

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА И ПРОДУКТОВ В ГЛИНОЗЕМНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

И. КОЧИШ и Л. ЗОМБОРИ

Исследовательский Институт Цветных Металлов ВНР

Посвящается профессору А. Киш в связи с 70 летием со дня его рождения

(Поступило в редакцию 20 декабря 1959 г.)

В ходе переработки бокситов в глиноземном производстве необходим постоянный контроль качества. В Исследовательском Институте Цветных Металлов ВНР на протяжении нескольких лет проводятся методические исследования по выработке методов спектрального анализа материалов глиноземного производства. В настоящей статье дана сводка результатов по исследованию боксита, красного шлама и глинозема [1, 3—6].

Экспериментальные результаты

А) Боксит

Исследование спектрального анализа бокситов было направлено на определение главных компонентов (Al, Si, Fe, Ti, а также Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2) с одной стороны, и примесей в следах, с другой. Метод определения главных компонентов был применен и для определения следов Mn и Mg (MnO_2 , MgO).

а) Определение главных компонентов

Для обеспечения гомогенности экспериментальных образцов анализы были проведены по растворам. Тонко измельченный образец был вначале разложен гидроокисью калия, потом к солянокислому раствору расплава, в качестве внутреннего стандарта, был прибавлен раствор солей Co и Mo.

Прежние наши опыты были произведены по известному методу распыления (LUNDEGARDT, ERDEY—GEGUSS—KOCSSIS), но затем, на основе наших опытов, был сконструирован распылитель нового вида. Условия распыления оказались наиболее благоприятными при капиллярности в 0,6 мм, и с давлением воздуха в 0,5 атм. В этом случае количество брызгов составляет 0,3 мл в минуту:

Для определения спектров абсорбции применены: спектрограф типа ИСП 22, дуговой и искровой возбудитель системы Тёрёк—Барабаш, а также

пластинки Агфа-Блау Экстрахарт при следующих условиях: время предварительного искрения 30 сек; экспозиция 60 сек; самоиндукция 0,8 мН, емкость 10 000 см, ширина щели 0,02 мм. При расчётах применена трансформация Сейдла.

Аналитические пары линий были:

Al	3082,2 Å/Мо	3112,1 Å
Si	2881,8 Å/Мо	2871,5 Å
Fe	2598,4 Å/Со	2587,2 Å
Ti	3242,0 Å/Со	3044,0 Å
Mn	2949,2 Å/Мо	2871,5 Å
Mg	2795,5 Å/Мо	2871,5 Å

Для устранения возможных ошибок рассеивания в каждом случае изготовлены параллельные снимки спектров. Содержание Al_2O_3 в венгерском боксите составляет примерно 50 %, следовательно относительная ошибка спектрального анализа может показывать большое расхождение. Поэтому содержание Al_2O_3 — с учётом определенных калильных потерь, с одной стороны, и компонентов, с другой, — определяется также методом расчёта разностей.

Таблица I

Образец	Al_2O_3 %		SiO_2 %		Fe_2O_3 %		TiO_2 %		MgO %	
	М.	С.	М.	С.	М.	С.	М.	С.	М.	С.
805	53,00	52,80	4,76	4,90	20,40	20,35	2,20	2,30	0,10	0,10
685	50,16	49,75	4,40	4,50	20,60	20,50	2,30	2,30	0,08	0,08
679	50,28	49,89	4,70	4,70	21,20	21,00	2,00	2,30	0,07	0,08
929	51,46	50,87	5,90	5,80	19,30	20,10	2,40	2,70	0,12	0,08
178	51,08	50,20	4,88	4,90	21,18	21,20	2,10	2,10	—	0,09
902	52,91	52,85	5,56	5,60	20,80	20,60	2,20	2,20	0,11	0,10
956	50,77	50,41	5,55	5,60	21,16	21,20	2,20	2,10	0,12	0,10
977	53,25	53,43	6,80	6,50	20,92	20,60	2,30	2,20	0,10	0,12
921	51,65	51,95	4,68	4,70	19,75	20,20	2,10	2,40	0,10	0,10
901	51,73	50,89	3,81	3,90	20,87	21,30	2,30	2,50	0,10	0,08

Определение главных компонентов образцов боксита произведено и по классическому аналитическому методу для контроля результатов спектрального анализа. Результаты, полученные обоими методами, отмечены в таблице I.

б) Определение примесей в следах

Знание количества примесей, встречающихся в венгерских бокситах в следах, имеет большое значение и в практическом отношении. Следовательно, приходилось соответственно изменять уже известные спектрально-аналитические методы или разработать новые методы. Для определения

выше приведенных примесей, т. е. Zr, Ga, Be, Cr, Ni, V, Mn, Mo, Pb, Cu Co разработан подходящий и быстрый метод, детально опубликованный раньше [4, 5].

Для изготовления эталонов был изготовлен из химикалий искусственный боксит, соответственный общему составу венгерских бокситов, и к нему добавились определяемые компоненты. Определение Mo, V, Zr, Ga, Mg, Mn проводилось по раствору, а определение Be, Co, Ni, Pb, Cu, Cr — по порошку. При распределениях по порошку имеет очень важную роль соответствующая гомогенизация. Сравнительным элементом в общем применялся Co, а для Pb, Cu, Co — Ti. Экспериментальные условия отображены в таблице II.

Средние величины многих тысяч анализов показаны в таблице III.

Б) Красный шлам

Анализ красных шламов производился таким же путем, как и анализ бокситов. Так как содержание Al_2O_3 в красных шламах значительно меньше чем в бокситах, то и относительное расхождение из-за рассеивания может сказываться в существенно меньшей погрешности.

Результаты анализа красных шламов, в сравнении с исследованиями классическим путем, показаны в таблице IV.

В) Глинозем

Несколько сообщений об определении примесей в глиноземе встречаются и в новейшей спецлитературе [7]. В нашем Институте в первую очередь произвелось спектрально-аналитическое определение Si, Fe, Ti, V. Исследования производились с помощью растворов, прессованных электродов и порошков. На основе опытов анализ порошков оказался наиболее пригодным, причем применяя дуговое возбуждение постоянного тока. С целью устранения вредного корундообразования образцы были смешаны с порошком угля. Нижний электрод был изготовлен так, чтобы необходимая температура была как можно раньше достигнута (рис. 1).

Электрод был включен катодом и сожжен постоянным током в 10 амп. до отмеченной пунктиром части в течении примерно 2—2,5 мин. При этом важно, чтобы расстояние электродов в 2 мм. осталось постоянным.

Основным материалом для сравнения был взят глинозем из Альмашфюзитэ (венгерский глинозем), в который было внесено соответствующее количество железа и титана в форме раствора, а соответствующее количество SiO_2 в виде порошка. Потом смесь была при $110^\circ C$ высушена и в агатовой ступке гомогенизована. Подготовленный таким образом глинозем был смешан в пропорции 1:1 с спектрально-чистой угольной пылью. В качестве внутреннего стандарта была примечена соль кобальта. (1 г. глинозема плюс 1 г. спектрально-чистой угольной пыли плюс 0,020 г. соли Co).

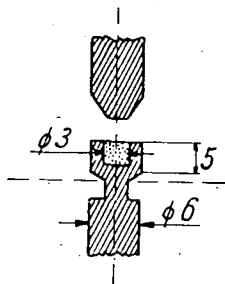


Рис. 1

Таблица II

Элемент	Сила тока амп.	Ширина щели мм.	Предв дуга, сек.	Экспозиция сек.	Пара линий
V	5	0,02	15	3 × 45	V 3184,0/Co 3044,0 Å
Mo	5	0,02	15	3 × 45	Mo 2871,5/Co 2587,2 Å
Zr	3	0,02	15	4 × 60	Zr 3273,0/Co 3433,0 Å
Ga	3	0,02	15	3 × 50	Ga 4172,0/Mo 4232,6 Å
Be	3	0,01	—	30	Be 3130,4/Co 3044,0 Å
Cr	3	0,01	—	30	Cr 2677,2/Co 3044,0 Å
Ni	3	0,01	—	30	Ni 3003,0/Co 3044,0 Å
Pb	5	0,01	—	2 × 20	Pb 2833,1/Tl 2921,5 Å
Cu	5	0,01	—	2 × 20	Cu 3247,5/Tl 2921,5 Å
Co	5	0,01	—	2 × 20	Co 3044,0/Tl 2921,5 Å

Способ возбуждения: дуга переменного тока.

Пластика: Агфа—Блау—Зкстрагарт.

Таблица III

Элемент	%	
V	0,020	—0,100
Mo	0,003	—0,100
Zr	0,020	—0,070
Ga	0,002	—0,005
Mg	0,020	—0,200
Mn	0,020	—0,300
Be	0,001	—0,003
Cr	0,010	—0,070
Ni	0,001	—0,015
Pb	0,0001	—0,008
Cu	0,0008	—0,020
Co	0,001	—0,020

Таблица IV

№ образца	SiO ₂ %		Fe ₂ O ₃ %		Al ₂ O ₃ %		TiO ₂ %	
	М	С	М	С	М	С	М	С
15	9,10	9,00	35,31	35,50	31,85	32,00	4,87	4,70
30	20,40	20,60	31,07	31,00	22,60	22,50	5,36	5,10
59	8,10	8,10	50,50	50,00	14,40	14,50	6,02	6,20
66	6,70	6,40	62,22	62,20	9,00	8,70	5,76	5,70

Пары линий оценки были следующие:

Fe 2598,3 Å/Co 2587,2 Å
 Si 2514,3 Å/Co 2587,2 Å
 Ti 3349,4 Å/Co 3354,3 Å
 V 3184,0 Å/Co 3354,3 Å

В ходе опытов выяснилось, что содержание Fe в глиноземе из Аль-машфюзитё составляет 0,043 %, а содержание SiO в нём — 0,030 %, и содержание TiO₂ — 0,014 %.

Примеси изготовленных таким образом эталонов были следующие:

I. SiO₂ 0,030 %
 Fe₂O₃ 0,043
 TiO₂ 0,014
 II. SiO₂ 0,050
 Fe₂O₃ 0,061
 TiO₂ 0,032
 III. SiO₂ 0,080
 Fe₂O₃ 0,043
 TiO₂ 0,014

Ширина щели при съёмках была 0,015 мм. Сводные результаты, полученные спектральным анализом, с одной стороны, и контрольным классическим методом, с другой, показаны на таблице V.

Таблица V

№ образца	SiO ₂ %		Fe ₂ O ₃ %		TiO ₂ %		V ₂ O ₅ %	
	Хим.	Спек.	Хим.	Спек.	Хим.	Спек.	Хим.	Спек.
27.	0,036	0,038	0,048	0,044	0,010	0,010	0,010	0,012
		0,036		0,048		0,009		0,010
		0,036		0,045		0,008		0,010
		0,037		0,048		0,011		0,013
28.	0,044	0,044	0,046	0,046	0,010	0,008	0,010	0,009
		0,045		0,046		0,007		0,010
		0,042		0,050		0,008		0,008
		0,046		0,046		0,008		0,009
29.	0,030	0,031	0,046	0,047	0,013	0,014	0,010	0,008
		0,030		0,043		0,011		0,007
		0,030		0,044		0,012		0,007
		0,030		0,043		0,012		0,007
30.	0,045	0,045	0,066	0,066	0,014	0,014	0,032	0,032
		0,048		0,066		0,014		0,032
		0,045		0,066		0,014		0,032
		0,044		0,066		0,013		0,032

По табличным данным может быть установлено, что спектрально-аналитический метод оказался как для определения главных компонентов, так и для обнаружения примесей надежным и быстрым.

Выводы

Для исследования исходного материала и продуктов глиноземного производства был разработан спектрально-аналитический метод. Методом спектрального анализа определены 1) главные компоненты Al, Si, Fe, Ti в бокситах и красных шламах, а также добавочные компоненты Mn, Mg, Zr, Ga, Be, Cr, Ni, V, Mo, Pb, Cu, Co, с одной стороны, и 2) компоненты Si, Fe, Ti, V, то есть количество их окислов, с другой.

Литература

- [1] Zombory L.: A timföld-alumíniumipar elemzési eljárásai (Műszaki K. K. Bp. 1955).
- [2] Kotsis T., Huber A.: Fémipari Kut. Int. Közleményei **1**, 144 (1956).
Kotsis T.: Fémipari Kut. Int. Zárójelentés (1956).
- [3] Erdely I., E. Greguss, E. Kocsis: Acta Chim. Hung. **11**, 272 (1957).
- [4] Kotsis T.: Koh. Lapok **9**, 512 (1954).
Kotsis T., Huber A.: Koh. Lapok **10**, 184 (1955).
- [5] Kotsis T., Huber A.: Fémipari Kut. Int. Közl. **1**, 139 (1956).
Kotsis T., Huber A.: Fémipari Kut. Int. Zárójelentés (1956).
- [6] Papp E.: Fémipari Kut. Int. Közl. **2**, 64 (1958).
- [7] Voinovits, I. A., I. Vilnat: Bull. Soc. Franc. Ceram. **36**, 83 (1957).
- [8] Kotsis T., Zombory L.: Fémipari Kut. Int. Zárójelentés (1957).
- [9] Papp E., A. Héjja, J. Úveges: Acta Techn. Hung. **14**, 55 (1956).