варианте возможно повышение содержания P_2O_5 в жидкой фазе только до 8-8,5%, так как при более высокой концентрации P_2O_5 резко ухудшается фильтруемость твердой фазы, а промытый осадок на фильтре затвердевает. Определение кристаллизационной воды в осадке показало наличие полугидрата.

Проведенное исследование показало перспективность использования ретура жидкой фазы и пульпы при переработке фосфоритных концентратов Тоолсеского и Маардуского месторождений при их разложении смесью HNO₃, H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄. Это позволяет в I,5 раза повысить концентрацию продукционного фильтрата и производительность фильтрации фосфогипса.

Литература

I. А а с а м я э Э.Э., В е й д е р м а М.А. Влияние добавки карбамида на азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов. - Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, т. 32, № I, с. I-7.

2. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., Химия, 1977. 376 с. Use of the Recycle in the Process of Treating Phosphate Concentrates with Nitric Acid and Sulphate Reagents

Summary

The treatment of apatite and Estonian phosphorite concentrates with the mixture of $HNO_3+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$ has been studied. It has been established that using the recycle of the filtrate and gypsum slurry results in a considerable increase of the concentration of product acid and of filtration rate.



₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 661.865.632.12

Л.П. Вийсимаа, О.Н. Треуфельдт

МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Ранее нами установлено []], что при сернокислотном разложении эстонских фосфоритов редкие земли распределяются между жидкой и твердой фазами в соотношении I:2 и большей частью (60-65%) теряются с фосфогипсом. Наиболее перспективным является извлечение РЗЭ из азотнокислотной вытяжки, так как при вскрытии минерала азотной кислотой переход их в раствор определяется лишь степенью разложения сырья.

В настоящей работе изучено распределение РЗЭ при различных вариантах азотнокислотного разложения фосфатов применительно к процессу получения концентрированных сложных удобрений. Удаление ионов кальция из азотнокислотной вытяжки при этом может быть достигнуто вымораживанием нитрата кальция или введением в процесс сульфат-иона в виде серной кислоты или сульфата аммония.

В опытах применяли ковдорский апатитовый и тоолсеский фосфоритовый концентраты как перспективное сырье для производства нитроаммофоски. Разложение проводили в термостатированном стеклянном реакторе с механической мешалкой в условиях, соответствующих рекомендуемым в производстве сложных удобрений. Количество азотной, серной кислот и сульфата аммония рассчитывали по реакции взаимодействия их с фосфатным и примесным минералами (соответственно, для разложения сырья и осаждения ионов кальция). По окончании разложения и разделения фаз фильтрат и высущенный осадок анализировали на содержание суммы РЗЭ экспресс-фотоколориметрическим методом [2].

Состав исходных образцов фосфатов, приведенный в таблице I, подтверждает, что апатитовое сырье богаче по содержанию редких земель, чем эстонские фосфориты, отличающиеся также меньшим содержанием P₂O₅ и большим количеством примесей.

Таблица І

and an interest of the second	Содержание,	%			
Компоненты	тоолсеский фосфорит	ковдорский апатит			
Ρ205 οδω,	27,2	37,8			
CaO	38,25	52,7			
MgO	I,03	2,85			
503	2,27	0,20			
Fe20305m.	2,16	0,22			
F	2,44	I,06			
R203	3,09	0,64			
вт.ч. ΣРЗЭ	0,3I	0,45			
C02	2,96	2,60			
нерастворимый остаток	20,60	I,74			

Химический состав исходных образцов

Условия опытов и данные по распределению РЗЭ при переработке фосфатных концентратов смесями азотной кислоты с введением сульфат-иона представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Распределение РЗЭ при разложении ковдорского апатита азотной кислотой с введением сульфат-иона

Вариант раз-	Услов	THIO RN	Степень пере- хода РЗЭ, %			
ложения	тем- пера- тура, °С	про- дол- жи- тель- ность, мин.	норма реагента в % от стехио- метрии нN0 ₃ : :H ₂ SO ₄ : :(NH ₄) ₂ SO ₄ :	от- но- ше- ние Ж:Т	в жид- кую фазу	в твер- дую фазу
Азотно-сернокис- лотный	75	90	50:50:0	4:I	59,80	40,20
Азотно-сернокис- лотно-сульфатный	75	90	60:40:60	3:I	16,70	83,30
Азотнокислотно- сульфатный	75	40	120:0:100	2,7:	65,2	34,8
Влияние параметров азотно-сернокислотно-

сульфатного разложения тоолсеского фосфорита

на извлечение РЗЭ

	Параме	тры процесса		Степень РЗЭ,	перехода
темпе- ратура ^о С	продол- житель- ность, мин.	норма реагентов, % HNO ₃ : H ₂ SO ₄ : :(NH ₄) ₂ SO ₄	отношз- ние Ж : Т	в жид- кую фазу	в твер- дую фазу
60	60	60:40:60	3:I	28,31	71,69
75	60	60:40:60	3:I	32,5	67,5
90	60	60:40:60	3:I	33,06	66,94
75	15	60:40:60	3:I	25,44	74,56
75	60	50:50:50	3:I	27,68	72,32
75	60	70:30:70	3:I	39,07	60,93
75	60	60:40:60	2:I	27,74	64,26
75	60	60:40:60	4:I	2I,69	72,26

Опыты показали, что наибольшее извлечение РЗЭ в жидкую фазу получено при разложении фосфатов смесью азотной и серной кислот, или азотной кислотой и сульфатом аммония. Азотнокислотное разложение с введением серной кислоты и сульфата аммония, позволяющее получить уравновешенное сложное удобрение, значительно снижает извлечение редких земель в раствор. В этом случае при переработке ковдорского апатита более 80 %, а тоолсеского фосфорита - окодо 70 % РЗЭ переходит в фосфогилс. Варьирование параметров азотно-сернокислотно-сульфатного разложения (табл. 3) существенно не изменяет показателей процесса распределения РЗЭ.

Азотно-сернокислотный и азотнокислотно-сульфатный способы разложения характеризуются примерно одинаковым распределением РЗЭ: потери с фосфогинсом составляют 35-40 %, извлечение РЗЭ в кислотную вытяжку с учетом промывных вод достигает 60-65 %.

При исследовании разложения фосфатных концентратов только азотной кислотой варьировались норма азотной кислоты (60-120 % от стехиометрии), температура разложения (65-



Фит. 1. Влияние параметров азотнокислотного разложения на извлечение РЗЭ в раствор.

в раствор. Для тоолесского фосфорита: 1 – продолжительности процесса при t = 70 °C, N = 100 %, C = 50 %; 2 – нормы HNO₃ при t = 70 °C, $\tau = 15$ мин; 3 – температуры при N = 100 %, C = 50 %, $\tau = 15$ мин. Для ковдорского апатита: 1' – то же при t = 75 °C, N = 100 %, C = 55 %, 2' – то. же при t = 75 °C, C = 55 %, $\tau = 30$ мин; 3' – то же при N = 100 %, C = 55 %, $\tau = 30$ мин. 85 °C), продолжительность процесса (15-90 мин.) и концентрация азотной кислоты (40-68,7 %). Влияние параметров процесса на степень извлечения РЗЭ в раствор показано на фиг.I.

Установлено, что в начальный период разложения переход РЗЭ в раствор протекает с большой скоростью: за пять минут в раствор извлекается около 75 % РЗЭ от исходного их содержания, далее процесс замедляется. Эстонский фосфорит разлагается быстрее, чем ковдорский апатит, что обусловлено больпей удельной поверхностью фосфоритов при одинаковой степени измельчения [3]. Максимальное извлечение РЗЭ для тоолсеского фосфорита достигается за 30 минут, для ковдорского апатита - за 40 минут, дальнейшее увеличение продолжительности практически не влияет на этот показатель. Изменение количества азотной кислоты в пределах 80-120 % от стехиометрической нормы способствует значительному повышению степени извлечения РЗЭ (от 67,8 до 98,7 %). Концентрация азотной кислоты оказывает положительное влияние в пределах от 40 до 55 %; повыление температуры от 60 до 90 °С увеличивает степень перехода РЗЭ в раствор примерно на IO %.

Таким образом, для перевода редкоземельных элементов в жидкую фазу оптимальными являются следующие условия азотнокислотного разложения фосфатных концентратов: концентрация HNO₃ 50-55 %, норма I20 %, температура 70-75 ^оС, продолжительность 30-40 мин. При таком режиме степень извлечения P3Э достигает 98,7-99,4 %.

Проведенные исследования показали, что извлечение редкоземельных элементов при переработке фосфатного сырья целесообразно проводить после азотнокислотного разложения концентратов в промежуточной стадии, не усложняющей в значительной мере основного технологического процесса.

Литература

І. Вийсимаа. Л.П., Вейдерма М.А. Межфазовое распределение редкоземельных элементов при сернокислотной переработке эстонских фосфоритов. - Материалы XII Всесоюзной научн.-техн. конференции "Технология неорганических веществ и минеральных удобрений", т. І, Чимкент, 1981, с. 256-258. 2. Лештаева Т.Г. Экспрессный метод фотоколориметрического определения РЗЭ с арсеназо Ш в апатитовом концентрате.-В сб.: Методы анализа руд Кольского полуострова, Апатиты, 1970, с. 160.

3. Вольфкович С.И., Соколовский А.А. Комплексные удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфатов. - Успехи химии, 1974, № 3, с. 3-10.

L. Viisimaa, O. Treufeldt

The Distribution of Rare Earth Elements by Phosphate Rocks Decomposition with Nitric Acid

Summary

The distribution of rare earth elements by decomposition of phosphate rocks with nitric acid and its mixtures with sulfuric acid or ammonium sulphate was investigated. The abatement of separation stage of REE-s into liquid phase by adding sulphate ions was determined. The optimum conditions of decomposition of phosphates with nitric acid were determined, in which 98-99 % of rare earths from rocks turn into liquid phase. № 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 546.185;553.641

М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме, М.Э. Эйнард, К.О. Тынсуааду

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ФТОРА ПРИ ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

Добавка фосфорной кислоты при термической переработке природных фосфатов содействует выделению фтора, в связи с чем ускоряется процесс и снижается его температура [I-3].

Целью данной работы было выяснение закономерности обесфторивания различных природных фосфатов, отличающихся видом и свойствами фосфатного минерала и примесей.

Для анализа кольского и ковдорского апатитовых и эстонскиго фосфоритного концентратов и продуктов их переработки использованы химические и рентгенофазовые методы. Образцы природных фосфатов смешивали с различными количествами фосфорной кислоты (ЗО % P₂0₅) и высушивали при 65-100 °C. Характеристика исходных образцов и полученных действием фосфорной кислоты продуктов приведена в табл. I. По молярному соотношению CaO/F видно, что при реакции с кислотой кольского апатита и эстонского фосфорита фтор выделяется, из ковдорского апатита практически не выделяется. По соотношению CaO/F в водонерастворимой части продукта видно, что из кольского апатита выделение фтора увеличивается пропорционально степени разложения фосфата, а в случае фосфорита это наблюдается в меньшей степени.

Для проверки предположения о связывании фтора в виде СаF₂ при использовании фосфорита и ковдорского апатита высушенные смеси обрабатывали 0,5 % раствором HCl, в котором CaF₂ не растворяется, а апатит растворяется [4]. Однако рентгенофазовым анализом CaF₂ в остатках не обнаружено, но установлено наличие фторапатита (ФА). При этом аналитически определенное содержание фтора в остатке для эстонского фосфор:та в 5 раз превышает его расчетное значение, исходя из наличия P_2O_5 и г в нем только в виде ΦA . На основании дифракционного анализа сделан вывод, что при обработке эстонского фосфорита фосфорной кислотой фтор переходит в основном в рентгенаморфное соединение, а при переработке ковдорского апатита – в структуру апатита, замещая в последней гидроксидионы.



Температура

Фиг. 1. Влияние температуры нагрева смесей природных фосфатов H₃PO₄ на выделение фтора при различных молярных соотношениях СаO/P₂O₅(R)

> 1, 2 - эстонский фосфорит; R = 2 и 8 3, 4 - кольский апатит; R = 2 и 3

5, 6 - ковдорский апатит; R = 2,4 и 3,14

Выделение фтора при нагревании высушенных смесей природных фосфатов с H₃PO₄ определяли по остаточному содержанию фтора [5] в образцах, нагретых в трубчатой лабораторной печи до заданной температуры в атмосфере сухого воздуха. По зависимостям, представленным на фиг. I, видно, что из смеси на основе эстонского фосфорита фтор выделяется ин-

	Характеристика сыр	одп и ве	цуктов	его обр	аботки ф	осфорноў	й кислот	1 Ŭ	. a 6 л 1	ица I
1					< >	4				ST.
		1.00	Моляр	HOE COO	гношение	(CaO	+ MgO)	/ P205		
	Показатель	KOJPCKI	ий апат	ИТ	3CT0	нский фо	сфорит	ковд(DCKM ¹	апатит
		* 3,3	3,0	2,0	*3,6	3,0	2,0	*4,4	3,T	2,4
ч. Н	₽,общ., %	3,10	2,95	I ,78	2,99	2,76	I,96	0,9I	0,77	0,64
à	СаО, общ., %	52,0	51,IC	37.7	44,7	40,9	32,0	46,I	38,6	32,2
ຕໍ	Молярное соотношение сао/в	5,7	6,0	7,I	5,I	5,0	5,6	I7,2	I7,0	I7,I
4.	СаО, Водораствори- мый, %	0	0,4	8,4	0	2,2	8,9	. 0	I,8	3,4
ີ່	Молярное соотношение (СаО _{оби,} - СаО _{борор} .) /F	5,7	5,8	5,6	5,I	4 ₉ 8	4,I	17,2	I6,2	15,3
.9	Выделившийся F, % отн.	, ,	1,6	27.7	1	8,4	28,4		0	0
~	Р ₂ 0 ₅ введенное Р ₂ 0 ₅ кислотой. 100, %	anna an	6,9	62,0	1	20,3	81,1	ř	40,6	84,2

* исходное сырье

41

тенсивно в интервалах 400-550 и 800-I200 ^оС. В первом температурном интервале происходит взаимодействие фосфатного минерала с продуктами дегидратации Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O, во втором – с конденсированными фосфатами кальция. Выделение фтора из смесей на основе кольского и ковдорского апатитов, по сравнению с эстонским фосфоритом, протекает менее полно и при более высоких температурах, вследствие меньшей реакционной способности апатитов и, в случае ковдорского апатита, реакции конденсированных фосфатов кальция с примесными минералами.

Литература

І. В е й д е р м а М.А. Действие добавки фосфорной кислоты на гидротермическую переработку природных фосфатов. - Хим. пром., 1971, № 4, с. 279-284.

2. Вейдерма М.А., Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х. О взаимодействии фосфорита с конденсированными фосфатами кальция. - ЖНХ, 1977, т. 22, вып. I, с. 57-62.

З. Пылдме Ю.Х., Пылдме М.Э., Вейдерма М.А. Химизм фосфорнокислотно-термической переработки кольского апатитового концентрата. - ЖНХ, 1979, т. 24, вып. 7, с. 1795-1800.

4. Смирнов А.И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., Недра, 1972, 196 с.

5. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., Химия, 1975. 215 с. M. Pyldme, J. Pyldme, M. Einard, K. Tynsuaadu

Specificities of Fluorine Volatilization in Phosphoric Acid Thermal Process of Phosphate Rock

Summary

In this article phosphate ore concentrates of Kola, Kovdor and Estonian deposits are studied. The amounts of phosphoric acid used have been added to achieve in product molar ratio $(CaO + MgO)/P_2O_5 = 2, O - 3, 1$. Fluorine was not volatilized from Kovdor apatite, but removed from Kola proportional to the decomposed apatite and less from Estonian phosphorite. It was found that in case of phosphorite fluorine transferred partly insoluble in water amorphous compound and in case of Kovdor apatite completely into hydroxy-apatite, replacing hydroxyl ions. During heating fluorine was removed from Estonian phosphorite most easily.



₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 661.482:661.635.68 Т.Б. Кальювее

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ СМЕСЕЙ ФЛЮОРИТА С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ранее нами было изучено взаимодействие чистого (реактивного) фторида кальция с конденсированными фосфатами кальция при нагревении [I, 2]. В настоящей работе представляются результаты исследования термических превращений в смесях природного флюоритового концентрата с фосфорной кислотой. Был использован флотоконцентрат флюорита, содержащий 9I,3 % CaF₂, 3,02 % CaCO₃, 2,47 %, SiO₂, I,52 % R₂O₃ (оксидов железа и алюминия).

Флюоритовый концентрат смешивали с фосфорной кислотой в количестве, снижающем молекулярное соотношение CaO/P₂O₅(R) в смеси до 2,0-3,0, затем смесь нагревали в горизонтальной трубчатой электропечи с использованием платиновой лодочки до заданных температур со скоростью IO град/мин. Температуры нагрева образцов смесей были выбраны по данным термического анализа. Продукты нагрева анализировали методами ИК-спектроскопии, бумажной хроматографии, рентгенофазового и химического анализов. Методика экспериментов и анализов представлена в [I, 2].

Взаимодействие флюорита с продуктами его обработки фосфорной кислотой несколько отличается от взаимодействия в смеси чистого фторида кальция с кислотой. Об этом свидетельствуют различия на термограммах, снятых на дериватографе MOM (BHP), как температурных интервалов, так и интенсивности превращений. В смеси с флюоритом при R = 2,0 первое и второе взаимодействия с потерей массы протекают в интервале 300-600 °С, как и в смесях с чистым $^{-1}F_2$. Экстремум третьего взаимодействия на кривых ДТТ и ДТА сдвинут на 70 °С в сторону более высоких температур, четвертое взаимодействие протекает в интервале 800-980 °С (вместо 650850 °С в смеси с реактивным GaF_2). Еще больше отличаются термограммы при R = 3,0 – взаимодействия с потерей массы протекают в шесть стадий, вместо четырех в смесях с чистым GaF_2 (фиг. I). Общая потеря массы в смесях на основе флюорита несколько ниже, чем в смесях с GaF_2 – при R = 2,0 она составляет, соответственно 19,4 в 20,8 %, при R = 3,0 19,2 и 21,8 %.

На ИК-спектрах смеси с флюоритом (фиг. 2), нагретой до 480 °С. наблюдается, как и для смеси с чистым Со F2, появление интенсивных полос поглощения при 740, 898, 977, 1098, 1219 1279 см-1, а также широких полос в интервалах 600-800 см-1 и 1200-1300 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии в образцах дигидропирофосфата [3, 4] и высших полифосфатов кальция [5-7]. В смеси с R = 3,0 полосы поглощения, характерные для аниона $P_2 0_7^{4-}$ (721, 940, 1020, 1150 см⁻¹), появляются при 590 °C, в смеси с R = 2,0 при 740 °C. При 740 °С сохраняются полосы поглощения, характерные для высших полифосфатов, в то время как по спектрам смесей с СаГ, основным соединением является β-Са, P.O., При 1000 °C спектр смеси с R = 3,0 совпадает со спектрами фторапатита [3, 4]. а судя по спектру смеся с R = 2.0, в ней, наряду с оторалатитом, содержатся и β-Са,Р.О.

По данным рентгенофазового анализа конечными продуктами нагрева смесей до 1000 °С являются при $R = 2,0 -\beta - Cq_2P_2Q_7$ и фторапатит, при R = 3,0 фторапатит. В отличие от смесей с реактивным CaF_2 , в них имеется остаток непрореагировавшего CaF_2 как при R = 2,0, так и при R = 3,0.

Для смесей с флюоритом, нагретых до 480-740 °С. жарактерно снижение растворимости при катионном обмене на катионите "Дауекс 50W x8", что свидетельствует об образовании конденсированных фосфатов более высокой степени 10лимеризации, чем в образцах с реактивным CdF2. Растворимость продуктов нагрева повышается при использовании 5% раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), вследствие более полного растворения в Hem высших полифосфатов. В результате обработки смесей послепним реагентом содержание полифосфатов c n > 3 получается более высоким (при R = 2,0 и 480 °C 33,8 %). В смесях C чистым СаF, их содержание составляло 32,21 %. По данным







хроматографического анализа (табл.) при повышении температуры нагрева содержание полимерных фосфатов с $n \ge 3$ в смесях постепенно уменьшается, а содержание пирофосфата увеличивается. Все же после третьей стадии взаимодействия (740 °C) фосфатов с n > 5 содержится еще I5,09 %, а фосфатов с n = 3-5 - 4,65 %, содержание пирофосфата составляет I3,60 %. В смесях с реактивным CaF₂ после третьей стадии взаимодействия (640 °C) фосфатов с n > 5 было только 5,38 %, а фосфатов с n = 3-5 вообще не было, содержание пирофосфата составляло 88,74 %. Аналогичное повышение содержания полифосфатов в смесях на основе флюорита наблюдалось и при R = 3,0.

Из результатов анализа газовой фазы (фиг. 3) следует. что в смесях с флюоритом около 50 % фтора выпеляется NOT нагревании до 500 °C, в основном в виде HF. При повышении температуры до 1000 °C выделяется в газовую фазу при R = = 2,0 и 3,0, соответственно, 92,8 и 72,1 % отора от общего его содержания в смеси, при этом увеличивается поля фтора, выпеляющегося в виде SiF4. Количество остаточного фтора в твердом продукте составляет, соответственно, 1,56 и 7,97 %. Из сравнения этих данных с полученными при нагреве смесей с реактивным Са F2 вытекает, что в данном случае в низкотемпературной области (до 500-600 °С) выделяется примерно на 10 % меньше фтора, а при нагревании ДО 1000 °С и R = 2.0 почти такое же количество фтора. При 1000 ° и R = 3,0 степень обесфторивания природного сырья на 6 % меньше.

Содержание водяного пара в атмосфере нагрева содействует более полному выделению фтора и снижению летучести фосфора в газовую фазу (фиг. 4). Так повышением его содержания до 20 % объем. (при R = 2,0 и I200 °C) содержание остаточного фтора снижается от 3,70 % при нагреве в атмосфере сухого воздуха до 0,91 %, а летучесть P_2O_5 от 9,06 % до 0,81 %.

Сравнивая результаты, полученные при нагреве образцов на основе флюорита и реактивного CuF₂, можно сделать вывод об аналогичном механизме взаимодействия. Вследствие меньшей реакционноспособности и наличия примесей, взаимодействие фосфатов с флюоритом протекает медленнее и при боТаблица

Состав (в % Р₂05) продуктов нагрева смесей флюорита с Н₃Р04

00 29,49 I,18 30,66 33,09 3I,78 I,18 840 °C I000 2,24 3,66/0,16 27,04 IO,84/II,0I 2,24 I8,08/34,00 I5,35/24,I3 29,28 32,4I I5,53/24,68 30,2I -/5,23 -/I ,22 II,37/24,49 0,53/6,51 740 °C 0,26/-0,06/-37,72 3,0 IO, I9/33,22 35,97 I9,08/34,07 2,18/18,27 7,29/I,50 8.01/I.00 -/3,29 -/7,89 0,36/0,21 -/I,84 00 11 0,24/-- 37,44 600 K [000 °C 490 °C 35,82] 6,72 26,87 2,07 36,06 4,85 8,02 4,25 4,IO 3,78 I,03 1,000 25,05 17,90 42,95 54,72 44,85 06°4I 35.01/44.60 I6,70/40,84 20,39/36,96 35,20/46,I6 I6,70/43,95 20,95/38,05 18,45/35,02 I8, I5/I3,60 o I,94/I,00 -/0,76 -/3,18 0,30/I5,09 -/0,94 14.0/-740 54,30 28,53/42,48 15/55/38,87 8,90/23,70 I,07/I9,74 -/2,47 -/3,33 I4,48/8,64 -/4,69 I, I5/I, 97 00 590 54,39 = 2,0 x 6,62/4,I8 2,77/2,12 5,09/6,02 3,00/6,24 4,92/2,34 00 I,88/-0,85/-0,98/-480 53,72 Форма фосфата фосфаты n > 5 Высшие поли-Фосфаты сум-марно растворе, % Іолифосфаты Іентациклоетрацикло-Тетраполи-Тентаполи-Грицикло-P205 00W.B P205 06W, B смеси, % Триполисуммарно Opro-Пиро-

с катионитом/с 5 %-ным раствором ЭДТА.



Фиг. 3. Летучесть фтора и фосфора (в % P₂O₅) в зависимости от тем-пературы нагрева: 1 - R = 2,0, летучесть фтора; 2 - R = 3,0, летучесть фосфора; 3 - R = 3,0, летучесть фтора; 4 - R = 2,0, летучесть фосфора.

лее высоких температурах, вследствие чего полимеризация продуктов дегидратации $Ca(H_2PO_4)_2$ протекает глубже с образованием промежуточных продуктов с более сложным составом, чем при обработке смесей с реактивным CaF_2 .



Фиг. 4. Остаточный фтор и летучесть фосфора (в % P₂O₅) в зависимости от содержания водяного пара (в % объем) в атмосфере нагрева при молярном соотношении Са0/P₂O₅ (R) = 2,0 и температуре нагрева 1200 °C.

Литература

I. Кальювее Т.Б., Пылдме М. Э., Вейдерма М.А. Взаимодействие фторида кальция с конденсированными фосфатами при нагреве. - Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 1979, т. 15, № 12, с. 2188-2191.

2. Кальювее Т.Б., Пылдме М.Э, Вейдерма М.А. Физико-химические превращения в смесях фторида кальция с продуктами дегидратации монокальций фосфата при нагревании. – Изв. АН СССР, Химия, 1980, т. 29, № 3, с. 170-176. 3. Corbridge D.E.C. The structural chemistry of phosphorus. Amsterdam - London - New York, 1974. 542 p.

4. Crystallographic properties of fertilizer compounds.
Chemical Engineering Bulletin, 1967, No 6, TVA. 166 p.

5. Николина Г.П., Петровская М.Л., Халилев В.Д. Исследование Ва(РО₃)₂ и ВаО₃РF пихтных материалов для синтеза фторфосфорных стекол. - В кн.: Производство технического и строительного стекла. Вып. 3, Саратов, 1975, с. 65-78.

6. Николина Г.П., Петровская М.Л., Юдин Д.М., Шендрик А.В., ФедорушковБ.Г. Взаимодействие тетраметафосфата и фторида бария.-ЖНХ, 1974, № 3, с. 616-620.

7. Infrared spectra of inorganic compounds. New York -London, Academic Press, 1971.

T. Kaljuvee

Thermo-chemical Changes in the Mixtures of Fluorite with Orthophosphoric Acid

Summary

The thermo-chemical changes in the mixtures of fluorite with H_3PO_4 (at the mole ratio CaO/P_2O_5 from 2,0 to 3,0) by heating to 1000 °C were studied by the methods of IR-spectroscopy, X-ray diffraction, paper chromatography and chemical analyses.

The temperature range of forming condensed poly- and cyclic phosphates and fluorphosphates is larger than in the mixture with pure $CaF_2 - from 480$ to 740 °C instead of 480-650 °C. Depending on the value of CaO/P_2O_5 in the mixture, the final products contain β -Ca₂P₂O₇, fluorapatite and nonreacting residue of CaF_2 or fluorapatite and residue of CaF_2 .

The influence of containing water vapour in the gas atmosphere on the fluor elimination process was studied at the mole ratio $CaO/P_2O_5 = 2,0$ and at 1200 °C.



№ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.422.25:553.64

Л.И. Пец, П.А. Ваганов, А.Д. Миллер

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В НЕКОТОРЫХ ФОСФОРИТАХ ЭССР

Ввиду возрастающей потребности в редких металлах промышленности и их значения для развития как растительных, так и живых организмов, подлежат исследованию на их содержание различные природные ископаемые и продукты их переработки. В ЭССР таковыми являются сланцы и фосфориты. Так, изучение распространенности рения в горючих, диктионемовых сланцах и золах показало, что в будущем эти материалы при использовании комплексных технологических схем переработки сырья могут представлять интерес даже как сырьевые источники рения [1].

Цель данной работы – изучение распространенности некоторых редких элементов в пробах руд и концентратов фосфоритов Раквереского района ЭССР.

Экспериментальная часть

Исследовались пять проб руд и концентратов фосфоритов. Последние получены флотационным методом обогащения. Особенности фосфоритов данного района и предлагаемых вариантов их обогащения подробно рассмотрены в работе [2].

Для определения редких элементов был использован инструментальный нейтронно-активационный метод анализа. Определение рения проводилось кинетическим методом анализа, а определения молибдена и меди – эмиссионным спектральным анализом.

Нейтронно-активационный анализ в инструментальном варианте (ИНАА) проводился без радиохимического разложения облученных нейтронами образдов. Исследуемые и эталонные образцы массой 50-60 мг помещались в ампулы из спектрально чистого кварца. В качестве эталонных образцов использовались стандартные образцы горных пород (гранит СГ-IA и другие), аттестованные на широкий круг элементов. Редкоэлементный состав стандартных образцов горных пород был уточнен с помощью нейтронно-активационного анализа [3].

Облучение проводилось в высокоинтенсивном потоке нейтронов с плотностью около I·10¹⁴ нейтр. · см⁻². с⁻¹ в течение IOO часов, что обеспечивает возможность определения содержания тех элементов, нуклиды которых имеют небольшие сечения активации, например, бария, стронция и других.

Измерение наведенной активности велось в два этапа – через 7 и 30 суток после облучения. На первом этапе измерялась активность относительно короткоживущих радионуклидов, на втором – долгоживущих. Для измерений использовалась спектрометрическая система с двумя полупроводниковыми детекторами (ППД) и 4096-канальный анализатор. Первый ППД – германиево-литиевый объемом 35 см³ с энергией разрешения 2,5 кэВ по гамма-линии I332,5 кэВ радионуклида ⁶⁰ Со. Он служит для измерений в области энергии от 300 до I700 кэВ. Второй ППД – из чистого германия, объемом менее I см³ с энергетическим разрешением 0,6 кэВ по гамма-линии I2I,8 кэВ радионуклида ¹⁵² Еu. Он предназначен для измерений в области энергии до 500 кэВ.

Использование для активации весьма интенсивных потоков нейтронов и применение ПЦД с высокой разрешающей способностью по энергии обеспечивает высокую чувствительность метода. Предел обнаружения подавляющего большинства редких элементов значителен. В среднем он составляет величину на порядок меньшую соответствующих кларков элементов в земной коре. При определении содержаний редких элементов значения коэффициентов вариации результатов, учитывающих все погрешности аналитического метода, не превышают IO-I5 %, При содержаниях редких элементов в 5-IO раз превышающих кларки, величина коэффициентов вариации снижается до 5-7 %.

Средние результаты анализов приведены в табл. I, 2, 3. Данные по кларковым содержаниям элементов в осадочных породах взяты из работы А.П. Виноградова [4].

Определение содержания рения проводилось кинетическим методом [5]. Он впервые использован для определения рения

в фосфоритах. Предел обнаружения рения составляет 0,002 г/т, относительная погрешность анализа не превышает 20 %. Данные сведены в таблицу 4.

Таблица І

Содержание редких металлов (г/т)

Элемент	Sc	Rb	Cs	Zr	Hf	Та	Th
Руда	2,0	2,I	0,4	195	0,9	0,3	2,4
Концентрат	4,0	4,0	0,5	480	I,5	I,5	4,0
Кларк	I0,0	200	I2	200	6,0	3,5	II

Таблица 2

Содержание некоторых редкоземельных металлов (г/т)

Элемент	Ce	Nd	Eu	ТВ	γb	Lu	
Руда Концентрат	170 580	40 II0	2,8 5,3	4,9 12,2	0,6 2,I	- 0,6	Carlos and Carlos
Кларк	50,0	23,0	I,0	0,9	3,0	0,7	

Таблица З

Содержание некоторых распространенных металлов (г/т)

Элемент	Co	Ag	Ba	Sb	Cr
Руда	4,6	0,4	125	0,6	12
Концентрат	7,5	0,6	325	40	20
Кларк	20,0	10,0	800	2,0	100

Таблица 4

Содержание рения (Г/Т) Содержание Проба среднее кларковое min max Руда 0.0272 0.005 0.0185 0.0007 Концентрат 0,0186 не обн. 0.0113

Обсуждение результатов

Данные проб руд фосфоритов значительно обеднены редкими элементами: Th, Hf, Ta. Среднее содержание этих элементов ниже средних кларковых содержаний примерно в 5 раз. Сходное положение и у таких элементов, как Rb, Co, Sc.

Из редкоземельных определено шесть элементов. В рудах - повышенное содержание Ce, Nd, Eu, Tb. По сравнению с другими фосфоритами (палеозойские фосфориты Русской платформы, фосфориты Калифорнии, апатиты Криворожской серии) они значительно богаче редкоземельными элементами, но уступают болгарским фосфоритам [6]. Многообразие вариаций в содержании РЗЭ в фосфоритах обусловлено различными условиями их образования, Основными факторами считаются pH и Eh среды.

В концентратах фосфоритов содержание редких элементов увеличивается примерно в 2 раза, РЗЭ – в 2-3 раза, а некоторых распространенных металлов – в 1,5-2 раза. Исключение составляет лишь сурьма. Такое увеличение указывает на корреляцию этих элементов с содержанием фосфора.

Количество рения в пробаж руд фосфоритов крайне неравномерно, но намного превышает кларковое содержание.

При небольших содержаниях молибдена в сульфидах рений может быть связан частично или полностью с сульфидом меди [7]. Для того, чтобы проследить возможную геохимическую корреляцию рения с молибденом и медью, в пробах руд и концентратов последние определены эмиссионным спектральным анализом. Концентрация молибдена равна 50 г/т, а меди – 5 г/т. Содержание рения в пробах концентратов уменьшается. Такая же зависимость наблюдается для меди, а для молибдена такая корреляция обнаруживается не во всех пробах. Вероятно, рений в фосфоритах связан главным образом с сульфидом меди. Уменьшение его содержания в концентратах объясняется тем, что он может частично окисляться и переходит в растворимое состояние, а некоторое его количество может увлекаться вместе с медью пиритной составляющей и попадать в хвосты флотации.

Выводы

I. Пробы руд фосфоритов, подвергнутых анализу, обеднены рядом редких металлов и обогащены РЗЭ и Re.

2. Увеличение содержания редких и РЗЭ в пробах концентратов, подвергнутых анализу, указывает на корреляцию с содержанием фосфора. Для Re это не наблюдается и высказано предположение о тесной его связи с сульфидом меди.

Литература

І. Миллер А.Д., Судов Б.А., Байгозина Л.И. Рений в горючих и диктионемовых сланцах Эстонии и продуктах их переработки. - ЖПХ, 1981, LIV, № 4, с. 749-752.

2. Цуцульковский В., Юркова Л., Коренькова В. Офлотационном обогащении ожелезненных фосфоритов Раквереского района ЭССР. Изв. АН ЭССР хим., 1981, 30, № 2, с. 106-110.

3. Булнаев А.И., Ваганов П.А., Кузнецов Р.А., Панкратов В.Б. Исследование стандартных образцов горных пород методом инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием полупроводниковой гамма-спектрометрии высокого разрешения. - Прикладная ядерная спектроскопия, 1978, вып. 8, с. 232-242.

4. В и н о г р а д о в А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7, с. 555-572.

 5. Миллер А.Д. Экспресс-информация ВИЭМС. Серия IO. Лаб. и техн. исследования и обогащения мин. сырья. Изд. ВИЭМС, 1974, 5, с. I.

6. Алексиев Е. Геохимия редкоземельных элементов. София, 1974, с. 89.

7. Иванов В.В., Поплавко Е.С., Горохова В.Н. Геохимия рения. М., 1969. с. 14

L. Pets, P. Vaganov, A. Miller

Rare Elements in Some Estonian Phosphorites

Summary

Content of rare elements in some samples of phosphorites and their concentrates have been determined. Instrumental neutron activation analysis, kinetic and spectral analyses have been used. On the basis of the received data a characteristics of phosphorites and their concentrates has been given.



₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.3.546.18:544.6:542.63

Х.О. Вильбок, К.Д. Хельп

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИРИТНОЙ СЕРЫ В ФОСФОРИТАХ

Для определения пиритной серы в минеральном сырье применяются различные методы. Одним из наиболее точных является метод Повелл-Парри [1], в котором из одной навески определяется как сульфатная, так и пиритная сера. Недостатком указанного метода являются большие затраты времени (100 час). Б.К. Торпан в своей диссертации [2] приводит быстрый метод определения пиритной серы, основанный на методе Повелл-Парри, но, за счет применения более высоких температур при кислотном разложении, продолжительность анализа сведена R четырем часам. По указанному методу пиритную серу MOXHO рассчитать и по содержанию железа в растворе после азотнокислого разложения. Для определения общей серы (суммы сульфатной и пиритной) применяется окисление царской водкой и осаждение из полученного раствора в виде сульфата бария[3], [6]. При этом пиритную серу находят из разности общей серы и сульфатной, определенной из отдельной навески. Э.А. Остроумовым и Б.Н. Иванов-Эминым разработан объемный метод [4], по которому пиритсодержащую руду обрабатывают концентрированной бромидводородной кислотой в присутствии метанлической ртути. Сероводород, образующийся в эквивалентном COдержанию пирита количестве, пропускают через уксуснокислый раствор ацетата кадмия и определяют иодометрически. По Meтоду А.Я. Аарна, предложенному для определения пиритной серы в сланце [5], обжиг при 800 °С в присутствии органического вещества и карбоната кальция приводит к количественному изменению пиритной серь в сульфидную, которую далее определяют иодометрически. В указанной статье, к сожалению, Het сведений о том, реагируют ли и каким образом сульфаты с восстановителями - продуктами разложения органического вещества сланцев.

Целью настоящей работы было изучение объемно-аналитических методов определения пиритной серы в фосфоритах. Применение описанного в работе [4] метода не дало удовлетворительных результатов. При проведении анализа фосфоритов на содержание пиритной серы по методу, описанному в работе [5], необходимо было ответить на следующие вопросы:

 В какой степени при термическом разложении пирита протекают реакции диспропорционирования между образующейся серой и содержащимися в фосфоритах соединениями (CaCO₃,CaF₂, CaCO₃,CaF₂,

Са₃(РО₄)₂, СаЅО₄ и др.)?

2) Достаточно ли восстановительное действие содержащегося в фосфоритах органического вещества (или возникающих при его термическом разложении продуктов) для восстановления образующейся при обжиге серы до сульфидной?

3) Как реагируют при нагревании сульфаты с содержащимися в фосфоритах органическим веществом или продуктами его термического разложения?

4) Как реагирует образующаяся при обжиге пирита сера с соединениями железа (II) и (III)?

5) Как реагируют сульфаты при нагревании с соединениями железа (II)?

Из результатов опытов, проведенных с целью получения ответов на поставленные выше вопросы, следует:

 При нагревании смеси карбоната кальция и серы до 780-820 °С протекает реакция диспропорционирования:

 $3S + 3CaCO_3 - 2CaS + CaSO_3 + 3CO_2$.

При аналогичном нагревании смеси серы с фторидом, фосфатом и сульфатом кальция (как возможными соединениями в фосфоритах) сульфиды не образуются.

2) При нагревании фосфорита, содержащего по данным весового анализа 7,52 % пиритной серы, в остатке после обжига содержалось 7,15 % пиритной серы, что составляет 95 % от общего содержания. После обработки того же фосфорита 3 %-ной содяной кислотой и обжиге полученного сухого остатка, содержащего 8,84 % пиритной серы, в обожженном продукте содержалось 5,92 % пиритной серы или 67 % от общего ее количества. Нагреванием смеси фосфорита, обработанного 3 %-ной соляной кислотой, с карбонатом кальция получено 8,82 % пиритной серы. Из анализа приведенных данных следует, что карбонат кальция участвует в реакции с образующейся при термическом разложении пирита серой. В продуктах обжига сухого остатка после обработки З %-ной соляной кислотой получено 0,18 %, а при обжиге смеси того же остатка с $CqCO_3 - 0,40$ % растворимых в воде сульфидов. Это еще раз подтверждает участие карбоната кальция в реакции. Но поскольку содержание водорастворимых сульфидов сравнительно мало (должно быть 2,94 %), должны иметь место вторичные процессы с образованием термически более стойких,чем CdS, нерастворимых в воде сульфидов. Опытами установлено, что при нагреве до 800 ^оС смесей серы с оксидами как железа (П), так и железа (Ш) образуется сульфид железа (П).

3) при нагреве до 800 °С смеси сульфата кальция с оксидом железа (II) в атмосфере CO₂, когда на одну массовую часть CuSO₄ было взято I,62; 2,25; 4,2; 5,2 массовых части FeO до сульфидной серы восстановилось соответственно 9,65-37,8 % сульфатной серы.

4) для исследуемых фосфоритов при нагревании их в смеси с Сосоз или FeO наблюдается образование почти равного количества сульфидной серы по отношению к общей сере, определенной по сульфату бария.

Опыты подтвердили, что в остатке после обжига сульфатной серы не имеется. Отсюда следует, что вследствие восстановительного действия продуктов термического разложения органического вещества фосфоритов и соединений железа (II) сульфаты и образующийся в реакциях диспропорционирования сульфит восстанавливаются до сульфидов.

Учитывая вышесказанное и на основе результатов экспериментов предложена следующая методика определения общей и пиритной серы в фосфоритах.

Методика анализа

Навеску фосфорита (I-I,5 г) сметивают с измельченным мрамором (I-I,5 г) или оксидом железа (II) (0,5-0,7 г) в кварцевой пробирке (использовали пробирки длиной I70 и диаметром I5 мм). Для переметивания пробирку переворачивают и постукивают о стол. Далее пробирку закрывают пробкой, через которую проходят две стеклянные трубки из тутоплавкого стекла. Одна из этих трубок служит для пропускания диоксида углерода из аппарата Киппа, другая - для отвода газов. Для вытеснения воздуха из пробирки через нее пропускают CO2 в течение I минуты, после чего ток CO2 перекрывают и пробирку со смесью помещают в нагретую до 800 °С трубчатур печь. где выдерживают 0.5 час. Во время охлажления вынутой из печи пробирки через нее слегка пропускают СО2. После охлаждения пробирку взвешивают, вытряхивают остаток в колбу на 100 мл и вновь взвешивают. По разности весов определяют массу остатка, взятого для анализа. Лобавляют 0,5-I,0 г хлорида олова (II) (для восстановления соединений железа (III). К колбе присоединяется обратный холодильник, снабженный делительной воронкой. В верхней части холодильника приварена трубка для отвода газов. Отходящие газы пропускают в 50 мл уксуснокислого раствора ацетата кадмия (12,5 г Cd (CH₂COO)₂ +100 мл ледяной уксусной кислоты+вода до 500 мл). Перед добавкой ~ 50 мл 20 %-ной НСІ из делительной воронки через аппаратуру пропускают СО, для удаления воздуха. После прибавления соляной кислоты смесь нагревают до кипения и кипятят 15 мин. В конце процесса через аппаратуру опять пропускают углекислый газ. В растворе ацетата кадмия определяют сульфил добавкой избытка раствора изда и титрованием раствором тиосульфата.

Pacuer: % S0₃ = $\frac{(a \cdot n_4 - b \cdot n_2) 40 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{Habecka \phi oc \phi op \mu \pi a \cdot 1000 \cdot c \cdot d}$

где q - объем раствора иода, мл;

- объем раствора тиосульфата, использованного на титрование, мл;
- n1 нормальность раствора иода;
- n2 нормальность раствора тиосульфата;
- с % смеси, взятый для анализа (обычно 98-99 % от массы обожженного продукта);
- d содержание сухого вещества (%) после сушки при IIO ^оС.

По разности между общей серой и сульфатной, определенной весовым способом, находят пиритную серу. Но при анализе проб, из которых сульфаты удалены обработкой 3 %-ным раствором HGl, установлено содержание только пиритной серы.

Таблица І

Содержание общей серы в фосфоритах

		C	одержание общей	серы (% 503)
по и	предлож	енном	у методу	по весовому анализу
фосфој	рит+ Ca	CO3	фосфорит+ FeO	The second
7,88;	7,67;	7,82	7,88; 7,96	8,09
I,05;	0,98;	0,97	I,08; I,05	0,82
7,25;	7,2I		7,52; 7,63	7,67
3,54;	3,59		3,65	3,24
5,0;	4,89;	5,10	2000000000000000	5,48
2,60;	2,45;	2,31	2,34; 2,15	2,42
3,35;	3,20;	3,28	- General Part	3,40
0,90;	0,96;	0,92	v_to drafte of critical	0,86

В таблице I представлены результаты анализов различных фосфоритов, проведенных с использованием описанного выше метода. Для сравнения приведены данные по весовому определению, полученные по методике, ранее описанной в [3].

Из данных таблицы I следует, что предложенный объемноаналитический метод дает довольно хорошую сходимость результатов. Преимуществом данной методики, по сравнению с определением весовым методом, является как меньшая трудоемкость анализа, так и меньшая его продолжительность.

Литература

I. Отбор проб и анализ угля, кокса и побочных продуктов / Под ред. Фосс Э.М., Харьков, 1937.

2. Торпан Б.К. О химическом составе горючих сланцев Эстонской ССР. Автореф. диссерт. Таллин, 1951.

3. Гиллебранд В.Ф., Лэндель Г.Э. идр. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1960, с. 726-737.

4. Остроумов Э.А., Иванов – Эмин Б.Н. Определение пиритной серы в присутствии сульфатов. ЖАХ, вып. 6. 1947, с. 314-322.

5. Аарна А.Я. Определение колчеданной серы в горочих карбонатных сланцах. Зав. Лаб. Г. 19, № 2, 1953, с. 145-146. 6. А а с а м я э Э.Э. и др. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с. 3-11.

H. Vilbok, K. Help

<u>Titrimetric Method for Determination</u> of Pyrit Sulphur in Phosphorites

Summary

In the article a titrimetric method for determination of sulphur in phosphorites is described. By heating the mixture of phosphorites and calcium carbonate or iron (II) oxide at the temperature 800 °C in CO₂ atmosphere the pyrit sulphur and sulphates are converted into sulphide. The sulphide is determined iodometrically. ₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 661.842.532.004.8

П.А. Тинт, Р.О. Куусик

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА НА СЕРНИСТЫЙ ГАЗ И ИЗВЕСТЬ

Высокотемпературная переработка фосфогипса (ФГ) является энергоёмким процессом, поэтому утилизация тепла в нем особенно актуальна. Однако в литературе анализ возможностей использования тепла в данном процессе практически отсутствует, имеются только некоторые предложения об утилизации тепла [1].

Целью данной работы является анализ процесса по основным его стадиям в аспекте расхода и использования тепла, в частности, определение наиболее энергоемких стадий, возможности более полной утилизации тепла, а также влияния теплоиспользования на технологические показатели процесса. Физико-химические данные потоков взяты из литературы [2,3].

Технологическая схема I, без утилизации тепла представлена на фиг. I. Исходный ФГ поступает в смеситель T для удаления из ФГ водорастворимых соединений фтора и фосфора. Из смесителя I пульпу направляют в вакуумфильтр 2. Отфильтрованный ФГ с общим содержанием влаги около 40 % подают в трубу-сушилку 3, в которой теплоносителем являются дымовые газы от сжигания природного газа. Температура твердого и газового потоков на выходе составляет I20 °C. Высушенный ФГ с общей влажностью IO % подают из циклонов в бункер. 5, а оттуда при помощи шнекового питателя в смеситель 6, где происходит смешение ФГ с обесфторивающей добавкой (серная кислота). Смесь гранулируют на тарельчатом грануляторе 7, влажные гранулы поступают в противоточную барабанную сушилку 8, где происходит их сушка и обесфторивание. Теплоносителем являются дымовые газы от сжигания природного газа, которые как и в трубе-сушилке, охлаждаются перед вхо-



Фиг. 1. Технологическая схема для проведения процесса термического разложения фосфогилса. 5,18 - бункеры, 6 - смесатель, 7 - тарельчатый гранулятор, 8 - барабанная сушылка, 10 - классификатор, 11 - валковая дробнлка, 12 - печь "КС", 13 - холодильник, - репульпирование, 2 - вакуумфильтр, 3 - труба-сушилка, 4,9,15,16 - циклоны, 14 - пылевая камера, 17 - грохот.

дом в сушилку вторичным воздухом до 800 °С. Влагосодержание гранул перед барабанной сущилкой - 25 %, на выходе из сушилки - I %. Содержание фтора снижается до 0.05 %. Температура газов на выходе I20 °C. Гранулы ФГ выходят из барабанной сушилки при температуре 400 °С и поступают HA классификацию IO, далее частицы размером I -4 мм направляются из бункера I8 шнековым дозатором на разложение B печь "КС" 12, мелочь (-І мм) - в виде ретура в смеситель 6. Фосфоизвесть (ФИ) выгружают в охладительный барабан 13. а затем в бункер готового продукта. Отходящие из печи "КС" газы направляют на очистку от пыли в пылеотстойную камеру 14 и циклоны 15. Осевшую пыль ФИ направляют B бункер готового продукта и далее на склад. Газн, содержащие 50, направляют в цех серной кислоты.

Результаты расчета расхода тепла на основных стадиях процесса (в трубе-сушилке, барабанной сушилке, где происходит также обесфторивание, и в печи "КС" - фиг. 2), представлены в таблице I.

Установлено, что самой энергоёмкой стадией процесса является разложение, где расходуется 71,9% от общего количества топлива. При этом из однозонной печи "КС" с газовой и твердой фазами выходит, соответственно, 48,7 и 4,8% от общего количества тепла, затраченного в процессе. Из твердых потоков наибольшее количество тепла содержится в высушенных гранулах. Таким образом, наиболее важной задачей является утилизация тепла, уносимого из стадии разложения с газовой фазой. Кроме того, показано (фиг. 2), что подогревом исходного фосфогипса и воздуха, подаваемого на горение, можно уменьшить удельный расход топлива теоретически в 2,0-2,2 раза и повысить содержание сернистого ангидрида в газах до 12,5-13,0% (фиг. 3).

В технологической схеме с однозонной печью "КС" практически осуществим подогрев входящего в печь воздуха отходящим из печи "КС" газовым потоком. Подогрев материала перед разложением возможен в многозонных печах. С целью определения технически оптимального варианта для проведения процесса разложения сопоставлены следующие схемы с утилизацией тепла. Схема I -У (І-однозонная печь "КС", У - утилизация тепла во внешних теплообменниках), где вторично

69


Таблица І

Распределение тепла (температура входящих потоков $T_{n} = T_{u} = 20^{\circ}$)

. 01	and i man i the	Сталия процесса							
	Показатель	Труба- сушилка	Барабан- ная су- шилка	Печь."КС"	Bcero				
I. A	бсолютный расход соплива								
01	τ H ₂ SO ₄	84,3	120,0	521,3	725,6				
	т ФИ	121,3	171,7	744,7	1037,7				
2. 0	Относительный расход соплива, % от общего	II,6	I6 , 5	71,9	100,0				
3. I	із данной стадии про- цесса выходит тепла, %								
3	3.1. с газовой фазой								
٤	a)*	80,6	64,9	9I,0					
03	5) 3.2. с твердой фазой	16,6	ʻI6,8	48,7	82,I				
٤		19,4	35,I	9,0					
4.]	5) Гемпература отходя- цих потоков	4,0	9,I	4,8	17,9				
	Т _г газы, ^о С	120	I20	1150					
	Т _м твердый, ^о С	120	400	II50					

*Обозначения: a) от расхода в данной стадии, б) от общего расхода.

используется тепло отходящих из печи "КС" газов, фосфоизвести и высушенных гранул после барабанной сушилки. Тепло отходящих из печи "КС" газов используется для подогрева воздуха во внешнем теплообменнике до температуры 500 °С перед его входом в печь "КС". Часть этого потока вместе с воздухом, получаемым при охлаждении извести, используется в трубе-сушилке. Тепло, получаемое при охлаждении высушенных гранул, используется для подогрева воздуха, входящего в барабанную сушилку. Схема 2, где вместо однозонной печи Удельный расход топлива и содержание SO₂ в изученных технологических схемах

Номер схемы	Сушка ФГ в трубе- сушилке	Сушка и обесфтори- вание гра- нул в ба- рабанной сушилке	Разлож	зние в п КС"	ечи	Всего	,
	KF Y	сл. топл./т	ФИ	(OTH)	с _{s02} (объ- емн.)	кг усл. топл/т ФИ	% (отн.)
I	121,3	17I,I	744,7	100	5,I	1037,I	100
І-У	53,9	I49,6	503,7	67,6	7,7	707,2	68,2
2	121,3	I83,7	534,2	71,7	7,I	839,2	83,6
2-у	80,5	183,7	429,7	57,7	9,I	693,9	66,9
3	121,3	I83,7	468,4	62,9	8,2	773,4	74,6

"КС" используется двухзонная печь с зонами подогрева гранул и разложения. Температура зоны подогрева 777 °С. Внешние теплообменники отсутствуют.

Схема 2 -У, содержащая двухзонную печь "КС" и внешние теплообменники. Подогретый до 300 ^оС воздух используется в печи "КС" и в трубе-сушилке. Температура зоны подогрева материала 755 ^оС.

Схема З, где вместо однозонной печи "КС" используется трехзонная печь. Внешние теплообменники отсутствуют. Температура зоны подогрева гранул 765 °С и зоны подогрева воздуха I80 °С.

На основе анализа возможностей утилизации тепла в разных технологических схемах предлагается технически реальный и энергетически оптимальный вариант для проведения процесса разложения ФГ в кипящем слое (схема 2 -У - фиг. 4 и табл. 2). Показано, что за счет небольшого аппаратурного усложнения процесса можно достичь значительной экономии топлива (на 34 %) и повысить концентрацию SO₂ в газах почти в два раза.

72



Фиг. 4. Технически реальный вариант для проведения процесса разложения ФГ в печи "КС". Схема 2-У.

Литература

I. Campbell R.E., Fischer E.E. Process for recovering a metal oxide and sulfur dioxide from metal sulfate. Pat. USA 358276, 1.06. 1971.

2. Краткий справочник физико-химических величин, Л., Химин, 1967.

3. Бутт D.M. и др. Химическая технология вяжущих материалов, М., Высшая школа, 1980.

Utilization of Heat in the Process of High-Temperature Decomposition of Phosphogypsum

Summary

Heat-transfer calculations of the process of hightemperature decomposition of phosphogypsum in fluidized bed have been carried out. Different technological schemes, containing a 1,2 or 3-zone fluidized bed reactors have been investigated. It has been determined that utilization of heat enables to reduce whole energy requirements. ₩ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 553.635

Л.И. Тюрн, П.А. Тинт, Э.Х. Кярблане

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ – МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ – ВОССТАНОВИТЕЛИ

Ранее нами представлен [1, 2] термодинамический анализ реакций в системе CaSO₄ - восстановители в присутствии примесей, свойственных фосфогипсу.

В настоящей работе приведена оценка эффективности применения газовых восстановителей (водорода, окиси углерода, и их смеси, а также углеводородов) при термическом разложении сульфата кальция в присутствии примесей (SiO₂,AI₂O₃, Fe₂O₃, FeS₂). Для определения равновесных парциальных давлений газов, участвующих и образующихся в реакциях, разработана методика расчета. По литературным данным [3] ранее исследовано восстановительное разложение сульфата кальция с определением равновесного парциального давления сернистого газа для системы СаSO₆ – кокс – кремнезем.

Общее уравнение для газовых компонентов, участвующих при восстановительном разложении фосфогипса, следующее:

$$aA + bB + \dots + cC = dD + eE + fF + \dots + gG, \qquad (1)$$

для которого

$$X_{p} = \frac{p_{D}^{a} \cdot p_{E}^{e} \cdot p_{F}^{\dagger} \cdot \dots \cdot p_{G}^{g}}{p_{A}^{a} \cdot p_{B}^{b} \cdot \dots \cdot p_{G}^{c}}.$$
 (2)

При решении практических задач необходимо исходить из состояния, где часть газовых компонентов (или все они) имеет начальное парциальное давление p_4^0 .

Предполагаем, что в ходе реакции израсходуется х молей компонента A, тогда парциальное давление компонентов в равновесном состоянии выражается:

$$\begin{aligned} p_{A} &= p_{A}^{\circ} - p_{A}^{\circ} \cdot x \\ p_{B} &= p_{B}^{\circ} - \frac{b}{a} \cdot p_{A}^{\circ} \cdot x \\ p_{C} &= p_{C}^{\circ} - \frac{c}{a} \cdot p_{A}^{\circ} \cdot x \\ p_{D} &= p_{D}^{\circ} + X \cdot d \quad \mathbb{M} \text{ T.T.} \end{aligned}$$

Уравнение (2) для определения К_р после логарифмирования имеет вид:

$$lnK_{p} = d \cdot ln(d_{o} + X \cdot d) + e \cdot ln(e_{o} + X \cdot e) + f \cdot ln(f_{o} + X \cdot f) + + \dots + g \cdot ln(g_{o} + X \cdot g) - a \cdot ln(a_{o} - x \cdot a_{o}) - b \cdot ln(b_{o} - X \cdot b) - - \dots - c \cdot ln(c_{o} + X \cdot c),$$

$$(4)$$

где
$$X = \frac{a_0 \cdot x}{\alpha}$$
.

Полученное уравнение (4) является трансцендентным в отношении к х и решается методом итерации.

Подставляя найденные значения х в уравнение (3), получаются значения равновесных парциальных давлений р₁, при этом

$$\sum_{i}^{n} p_{i} \neq p_{s}, \qquad (5)$$

где ps- общее давление системы.

Для удовлетворения условия

$$p_i = p_s$$

необходимо решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \kappa_{p_s} = \frac{(z \cdot p_b)^d \cdot (z \cdot p_E)^e \cdot (z \cdot p_F)^f \cdot \dots \cdot (z \cdot p_G)^g}{(y \cdot p_A)^a \cdot (y \cdot p_B)^b \cdot \dots \cdot (y \cdot p_C)^c} \\ p_s = y \cdot p_A + y \cdot p_B + \dots + y \cdot p_C + z \cdot p_D + z \cdot p_E + z \cdot p_F + \dots + z \cdot p_G \end{cases}$$
(7)

$$z^{dg} = y^{ac}, \quad r \pi e \quad dg = d + e + f + \dots + g$$
$$ac = a + b + \dots + c$$
$$p_{s} = y \cdot p_{AC} + z \cdot p_{DG}, \quad r \pi e \quad p_{AC} = p_{A} + p_{B} + \dots + p_{C}$$
$$p_{DG} = p_{D} + p_{E} + p_{F} + \dots + p_{G}$$
(8)

 $p_s = z \frac{dg/ac}{p_{AC}} \cdot p_{AC} + z \cdot p_{DG} \cdot$

(9)

(6)

(3)

Данное уравнение решается методом итерации.

С помощью разработанного алгоритма изучены основные и побочные реакции при термическом и восстановительном разложении CaSO₄ (в присутствии примесей и без них) по трем вариантам процесса: с получением сернистого ангидрида, элементарной серы либо сульфида кальция (всего I26 реакций).

На фиг. I показано влияние кокса и примесей (Al₂0₃, Fe₂0₃,SiO₂,FeS₂) на температуру, при которой парциальное давление SO₂ достигает атмосферного давления.

Изучены следующие реакции:

$CaSO_4 = CaO + SO_2 + 0,5 O_2$	(10)
$FeO_3 + CaSO_4 = CaO \cdot Fe_2O_3 + SO_2 + O_1 + O_2$	(II)
$810_2 + 3CaS0_4 = 3CaO \cdot S10_2 + 3S0_2 + 1,5 0_2$	(12)
$810_2 + CaS0_4 = CaO \cdot S10_2 + S0_2 + 0,5 0_2$	(13)
$Al_{2}O_{3} + CaSO_{4} = CaO \cdot Al_{2}O_{3} + SO_{2} + O_{5}O_{2}$	(14)
$2Al_2O_3 + CaSO_4 = CaO \cdot 2Al_2O_3 + SO_2 + O_5 O_2$	(15)
$FeS_2 + CaSO_4 = FeO + SO_2 + CaO + S_2$	(16)
$2\text{FeS}_2 + 2\text{CaSO}_4 = 2\text{FeO} + 2\text{CaS} + 3\text{SO}_2 + 0,5 \text{S}_2$	(17)
$2\text{FeS}_2 + \text{CaSO}_4 = 2\text{FeS} + \text{CaS} + 2\text{SO}_2$	(18)
$C + 2CaSO_{\mu} = 2CaO + 2SO_{2} + CO_{2}$	(19)

Из фиг. І видно, что примеси FeS₂,SiO₂,Fe₂O₃,Al₂O₃, содержащиеся в фосфогипсе, повышают вероятность термического разложения CaSO₄, т.е. выделение сернистого газа протекает при более низкой температуре. Например,25 %-ное (в молях содержание SiO₂ в фосфогипсе понижает температуру разложения на 350 °.

На фиг. 2 представлены результаты расчета равновесного парциального давления SO₂ для следующих реакций с участием газовых восстановителей:

$$CO + CaSO_{\mu} = CaO + SO_{2} + CO_{2}$$
 (20)



Фиг. 1. Равновесное давление сернистого газа в зависимости от температу-ры (реакций 10-19).



$H_2 + CaSO_4 = CaO + SO_2 + H_2O$	(21)
H_2 +C0+2CaS0 ₄ = 2Ca0 + 2S0 ₂ + H_2 0 + C0 ₂	(22)
$CH_4 + 4CaSO_4 = 4CaO + 4SO_2 + 2H_2O + CO_2$	(23)
$C_2H_6 + 7CaSO_4 = 7CaO + 7SO_2 + 3H_2O + CO_2$	(24)
$c_0 + c_{as0_4} + s_{10_2} = c_{a0} \cdot s_{10_2} + s_{0_2} + c_{0_2}$	(25)
$CO + CaSO_4 + Al_2O_3 = CaO - Al_2O_3 + SO_2 + CO_2$	(26)
$CO + CaSO_4 + Fe_2O_3 = CaO \cdot Fe_2O_3 + SO_2 + CO_2$	(27)
$H_2 + CaSO_4 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + SO_2 + H_2O$	(28)
$H_2 + CaSO_4 + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + SO_2 + H_2O$	(29)
H_2 + CaSO ₄ +Fe ₂ O ₃ = CaO·Fe ₂ O ₃ + SO ₂ + H ₂ O	(30)

Видно, что самым эффективным восстановителем является этан (далее метан, окись углерода и водород). Присутствие примесей в фосфогипсе понижает температуру разложения на 300-700°.

Для получения высокой концентрации SO₂ в отходящих Газах необходимо соблюдать стехиометрическое соотношение СаSO₄ и восстановителей: І моль со или H₂ на I моль CaSO₄ или их смеси (I моль CO + I моль H₂) на 2 моля CaSO₄; I моль СH₄ на 4 моля CaSO₄ или I моль C₂H₆ на 7 молей CaSO₄.

Скорость указанных реакций увеличивается с повышением температуры. Реальная температура процесса в твердой фазе определяется показателями деформации и плавления сырья, которые, в свою очередь, зависят от содержания примесей в сырье. Образования жидкой фазы надо предотвращать, поскольку она закрывает поры в частицах, увеличивая сопротивление диффузии газовых реагентов, а также приводит к агломерации частиц.

При повышении нормы восстановителя по реакциям (31-35) становится вероятным образование сая.

 $4C0 + CaSO_4 = CaS + 4CO_2$ (31) $4H_2 + CaSO_4 = CaS + 4H_2O$ (32)

2H2 +	200	+	CaSO4	=	CaS	+ 2H ₂ 0	+	2002	(33)
	CH4	+	CaSO4	=	CaS	+ 2H ₂ 0	+	co2	(34)
402H6	+	704	aSO4	=	7CaS	+12H20	+	8002	(35)

Из реакций окисления сульфида кальция (36-39) вытекает, что для получения извести, не содержащей сульфидной серы, необходимо обрабатывать фосфоизвесть газами, содержащими кислород. Для этого необходимо при переработке фосфогипса создать окислительные зоны в реакционной зоне, либо обеспечить чередование восстановительной и окислительной зон.



Фиг. 3. Равновесное давление элементарной серы (S₂) в зависимости от температуры (реакций 40-43, 36).

 $0_2 + 2CaS = 2CaO + S_2$ (36)

 $2 0_{2} + 2CaS = 2CaO + SO_{2} + 0.5 S_{2}$ (37)

 $1,5 O_2 + CaS = CaO + SO_2$ (38)

 $20_{2} + CaS = CaSO_{4}$

Наиболее вероятной реакцией получения оксида кальция и элементарной серы является реакция (36), хотя теоретически возможно и протекание прямого восстановления (40-43, фиг.3):

 $6C0 + 2CaSO_{\mu} = 2CaO + S_{2} + 6CO_{2}$ (40)

 $6H_2 + 2CaSO_4 = 2CaO + S_2 + 6H_2O$ (4I)

$$3CH_{\mu} + 4CaSO_{\mu} = 4CaO + 2S_2 + 6H_2O + 3CO_2$$
 (42)

$$6C_2H_6 + 14CaSO_4 = 14CaO + 7S_2 + 18H_2O + 12CO_2$$
 (43)

Таким образом, в результате проведенной работы определены равновесные состояния при высокотемпературной переработке фосфогипса по разным вариантам.

Литература

I. Кярблане Э.Х., Кууск А.А.-М., Куусик Р.О. Термодинамический анализ процесса высокотемпературной обработки фосфогипса. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та. № 479, 1980, с. 21-28.

2. Тинт П.А., Кярблане Э.Х., ТюрнЛ.И., Куусик Р.О. Термодинамический анализ процесса разложения фосфогипса. XII Всесоюзн. научн.-техн. конф. "Технология неорг. веществ и мин. удобр." Чимкент, 1981, с. 407-409.

3. Маракян Э.К., Хечумян Е.М., Григорян Г.О. Термодинамика процесса диссоциации сульфата кальция в присутствии и в отсутствие кварцевого песка и углерода. – Армянский химический журнал, XXXI, № 8, 1978, с. 572-578.

(39)

L. Turn, P. Tint, E. Karblane

Equilibrium in the System of Calcium Sulphate - Mineral Impurities - Reducers

Summary

A theoretical investigation of the process of decomposition of $CaSO_4$ in the presence of gaseous reducing agents $(CO, H_2, CO + H_2, hydrocarbons)$ and mineral impurities $(SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Fe_2)$ contained in phosphogypsum, has been carried out. A computation method for determination of partial pressure of gaseous components has been worked out. Equilibrium ratio for different purposes of the decomposition of phosphogypsum producing SO_2 , S_2 or CaS has been determined.



№ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 661.842.532.004.8

Х.И. Вескимяэ, Р.О. Куусик

ДИФФУЗИЯ РЕАГЕНТОВ В ГРАНУЛАХ ФОСФОГИПСА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Восстановительное разложение фосфогипса на сернистый газ и известь является гетерогенным эндотермическим процессом, включающим подвод тепла к частицам, диффузию газообразных реагентов и химическую реакцию.

Проведенный нами анализ экспериментальных и расчетных данных позволил установить, что разложение фосфогипса зависит от различных факторов и скорость его в целом лимитируется скоростью диффузии газообразных реагентов внутри гранулы [I]. В настоящей статье излагаются результаты исследования, проведенного с целью уточнения характера внутренней диффузии и разработки количественного описания этого процесса.

Восстановительное разложение фосфогипса проведено в крупнолабораторной печи псевдоожиженного слоя с сжиганием газового топлива при недостатке воздуха. Исходным сырьем служили гранулы фосфогипса из апатита, гранулированные без связующих добавок в ИОНХ АН Армянской ССР. Химический состав двух проб приведен в таблице I, в составе второй пробы содержится 6 % кокса.

Таблица І

Химический состав исходных проб

M TTOOL	Содержан	ие в пере	есчете на	a cyxoe Bei	цество, %
1. WDOOR	CaO	SO3	CaSO ₄	прочие	<u>CaO</u> SO ₃
(без кокса)	39,40	56,30	95,70	4,30	0,699
(C KOKCOM)	36,64	52,90	89,54	10,46	0,693

85

Для послойного снятия материала с гранул использован специальный прибор – истиратель, состоящий из шероховатого вращающегося диска, заключенного в кожух, трубы для загрузки исходных гранул и коробки для сбора порошка [2].Одновременно в прибор загружалось 500-700 гранул (IO-I5 г) узкой гранулометрической фракции. Послойно удаленный материал и оставшиеся ядра анализировались на содержание общего и активного оксидов кальция и общего сульфата, по которым была рассчитана степень разложения фосфогипса.Средний исходный и текущий радиусы гранул были рассчитаны по массе истертого и оставшегося материала, количеству и кажущейся плотности гранул.

Восстановительное разложение фосфогипса проведено с варьированием продолжительности (3-20 мин) и температуры (1000-II50 ^OC) обработки, коэффициента расхода воздуха и размеров гранул.

Результаты опытов влияния продолжительности и температуры обработки в виде зависимостей коэффициента разложения фосфогипса и содержания активного оксида кальция в фосфоизвести (у,%) от глубины истирания гранулы (х, мм) (при использовании только газовых восстановителей) приведены на фиг. I и 2. Видно, что в пограничном слое гранулы коэффициент разложения имеет максимальное значение и снижается по мере углубления в гранулу с различной скоростью, в зависимости от времени и температуры обработки. При приближении к ядру гранулы у в меньшей мере зависит от расстояния

с поверхности и может, начиная с определенного радиуса, даже не меняться. С увеличением времени и температуры обработки фосфогипса общий характер кривых существенно не изменяется, но зона с высокой степенью разложения (I) увеличивается, а зона резкого снижения степени разложения (I) движется в глубь гранулы. Кривые зависимостей содержания активного оксида кальция в фосфоизвести от глубины истирания гранулы имеют сходный характер с кривыми зависимостей степени разложения (фиг. 2).

Для обобщения экспериментальных данных полученные зависимости представлены в полулогарифмических координатах на фигуре 3, откуда видно, что натуральный логарифм степени разложения фосфогипса и содержания активного оксида



Фиг. 1. Изменение степени разложения (у,%) от расстояния с поверхности гранулы (х, мм) в зависимости от продолжительности обработки: А – при 1050 °С, Б – при 1100 °С, 1-3 мин., 2-5 мин., 3-10 мин., 4-20 мин., α – 0,8, фр. 3-4 мм.



Фиг. 2. Изменение степени разложения (сплошные кривые) и содержания СаО_{акт} (пунктирные кривые) (γ,%) от расстояния с поверхности гранулы (х,мм) в зависимости от температуры обработки, 1 – 1000 °C, 2 – 1050 °C, 3 – 1100 °C, 4 – 1150 °C, α = 0,8, 5 мин., фр. 3-4 мм.







Фиг. 4. (Изменение степени разложения (у,%) в зависимости от расстояния с поверхности транулы (х,мм) в гранулах с коксом (1) и боз кокса (2), 1050 °C, 5 мин, $\alpha = 0.8$, фр. 3-4 мм.

кальция в фосфоизвести зависит прямолинейно от глубины слоя гранулы. Однако поскольку эти линии ломаные, можно предполагать существование нескольких зон с различной скоростью диффузии. При низких температурах и кратковременной обработке концентрационный градиент является наибольшим на поверхностном слое гранулы, затем следует зона с наименьшим градиентом (фиг. 3 А, кривые I и 2). При повышении температуры и продолжительности обработки на поверхности гранулы появляется зона, где концентрационный градиент небольшой (I), затем - зона с наибольшим концентрационным градиентом (П) и в глубине гранулы - опять зона с низким концентрационным градиентом (Ш) (фиг. 3 Б. кривая I). При дальнейшем повышении температуры и продолжительности разложения поверхностная зона с почти постоянным концентрационным градиентом (I) расширяется, а в глубине гранулы имеется зона с высоким концентрационным градиентом (П) (фиг. 3 Б, кривые 2 и 3) Таким образом, установлено существование двух или трех зон, в зависимости от условий термообработки гранул, NOI этом хорошо видно перемещение фронта с поверхности в глубь гранулы.

Характер кривых изменения степени разложения при исследовании влияния коэффициента расхода воздуха при восстановительном разложении фосфогипса такой же, как при изучении влияния температуры и продолжительности разложения. В полулогарифмических координатах можно установить наличие двух зон. Изучение влияния размеров гранул на изменение степени разложения показало, что установленные закономерности диффузии не зависят от диаметра гранул.

Содержание кокса как восстановителя в фосфогипсе изменяет характер кривых (фиг. 4). В результате равномерного его распределения в объеме гранулы степень разложения фосфогипса почти не изменяется, зон с различным концентрационным градиентом не наблюдается.

При обработке результатов экспериментов установлено, что коэффициент разложения фосфогипса в различных по глубине слоях гранул хорошо описывается следующим уравнением:

(I)

$$y = e^{u+ux}$$
,

где у - коэффициент разложения (%),

Х - расстояние от поверхности гранулы (мм),

си и b – эмпирические коэффициенты, зависящие от температуры и времени обработки, а также от вида и состава гранулы.

Значения коэффициентов приведенного уравнения и пределы существования отдельных зон представлены в таблице 2. Зоны пронумерованы в направлении от поверхности внутрь гранулы (I, П, Ш). Следует отметить, что константа b, выражающая градиент концентрации на единцу радиуса, зависит от условий разложения фосфогипса – с увеличением температуры и продолжительности разложения константа b уменьшается. Константа

b имеет самые высокие значения во П зоне, где градиент концентрации является наибольшим. Константа с мало зависит от условий разложения.

Для определения коэффициента диффузии в грануле при термообработке нами использована аналогия между теплои массообменом. Интерпретируя рассматриваемый процесс в аспекте внутренней диффузии, обработаны экспериментальные данные с помощью следующего уравнения [4]:

$$\frac{\overline{C}_{\tau} - C_{c}}{\overline{C}_{0} - \overline{C}_{c}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^{2} n^{2}} \exp(-\pi^{2} n^{2} F_{0}g)$$

$$F_{0}g = \frac{D \cdot \tau}{n^{2}}, \qquad (3)$$

- где \overline{C}_{τ} средняя текущая концентрация диффундирующего вещества в грануле,
 - С_с концентрация диффундирующего вещества в окружающей среде,
 - С_о начальная концентрация диффундирующего вещества в грануле,
 - Fog диффузионный критерий Фурье,
 - D коэффициент диффузии, м²/с
 - τ время, с
 - r радиус гранулы, м

Выражение $(\bar{C}_{\tau} - C_{c})/(C_{0} - C_{c})$ связано со степенью разложения следующим уравнением:

$$\frac{C_o - \overline{C}_\tau}{C_o - C_c} = 1 - \frac{\overline{C}_\tau - C_c}{C_o - C_c}, \qquad (4)$$

где $(C_o - \overline{C}_r)/(C_o - C_c)$ - степень разложения фосфогипса.

-	199	-ин-	12	40	55		45			25	40	55		40	30	25	,20	,20			
SAL CON		rpa IIIbi M·I	x>0,	x>0,	x>0,	1	x>0,	1	1	x>0,	x>0,	x>0,	1	x>0.	x>0,	x >0,	x > 0	X > 0	1		
		-доо -или- -до- -до-	966	000	000		000			000	000	000		000	000	000	863	, 950			
		DD X G M	66 0,	1 IG	33 I,	1)34 I	1	I	I 4 I	I IS	27 I.	1	I IG	37 I.	I SI	79 0,	72 0	1		
1		م	-0,6	-0,	-1-	1	-0,0	1	1	-0-	-0-	-0,	1	-0-	-0-	-0-	-0,-	-I.	1	B.	
	=	cd	2,13	2,60	4,00	1	2,71	1	I	2,29	2,60	3,19	1	2,60	2,44	I,39	2,68	2.75	I	ие дл	
		The to a se								25	40	55	60	40	30	25	20	20		данны	
		-		-	:0,55		:0,45			.≤0,	.≤0,	.≤0,	:>0,	:≤0,	. ≤0,	,0≥:	,0≥:	C 冬 D。		цены	
		аниць • I 0 ³	0,IE	0,40	35 <x<< td=""><td></td><td>30<x<< td=""><td>0.55</td><td>·0.75</td><td>K> 0]</td><td>[5 < ></td><td>40 < x</td><td>×</td><td>*</td><td>*</td><td>*</td><td>K>0]</td><td>~</td><td></td><td>ривед</td><td></td></x<<></td></x<<>		30 <x<< td=""><td>0.55</td><td>·0.75</td><td>K> 0]</td><td>[5 < ></td><td>40 < x</td><td>×</td><td>*</td><td>*</td><td>*</td><td>K>0]</td><td>~</td><td></td><td>ривед</td><td></td></x<<>	0.55	·0.75	K> 0]	[5 < >	40 < x	×	*	*	*	K>0]	~		ривед	
		rp.	×	××	0,	1	0,	*	X	.0	.0	0,					.0	~		де пј	
-		-феор нци- тна сорре	,992	,988	046 (,000	,958	,000	,939	,988	,993	,958	,988	,885	1964	,990	938		6, F	
		27 0 0 2 5	77 0	0	1		I O(0	I ®	0 6	0	0	0	0	0 .0		0	2		I N C	
	E	٩	-26,	-6,81	-5,64	1	-II,(-I,62	-0,8	-2,89	-6,8]	-6,89	-I,6	-6,8]	-7,46	I2,6(I7,06	I6,4'	1	OB I	
		ಹ	86	25	49		20	27	13	46	25	80	27	25	26	- 22	I3 -	- 09		OTILIT	
-		1	5	5,	6,0	1	7.	5 5,	5 5,	0 2,	5,	0 6,	0 5,	5,	4,	4,	0 6,	ີບໍ	1	pome	венно
1		аници I 0 ³	0		\$ 0,35		¢ 0,30	≤ 0,55	< 0°	≤0,I(≤0,4(≤0,6(≤0,I(M, K]	ercri
		w.	1	1	X	1	X	××	××	X	I	×	×	1	1	ł	×	1	1	1-4 M	OOTB
		коэф- фици- ент корре корре		1	[,000	916°C	579°C	0,832	0,927	[,000	-	0,872	0,832				1,000	1	0,936	E ILRI	MM C
	I				I5 1	057 (82 (87 (032 (I 14.		BI (87 (44]) II	CTABJ	4-5
	101	٩	1	1	•0-	•0-	-0-	0-	-0-	-I5	1	-0,-	-0-	I	1	1	-2.	1	.0-	JI CO	MM MM
		ಹ	ï	1	4,57	4,58	4,6I	4,56	4,56	4,12	1	4,63	4,56	I	1	1	4,68	I	3,56	рану	2-3
1	-фео	нт нт ас- ода оза- уха	8	8,	.8	8,	8,	8	8,	8,	.8	.8	8,	8.	,75	,95	8	8.	.8	Mep I	КПИИ
	- R	ники наки наки наки наки наки наки наки	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	pasi	фpai
1	Bpe	мя бот мин	3	Q	IO	20	3	S	IO	2	2	2	ß	2	2	ß	S	2	2	ние:	
	ипе-	гура- ра-	20	20	20	20	00	00	00	00	50	00	20	20	20	20	20	50	. 00	NMeda	
	n Ten	8000	IOI	IOE	JOI	IOE)II)II	II(IDC	IOE	. IIC	II .	. IO	. IO	. IO	. IO	5. IO	. IO	IdII	
	11 9		I.	à	3.	4.	5.	6.	7.	B TD	9.	IO	II	IZ	I3	14	15	IG	17		

Таблица

2

Значения коэффициентов уравнения $\eta = e^{\sigma + b_X}$

Уравнение (2) решено графически [4] по величине степени разложения по слоям. По найденным значениям критерия Фурье по уравнению (3) рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии для различных слоев гранулы, как ранее сделано при изучении диффузии реагентов в гранулах апатита и фосфорита в процессе гидротермической переработки [2, 3].



Фит. 5. Изменение коэффициента диффузии D (м²/с) по толщине (r/R) гранулы, А - в зависимости от температуры, 1 - 1000 °C, 2 - 1050 °C, 3 - 1100 °C, 4 - 1150 °C, 5 мин., α = 0,8. Б - в зависимости от продолжительности, 1 - 3 мин., 2-5 мин., 3-10 мин., 4-20 мин., 5 добавка кокса, 1050 °C, α = 0,8, 5 мин.

На фиг. 5 приведено изменение эффективного коэффициента диффузии в зависимости от температуры и времени обработки фосфогипса в кипящем слое. Как видно, коэффициент диффузии меняется в пределах (0,5-12)·10⁻¹⁰ м²/с и в общем случае уменьшается в направлении от поверхности к центру гранулы. Характер кривых зависит от температуры и времени обработки. При увеличении температуры и продолжительности обработки, а также в присутствии кокса на поверхностном слое гранулы, происходит сначала увеличение коэффициента диффузии, а затем его уменьшение (фиг. 5, кривые 3,4,5).

Таким образом, истиранием термически обработанных гранул фосфогипса и послойным определением их коэффициента разложения установлена экспоненциальная зависимость между коэффициентом разложения и расстоянием от поверхности гранулы. Найдено, что для процесса разложения фосфогипса характерно наличие фронта передвижения реакций с поверхности гранулы в глубь ее, а также, в общем случае, наличие трех зон протекания реакции с различной скоростью диффузии.

Литература

I. Куусик Р.О., Кууск А.А.М., Вейдерма М.А. Исследование кинетики процесса восстановления фосфогипса в псевдоожиженном слое. - Химическая промышленность, 1981. № 7. с. 409-411.

2. Куусик Р.О., Лухакоодер Э.Т., Вейдерма М.А. Диффузия реагентов в гранулах фосфорита в процессе гидротермической переработки. – Журнал прикладной химии, 1971, XLIУ, № 1, с. 20-26.

3. 3 н а м е н с к а я Ж.Н. Математическое описание процесса обесфторивания апатита. - Химическая промышленность, 1970, № II, с. 826-828.

4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., Высшая школа, 1967.

H. Veskimäe, R. Kuusik

Diffusion of Gas Reagents in the Particle by Thermal Decomposition of Calcium Sulfate

Summary

The diffusion of gas reagents in the particle by reductive decomposition of calcium sulfate has been studied. The exponential dependence upon decomposition coefficient and the distance from the surface of the particle, and the existence of three reaction zones with different rate of diffusion have been established. The value of efficient coefficient of the diffusion in the volume of the particle has been determined.



№ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 620.193

К. Шехтер, Н. Лохоняи, Будапешстский политехнический университет В. Калласт, Э. Талиметс Таллинский политехнический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕРКАПТАНОВ И АМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Многочисленные органические соединения со сравнительно большими молекулярными массами являются хорошими ингибиторами коррозии в различных средах.

Много работ посвящено исследованию соединений типа хинолинов и меркаптанов в качестве ингибиторов в чистых соляной и серной кислотах [I, 2, 3]. Выяснено, что меркаптаны являются более эффективными ингибиторами, чем хинолиновые соединения [3].

Поскольку ингибиторы применяются в количествах, промышленное производство которых нерентабельно, представляет определенный интерес применение в качестве ингибиторов веществ, потребляемых в других отраслях промышленности в значительных количествах или являющихся отходами промышленности. Резиновая промышленность потребляет в качестве вулканизирующих и улучшающих качество добавок многие органические вещества со сравнительно большими молекулярными массами. В настоящей работе нами исследовались как ингибиторы коррозии следующие соединения:

I) 2-меркаптобензимидазол



2).2-меркаптобензтиазол (каптакс)



3) поли-(2,2,4-триметил-І,2-дигидрохинолин)

4) N -оксидиотилен-2-бензтиазол-сульфенамид (2,4-морфолиниямеркаптобензтиазол)

5) 4-изопропиламинодифениламин

Поскольку перечисленные вещества труднорастворимы B воде, они применяются в виде I %-ных этанольных растворов. В качестве металла использовалась обычная углеродистая сталь в виде тонких пластинок общей поверхностью 30 см². Перед опытом образцы полировались и обезжиривались ацетоном. После взвешивания образцы погружались в растворы кислот как без ингибиторов, так и с добавкой вышеуказанных ингибиторов в количестве 0,05 г/дм³. Смеси кислот приготовлялись из IO, 15 и 20 %-ных растворов соляной и серной кислот в объемных соотношениях, указанных в таблицах. Температура при BCEX опытах была 50 +0,1 °C. По истечению 100 минут образцы вынимались из растворов, промывались водой и ацетоном и снова взвешивались. Перечисленные операции повторялись четыре раза для каждой пластинки. Убыль массы пластинок определялась для каждого из четырех последовательных 100-минутных ПОгружений.

Эффективность ингибиторов оценивалась коэффициентом торможения коррозии (§), вычисленным по убылям масс образцов (г/м² за IOO мин.), определенным как в ингибированных (m), так и в неингибированных (m_o) растворах. Результаты определения убыли массы пластинок за каждее 100-минутное погружение с порядковым номером і приводятся в таблице I.

Таблица І

Убыль массы пластинок углеродистой стали в смесях растворов соляной и серной кислот

Состав раствора	Убыль масс	сы (г/м ² за	100 мину	T)						
HCl : H ₂ SO ₄	ι = I	i = 2	i = 3	i = 4						
в смесях, приготовленных из IO %-ных растворов										
в указанных соотношениях										
IO : 0	40,8	46,3	50,3	51,8						
9:I	3I,7	36,9	4I,9	46,8						
I:I	2I,I	24,0	25,0	25,3						
I:3	15,4	16,0	I8,6	20,0						
0 : IO	17,9	15,4	I6,5	I6,3						
в смесях, пр	иготовленных	из I5 %-ных	растворо	B						
IO : 0	56,9	56,3	57,2	63,5						
9:I	51,7	50,9	55,0	60,4						
I : I	33,0	33,4	42,3	55,4						
I:3	27,3	29,6	32,8	42,4						
0 : IO	21,7	20,9	20,3	23,0						
в смесях, пр	иготовленных	к из 20 %-ных	растворо	B						
IO:0	107,I	100,8	99,6	75,3						
9:I	87,4	87,2	80,4	66,6						
I : I	47,2	59,9	60,5	64,6						
I:3	30,8	38,7	40,9	43,8						
0 : IO	26,7	24,9	25,7	23,7						

По результатам опытов, приведенным в таблице I, видно, что скорость коррозии углеродистой стали уменьшается с увеличением относительного содержания серной кислоты в растворах. С ростом концентрации растворов серной и особенно соляной кислот растворение металла ускоряется.

Для исследования ингибирующего действия ранее указанных органических соединений из предварительно приготовленных I %-ных растворов (растворитель 96 %-ный этанол) ингибиторов в растворе кислот добавляли такие количества, чтобы содержание их в кислой среде составляло 0,05 г/дм³.0пыты определения убыли массы образцов проводились согласно вышеописанной методике.

Таблица 2

Коэффициент торможения коррозии (_{Кср}) 2-меркаптобензимидазола в смесях, приготовленных из IO, I5 и 20 %-ных растворов соляной и серной кислот

time, and a many a market	Кср при концентрации исходных растворов						
Состав раствора							
HC1 : H2SO4	IO %	15 %	20 %				
IO : 0	12,2	7,I	5,0				
9:I	12,9	8,0	5,7				
I:I	I3,9	10,7	9,3				
I:3	13,8	14,7	I4,9				
0 : IO	21,7	33,I	33,6				

Таблица З

Коэффициенты торможения коррозии (_{ўср}) исследованных соединений (І-5) в смесях 20 %-ных растворов соляной и серной кислот

Cocman necmeone	Хср							
HC1 : H_SO	при содержании соединений (1-5)							
2 4	I	2	3	4	5			
IO:0	5,0	5,3	3,8	I,9	2,5			
9:I	5,7	6,2	3,9	Ì,8	3,I			
I:I	9,3	8,8	8,2	I,8	6,6			
I:3	I4,9	I3,0	II,I	7,4	6,9			
0 : IO	33,6	43,3	2,4	4,0	2,6			

В таблицах 2 и 3 представлены результаты определения эффективности ингибиторов в виде средних коэффициентов торможения (у_{ср}), рассчитанных из значений у за каждые четыре последовательных 100-минутных погружений.

Как видно из таблицы 2 при всех трех концентрациях исходных растворов кислот эффективность ингибитора 2-меркаптобензимидазола наименьшая для растворов, содержащих лишь соляную кислоту; она увеличивается с повышением содержания серной кислоты в смесях, достигая максимального значения в случае растворов, содержащих лишь серную кислоту. С повышением концентрации соляной кислоты в растворах эффективность ингибитора уменьшается. В чистой серной кислоте наблюдается обратное: в I5 и 20 %-ных растворах H₂SO₄ коэффициент торможения значительно выше, чем в I0 %-ном растворе. Исходя из вышесказанного, исследования ингибирующего действия остальных соединений проводили только в самых жестких условиях (в смесях, приготовленных из 20 %-ных растворов кислот).

Из приведенных в таблице З результатов опытов видно, что в смесях растворов соляной и серной кислот наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются 2-меркаптобензимидазол и 2-меркаптобензтиазол. Остальные соединения оказались менее эффективными и проявили удовлетворительную ингибирующую способность только при некоторых соотношениях HCl:H₂SO₄ в растворе.

Выводы

I. Установлено, что с повышением содержания серной кислоты в растворах, приготовленных из соляной и серной кислот, скорость коррозии углеродистой стали уменьшается.

2. Из меркаптановых и хинолиновых вспомогательных материалов резиновой промышленности оказались эффективными ингибиторами коррозии стали 2-меркаптобензимидазол и 2-меркаптобензтиазол, особенно при повышенном содержании серной кислоты в растворе.

Литература

І. Бесков С.Д., Балезин С.А. Уч. записки МГПИ им. В.И. Ленина. 44, 3, 1947.

2. Haar T.P., Khera R.P. - J. Appl. Chem., 1953, 3, 11, 520.

3. Riggs O.L., Every R.L. - Corrosion, 1962, 18, 262.

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

Investigation of Some Mercaptanes and Amines as Inhibitors of Acidic Corrosion

Summary

Some auxiliary materials of rubber industry have been studied as inhibitors of corrosion of carbon steel in solutions of hydrochloric acid and sulphuric acid and in mixtures prepared of these acids.

The inhibiting action of the compounds mentioned has been determined by measuring corrosion rates in acid solutions without inhibitors and in the presence of these compounds.

2-mercapto-bensimidasol and 2-mercapto-benstiasol showed themselves as effective inhibitors. Their ability to inhibit the corrosion of steel increases with the growth of the portion of sulfuric acid in solutions.

Three compounds which have been studied as well appeared'less effective inhibitors in acidic mediums. № 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.38

X.X. Хёдреярв, Р.Э. Отт, В.М. Паакспуу

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В БИОГЕОЦЕНОЗЕ МАТСАЛУСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

Состояние окружающей среды имеет непосредственное влияние на распределение тяжелых металлов (TM) в разных стадиях биологического круговорота. Города, промышленные и сельскохозяйственные центры, автомагистрали и др. повышают содержание ТМ в окрестности. Так как некоторые металлы (ртуть, кадмий, свинец) уже в малых количествах являются вредными для живых организмов, а другие (медь, кобальт, цинк, железо, марганец, молибден и др.), т.н. биометаллы, должны присутствовать в определенных концентрацилнных пределах, то необходий химический контроль содержания ТМ в окружающей среде. Вследствие взаимосвязи отдельных частей экосистемы только всесторонний химический анализ дает обоснованную информацию о состоянии среды. Объекты, отражающие состояние ТМ в окружающей среде, экоиндикаторы, должны обладать рядом свойств: T.H.

 способностью концентрировать соединения, содержащие металлы;

2) способностью отражать состояние системы;

- 3) распространенностью;
- 4) принадлежностью к цепи питания;
- 5) достаточно длинным сроком жизни;

6) коротким сроком биологического полураспада элемента в биосредах;

7) сроком пребывания в данной местности;

8) пригодностью к анализу.

IOI

Отличными экоиндикаторами, например, для ртути, кадмия, свинца, меди, цинка и марганца являются донные отложения водоемов [1], рыбы [2, 3], лишайники и иглы сосен [4], снег [5], бентос [6], перья птиц [2]. Для оценки перераспределения металлов вследствие человеческой деятельности. прежде всего следует знать их природный фон.

В Эстонии отсутствуют крупные сосредоточенные источники загрязнения среды тяжелыми металлами, как, например, металлургическое и крупные химические производства. Поэтому главным загрязнителем ТМ является интенсивное использование материалов, содержащих ТМ в малых количествах, например, фосильные топлива (сланцы, уголь, торф), а также краски (белила свинцовые, киноварь, кадмиевая красная), пестициды и фунгициды, этилированный бензин, удобрения и др. Не исключена также миграция поллутантов из ближайших высокоиндустриальных стран, расположенных вокруг Балтийского моря.

Для установления фоновой концентрации ТМ в Эстонии целесообразно исследовать их распределение в экосистемах заповедников. Далее приводятся результаты исследований разных экоиндикаторов и сравнение их по содержанию ТМ. Исследования проведены в Матсалуском государственном заповеднике в 1979-81 годы.

Матсалуский ГЗ находится на западном побережье ЭССР. Площадь заповедника составляет З9700 га, в том числе на акваторию приходится 26270 га. Восточную часть заповедника расчленяет река Казари с рукавами. Река Казари впадает в Матсалуский залив. Площадь в 3000 га занимает массив тростниковых зарослей, где гнездятся огромные колонии птиц [7]. Основная цель охраны природы на здешней территории - это сохранение нынешнего состояния. Немаловажное место в комплексе природоохранных мероприятий занимает химический контроль фона ТМ.

Вода. Распределение металлов в Матсалуском заливе и реке Казари определяется миграцией в системе "вода-грунт" и "вода-атмосферные осадки", а также антропогенным фактором, носящим здесь в основном сельскохозяйственный характер. Площадь водосбора реки Казари в семь раз превышает площадь залива, а протяженность речной сети достигает 70 км.

102

Вода как экоиндикатор нестабильна. Содержание растворимых соединений металлов зависит от общего состава воды как многокомпонентного раствора.

Химический анализ на ТМ проводился, как и для всех остальных экоиндикаторов, методом атомно-абсорбционной спектрометрии (АА). ТМ концентрировали соосаждением с сульфидом натрия и гидроксидом алюминия [5]. Свинец, кадмий, медь, цинк и марганец определяли пламенным АА-методом на приборе Пай-Юникам СП9-700, ртуть – беспламенным АА-методом на приборе, сконструированном в лаборатории ТПИ [8].

В течение 1980-1981 гг. проанализировали 36 проб воды. Средние содержания ТМ находятся в пределах: кадмий 0,01 - 0,15 мкг/л; ртуть 0,01 - 0,06 мкг/л; медь 0,3 - 3,3 мкг/л; свинец 0,2 - 3,5 мкг/л; марганец 1.5 -22,2 мкг/л; цинк 1.2 - 24.5 мкг/л.

Средние содержания в общем не превышают содержания в Балтийском море по Брюгману [9]:

кадмий	0,21 мкг/л;	ртуть	0,021 - 0,088 мкг/л;
медь	I,5 - 5,0 мкг/л;	свинец	0,64 мкг/л;
		ЦИНК	6.4 мкг/л.

Донные отложения. ТМ накапливаются в донных отложениях, но не всегда обнаруживается четкая зависимость между содержанием металлов в водной фазе и в отложениях. Роль донных отложений двоякая и зависит от условий, сложившихся в водоеме: они являются либо источником поступления веществ в воду, либо их аккумулятором. ^Направленность этих процессов определяется сорбционными свойствами донных осадков и условиями на границе раздела "грунт – вода".

Метод химического анализа зависит от желаемой информации: для получения общего содержания требуется полная минерализация и растворение пробы, а для выяснения т.н. подвижной части ТМ выщелачивают из донных осадков слабокислыми растворами. На диаграмме (фиг. I и 2) приведены содержания ТМ в донных отложениях в реке Казари как средние анализа 18 проб (для ртути 36 проб), полученных после минерализации смесью азотной кислоты и пероксида водорода (для определения ртути – смесью азотной и серной кислот).



Фиг. 1. Среднее содержание свинца, ртути и кадмия в некоторых экоиндикаторах Матсалуского ГЗ (в сухом веществе). 1 – яйца птиц; 2 – фитобентос; 3 – донные отложения; 4 – рыбы.



Фиг. 2. Среднее содержание меди, пинка и марганца в некоторых эконндикаторах Матсалуского ГЗ (в сухом веществе). 1 - яйца птиц; 2 - фитобентос; 3 - донные отложения; 4 - рыбы.

Содержания ТМ не превышают средних величин концентраций этих металлов в донных отложениях Балтийского моря [9]: ртуть 0,13 мг-кг; свинец ЗІ мг/кг; цинк I63 мг/кг; медь 37 мг-кг.

Донная растительность (фитобентос). Установлено, что все исследуемые виды растений активно поглощают ТМ. Среднее содержание ТМ (фиг. I и 2) получили из анализа семи видов: Cladophora glomerata Fucus vesiculosus Zostera marina

Cladophora glomerata Fucus vesiculosus Zostera marina Ceratophyllum demersum Lemna triscula Furcellaria fastigiata Potamogeton pectinatus

Для анализа пробы сушили при 40 ^оС и минерализировали смесью реагентов, как было показано для донных отложений. Относительно низкое число проанализированных проб (IO) дало весьма большую вариацию содержания ТМ.

Рыба. Исследовали преимущественно содержание ртути. Найдено, что в случаев загрязненной воды содержание ртути в рыбах зависит от массы рыбы (Esox lucius- щука, Perca fluviatilis - окунь). Средние содержания ТМ, представленные на фиг. I и 2, получили как результат анализов 8 видов (23):

Esox lucius	Perca fl	uviatilis	Leuciscus	idus
Tinca tinca	Rutilus	rutilus	Lota lota	
Scardinus erythroph	hthalmus	Stizostedi	on lucioper	rca

<u>Птицы</u> являются характерной частью Матсалуского заповедника. Исследование ТМ в птицах должно отражать движение металлов в цепи питания: вода – бентос – рнбн. Нами анализированы большая грудная мышца, перья (на ртуть) и яйца (желток, белок, скорлупа). Изучались следующие виды птиц: Somateria mollissima Mergus merganser Larus argentatus Aythya ferina Larus minutus Aythya fuligula Larus marinus Anas strepera

Распределение ТМ в трех фазах яйца различно: ртуть и кадмий накапливаются в белке, цинк и медь – в желтке, свинец и марганец – в скорлупе. На фиг. I и 2 приведены результаты, рассчитанные для сухого (40°) яйца в целом. Методика анализа соответствует ходу анализа фитобентоса.
На основе приведенных данных можно сделать вывод о пригодности выбора экоиндикаторов для описания фона ТМ в районах, имеющих характер Матсалуского заповедника. Окончательную программу подобного исследования можно составить после более длительного периода работы, а оценить адекватность результатов анализа и получить правильную и полную информацию о фоновом содержании ТМ можно только при совместном интерпретировании данных со специалистами разных областей – биологами, гидрологами, экологами и др.

Литература

I. L u J.C.S., C h e n K.Y. Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted surfacial sediments. - Env. Sci. and Techn., 1977, 11, 2, 174-182.

2. Johnels A., Tyler G., Westermark T. History of mercury levels in Swedish fauna. -Ambio, 1979, 8, 4, 160-168.

3. Nuorteva P., Häsänen E., Nuorteva S.L. The effectiveness of the Finnish anti-mercury measurements in the moderately polluted area of Hämeenkyrö.
- Ympäristö ja Terveys, 1975, 6, 8, 611-635.

4. Lodenius M., Laaksovirta K. Mercury content of Hypogymnia physodes and pine needles affected by a chlor-alkali works at Kuusankoski, SE Finland. -Ann. Bot. Fennici, 1979, 16, 7-10.

5.0 т т Р., Хёдреярв Х., Пец Л. Определение содержания ртути, свинца, меди и цинка в талой воде. -Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с. 61-65.

6. 0 t t R., Y a n k o v s k y H. Mercury in the southern part of the Gulf of Finland. - Finnish Marine Research, 1980, 248, 68-72.

7. Miilmets A. Matsalu. Tallinn, Eesti Raamat, 1981. 8. В е л л е н д Э., 0 т т Р. Определение содержания микроколичеств ртути на спектрофотометре. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 377, с. 41-45.

9. Brügmann L. Zur Verteilung einiger Schwermetalle in der Ostsee – eine Übersicht. – Acta Hydrochim. Hydrobiol., 1977, 5, 1, 3-21.

H. Hödrejärv, R. Ott, V. Paakspuu

Heavy Metals in the Biogeocenosis of the Matsalu Nature Reserve

Summary

The ability of certain natural objects (ecoindicators) to accumulate metallic elements has become a useful tool in the study of regional differences in heavy metal content (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn) in the Matsalu State Nature Reserve on the western coast of Estonia. A comparison of the mean concentration of these metals has been shown in the bottom sediments, water, eggs of birds, phytobentos, fishes. № 452

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.257.5;502.7

А.Я. Ваарманн, Х.Х. Хёдреярв

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕЛЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Соединение серы относится к числу наиболее распространенных загрязнителей атмосферы. Основными источниками coединений серы, а главным диоксида серы являются сжигание топлива и бензина, переработка нефти и металлургия [1]. Высокая концентрация диоксида серы в атмосфере приводит к таким нежелательным явлениям. как коррозия металлов. 3200левания животных организмов, повреждения растительного покрова. Попадая в воду, почву, растительные и животные организмы, диоксид серы обычно окисляется до сульфата. Поэтому контроль наличия соединений серы обычно проводится путем измерения концентрации сульфат-ионов. Поскольку определение содержания сульфатов является длительным и B03можно лишь в пределах высоких концентраций, в последнее время разработан ряд новых методов (табл. I). Несмотря на широкое применение этих методов для контроля загрязнения окружающей среды поиски более чувствительных и селективных методов продолжаются.

Объекты, анализируемые с целью контроля состояния окружающей среды, содержат до IOO мг/л сульфат-ионов. В этой области подходящим можно признать метод Майера и др. [I5], взятый нами за основу и модифицированный в метод амперометрического титрования с платиновым вращающимся электродом, ранее нами успешно использованным для определения хлоридионов [2]. Основной идеей метода является замена сульфатиона на хромат-ион с использованием в качестве осадителя хромата бария в кислой среде и титрованием хромат-иона.

Таблица І

Методы определения сульфатов в природных водах

Название метода	Пределы кон- центрации	Относи- тельная ошибка, %	Литера- тура
Колориметрическое определе- ние дифенилкарбазидным ме- тодом	0,005-0,015 мг-экв.	3,5	3
Фотоколориметрический метод определения по из- бытку хромата Фотометрический метол с	4-20 мг-экв./	Л	4, 5
хлоранилатом бария		< 3	6
Турбидиметрический или не-	2-10 мг/л	< 6	7.8
фелометрический метод			
Фотометрическое титрование			9
р-ром хлорида бария в при-			
сутствии торона			
Иодометрический метод			IO
Титриметрический метод			
а) комплексонометрический	I г/л	<2,8	II
б) с помощью сульфоназо			12
в) с двухнатриевой солью			
тетраоксихинона (I)	55-500 мкг	<7,8	13
Г) С ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ТОКОМ	0,1-200 мг/л	0,3	I4
д) с термометрическим			
титрованием		0,3	17
Полярографическое опреде-			
ление			15, 16
Амперометрическое титрование			18
с двумя медными электродами			
Флуориметрический метод	<20 MRT		20
Раман-спектроскопический			
метод	50-75 мг/л		21
Автоматический метод с за-			
мером элекфропроводимости			22

Экспериментальная часть

I. Использованные реактивы

I. Солянокислый раствор хромата бария

Основной реактив готовят растворением отдельно 29,45 г K₂Cr₂O₇ и 20,0 г КНСО₃ в воде. Растворы смешивают и объем доводят до 700 мл, подогревают до кипения и к раствору добавляют раствор хлорида бария (48,76 г ВаСl₂ · 2H₂O в 200 мл воды). Осадку дают отстояться и раствор сливают сифоном. К осадку добавляют воды до 500 мл и полученный реактив хранят в темной бутыли.

Реактив для осаждения сульфат-ионов готовят следующим образом. Основной реактив тщательно перемешивают, пипетируют 50 мл, добавляют I г Вазо₄, 30 г КС1, IOO мл 25 %-ной соляной кислоты и доводят водой до 500 мл.

- 2. Соль Мора Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O.
- 3. Перманганат калия, КМпО,.
- 4. Серная кислота H2SO4,0,025 М и 0,0025 М раствор.
- 5. Аммиак, NH3 H20, 25 %-ный раствор.
- 6. Соляная кислота, нс1, концентрированный раствор.
- 7. Хлорид аммония, NH Cl, IO %-ный раствор.
- 8. Желатин, 0,5 %-ный раствор.
- 9. Аргон, Аг, газ.

П. Методика определения

В колбу на 50 мл отбирают определенное количество (10 - 25 мл) пробы, содержащей сульфат-ионы, добавляют I - 2 капли концентрированной соляной кислоты для подкисления (pH = I - 2) и IO мл солянокислого раствора хромата бария. Раствор отстаивают для осаждения сульфата бария в течение 2-3 часов. Затем с осадка пипетируют раствор в необходимом количестве в колбу на 25 мл и нейтрализуют 25 %-ным раствором аммиака до pH = 7-8. Далее раствор доводят водой до метки и оставляют на 2-3 часа для осаждения избытка хромата бария. Из раствора, отфильтрованного через сухой фильтр, пипетируют объем, необходимый для титрования, подкисляют соляной кислотой до pH = I-2 и добавляют I,5 мл 0,5 % раствора желатина. Концентрацию раствора соли Мора выбирают в соответствии с концентрацией титруемого раствора 0,0I-0,00I М. При титровании используют вращающийся платиновый электрод (600 об/мин.) в качестве анода и насыщенный каломельный электрод - в качестве катода. Последний подсоединяют к титруемому раствору с помощью солевого мостика. К электродам прилагается напряжение 0,8 В. Титрование заканчивают, когда скорость подъема силы тока становится постоянной. Объем титранта, отвечающий эквивалентной точке, находят по графику (фиг. I).

Ш. Обсуждение результатов

В основу метода положено осаждение сульфата раствором хромата бария в кислой среде

$$BaCr_{2}O_{7} + SO_{4}^{2} = BaSO_{4}I + Cr_{2}O_{7}^{2}$$

и титрование выделяющегося дихромат-иона раствором соли Мора [23], где протекает реакция:

 $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$

Согласно этой реакции в расчетах результатов на 6 моля Fe (II) соответствует I моль so²⁻.

Ошибки анализа в основном обусловлены осаждением сульфата и хромата бария, поскольку их произведения растворимости близки

Для определения потенциала титрования пользовались полярограммой растворов с различной концентрацией ионов железа (II) (фиг. 2).

Предельный диффузионный ток достигается при потенциале 0,8 В.

Воспроизводимость результатов анализа была проверена определением содержания сульфат-ионов из растворов серной кислоты с известной концентрацией.

На основе данных таблицы 2 относительная ошибка остается в пределах 2 % до концентрации 200 мг/л.







Фиг. 2. а) диффузионный тох в зависимости от концентрации железа (11) (C₁<C₂<C₃) и выбор потенциала для титрования (0,8 в); б) кризые амперометрического титрования с раствором соли Мора.

Таблица 2

Точность определения сульфат-ионов

Введено so ₄ ²⁻ мг/мл	Колич. опы- тов	Определено 	Дисперсия S ²	Точ- ность ± $\varepsilon_{0,95}$	Относитель- ная ошибка, %
0,2696	6	0,2688 0,2686 0,2686 0,2685 0,2685 0,2685	I,54 •10 ⁻⁶	0,0013	0,49
0,1348	6	0,1330 0,1343 0,1343 0,1349 0,1343 0,1356	0,92 •10 ⁻⁶	0,0010	0,74
0,0270	6	0,0244 0.0263 0,0263 0,0257 0,0283 0,0277	2,31 •10-6	0,0016	5,9

Литература

I. Актуальные проблемы изменения природной среды за рубежом (под ред. А.М. Рябникова). М., 1976.

2. Хёдреярв Х., Пиксарв А., Ваарманн А. Материалы У Всес. симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Гидрохимические аспекты самоочищения. Таллин, (1975), IOI.

3. Соловьев Н., Гидрохимические материалы, (1966), <u>41</u>, 36.

4. Бабкин Г., Вебер Я., Авербух М. – Изв. высш. уч. завед. – Химия и химическая технология, (1966), <u>9</u>, 154. 5. Vinayak C., Seth S., Husain Knadim. - Indian J. Tehnol., 1966, 4, 344.

6. Carlson H., Rosell R., Wallejos W. - Analyt. Chem., 1967, <u>39</u>, 688.

7. Tabatabon M. - Sulphur Inst. I., 1974, 10, 11.

8. Ковальцов В., Коновалов Р. Гидрохимические материалы, (1966)41, 43.

9. Fishman M., Pascoe R., - Geol. Surv. Profess. Pap., 1970, 700, 222.

IO. Lambert J., Makzo D. - Anal. Chim. Acta, 1971, <u>54</u>, 530.

II.Fernandez del Riego A., - Bol. Inst. exp. oceanogr., 1965, <u>120</u>, 13.

I2. Тоэй Кедзи, Кобатакэ Тошко, Бунсеки Кагаку, (1968), <u>17</u>, 589.

I3. Handa B. - Indian J. Chem., 1965, 3, 368.

I4. Pungor E., Balazs L. - Mikrochimica Acta, 1960, Hf. 1, 118.

I5, Mayer J., Hluchan E., Abel E. -Anal. Chem. 1967, <u>39</u>, 1460.

I6.Humphrey R., Laird C. - Anal. Chem., 1972, <u>43</u>, 1815.

I7.Millero F., Schrager S., Hansen H. - Limnol. and Oceanogr., 1974, <u>19</u>, 711.

I8. Борк В., Сальникова К. – Ж. аналит. химии, (1968), <u>23.</u> 901.

I9. Лотошникова Ю., Кукишев О. Хим. волокна, (I968), н. <u>I</u>, 72.

20. Norsu Toshiko. - Hokkaido Kyoiku Daikaku Kiyo, 1972, <u>23</u>, 35.

2I.Baldwin S., Brown C. - Water Res., 1972, <u>6</u>, 1601.

22.5 tainton M. - Limnol. and Oceanogr., 1974, 19, 707. 23.Kolthoff J., May D. - Industr. and Eng. Chemistry, 1946, <u>18</u>, 208.

A. Vaarmann, H. Hödre järv

An Amperometric Method for the Sulfate Determination

Summary

Sulfate is precipitated from an acid solution with $BaCrO_4$. The chromate, equivalent to sulfate, is titrated with $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. An excess of $BaCrO_4$ is precipitated before the titration with ammonia and separated. The determination limit is $O_0O2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$.

№ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.422:546.57

К.В. Керм

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ СЕРЕБРА В СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ

Физические свойства полупроводниковых соединений зависят от наличия в них примесей. В связи с этим возникает необходимость в разработке чувствительных аналитических методов определения микропримесей 10^{-2} - 10^{-5} % из малых навесок вещества с высокой точностью.

Для легирования полупроводниковых соединений A^{II}B^{УI} применяют примесь серебра одновременно с галогенидами.

Настоящая работа посвящена определению примеси серебра в селениде кадмия в присутствии хлоридов. Для определения выбран атомно-абсорбционный метод атомизацией в пламени.

Обычно атомно-абсорбционное определение серебра в пламени проводится из кислых растворов [I, 2], но так как серебро образует труднорастворимые соли с селенистой и соляной кислотами (ПР $A_{g_2} \ge 0_3 = 9, 8:10^{-16}$, ПР $A_{qCL}=I, I\cdot 10^{-10}$) в данном случае для определения выбрана аммиачная среда, в которой серебро образует растворимые комплексы ($[Aq(NH_3)_2]^+$, $K_{HeCT} = 5, 8\cdot 10^{-8}$) [3].

Методика эксперимента

Из селенида кадмия марки "осч" приготовляли смеси с различным содержанием серебра и хлорид-ионов. Навеску смеси в 0,5 г растворяли в IO мл разбавленной (2:I) азотной кислоте ("осч"). Избыток кислоты удаляли выпариванием, после чего остаток растворяли в IO мл разбавленного (I:I)раствора аммиака, переливали в мерную колбу (25 мл) и доводили до метки 5 %-ным раствором аммиака. Основной эталон сравнения, содержащий IOO мг/л серебра, готовили растворением серебра ("хч") в азотной кислоте. Рабочие эталоны сравнения, содержащие 0,02-4,0 мг/л серебра, готовили последовательным разбавлением основного эталона 2M раствором смеси аммиака и нитрата аммония.

Определение проводили в пламени ацетилен-воздух на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы "Пай-Юникам" SP9 - 700 (Англия).

Рабочие параметры атомно-абсорбционного определения: Аналитическая линия серебра 328,07 нм Ширина выходной щели 0,5 нм Длина щели горелки I00 мм Разрядный ток лампы 4,0 мА Скорость потока ацетилена I,0 л/мин Скорость потока воздуха 4,I л/мин

Для калибровки зависимости атомного поглощения от концентрации серебра в растворе использовали двухэталонный вариант программы вычислительного устройства спектрофотометра в следующих интервалах концентраций: 0,020-0,040; 0,20-0,40; 1,00-2,00; 2,00-4,00 мг/л.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Определение серебра проводили в аммиачных растворах. Результаты опытов определения серебра показывают, что присутствие хлоридов в пределах концентрации 1.10⁻³ – 1.10⁻¹ моль/л не влияет на определение серебра (табл. I).В таблице I приведены средние арифметические данные из 6 проб.

По литературным данным [4] наблюдается существенное уменьшение поглощения линии серебра в присутствии хлоридов, что объясняется тем, что происходит вынос молекул AgCl из атомизатора. Влияние хлоридов можно устранять связыванием хлорид-ионов в хлорид аммония, который легко возгоняется при температуре ~ 340 °C.

Полученные результаты анализа подтверждают, что присутствие хлорид-ионов в амииачной среде не влияет на определение серебра. Результаты анализа хорошо согласуются с содержанием серебра в образцах (табл. I и 2).

Таблица І

Результаты атомно-абсорбционного определения серебра

Ввелено	Найдено Ад ⁺ , мг/л									
Ад ⁺ , мг/л	Содержание хл	астворе,	моль/л							
	0,001	.0,0I	0,1	Sec. 1						
4,00	3,98	3,96	3,97	1.748						
I,00	0,98	0,99	0,98							
0,20	0,20	0,19	0,19							
0,040	0,040	0,041	0,040)						

Таблица 2

Оценка погрешности результатов анализа

Введено Ад, %	Число опы- тов	Среднее арифмети- ческое, %	Дисперсия S ² · 10 ⁸	Точность <u>+</u> ⁸ 0,95	Ошибка % отн.
1,00.10-2	6.	0,98-10-2	2,4	1,6.10-4	I,6
4,00.10-3	6	4,08.10-3	2,0	I,5·I0 ⁻⁴	3,7
2,00.10-3	6	1,97.10-3	I,I	I,I·10 ⁻⁴	5,6
2,00.10-4	6	2,04.10-4	I,4·I0 ⁻³	3,9.10-6	I,9

Полученная точность и ошибка определения включают как ошибку подготовки проб к анализу, так и ошибку измерения. Последняя зависит от концентрации определяемого элемента. На пределе чувствительности измерительного прибора (0,04 мг/л) наблюдается высокая точность определения (отн. ошибка 2 %). Предел обнаружения серебра в пламени ацетиленвоздух 0,01 мг/л.

Выводы

Разработана и изложена методика атомно-абсорбиненного определения примеси серебра в селениде кадмия в иламени ацетилен-воздух без отделения от основы в присутствии хлоридов. Приведенная методика позволяет определить из навески 0,5 г до I·10⁻⁴ % серебра. Относительная ошибка определения не превышает 6 %.

Литература

I. M i n k k i m e n P. A method for the correction of background absorption in silver analysis of calcareous samples. - Atomic Absorption News-letter, 1975, 14, 71-72.

2. Бажов А.С., Соколова Е.А. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение серебра и золота.-ЖАХ. 1977. т. 32. с. 65-69.

3. Stability constants of metal-ion complexes. London, The Chemical Society, 1964.

4. Агапова Т.Е., Полякова В.В., Седых Э.М. Определение серебра атомно-абсорбционным методом в продуктах цветной металлургии. - ЖАХ, 1978, т. 33, с. 1285-1289.

K. Kerm

Atom-absorption Determination of Silver in Cadmium Selenide

Summary

An atomic-absorption method for determining silver in cadmium selenide samples in acetylene/air flame has been studied. A procedure has been developed for determining silver in ammonium solution without matrix separation and in presence of chlorides.

The detection limit in 0,5 g sample is 1.10^{-4} % of silver. The relative error of the method does not exceed 6 %.

I20

№ 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.432:546.161

К.Д. Хельп

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ПОЧВ

Интенсивное развитие сельскохозяйственного производства вызывает необходимость резкого увеличения объемов применения минеральных удобрений. Внесение в почву значительных доз удобрений ставит задачу более подробного изучения процессов усвоения питательных компонентов растениями, характера и размеров миграции компонентов удобрений по профилю почвогрунта, а также разработки рациональных способов применения удобрений. Наибольшую опасность представляет применение необоснованно высоких доз хорошо растворимых в воле удобрений. Избыток неусваиваемых компонентов этих удобрений находится обычно в несорбирующейся почвой форме и может загрязнять водные источники. На опасность загрязнения водных источников в воде хорошо растворимыми нитратами указывают многие исследователи [1]. Общеизвестна также эвтрофикация многих водоемов из-за обогащения воды питательными веществами, в том числе и относительно труднорастворимыми фосфорными соединениями [2].

Кроме питательных элементов в минеральных удобрениях содержатся обычно примеси, являющиеся иногда токсичными веществами. Так, например, в фосфорных удобрениях может содержаться на одну тонну фосфора до IOO-I20 кг биологически очень активного и токсичного компонента фтора [3].

В отличие от питательных компонентов минеральных удобрений действие фтора в почвах изучено недостаточно. Наши предыдущие исследования показали, что фтор может усваиваться растениями в значительных количествах [4] и вымывается из почвы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования распределения водорастворимого фтора суперфосфата в водных вытяжках почв. Для изучения действия почв как коллектора фтористых соединений суперфосфата были использованы водные вытяжки различных почв. Для этого в пробы предварительно было введено соответствующее количество мелкораздробленного суперфосфата. В опытах варьировались соотношения почвы, суперфосфата, воды, а также время контакта фаз. Взвешенное количество смеси почвы с суперфосфатом помещали в коническую колбу, заливали дистиллированной водой, встряхивали в течение З минут и, при необходимости, профильтровывали. При четырехмесячной продолжительности опытов водные вытяжки оставляли неплотно закрытыми и, по мере испарения, доливали соответствующим количеством дистиллированной воды. В суперфосфате содержалось 19,2 % Р.О., 0,97 % общего и 87 мг/кг водорастворимого фтора. Содержание Р.0, в суперфосфате определяли известным методом для фосфорных удобрений [5]. Анализ почвы выполняли по соответствующим агрохимическим методам исследования почв [6]. Общий фосфор определяли Meтодом растворения в хлорной кислоте с последующим колориметрическим определением фосфора. Железо из этого кислотного раствора удаляли по методу Уоррена и Пью осаждением раствором К, Fe(CN) . Фтор определяли фторселективным электродом. Для перевода фтора в раствор пробы почвы и суперфосфата обрабатывали 60 %-ным раствором хлорной кислоты. Для поддержания необходимой ионной силы, а также с целью устранения действия мешающих ионов к кислотному раствору прибавляли необходимое количество раствора буфера-комплексообразователя, который был получен растворением 40 г лимоннокислого натрия или калия и 4,0 г комплексона СДТА (транс-I,2диаминоциклогексантетрауксусная кислота) в I литре воды. рН полученного раствора доводили до 7,0 +0,1 0,2 М раствором NOOH.

Пробы почв со значительно отличающимися составами и свойствами были отобраны из различных мест.

Результаты анализов почв приведены в таблице I.

Для выяснения поглощения фтора при опытах пробам почв прибавили размельченного суперфосфата в таком количестве, чтобы содержание водорастворимого фтора в пробах было при-

* 814 * 0 8		Примечание					Содержание водораств.	Ca ²⁺ 168 Mr/Rr	Mg ⁴ 3I mr/kr	Содержание водораств. Сд ²⁺ 214 мг/кг Мg ²⁺ 3,2 мг/кг
4	ние	водораст- воримого фтора от фтора, %	19,0	I9,2	20,3	22,5	27,7			54,2
100 m	Содержа	водора- створи- мого фтора, мг/кг	ω	5	II	14	S			I3
	A.	фтора, мг/кг	24	26	54	62	I8			24
	P,05	вало- вая,	0,16	01.0	·0,I4	0,28	0,I3			II°0
почв	LYMYC,	69	2,4	t	3,0	4,7	I ,4			5,2
серистика	3oun-	HOCTB,	06	32	82	83	76			64
Характ	pH vr.	-	3,5	4,75	4,9	5,9	7,0			7,4
	pHun	- u2u	4,2	4,9	5,4	6,3	7,2			7,6
	W, %	A A	24	40	32	34	82			6I
	Пробы	• A .	н	2	n	4	Q			9

I23

K O

E

2			й опыта	8	I	ର୍ଥ	ი	4	5	9	Ŀ	8	6	IO	П	I2	13	I4	IS
чв с суперфосфатом		Поглошение водораство- римого фто- ра, в %		2	92,0	70,2	70,5	80,8	45,0	44,0	61 , 5	20,4	22,5	86,2	52,8	54,6	63,2	37,6	30,2
	octuar om	Содержание	фтора в филь- трате от рас- четного, в %	9	8,0	29,8	29,5	I9,2	55,0	56,0	38,5	79,6	77,5	I3,8	47,2	45,2	36,8	62,4	69,8
	Mana a and		фтора в фильтрате, мг/л	. 5	0,64	2,4	2,30	0,76	2,20	2,24	0,77	I,60	I,55	0,55	I,89	I ,8I	2,94	2,49	I,40
и ришажиот п	NI VOUWLING V	Время кон- такта про- бы с водой		4	З мин.	48 uac.	4 Mec.	З мин.	48 uac.	4 mec.	З мин.	48 uac.	4 Mec.	З мин.	48 uac.	4 mec.	4 Mec.	4 mec.	4 mec.
Распределение фтора в водных		Соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж		en en	I:2,5			I:5,0			I:I0,0				I:5,0		I:2,5	I:5,0	I:I0,0
		Растианнов со-	держание водо- растворимого фтора, мг на 1 кг твердой фазы	2				20							20			20,5	
		Ппобы	SPOOL	-				н							2			3	

I24

Пипуон

C

I

	8	16	61 18	20 21 22	23 24 25	28 23 28
	7	36,5	83,2 68,5 67,5	71,3 41,2 44,6	62,8 36,8 35,7	64,4 26,2 37,1
North Contraction of the Contrac	6	63,5	I6,8 31,5 32,5	28,7 58,8 55,4	37,2 63,2 64,3	35,6 73,8 66,9
and the second se	5	2,54	I,34 2,52 2,60	1,15 2,35 2,21	0,74 1,26 1,29	1,42 2,95 2,67
	4	4 mec.	З мин. 48 час. 4 мес.	3 мин. 48 час. 4 мес.	3 мин. 48 час. 4 мес.	3 мин. 48 час. 4 мес.
	3	I:5,0	I:2,5	I:5,0	1:10	I:5
	S	20,5	20,0			20,I
	I	4	വ			9

I25

Продолжение табл. 2

11

близительно одинаковое ~20 мг на I кг смеси. Результаты опытов, при которых варьировалось соотношение твердой и жидкой фаз, а также время контакта, приведены в таблице 2.

На основе этих данных можно сказать, что при систематическом анализе примененный трехминутный контакт почвы с водой недостаточен для растворения водорастворимого фтора из смеси, а 48 часов достаточно для установления равновесия обратимого процесса растворения.

С увеличением количества воды в водных вытяжках увеличивается также количество фтора, извлеченного из твердой фазы при всех опытах, что также свидетельствует о равновесном растворении.

В опытах 8 и 9, II и I2, 2I и 22 и особенно в опытах 27 и 28 уменьшение содержания фтора в фильтрате после 4месячного контакта с твердой фазой можно объяснить ПОглощением фтора водорослями и другими организмами, жизнедеятельность которых в этих суспензиях за этой время бурно развивалась. Они способны активно аккумулировать фтор KN растворов, а при фильтровании вытяжки удаляются с твердой фазой, из-за чего увеличивается относительное поглощение фтора почвой. Наибольшее поглощение фтора достигается почвами с наибольшей потенциальной кислотностью. При смеси C почвой Δ pH-0,7 при одинаковом соотношении твердой И жидкой фаз (I:5) и продолжительности контакта (4 месяца) поглощается 44 % водорастворимого фтора (опыт 5). при

△ pH-0,5 - 37,6 % (опыт I4) и при △ pH-0,4 - 36,5 % (опыт I6).

Торфяная почва (проба 2) активно поглощает фтор, что, по-видимому, объясняется большим содержанием органической части. Потенциальная кислотность (Δ pH) этих образцов почв незначительна. Поглощение водорастворимого фтора нейтральными почвами протекает по-иному и большее влияние оказывает здесь содержание водорастворимых магниевых соединений. Из практики обесфторивания вод известно [8], что в природных водах, содержащих фтор, мало растворенных солей магния. При рефрактометрических исследованиях водных растворов магниевых и фтористых соединений [9] также установлено, что магниевые соединения образуют, в отличие от кальциевых, с фторидами устойчивые комплексы. Нашими опытами с

126

карбонатными почвами (почвы 5 и 6) полностью подтверждается комплексообразующее действие магниевых соединений. При одинаковых условиях проведения опытов почвой, содержащей больше магниевых соединений, поглощается I0,6 % больше фтора (опыты 24 и 27).

Данные опытов показывают, что внесенные в почву с удобрениями фтористые соединения частично поглощаются почвами. При увеличенных количествах воды они могут быть также вымытыми из почвы, но содержание водорастворимого фтора при этом в поверхностных водах ввиду большого разбавления повышается незначительно.

Литература

I. Васильев В.А. и др. Влияние удобрений на миграцию макроэлементов по профилю почвы. - Агрохимия, 1980, № 12, с. 52-56.

2. Пироженко Г.С. и др. Вымывание питательных веществ из почв. - Химия в сельском хозяйстве, 1979, № 2.

З. В л а с ю к П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. Киев, Наукова Думка, 1969.

4. Хельп К.Д., Сийрде А.К. Изучение методов анализа и распределения фтора в растениях. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с. 77-86.

5. Кельман Ф.Н. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений.М., Химия, 1965.

6. Агрохимические методы исследования почв. М., Наука, 1975.

7. 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.

8. Габович Р.Д. и др. Фторирование и обесфторирование питьевой воды. М., Медицина, 1968.

9. Петрова Е.М. Рефрактометрическое исследование фторидов щелочно-земельных металлов в водных растворах. - Ж. неорг. химии, 4. 935 (1962).

Absorption of Fluorine Compounds from Soil and Water Infusions

Summary

The absorption and binding of fluorine compounds from artificial soil solutions by various types of soil has been investigated.

It was found that in dependence of the properties, the soils can absorb the main part of the soluble fluorine compounds. № 542

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.31:546.651

Л.И. Пец

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛАНТАНОИДОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Сообщение І

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЧЕТЫРЕХ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Содержание редкоземельных элементов в природных водах невелико [I]. В сточных водах заводов, занимающихся обогащением и получением редкоземельных металлов их содержание на несколько порядков выше, но и они для количественного определения требуют предварительного концентрирования.

Простота выполнения, высокий коэффициент концентрирования (10³-10⁴), возможность одновременно концентрировать различные ионы, многообразие возможных вариантов конечного определения – дают возможность отдать предпочтение методу соосаждения перед другими методами концентрирования.

Поэтому была изучена возможность концентрирования ионов Lu, Ce, Pr, Nd. их соосаждением со смешанным коллектором – карбонатом кальция и гидроксидом железа.

Ранее было изучено соосаждение с этим коллектором ряда металлов и неметаллов [2-4].

Экспериментальная часть

Исследовалась возможность концентрирования и выделение микроколичеств ионов La, Ce, Pr, Nd на смешанном коллекторе – карбонат кальция и гидроксид железа. Способ концентрирования – осаждение вещества, образующего коллектор, избытком осадителя. Концентрации ионов редкоземельных элементов варьировались в пределах от I,0 до 30 мкг. Исследование ряда факторов показало, что на величину соосаждения не влияет объем пробы (50 до 2000 мл), величина навески получаемого коллектора (от 125 до 1000 мг).

Установлено, что концентрационное равновесие распределения между двумя фазами в условиях перемешивания устанавливается в течение 5 минут и при увеличении времени контактирования до двух часов степень соосаждения остается практически постоянной.

Присутствие посторонних электролитов (осаждение в природной воде), изменение температуры раствора от 4 до 70[°], старение коллектора в течение I4 суток не приводит к изменению степени соосаждения микроколичеств ионов Ld, Ge, Pr, Nd с данным коллектором.

При анализе пробы объемом I л удобно пользоваться коллектором весом ~0,5 г. Коллектор хорошо коагулирует и быстро осаждается при введении в пробу реактивов в следующем порядке: I,0 мл 0,036 М раствора хлорида железа, 5,0 мл 0,5 М раствора хлорида кальция, 7,0 мл I М раствора карбоната натрия (по каплям и тщательно перемешивая), через минуту 5,0 мл раствора хлорида кальция и перемешивание в течение 2 минут. Конечное значение pH~I0. Степень соосаждения ионов Lq, Ce, Pr, Nd в пределах от 95 до I00 %.

После отстаивания раствор сифонировали, осадок растворяли в соляной кислоте, трехкратно поочередно переосаждали в виде оксалатов и гидроксидов. Последний осадок оксалатов прокаливали и выделяли чистую сумму оксидов редкоземельных элементов.

Разделение проводили методом бумажной хроматографии, конечное определение титриметрическое [5].

Коллектор может быть проанализирован с использованием других физико-химических методов: атомно-абсорбционного или нейтронно-активационного анализов.

Для проверки методики на основе природных вод были созданы модельные растворы, имитирующие сточные воды.

Результаты анализа модельных растворов, имитирующих сточные воды, приведены в табл. І. Объем воды – І литр.

Таблица І

Результаты анализа модельных растворов (n = 6)

ALONOTA	введено	найдено	введено	найдено				
DIEMERT	MKL							
La	2,0	I,7	10,0	9,7				
Ce	2,0	I,8	10,0	9,6				
Pr	2,0	I,8	10,0	9,8				
Nd	2,0	I,75	I0,0	9,6				

Обсуждение результатов

Знание формы нахождения Lu, Ce, Pr, Nd в водах необходимо при решении глобальных задач гидро- и геохимии, водоочистки, а также частных задач по усовершенствованию технологических процессов и методик анализа. Однако до настоящего времени этот вопрос остается открытым, так как элементы в водах могут существовать одновременно в равновесном состоянии в виде смеси различных форм: взвеси, коллоиды, свободные ионы, аквокомплексы, гидроксокомплексы, аквогидроксокомплексы и комплексы с неорганическими и органическими лигандами. При этом некоторые формы могут быть лабильными и находиться в очень малых концентрациях (10⁻⁹ г/л).

Інтературные данные по состоянию La, Ce, Pr, Nd для концентраций $10^{-7}-10^{-8}$ М неизвестны. Имеются данные по более разбавленным растворам только для La (10^{-14} M) , c указанием, что, начиная с pH ~4, лантан переходит в коллоидное состояние [6]. Данные по более концентрированным растворам $4 \cdot 10^{-3}$ М указывают на наличие в растворах гидроксокомплексов типа LnOH²⁺[7], а для концентраций 0,2 -0,8 M - LnOH²⁺ и Ln₂(0H)⁴⁺ [8]. Следовательно, возможное состояние ионов F33 при изучаемой концентрации - гидроксокомплексы и коллоидное состояние. При введении коллектора происходит изменение pH раствора, оно значительно повышается (до IO², это также должно оказывать влияние на состояние ионов в пробе.

Поведение получаемого коллектора рассмотрено нами ранее [4]. Механизм соосаждения ионов РЗЭ может быть связан как с образованием химических соединений: гидроксидов и карбонатов.рНосаждения гидроксидов от 7,3 до 8,1. Благоприятные условия создаются и для образования карбонатов.

Результаты исследований применены для разработки методики. Последняя проверена на модельных растворах сточных вод. Результаты анализа приведены в таблице I. Данные показывают, что с увеличением концентрации ошибка определения уменьшается и свидетельствуют о вполне удовлетворительной точности определения.

Выводы

Разработанный метод позволяет определять микрограммовые количества ионов Lu, Ce, Pr, Nd в водных растворах, природных водах и сточных водах.

Литература

I. Балашов Б.А. Геохимия редкоземельных элементов. М., Наука, 1976, с. 140.

2. Миллер А.Д., Либина Р.И. Концентрирование и определение ниобия в природных водах и вытяжках из рыхлых отложений. Методика и техника разведки. Л., 1958, вып. 7, с. 5-10.

3. Пец Л.И., Алесковский В.Б., Миллер А.Д. Концентрирование и определение тантала в природных и промышленных сточных водах. ЖПХ, 1966, 39, № 5, с. 1190-1192.

4. Арумээль Э.Х., Вилбок Х.О., Пец Л.И. Концентрирование микроколичеств фосфора на коллекторах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 397, с. 65-70.

5. Гельман Е.М., Варшал Г.М., Богданов В.И., Князева Д.М. Применение метода хроматографии на бумаге для разделения РЗЭ при анализе природных материалов. - В сб.: Редкоземельные элементы. М., Наука, 1963, с. 272. 6. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск, Наука и техника, 1979, с. 146.

7. Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебренников В.В. Гидролизионов редкоземельных элементов и иттрия в водных растворах. - Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1966, 9, № 2, с. 176-180.

8. Бурков К.А., Бусько Е.А., Пичугина И.В. Исследование состояния ионов Ld, Pr, уб, в водных растворах. ЖПХ, 1982, 27, № 3, с. 643-648.

L. Pets

Concentration and Determination of Microamounts of Four Ions Rare-earth of Cerium Group

Summary

Conditions have been found for qualitative coprecipitation of microamounts of ions La, Ce, Pr, Nd 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.

Содержание

Ι.	М.А. Вейдерма, М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме, К.О. Тынсуааду. Особенности фосфорнокислотно- термической переработки природных фосфатов различных месторождений СССР	3
2.	Е.Н. Кудрявцева, Э.Э. Аасамяэ, М.А. Вейдерма. Влияние состава фосфатного сырья на его азот- нокислотную переработку	II
3.	Э.Э. Аасамяэ. Применение ретура в процессе азотнокислотно-сульфатного разложения фосфат- ного сырья	25
4.	Л.П. Вийсимаа, О.Н. Треуфельдт. Межфазовое распределение редкоземельных элементов при азотнокислотном разложении фосфатного сырья	33
5.	М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме, М.Э. Эйнард, К.О. Тынсуааду. Особенности выделения фтора при фосфорнокислотно-термической переработке при- родных фосфатов	39
6.	Т.Б. Кальювее. Термохимические превращения при нагреве смесей флюорита с фосфорной кисло- той	45
7.	Л.И. Пец, П.А. Ваганов, А.Д. Миллер. Редкие элементы в некоторых фосфоритах ЭССР	55
8.	Х.О. Вильбок, К.Д. Хельп. Объемно-аналитический метод определения пиритной серы в фосфоритах	61
9.	П.А. Тинт, Р.О. Куусик. Утилизация тепла при термической переработке фосфогипса на сернистый газ и известь	67
10.	Л.И. Тюрн, П.А. Тинт, Э.Х. Кярблане. Равновесие в системе сульфат кальция – минеральные примеси – восстановители	75
II.	X.И. Вескимяэ, Р.О. Куусик. Диффузия реагентов в гранулах фосфогинса при термообработке	85

12.	К. Шехтер, Н. Лохоняи, В.А. Калласт, Э.Я. Талиметс. Исследование некоторых меркаптанов и аминов в качестве ингибиторов кислотной	
	коррозии	95
13.	X.X. Хёдреярв, Р.Э. Отт, В.М. Паакспуу. Тяже- лые металлы в биогеоценозе Матсалуского запо-	
	ведника	IOI
14.	А.Я. Ваарман, Х.Х. Хёдреярв. Амперометрическое определение сульфатов	109
15.	К.В. Керм. Атомно-абсорбционное определение примеси серебра в селениде кадмия	II7
16.	К.Д. Хельп. Изучение распределения фтора в вод- ных вытяжках почв.	121
17.	Л.И. Пец. Концентрирование и определение мик- роколичеств лантаноидов в сточных водах. Сообщение I. Концентрирование и определение микро-	
	количеств четырех лантаноидов цериевой группы	127
	SUBERSU SUBERSU SUBERSU ATAL	LINN H SCOROT

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ Труды ТПИ № 542

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ, АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ Неорганическая химия и технология II

Редактор Э. Арумээл. Техн. ред. М. Тамме. Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 13.01.1983. Подписано к печати 28 июня 1983. Формат 60х90/16. Печ. л. 8,5+0,5 приложение. Уч.-изд. л. 7,2. Тираж 300. МВ-06591. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 496. Цена 1 руб. 05 кол.

0

Таллинский политехнический институт, 1983



