

T. АЛТЕЕВ

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ДЕЗИНТЕГРАТОРНОЙ АКТИВАЦИИ ФОСФОРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Одним из направлений современных научных исследований является изучение изменений качественного состояния вещества в экстремальных условиях с целью повышения его технологических и потребительских свойств. В частности, при механической активации фосфатных руд может быть увеличена их химическая активность и повышен уровень лимонорастворимости пентаоксида фосфора. Это предполагает возможное их использование в качестве минерального удобрения без применения технологий глубокой химической обработки [1].

Однако результаты исследований фосфатных руд при их механоактивации не однозначны и не подтверждены масштабными промышленными испытаниями. Нестабильность результатов лабораторных исследований по механоактивации обусловлена в первую очередь многотипностью фосфатного сырья по вещественному составу,

физико-механическим, релаксационным и иным свойствам.

На основе фундаментальных исследований, выполненных в Институте химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН бывшего СССР(г. Новосибирск), установлено, что осадочные фосфориты бассейна Карагату наи-

более трудно поддаются механической активации с получением стабильных лимонорастворимых форм P_2O_5 [2]. При разработке месторождения Жанатас, являющегося крупнейшим в бассейне Карагатау, из недр попутно извлекаются ФКС, содержащие 12-18% P_2O_5 и 35-55% кремнезема, которые длительное время промышленно не использовались. В последствии из наиболее богатой по P_2O_5 разновидности была освоена технология производства флотационного концентратса с содержанием P_2O_5 – 24,5%, который в объемах 550-600 тыс. тонн в год перерабатывался на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК). Однако при флотационном обогащении более бедных по P_2O_5 (15-16%) ФКС возросли удельные расходы основных реагентов и увеличилась вспениваемость концентрата из-за повышения остаточной концентрации флотоэлементов на его зернах. Отсутствие эффективных мер с обильной и механически стойкой пеной при производстве ЭФК из флотоконцентратса привело к отказу потребителей от его применения.

В этой ситуации было выбрано новое направление по повышению технологических свойств флотоконцентратса путем его активации в дезинтеграторе.

Опытно-промышленная проверка данной технологии с использованием в качестве аппарата активации была осуществлена на действующем оборудовании дробильно-размольной фабрики АО «Карагатау», в состав которого дополнительно был введен дезинтегратор тяжелого типа ДВ-80 с частотой вращения их роторов 1000 об/мин. Это позволило максимально приблизить условия эксперимента к промышленным и анализировать полученные результаты без учета масштабных коэффициентов.

В качестве исходного сырья для опытно-промышленных испытаний был взят фосфоритовый концентрат текущей выработки Карагатуской обогатительной фабрики, произведенный из фосфатно-кремнистых сланцев месторождения Жанатас по схеме прямой фосфатной флотации при $pH=8,5-9,2$. Расход основных реагентов на 1т. концентратса характеризуется следующими данными:

- ВЖС (высшие жирные спирты) – 2,54кг;
- Кубовые остатки СЖК фракции C_{24} и выше – 4,9кг;
- Керосин – 8,9кг;
- Жидкое стекло (силикат-глыба) – 1,45 кг.

Химический и гранулометрический составы исходного концентрата приведены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Испытания технологии активации выполнялись на четырех режимах загрузки дезинтегратора, общая характеристика которых приведена в таблице 3. Концентрат после дезинтеграции временно распределяется на следующие три промежуточные продукты: основной (осажденный в камере-осадителе), продукт разгрузки циклонов и продукт, уловленный в рукавных фильтрах, которые объединяются на сборном конвейере общий концентрат.

Для оценки явления механоактивации концентрата важно было качественно и количественно оценить не только общий концентрат, но и его составляющие. Была осуществлена система отбора проб в точках I, II, III, IV и V, последующий анализ которых позволил получить качественно-количественные характеристики составных частей активированного концентрата в взаимосвязи с величиной загрузки дезинтегратора.

Анализ результатов изменения химического состава всех продуктов активации и их сопоставлении с исходным сырьем (таблица 1) выявил следующие изменения:

- перераспределение содержания основных компонентов по продуктам активации, при этом массовая доля P_2O_5 в основном продукте увеличивается с 24,49 до 25-56%, а наименьшая ее величина 16-17% приходится на продукт, уловленный в циклонах, кроме того, установлено повышение массовых долей Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и K_2O в продуктах разгрузки систем аспирации, что благоприятно для их использования в производстве обожженных окатышей для электротермической переработки на желтый фосфор;

- в процессе механоактивации происходит разрушение и удаление остаточной реагентики, вследствие чего, содержание органики ($C_{\text{орг.}}$) снижаются во всех продуктах до значений характерных для базового товарного сырья тонкого помола, вырабатываемого из балансовых фосфоритов Карагатау для производства ЭФК. Это является предпосылкой для снижения пенообразования в процессе переработки активированного флотоконцентратса с получением ЭФК.

Анализ данных определения гранулометрического состава продуктов активации и исходного концентрата (табл.2) свидетельствует о зна-

Таблица 1. Химический состав исходного флотоконцентраты и продуктов его механоактивации

Наименование продуктов	Режим активации	Содержание компонентов, %						Na ₂ O опт.
		₂ O ₃	SiO ₂	MgO	KaO	₂	Fe ₂ O ₃	
Флотоконцентрат исходный								
Основной продукт (разгрузка осадителя)	I	24,49	24,45	1,01	37,08	4,87	1,05	0,99
	II	24,75	24,75	1,00	37,36	4,81	1,04	0,87
	III	25,26	23,57	0,90	38,21	4,68	1,04	0,95
	IV	25,07	23,74	1,11	37,64	4,56	0,98	0,88
Продукт разгрузки циклона и фильтра	III	25,99	24,12	1,26	3722	4,14	0,95	0,89
	IV	16,02	27,13	2,06	39,83	5,41	1,18	2,00
	IV	17,93	26,44	1,71	38,77	4,63	1,31	1,78
Из-за малого (менее 0,8%) выхода хим. состав определялся совместно с продуктом разгрузки фильтра								
Продукт разгрузки фильтра	I	19,47	25,56	1,92	38,07	5,83	1,36	1,76
	II	21,12	24,68	1,51	38,10	5,75	1,27	1,47
	III	21,64	24,63	1,50	38,43	5,90	1,24	1,55
	IV	22,24	24,43	1,71	37,36	5,41	1,22	1,52
Общий продукт активации	III	24,60	23,56	1,16	37,43	4,61	1,04	1,00
	IV	24,71	23,99	1,31	37,50	4,56	1,01	0,94

Таблица 2. Гранулометрические составы флотоконцентраты и продуктов его механоактивации

Наименование продуктов	Режим активации	Выход классов крупности (мм, %)						Цельная поверхность, см ² /г		
		+0,16	-0,16	+0,10	-10	-0,08	+0,05	-0,02	+0,01	$\Sigma+0,05$
Флотоконцентрат исходный										924
Основной продукт (разгрузка осадителя)	I	1,7	12,6	8,4	7,4	42,8	10,7	16,4	30,1	3141
	II	3,2	10,2	18,6	8,3	33,8	9,1	16,8	40,3	3525
	III	3,7	10,9	17,4	6,6	36,0	5,6	19,8	38,6	3485
	IV	1,3	7,1	15,5	8,3	40,7	10,8	16,2	32,2	3389
Продукт разгрузки циклона и фильтра	I	0,3	1,7	7,5	4,8	33,9	14,7	37,1	14,3	5300
	II	0,4	2,1	6,2	3,5	35,7	18,7	33,4	12,2	5400
	III	0,4	4,6	4,0	3,7	39,0	13,2	35,1	12,7	5519
	IV	0,4	2,6	1,7	5,3	35,6	14,2	40,5	9,7	6223
Общий продукт активации	III	3,3	11,4	6,2	9,7	33,9	8,8	17,7	30,6	3549
	IV	1,5	10,9	7,8	8,4	40,3	12,2	19,8	27,7	4195

Таблица 3. Показатели режима механоактивации флотоконцентраты при частоте вращения роторов дезинтегратора $n = 1000$ об/мин

Наименование параметров	Режимы			
	I	II	III	IV
1. Обороты тарельчатого питателя, об/мин	20	25	33	12
2. Производительность дезинтегратора, т/ч.	15,6	25,4	33,8	10,4
В том числе по:				
- основному продукту (разгрузка осадителя), т/ч;	14,8	20,7	27,3	7,7
- продуктом разгрузки систем аспирации (циклоны+фильтры), т/ч.	0,8	4,7	6,5	2,7
3. Потребляемая мощность кВт•ч	527,6	635,0	762,1	439,7
4. Удельный расход электроэнергии, кВт•ч/т	33,8	25,0	22,5	42,3

Таблица 4. Значение массовых долей лимонорастворимой формы пентаоксида фосфора в продуктах механоактивации флотоконцентраты при разных режимах дезинтеграции и сроков их хранения

Наименование продуктов	Режим активации	Общее содержание P_2O_5 в пробе, %	Содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 при сроках их хранения, сут.		
			2	15	30
1. Основной продукт (разгрузка осадителя)	I	24,93	6,32	4,97	4,24
	II	25,34	4,64	3,02	2,90
	III	25,21	3,37	6,62	2,07
	IV	25,58	8,42	6,58	6,43
2. Продукт разгрузки циклона	III	15,83	4,83	3,60	3,28
	IV	17,27	5,85	5,06	4,85
3. Продукт разгрузки фильтра	I	19,20	9,40	8,84	8,06
	II	21,53	10,82	9,10	8,73
	III	21,60	8,87	8,31	7,95
	IV	22,14	11,5	10,81	9,92
4. Общий продукт активации	III	24,76	4,06	3,26	3,92
	IV	25,014	9,10	7,45	7,13

чительных изменениях, происходящих при дезинтеграции. В первую очередь, следует отметить возрастание удельной поверхности продуктов активации с 924 до 3579 - 4195 см²/г. На грансостав продуктов механоактивации существенное влияние оказывает величина загрузки дезинтегратора и выявлена закономерность уменьшения степени измельчения концентрата с ростом загрузки дезинтегратора сырьем. Так, при производительности $Q = 15,6$ т/час (режим I) степень измельчения основного продукта равна 2,09, а при $Q = 33,8$ т/час (режим III) она уменьшается до 1,85.

Используя данную закономерность можно управлять грансоставом продуктов механоактивации и избавиться от чрезмерного переизмельчения, повысить производительность дезинтегратора, снижение энергозатрат и расхода металла бил на единицу готовой продукции.

Для установления влияния процесса активации на лимонизацию P_2O_5 , был выполнен химический анализ проб с определением их раство-

римости в 2-х процентном растворе лимонной кислоты. Данные анализа величины релаксации после 2, 15 и 30 суток хранения активированной пробы приведены в таблице 4.

Выявлено, что наибольший перевод P_2O_5 в лимонорастворимую форму (с 41 до 63,6% соответственно для III и IV режимов активации) приходится на продукт разгрузки рукавных фильтров;

- наибольшей релаксацией подвержен основной продукт, в котором уже в первые 15 суток после активации доля лимонорастворимой формы P_2O_5 уменьшается на 23-29,3% отн. (соответственно для III и IV режимов активации), а наименьшая релаксация, примерно 15% отн.) приходится на продукты разгрузок фильтров;

- процесс релаксации в промежутке от 15 до 30 суток хранения активированных проб существенно уменьшается и мало влияет на степень лимонизации P_2O_5 .

Для выявления влияния процесса активации на вспенивающие свойства флотоконцентраты и

оценки возможности его использования в производстве ЭФК были проведены исследования по определению основных характеристик пены применительно к основному продукту активации. Вспенивающие свойства основного продукта активации оценивались по методике НИУИФ (г. Москва) и АО «Каратай», с установлением времени роста пены, ее стабильности, высоты пены и ее разрушаемости (таблица 5). Анализ табл. 5 показывает, что по выбранным оценочным параметрам основному продукту присуща меньшая вспениваемость, чем у исходного флотоконцентратра.

Установлено что, физическая сущность в изменении вспенивающих свойств активированного основного продукта обусловлено в первую очередь существенным снижением в нем содержания органического углерода ($C_{опр.}$), сравнительно

малым содержанием CO_2 , исключением из активированного концентрата основной массы пылевидной фракции крупностью менее 20 микрон. Вследствие этого, вспениваемость основного продукта активации по всем оценочным параметрам сопоставима с пенообразованием базового фосфатного сырья тонкого помола Каратай, направляемого на производство ЭФК. Данный вывод дает основание использования основного продукта активации в производстве ЭФК и подтвержден даннными лабораторных опытов, выполненных в 2-х секционном в экстракторе (табл.6).

Анализ таблицы 6 дает основание для возможного повышения извлечения P_2O_5 в кислоту и производительности экстрактора, за счет более полного и быстрого разложения основного продукта активированного флотоконцентратра.

Таблица 5. Характеристика вспенивающих свойств флотоконцентратра и основного продукта его дезинтеграционной активации

Наименование продукта	Режим активации	Содержание $C_{опр.}, \%$	Удельная поверхность (S), cm^2/g	Значения параметров пены			
				Высота (h)	Время, сек	Стабильность, сек.	Разрушаемость, сек.
Основной продукт после 2-х суток хранения	III IV	0,35 0,31	3485 3389	90 80	3,0 5,0	3,5 5,0	6,5 8,0
Основной продукт после 15-ти суток хранения	III IV	0,35 0,31	3485 3389	80 70	3,0 5,0	2,5 4,0	6,0 7,5
Основной продукт после 30-ти суток хранения	III IV	0,35 0,31	3485 3389	80 70	3,0 4,5	2,5 3,5	6,0 7,0
Флотоконцентрат исходный		0,56	924	110	6,0	5,8	13
Базовая фосмука сухого помола Каратай		20-45	2200	70-100	2,5-4	2-4	4-7

Таблица 6. Основные показатели технологического процесса получения ЭФК.

Показатели	ЭФК из базовой фосмуки Каратай	ЭФК из основного продукта активации флотоконцентратра
1. Расход H_2SO_4 (от стехиометрии), %	101-102	101
2. Температура пульпы в экстракторе, $^{\circ}C$	80-85	80-85
3. Время пребывания пульпы в экстракторе, ч	4,5-5	3,5-4,0
4. Отношение Ж:Т	2,5:1	2,5:1
5. Концентрация в ЭФК P_2O_5 , %	20-22	22,3
6. Технологические коэффициенты:		
- разложения, %	95	92
- отмывки, %	98	97
- выхода P_2O_5 , %	97	95
7. Съем фосфогипса (сухого дигидрата) с $1m^2$ поверхности фильтра, кг/ч	580-600	560-580

Таблица 7. Сравнительная характеристика свойств сырых и обожженных окатышей, произведенные из базовой фосфоритной муки Карагату и активированного флютаконцентрата

Показатели	Норматив / тех. регламент ОАО «Сары-Тас»	Окатыши из фосфоритной муки (база)		Окатыши из активированного флютаконцентрата	
		Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2
I. Сырые окатыши					
1. Прочность на сброс с высоты 0,4М. на стальную плиту до разрушения не менее, раз.	6	7-10	7-9	7-8	
2. Граносостав (фракция (10-20мм)не менее, %	9±5	92-95	96,4	97,3	
3. Прочность на сжатие, кг/ок.	1,2	1,3-1,8	1,46-1,8	1,63-1,72	
4. Влажность, %	10±1	9,0-9,6	9,3-9,6	9,1-9,5	
II. Обожженные окатыши					
1. Содержание Р ₂ O ₅ не менее, %	23,0	23,1-23,6	25,68	24,90	
2. Выход фракции О-10мм, не более, %	10,0	8-9	6,7	6,4-7,1	
3. Прочность на сжатие не менее кг/окатыш	120	200-257	253-280	261-282	
4. Прочность на истирание не более, %	7,0	6-10	6,9	6,1	
5. Прочность на удержание не менее %	90	89-94	92,0	93,6	
6. Степень декарбонизации, %	≥90	95-97	96-99	96-98	

Для получения фосфоритных окатышей из продуктов активации флотоконцентрата были исследованы 2 пробы. Первая была сформирована из общего продукта активации, а вторая – из не активированного концентрата (40%) и продуктов разгрузок систем аспирации при его активации (60%) (табл. 2). Из этой пробы были получены сырье окатыши с влажностью 8-10% и с прочностными показателями приведенными в табл.7. Процесс обжига окатышей в агломерационной чаше по температурному режиму, моделировал режим работы обжиговой машины ОК-520 фабрики окатышей ОАО «Сары-Тас», а полученные окатыши были пригодны для производства желтого фосфора (табл.7).

Сопоставление качественных показателей окатышей полученные из флотоконцентрата и из базовой фосмуки с удельной поверхностью 2800-3200 см²/г свидетельствует об их равнозначности и соответствии действующим нормативным требованиям.

Резюмируя вышеприведенное можно констатировать, что применение дезинтеграторной активации флотоконцентрата, выработанного из отходов горного производства (фосфатно-кремнистых сланцев) позволяет:

а) использовать основной продукт активации, составляющий примерно 80% от объема исходного концентрата в производстве ЭФК, пригодной для переработки на аммофос. Экономическая целесообразность данного утверждения обусловлена возможностью повышения извлечения Р₂O₅ в кислоту, увеличения производительности технологических линий и улучшения качественного состава ЭФК;

б) использовать общий продукт активации или пылевидные фракции, улавливаемые системой аспирации при активации флотоконцентрата, в производстве обожженных окатышей пригодных для электротермической переработки на желтый фосфор.

Для достижения этих результатов целесообразно осуществлять процесс активации по III-ему режиму работы дезинтегратора ДВ-80. Этому режиму соответствует максимальная загрузка исходным сырьем (33 т/ч) при скорости вращения роторов дезинтегратора 1000 об/мин (пределная по температурному режиму). При этом обеспечивается минимальный удельный расход электроресурсов, наименьший выход фракции крупности менее 20 микрон и наибольшая производительность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чайкина М.В. Известия СО АН СССР. Серия химических наук, 1986.
2. Чайкина М.В. Сущность процесса механической активации фосфатных руд и перспективы механохимического метода получения удобрений. Известия СО АН СССР. Серия химических наук, 1988.
3. Универсальная дезинтеграторная активация// Сборник статей Таллин: Валгус, 1990. 112 с.

УДК 669.28.053.4:541.13

А. П. ДУЛЕНИН, Н. Г. ЛОХОВА, Э. А. ПИРМАТОВ,
А. Э. ПИРМАТОВ, А. В. МАТЮШКИН, А. Т. ШОИНБАЕВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ МОЛИБДАТА НАТРИЯ

Электропроводность растворов молибдата натрия является одной из определяющих физико-химических характеристик.

Исследования в области электропроводности широко используются в лабораторных исследованиях при определении концентрации солей в различных растворах, испарении воды (например: котельная вода, молоко и др.), при установлении основности кислот, определении концентрации растворов титрованием. Особенное значение измерение электропроводности приобретает в исследованиях при определении пределов растворимости малорастворимых соединений, что является крайне необходимым при работе с сильно-окрашенными или мутными растворами (сuspensionами).

Электропроводность и ее изменение определяет высокую аналитическую точность метода кондуктометрического титрования. В производстве различных металлов и соединений электропроводность электролитов является одним из основных показателей процессов промышленного электролиза, определяя расход электрической энергии.

В соответствии с программой работ, нами кондуктометрическим методом, были измерены величины электропроводности растворов молибдата натрия в интервале концентраций 5-50 г/дм³ при температурах 30-90 °C.

Анализ экспериментальных данных показал, что наряду с электропроводностью, определяемой катионами водорода, диссоциированные ионы натрия привносят в величину общей электропроводности свою существенную долю, увеличивающуюся по мере увеличения pH раствора.

Сопоставленные значения электропроводности растворов молибдата, хлорида и сульфата натрия (эквивалентных по концентрации натрия) имеют близкие значения и достаточно хорошо согласуются.

Значительный интерес представляет характер изменения электропроводности растворов молибдата натрия в зависимости от продолжи-

тельности мембранныго электролиза. Характерно, что при увеличении степени замещения иона натрия на ион гидроксония (Z) первоначально имеет место монотонное снижение электропроводности. В области Z 1-1,14 происходит скачкообразное изменение электропроводности, а с дальнейшим увеличением степени замещенности Z до 2 – также монотонное изменение электропроводности.

Данные по изменению электропроводности представлены в таблице 2.4 и графических материалах в зависимости от концентрации, температуры и pH растворов молибдата натрия.

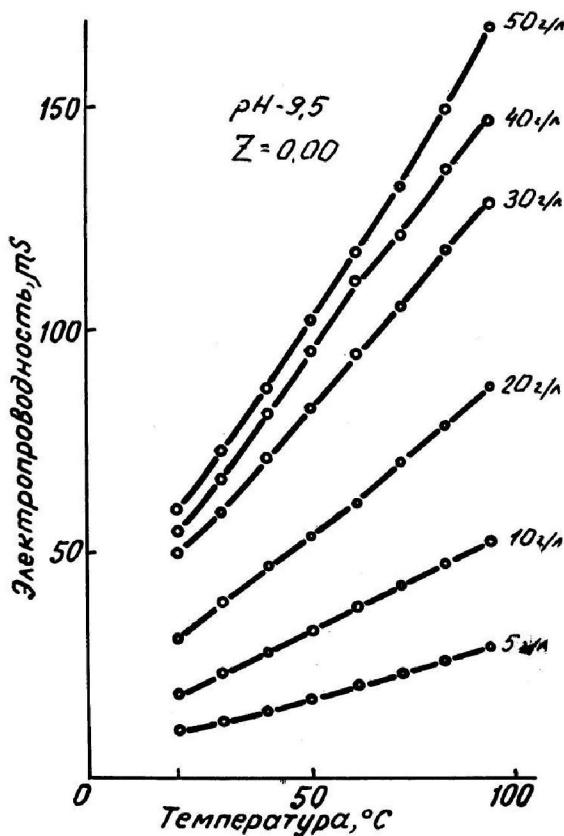


Рис. 2.1. Зависимость электропроводности растворов молибдата натрия от концентрации, температуры и pH (степени замещенности Z)

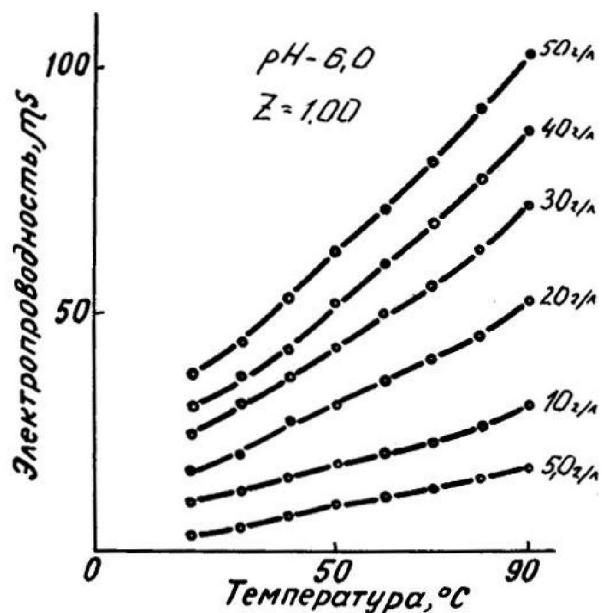


Рис. 2.2. Зависимость электропроводности растворов молибдата натрия от концентрации, температуры и ρH (степени замещенности)

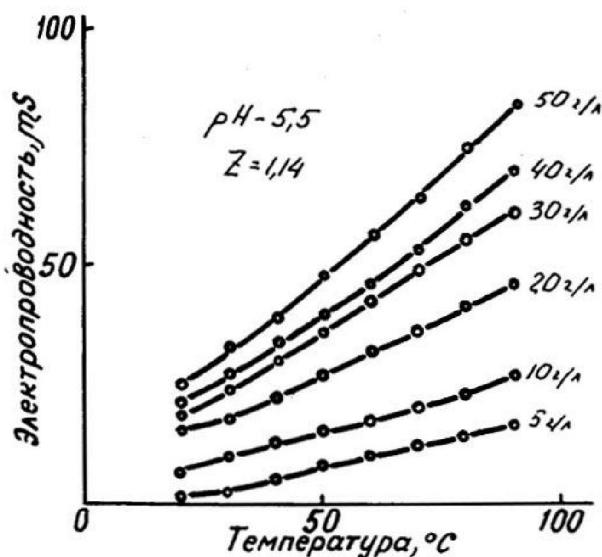


Рис. 2.3. Зависимость электропроводности растворов молибдата натрия от концентрации, температуры и ρH (степени замещенности)

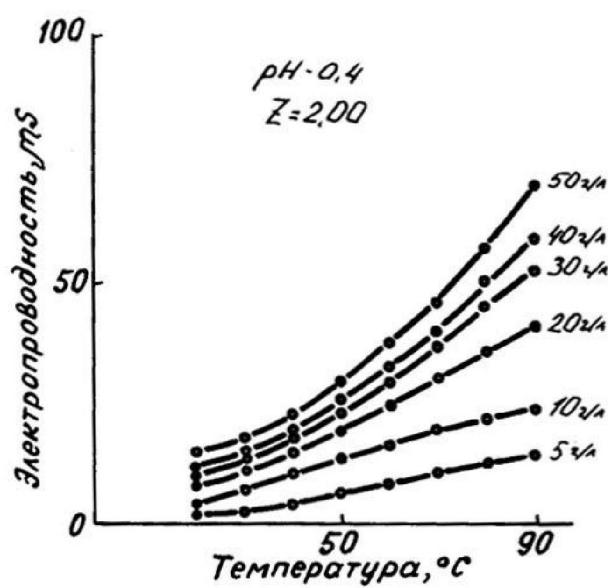


Рис. 2.4. Зависимость электропроводности растворов молибдата натрия от концентрации, температуры и ρH (степени замещенности)

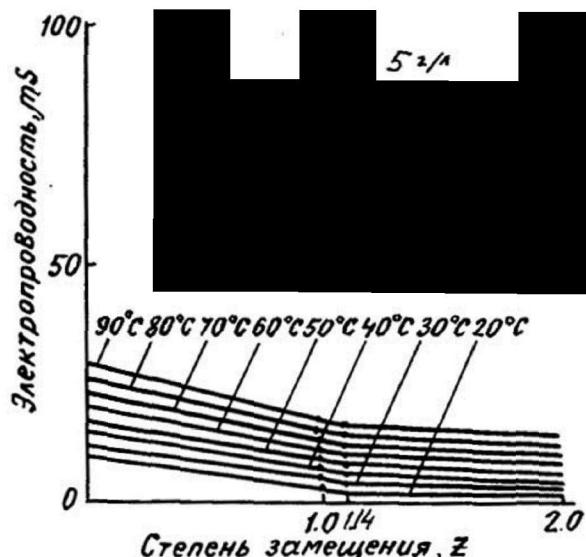


Рис. 2.5. Зависимость электропроводности от степени замещения Z и концентрации молибдата натрия (5 г/дм³ по молибдену)

Из рисунков 2.5-2.10 видно, что электропроводность зависит не только от температуры и концентрации раствора, но в значительной мере от степени замещенности натрия на ион гидроксония Z .

Зависимость электропроводности имеет сложный характер. Так, по мере замещения натрия на ион гидроксония от 0 до 1,0-1,14 имеет место монотонное изменение величины электропроводности.

В области Z , соответствующем 1,0-1,14 происходит скачкообразное изменение электропроводности. В дальнейшем, по мере увеличения продолжительности процесса мембранныго электролиза, вплоть до степени замещенности $Z=2.0$, также происходит монотонное снижение величины электропроводности.

Из рисунков 2.1-2.4 видно, что электропроводность растворов молибдата натрия интенсивно

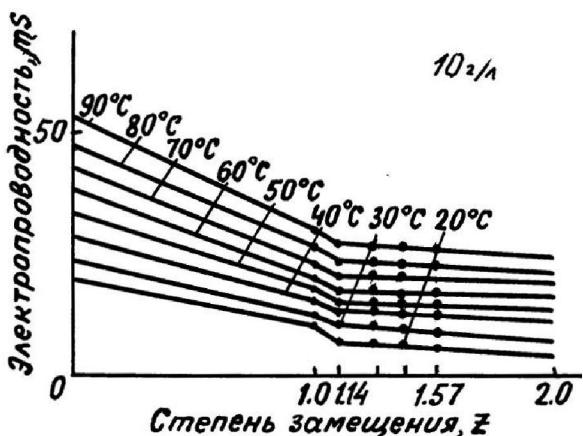


Рис. 2.6. Зависимость электропроводности от степени замещения Z и концентрации молибдата натрия (10 г/дм³ по молибдену)

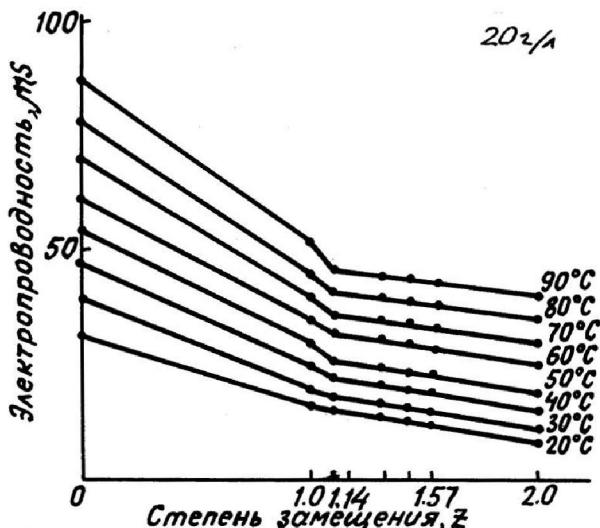


Рис. 2.7. Зависимость электропроводности от степени замещения Z и концентрации молибдата натрия (20 г/дм³ по молибдену)

возрастает с увеличением температуры и концентрации, а характер ее подчиняется общепринятым закономерностям.

Для наглядного представления изменение электропроводности в зависимости от степени замещенности ее величины представлены в таблице 2.5.

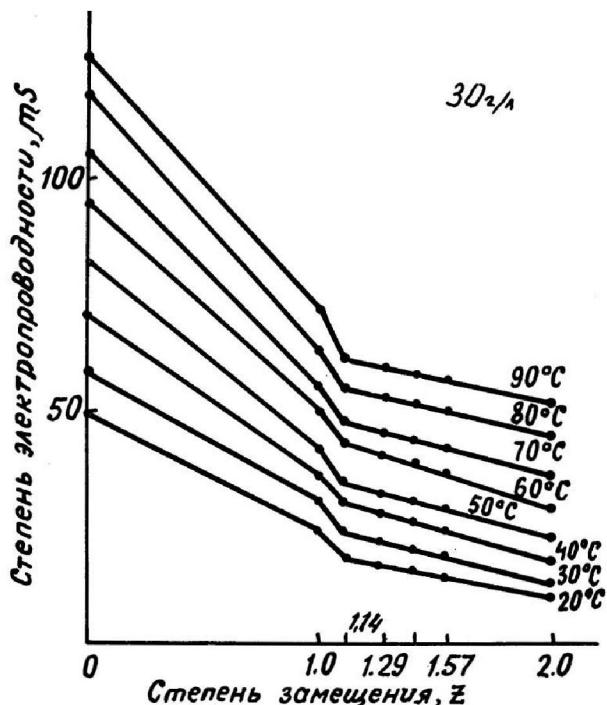


Рис. 2.8. Зависимость электропроводности от степени замещения Z и концентрации молибдата натрия (30 г/дм³ по молибдену)

Из данных таблицы 2.4 видно, что долевое участие в общей электропроводности ионов водорода и натрия при изменении pH раствора молибдата натрия в пределах от 9,5 до 0,4 колеблется в очень широком диапазоне.

Согласно общепринятым представлениям величины ионных электропроводностей суть подвижности ионов и для ионов водорода, натрия и гидроксила составляет: $\text{H}_3\text{O}^+ = 349,82 \mu\text{S}$; $\text{Na}^+ = 50,11 \mu\text{S}$; $\text{OH}^- = 197,6 \mu\text{S}$.

Подвижности ионов пропорциональны абсолютным скоростям движения ионов V^+ и V^- ; отсюда вытекает, что подвижности ионов представляют собой абсолютные скорости движения последних, выраженные в единицах электропроводности, $\sum \mu\text{S}_+ = F \cdot V_+$ и $\mu\text{S}_- = F \cdot V_-$ ($F = 96487,0 \text{ K}$).

Абсолютные скорости движения ионов V [в $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$] ионов: $\text{H}_3\text{O}^+ = 0,00362$; $\text{Na}^+ = 0,00052$ и $\text{OH}^- = 0,00205$.

Таблица 2.4. Зависимость электропроводности растворов от степени замещенности

Степень замещенности Z	Доля электропроводности водорода	Доля электропроводности натрия
0,00	$123,9 \cdot 10^{-9}$	$527,2 \cdot 10^{-1}$
1,00	$349,8 \cdot 10^{-6}$	$263,6 \cdot 10^{-1}$
1,14	$986,5 \cdot 10^{-6}$	$231,5 \cdot 10^{-1}$
2,00	$139,1 \cdot 10^{-6}$	$217,8 \cdot 10^{-1}$

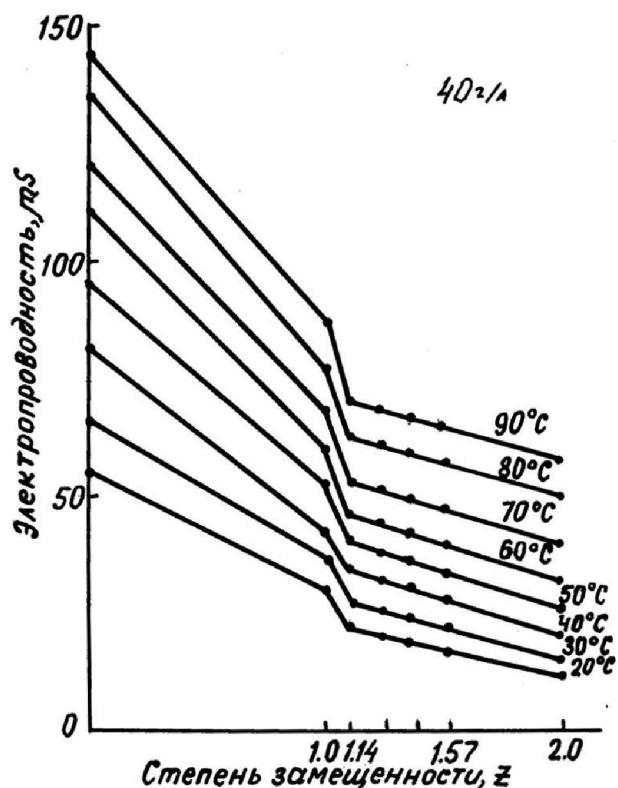


Рис. 2.9. Зависимость электропроводности от степени замещенности Z концентрации молибдата натрия (40 г/дм³ по молибдену)

Суммарная электропроводность составит:

$$\mu S_0 = F \cdot 0,00362 + F \cdot 0,00052 + F \cdot 0,00205.$$

Составляя величины электропроводности, определенных экспериментально и рассчитанных теоретически можно с достаточной достоверностью определить степень диссоциации молибдата натрия в зависимости от степени замещенности натрия на водород.

Так, при Z=0 теоретическая величина электропроводности составляет (в расчете на 1 г·экв Na) $123,9 \cdot 10^{-9} + 527,2 \cdot 10^{-1}$, а экспериментальная – 102 μS. Отсюда степень диссоциации молибдата натрия составит отношение экспериментально определенной величины – 102 μS к сумме теоретических для Na^+ и OH^- ($52,7 + 197,6$) – 41%. Аналогично рассчитанные величины для Z 10,0; 1,14 и 2,0 составят: 28%; 22%; 8%.

Таким образом, степень диссоциации молибдата с изменением степени замещенности от 0 до 2,0 (0; 1,0; 1,14; 2,0) соответственно снижается от 41% до 8%.

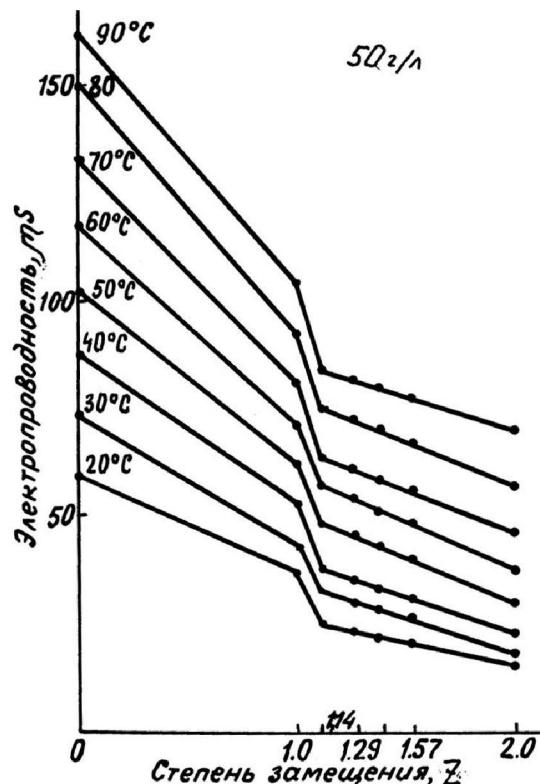


Рис. 2.10. Зависимость электропроводности от степени замещенности Z и концентрации молибдата натрия (50 г/дм³ по молибдену)

Обнаружить какие-нибудь общие закономерности зависимости удельной электропроводности (χ) от концентрации не удается. Значительно больших результатов в этом отношении удается достичь пользуясь введенной Р.Э. Ленцем величиной эквивалентной электропроводности λ . Она определяется соотношением

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000,$$

$$\lambda = \chi V \cdot 1000,$$

где C – концентрация раствора, г·экв/л; V = 1/C – разведение (разбавление раствора) – объем раствора, в котором содержится один грамм-эквивалент растворенного экстракта.

Эквивалентная электропроводность (как у сильных, так и у слабых электролитов) возрастает с увеличением разбавленной (т.е. с уменьшением концентрации раствора) и достигает некоторого предельного значения.

В таблице 2.5 представлены зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от степени замещенности, концентрации и pH молибденодержащих растворов.

Таблица 2.5. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от степени замещенности, концентрации и рН молибденсодержащих растворов

Z	Концентрация, г/л		Концентрация Na, г·ион/л	рН	Концентрация H ⁺ , г·ион/л	Удельная электропроводность, χ	Эквивалентная электропроводность, λ
	Mo	Na					
0	50	23,96	1,04	9,47	3,55·10 ⁻¹⁰	60	57,60
	40	19,17	0,83	9,10	7,94·10 ⁻¹⁰	55	66,00
	30	14,38	0,49	8,93	1,12·10 ⁻⁹	50	79,50
	20	9,58	0,42	8,60	2,51·10 ⁻⁹	35	83,30
	10	4,79	0,21	8,43	3,55·10 ⁻⁹	19	9,44
	5	2,40	0,10	8,35	4,47·10 ⁻⁹	10	100,00
1	50	11,98	0,52	8,05	8,91·10 ⁻⁹	37	35,52
	40	9,58	0,42	6,03	8,91·10 ⁻⁷	30	36,00
	30	7,19	0,31	5,72	2,00·10 ⁻⁶	24	38,16
	20	4,79	0,21	5,65	2,22·10 ⁻⁶	17	40,46
	10	2,40	0,10	5,48	3,16·10 ⁻⁶	10	47,60
	5	1,20	0,05	5,43	3,55·10 ⁻⁶	5	50,00
1,14	50	10,27	0,45	5,65	2,22·10 ⁻⁶	25	24,00
	40	9,22	0,36	5,55	2,82·10 ⁻⁶	21	25,20
	30	6,16	0,27	5,45	3,55·10 ⁻⁶	18	28,62
	20	4,11	0,18	5,36	4,47·10 ⁻⁶	15	35,7
	10	2,05	0,09	5,30	5,02·10 ⁻⁶	8	38,10
	5	1,03	0,04	5,20	6,31·10 ⁻⁶	4	40,0
2,0	50	0,01	4,35·10 ⁻⁴	1,54	2,82·10 ⁻²	14	13,44
	40	0,008	3,48·10 ⁻⁴	1,62	2,51·10 ⁻²	12	14,40
	30	0,006	2,61·10 ⁻⁴	1,70	2,00·10 ⁻²	10	15,90
	20	0,004	1,74·10 ⁻⁴	1,75	1,78·10 ⁻²	7	16,66
	10	0,002	0,87·10 ⁻⁴	1,88	1,28·10 ⁻³	4	19,04
	5	0,001	0,43·10 ⁻⁴	2,48	3,16·10 ⁻³	2	20,00

Из данных таблицы видно, что с уменьшением концентрации растворов имеет место снижение величины удельной электропроводности; одновременно с этим происходит увеличение эквивалентной электропроводности, максимальные значения которой достигаются при значительном разбавлении растворов.

Это хорошо согласуется с существующей теорией электропроводности.

В процессе переноса электричества участвуют как катионы, так и анионы. Если принять скорости движения ионов за V⁺ и V⁻, то тогда величину, характеризующую долю электричества, переносимую ионами данного вида можно выразить через числа переноса.

Следовательно, долевое участие тех или иных ионов выражается следующими отношениями:

$$t_+ = \frac{V^+}{V^+ + V^-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{V^-}{V^+ + V^-}.$$

Скорости движения для водорода, гидроксила, натрия и молибдена составляют (см²/В·сек):

$$V_{H^+} = 0,00362; \quad V_{OH^-} = 0,00205$$

$$V_{Na^+} = 0,00520; \quad V_{0,5MoO_4^{4-}} = 0,000772$$

При рН раствора, составляющем 9,5, молибден в растворе находится в виде Na₂MoO₄. Тогда

$$t_+ = \frac{V_{Na^+}}{V_{Na^+} + V_{0,5MoO_4^{4-}}} = \frac{0,00052}{0,00052 + 0,00077} = 0,4,$$

$$t_- = \frac{V_{0,5MoO_4^{4-}}}{V_{Na^+} + V_{0,5MoO_4^{4-}}} = \frac{0,00077}{0,00129} = 0,6.$$

При рН раствора 0,4, молибден в растворе находится в виде H₂MoO₄. Отсюда:

$$t_+ = \frac{0,00362}{0,00439} = 0,8; \quad t_- = \frac{0,00077}{0,00439} = 0,2.$$

При рН растворов 5,5-6,0, т.е. в случае однозамещенного молибдата натрия NaHMnO₄ следует предположить, что числа переноса будут иметь средние значения между приведенными выше, т.е.:

$$t_+ = \frac{V_{Na^+}}{V_{Na^+} + V_{HMnO_4^{4-}}} = \frac{0,00052}{0,00052 + 0,00031} = 0,6,$$

$$t_- = \frac{0,00031}{0,00052 + 0,00031} = 0,4.$$

Таким образом, наличие в структуре молибдатов гидроксогрупп амфотерного характера пре-

допределяет их поликонденсацию, каждый этап которой стабилизирует и упрочняет внутреннюю сферу Mo – O – Mo связей полиядерного комплекса. С увеличением степени поликонденсации концевых связей Mo – O – Na, что сказывается на повышении степени диссоциации. Исследованием удельной электропроводности растворов молибдата натрия, подкисленных до различных значений pH ионами гидроксония в мембранным электролизере, установлены границы заданного измерения электропроводности, соответствующие степени замещения натрия на водород и определяющие образование различных кислых солей молибдатов и молибденовых изополикислот.

Резюме

Натрий молибдаты ерітіндісінің электроткізгіштігі физико-химиялық сипаттамасын анықтаудың бір түрі. Мембранные электролизерде гидроксонииондарымен pH мәнінің әртүрлі қышқылдануға дейінгі натрий молибдаты ерітіндісінің салыстырмалы электроткізгіштігін анықтау барысында, молибденит изополиқышқылдарын және әртүрлі молибдат қышқыл тұздарының түзілуін анықтайтын және натрийдің сутегі орынин басу дәрежесінің сәйкестігін анықтайтын, берілген электроткізгіштігінің өзгеру шекарасы белгілі болды.

*Степногорский гидрометаллургический завод,
г. Степногорск
Центр наук о Земле, металлургии и
обогащения МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 2.05.07