

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

МАСС-СПЕКТРЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫХ

2. Циклопентен

В настоящей работе изучены масс-спектры 1- и 3-изопропил-, изобутил- и метилциклопентенов с целью выяснения влияния структуры и положения заместителя на диссоциативную комбинацию под действием электронного удара. Спектры снимались на масс-спектрометре МХ-1303 при температуре ионного источника и системы детектора 200 °С и при энергиях ионизирующих электронов 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 и 50 эВ. Методика работы описана ранее [1]. Относительные интенсивности основных осколочных ионов приведены в табл. 1, 2.

На масс-спектрах 1- и 3-изопропил-, изобутил- и метилциклопентенов (табл. 1, 2) вытекает, что основные каналы диссоциации устанавливаются для α-алкилциклопентенов α-алкилциклопентенов. Кроме того, для α-алкилциклопентенов в основном дает осколки с разрывом связи α-β, а для β-алкилциклопентенов — осколки с разрывом связи β-γ. При этом для α-алкилциклопентенов осколки с разрывом связи α-β имеют более высокую относительную интенсивность. Значение W_{α-β} возрастает с увеличением размера алкильного заместителя и в значительной мере зависит от энергии бомбардирующего электрона.

При анализе относительных интенсивностей осколочных ионов у 1- и 3-изопропил-, изобутил- и метилциклопентенов (табл. 1, 2) вытекает, что для 1- и 3-изопропил-, изобутил- и метилциклопентенов вытекает, что основные каналы диссоциации устанавливаются для α-алкилциклопентенов α-алкилциклопентенов. Кроме того, для α-алкилциклопентенов в основном дает осколки с разрывом связи α-β, а для β-алкилциклопентенов — осколки с разрывом связи β-γ. При этом для α-алкилциклопентенов осколки с разрывом связи α-β имеют более высокую относительную интенсивность. Значение W_{α-β} возрастает с увеличением размера алкильного заместителя и в значительной мере зависит от энергии бомбардирующего электрона.

KEEMIA
GEOLOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ

26 | 1
1977

М. ВЕЙДЕРМА

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

До недавнего времени в мировой химической промышленности находили применение всего несколько видов фосфатного сырья, главным образом апатитовый концентрат СССР, фосфоритные концентраты Северо-Африканских стран и США. В настоящее время и в ближайшем будущем в связи с большим ростом производства минеральных удобрений, изменениями в географии их производства и применения и быстрым истощением запасов некоторых старых месторождений в фосфатно-сырьевую базу привлекаются все новые виды фосфатов.

Как известно, фосфаты различных месторождений значительно отличаются по химико-минералогическому составу, физико-химическим свойствам, физической структуре, реакционной способности и т. д. Систематических исследований по изучению и сравнению состава и свойств фосфатов разных месторождений проведено сравнительно мало [1]. Нами предпринята попытка создать комплексную сравнительную характеристику разных видов фосфатного сырья СССР, установить взаимосвязи между их составом и свойствами. Главное внимание уделено оболочкам фосфоритам Эстонской ССР и Ленинградской области (месторождений Маарду, Кингисепп, Тоолсе и др.).

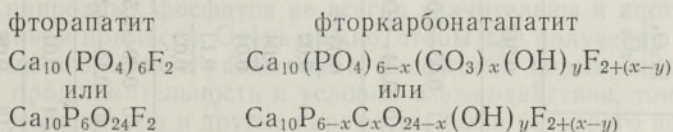
Важную часть комплексной характеристики фосфатного сырья составляет его **химико-минералогический состав**. Как известно, основным критерием фосфатного концентрата как сырья для химической переработки является содержание в нем P_2O_5 и примесей. При этом весовое соотношение $Fe_2O_3 : P_2O_5$ не должно превышать 7—8%, соотношение $MgO : P_2O_5$ — 6—8%. Соотношение $CaO : P_2O_5$, которое в основном определяет расход кислоты на единицу полезного вещества, должно быть возможно низким. Из фосфоритов СССР указанным требованиям отвечает маардуский фосфоритный концентрат (данные о химическом составе фосфатных концентратов СССР, а также марокканских и флоридских фосфоритов см. в таблице). В кингисеппском фосфорите, как и в фосфоритах Кара-Тау, зачастую содержание MgO превышает допустимые нормы, что затрудняет их кислотную переработку и ухудшает физико-химические свойства получаемых продуктов. Концентраты т. н. желваковых фосфоритов Русской платформы (Егорьевского, Вятского и др. месторождений) содержат значительное количество Fe_2O_3 и имеют высокое соотношение $CaO : P_2O_5$, поэтому они малопригодны для процессов кислотной переработки. Необходимо подчеркнуть, что при оценке качества фосфоритов по содержанию Fe_2O_3 в них следует учитывать формы его. Например, в желваковых фосфоритах основная часть Fe_2O_3 представлена гидроксидами железа и глауконитом, которые хорошо

растворяются в кислотах. Наоборот, в маардуских и тоолеских фосфоритах железо связано в основном в виде пирита, который не растворяется в условиях получения суперфосфата и экстракционной фосфорной кислоты и не мешает процессам их получения. Однако это не относится к процессам азотнокислотного разложения, поскольку в данном случае пирит окисляется и вызывает восстановление части азотной кислоты в оксиды азота.

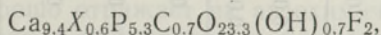
Окисляемость фосфатов, которая выражает содержание органического вещества, пирита, остатка флотореагентов и др. и определяется титрованием сернокислотной вытяжки фосфатов раствором перманганата калия, колеблется в значительных пределах. Она наиболее высока у фосфоритов маардуского и тоолеского месторождений, поэтому они мало пригодны для процессов азотнокислотного разложения. Однако в результате их обжига можно не только устранить этот недостаток, но и резко снизить растворимость железа. Таким образом, при оценке возможности использования природных фосфатов необходимо учитывать также особенности методов их обогащения и химической переработки.

Отдельные типы фосфатного сырья отличаются друг от друга не только видом и количеством примесей, но и составом самого фосфатного минерала. В настоящее время считают, что фосфатный минерал фосфоритов представлен фторкарбонатапатитом с большим или меньшим вхождением в структуру фторапатита карбонатиона.

Структура карбонатапатитов, согласно работам Борнеман-Старынкевича и Белова, основывается на замещении части фосфатиона фторапатита карбонатом, причем вакансию одного атома кислорода занимает гидроксид- или фторидион.



Перед нами стояла задача количественно определить содержание карбонатиона в фосфатном минерале различных природных фосфатов. Для отделения фосфатного минерала от кальцита, доломита и некоторых других примесей использовались методы избирательного растворения и частичного разложения фосфорита [2]. Результаты анализов, представленные в таблице, показывают, что по степени замещения фосфатиона карбонатом основные фосфориты СССР могут быть разделены на 3 группы: каратауские, оболочные и желваковые. Химическая формула фосфатного вещества оболочных фосфоритов, например, оказалась следующей:



где X — катионы, замещающие кальций.

С замещением фосфатиона карбонатом, по данным ИК-спектроскопии [3], нарушается симметрия анионов PO_4^{3-} и CO_3^{2-} (по сравнению с фторапатитом и кальцитом), уменьшаются также плотность, показатель преломления и параметр a кристаллической решетки апатита. При прокаливании фосфоритов до 1000 °С фторкарбонатапатит разлагается с выделением CO_2 и переходит во фторапатит.

Для характеристики физической структуры фосфатных концентратов определялась их удельная поверхность — как общая, определенная по методу БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота, так и внешняя — по методу Товарова, основанному на измерении сопротивления, оказываемого слоем порошка проходящему воздуху. Установ-

Сравнительная характеристика фосфатных концентратов

Концентрат	Соотношение масс					Окисляемость, мл 0,1 н. КМпО ₄ /г	Степень замещения PO ₄ на CO ₃ ²⁻	Общая удельная поверхность клас- са 100—150 мкм, м ² /г	Лимоннораство- римость, % P ₂ O ₅ отн.	Агрохимическая эффективность, % к фону	Норма кислоты при получении су- перфосфата, г H ₂ SO ₄ г P ₂ O ₅		
	P ₂ O ₅ , %	CaO P ₂ O ₅	MgO P ₂ O ₅	CO ₂ P ₂ O ₅	R ₂ O ₃ P ₂ O ₅						Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅	расчет- ная	экспе- римен- тальная
Апатитовый	39,4	1,32	0,004	—	0,025	0,012	1,4	—	0,5	8,7	—	1,65	1,65
Каратауский необогатенный	24—25	1,45—1,60	0,04—0,18	0,15—0,38	0,09—0,11	0,05—0,06	6,5	—	—	—	107*	2,24	—
Каратауский флотационный	27—29	1,45—1,50	0,07—0,15	0,14—0,19	0,08—0,10	0,04—0,06	17	4,8	5	14,7—17,9	113	2,11	2,12
Мазардуский	26—30	1,44	0,035	0,12	0,08	0,05** 0,02	32—50	—	—	—	—	1,94	1,83
Кингисепский	27—30	1,55	0,105	0,24	0,05	0,04 0,04	12—13	11—12	4—5	25,0—27,6	141—145 131—140	2,15	2,19
Тоолсееский	28—32	1,49	0,034	0,16	0,14	0,13 0,03	57	—	—	—	—	2,04	1,82
Егорьевский	20—22	1,54—1,64	0,06—0,08	0,22—0,36	0,50—0,70	0,30—0,55	27	—	—	—	152	2,54	—
Вятский	22—24	1,54—1,60	0,03—0,10	0,19—0,22	0,25—0,45	0,15—0,23	25	20—23	11—15	26,2—29,3	173—179	2,45	2,47
Марокканский	31,9—35,1	1,51—1,58	0,01—0,04	0,12—0,17	0,02—0,04	0,01	6,2	14	19	—	—	1,97	2,07
Флоридский	30,5—35,5	1,40—1,50	0,01	0,10—0,14	0,06—0,12	0,08	6,0	12	10	—	—	1,96	—

* В числителе — прямое действие, в знаменателе — последствие.

** В числителе — общее количество Fe₂O₃, в знаменателе — с вычетом пирита.

лено, что общая удельная поверхность фосфатов изменяется относительно немного при увеличении тонины их помола и является характерной величиной для каждого типа фосфата [4]. Из таблицы видно, что по этому показателю основные фосфатные концентраты СССР можно разделить на три группы: 1) апатитовые ($<1,0 \text{ м}^2/\text{г}$), 2) оболочевые и каратауские ($4\text{—}5 \text{ м}^2/\text{г}$) и 3) желваковые фосфориты ($>10 \text{ м}^2/\text{г}$). Внешняя удельная поверхность различных фосфатов одинакового гранулометрического состава практически не различается и составляет небольшую часть от их общей поверхности, например, для класса $100\text{—}150 \text{ мк}$ у фосфоритов удельная поверхность составляет менее $1\text{—}2\%$, у апатита — примерно 10% . Из полученных данных следует, что общая удельная поверхность фосфатов связана со степенью замещения фосфатиона карбонатом в их фосфатном минерале. Чем больше в последнем карбоната, тем больше удельная поверхность (пористость) фосфата, и тем выше должна быть его реакционная способность.

При нагревании фосфоритов частицы становятся крупнее, общая удельная поверхность сокращается. Например, общая удельная поверхность нагретых до 1000° проб оболочевых фосфоритов составляет $0,5\text{—}1,5 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. она приблизительно равна величине этого показателя у апатитового концентрата.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет **реакционная способность** различных фосфатов. Хорошо известно, что различные виды фосфатного сырья разлагаются кислотами с различной скоростью, растворяются по-разному в растворах лимонной кислоты и других реагентов и показывают разный эффект при прямом внесении в почву. Однако необходимо учитывать, что различия в реакционной способности природных фосфатов не всегда значительны и иногда обусловлены влиянием примесей. Очень важно, чтобы для получения сравнительных данных в опытах с различными фосфатами норма и концентрация реагента, продолжительность и условия взаимодействия, тонина помола фосфата, температура и другие параметры были бы строго постоянными. Поэтому в наших исследованиях большое внимание было уделено методическим вопросам. Например, было найдено, что для более объективной характеристики лимоннорастворимости фосфатов количество раствора лимонной кислоты для обработки навески фосфата следует брать в зависимости от содержания P_2O_5 и примесей в последнем [5]. Данные о растворимости фосфатов в 2% -ном растворе лимонной кислоты приведены в таблице, там же представлены средние результаты вегетационных и полевых опытов, проведенных по выяснению эффективности получения фосфоритной муки из этих фосфатов. Видно, что растворимость фосфатов в лимонной кислоте при указанной корректировке методики определения достаточно хорошо отражает их агрохимическую эффективность, а лимоннорастворимость и эффективность фосфатов тем выше, чем больше степень замещения фосфатиона карбонатом в фосфатном минерале и чем больше общая удельная поверхность фосфата. При нагревании фосфоритов до температуры разложения фторкарбонатапатита их лимоннорастворимость резко уменьшается.

При оценке различных фосфатов с точки зрения кислотного разложения, наряду с содержанием в них P_2O_5 и примесей, немаловажное значение имеют норма кислоты, используемой для их обработки, и кинетика разложения. Данные по расчетному стехиометрическому и экспериментально определенному расходу кислоты при получении суперфосфата (в пересчете на 1 т P_2O_5 фосфата) приведены в таблице. За основу расчетной нормы приняты содержание в фосфате P_2O_5 , CaO , MgO , CO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 и методика расчета, предложенная Чепелевецким и Бруц-

кус. Выяснилось, что наименьший расход кислоты наблюдается при переработке маардуского и тоолсеского фосфоритов, при этом экспериментально определенный расход у них ниже расчетного. Это вызвано наличием в их составе пирита, который не разлагается серной кислотой, но учитывается при расчете стехиометрической нормы кислоты. Кинетические эксперименты с обработкой оболочковых и желваковых фосфоритов растворами сильных кислот показали, что желваковые фосфориты (с большей степенью замещения фосфатом карбонатом) вначале разлагаются с несколько большей скоростью, чем оболочковые, но на последующих стадиях уступают им по скорости и полноте разложения. Причиной последнего явления служат повышенное содержание полуторных оксидов в желваковых фосфоритах и вызванные ими вторичные реакции, которые приводят к снижению активности жидкой фазы и ретроградации усвояемого P_2O_5 . Более легкое разложение желваковых фосфоритов в сравнении с оболочковыми наблюдалось также при гидротермическом процессе их обесфторивания.

Таким образом, проведена систематизация природных фосфатов с точки зрения их состава, физико-химических и технологических свойств. В этой системе важнейшим показателем, от которого зависит ряд других свойств, является степень замещения фосфатом карбонатом в фосфатном минерале фосфата. На основе проведенной работы сделаны практические предложения по более рациональному использованию фосфатного фонда СССР, например, о предпочтительном использовании оболочковых фосфоритов для процессов химической переработки, а желваковых фосфоритов, в пределах надобности, — для производства фосфоритной муки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейдерма М., Вескимяэ Х., Тр. научно-техн. конференции «Оболочковые фосфориты как сырье для химической промышленности». Таллин, 1968, с. 19.
2. Вейдерма М., Вескимяэ Х., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 20, № 1, 8 (1971).
3. Вейдерма М., Кнубовец Р., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 21, № 1, 57 (1972).
4. Ансо Я. Я., Вейдерма М. А., Касесалу С. П., Хим. пром., № 7, 537 (1962).
5. Вейдерма М. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, № 210, 305 (1964).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
11/VII 1975

M. VEIDERMA

LOODUSLIKE FOSFAATIDE VÖRDLEV FÜSİKALIS-KEEMILINE JA TEHNOLOGILINE ISELOOMUSTUS

Uuriti NSV Liidu erinevate leiuohtade fosforiite ning määrati nende keemilis-mineraloogiline koostis, struktuur, reaktsioonivõime ja muud näitajad. Selgus, et fosforiite saab hästi süstematiseerida nende apatiitmineraali fosfaatiooni karbonaatiooniga asendumise astme järgi.

M. VEIDERMA

COMPARATIVE PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF PHOSPHATE ROCK

A systematics of natural phosphates from various deposits of the USSR was developed from the point of view of their composition and physico-chemical and technological properties. The most significant indicator in that system, in which a number of other properties are involved, is the degree of substitution of the phosphate ion by the carbonate ion in the apatite mineral of natural phosphates.