



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88345 (13) C2
(51) МПК (2009)
G01N 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВІДБОРУ ПРОБ ВІД ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРНИХ СІТОК

1

(21) а200708403

(22) 23.07.2007

(24) 12.10.2009

(46) 12.10.2009, Бюл.№ 19, 2009 р.

(72) МИРОВИЧ ІРИНА ЕДУАРДІВНА, КОЗЛОВСЬКИЙ КОСТЯНТИН ПАВЛОВИЧ

(73) ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА ПРОЕКТНИЙ ІНСТИТУТ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

(56) SU 1696938 A1, 07.12.1991

SU 323701 A, 10.12.1971

RU 2194267 C1, 10.12.2001

Козин В.З. Испытания и контроль технологических процессов обогащения. Учебник для вузов. - М: Недра, 1985. - С. 88-90, 116-118

Анализ металлов. Пробоотбор. Ред. Ф.Енслин, В.Андре, Х.Бенша и др. Перевод с нем. А.М.Гришиной. - М.: "Металлургия", 1981. - С.79-81
ГОСТ 3193-74 Сетки катализаторные из платиновых сплавов

(57) Спосіб відбору проб від відпрацьованих катализаторних сіток для наступного хімічного аналізу, що включає операції зважування сіток, вибору зони відбору, вирізання проби та її скорочення до лабораторної проби, який **відрізняється** тим, що відпрацьовані катализаторні сітки розкладають на

2

обробному столі пошарово - одна на іншу, при цьому сітки, що мають ушкодження, розкладають пошарово зі зсувом ушкоджень однієї сітки щодо іншої рівномірно по всій окружності сіток, обчислюють середньоарифметичний діаметр виміром діаметра сіток у двох перпендикулярних напрямках - найбільшому та найменшому, визначають довжину окружності сіток, визначають масу початкової проби з урахуванням ушкоджень сіток - k , при ступені ушкодження до 25% маса початкової проби, що відбирається, складає 2,5% від маси сіток, тобто $k=2,5$, або при ушкодженні до 50-5,0%, $k=5,0$, при ушкодженні сіток до 75-7,5%, $k=7,5$, або при ушкодженні сіток більше 75-10%, $k=10,0$, потім визначають кількість секторів - n , для розмічання в партії катализаторних сіток по формулі: $n=4+0,8k$, обчислюють масу початкової проби, потім масу початкової проби ділять на кількість секторів, обчислюють масу проби, що припадає на одиницю довжини кола, потім визначають довжину дуги сектора шляхом ділення маси початкової проби на масу проби, що припадає на одиницю довжини, одержане значення округляють до цілих у бік збільшення, після цього з кожного сектора ножицями по металу вирізають сектори точкових проб.

Описуваний передбачуваний винахід належить до технології відбору проб від брухту і відходів дорогоцінних металів, зокрема до способу відбору проб від катализаторних сіток і може бути використаний у вторинній металургії, металургії дорогоцінних металів, в хімічній промисловості при утилізації відпрацьованих катализаторних сіток і в інших галузях промисловості.

Катализаторні сітки застосовуються при виробництві розведеної азотної кислоти. Сітки сплітають з найтонших дротів (0,06-0,09мм), виготовлених зі сплаву платини з родієм і паладієм. Для кращого контакту з газом в апарат сітки накладають один

на одного (3-6шт.) (А.В.Білоцетов, С.Д.Бесков, Н.Г.Ключников «Хімічна технологія» М.: «Освіта», 1972, 359с., мал.34, с.82). У процесі експлуатації сітки поступово руйнуються, потік газу несе частки сплаву, що уловлюються лише частково при фільтруванні кислоти. Через деякий час (час «пробігу сіток») зношені сітки знімають і направляють на переробку, замінюючи їх новими. Тому що сітки виготовляються зі сплавів дорогоцінних металів, то для виконання матеріальних балансів металів проводиться хімічний аналіз зношених сіток на вміст у них дорогоцінних металів, якому обов'язково передуює відбір проб. Руйнування сіток відбува-

(13) C2

(11) 88345

(19) UA

ється нерівномірно. Найбільш зношеною частиною є центральна частина сіток, по краях - знос менше. Якщо розбити сітку на ряд концентричних кілець, то вміст дорогоцінних металів для одного кільця буде відрізнятися від вмісту дорогоцінних металів у іншому кільці і т.д., що потрібно враховувати при відборі проб і визначенні загальної кількості дорогоцінних металів у відпрацьованій сітці (пакеті сіток).

Уже відомий спосіб відбору проб квадратируванням (вичерпуванням) з лунок або впровадженням інструмента.

Вирівнюванню поверхню випробуваного матеріалу поділяють на клітки, вичерпують із кліток у шаховому порядку крапкові проби чи викопується лунка глибиною 0,2-0,5м. (В.З.Козін, Випробування і контроль технологічних процесів збагачення. Підручник для вузів. - М.: Надра, 1985, 294с.) Відбір виконується совком зі стінки лунки, або лунка утворюється робочим органом інструменту, що відбирає обраний матеріал лунки в пробу. До недоліків цього способу належить те, що він застосовується для сипучих матеріалів.

Також відомий метод квартування.

Випробуваний матеріал перемішується і висипається на конус. Проба поділяється впровадженням хрестовини в розгорнутий нею конус, протилежні частини матеріалу хрестовин відкидаються. Залишок знову перемішують, висипають на конус і процес повторюють. Так продовжують до одержання необхідної маси проби. (В.З.Козін, Випробування і контроль технологічних процесів збагачення. Підручник для вузів. - М.: Надра, 1985, 294с.)

До недоліків цього способу належить те, що він як і попередній застосовується тільки для сипучих матеріалів.

Також відомий спосіб добору проб від листового прокату 2х1м. (Аналіз металів. Пробовідбір. Довідник за редакцією Ф.Енсліна, В.Андре, Х.Бенша й ін. переклад з німецької А.М.Гришиной. М.: «Металургія», 1981, 328с.)

Відбір проводять від кожного листа в трьох різних місцях: у середній частині й у двох діагонально протилежних кутах. Вирізувати зразки треба фрезею.

До недоліків цього способу належить те, що відбір проб виробляється за схемою, що передбачає прямокутну форму листа і непридатний для круглої.

Застосування даного способу для каталізаторних сіток також не забезпечує при відборі повного обліку у відмінності в зношеності сіток у різних місцях і може дати велику погіршеність при визначенні вмісту дорогоцінних металів у сітці.

Як прототип обраний спосіб відбору проб від тонких металевих листів, що полягає в тому, що листи зважують, листи нарізають на квадрати, у шаховому порядку відбирають проби та скорочують їх до лабораторної проби для хімічного аналізу. (Аналіз металів. Пробовідбір. Довідник за редакцією Ф.Енсліна, В.Андре, Х.Бенша й ін. переклад з німецької А.М.Гришиной, М.: «Металургія», 1981, 328с.)

До недоліків цього способу належить те, що він не враховує ступінь ушкодження і зносу сіток.

Похибки пробовідбору знижуються до мінімуму при проведенні валового випробування, тобто випробування усієї партії матеріалу, яке проводиться шляхом приймальної плавки або розчинення його кількості. (Випробування дорогоцінних металів у напівфабрикатів, виробів та відходах виробництва. В.П.Андронов, Л.А.Висоцький, Є.А.Маренкоу, Москва, «Металлургия», 1980р., 256с, стор.144).

Задачею винаходу є підвищення ефективності процесу пробовідбору за рахунок підвищення позначності проби.

Поставлена задача досягається завдяки тому, що в способі відбору проб від відпрацьованих каталізаторних сіток для наступного хімічного аналізу, що включає операції зважування матеріалів, вибору зони відбору, вирізання проби та її скорочення до лабораторної проби, відпрацьовані каталізаторні сітки розкладають на обробному столі пошарово - одна на іншу, при цьому сітки, що мають ушкодження розкладають пошарово зі зсувом ушкоджень однієї сітки щодо іншої рівномірно по всій окружності сіток, обчислюють середньо арифметичний діаметр виміром діаметра сіток у двох перпендикулярних напрямках (найбільшому та найменшому), визначають довжину окружності сіток, визначають масу початкової проби з урахуванням ушкоджень сіток (k) при ступені ушкодження до 25% маса початкової проби, що відбирається, складає 2,5% від маси сіток, тобто $k=2,5$, відповідно при ушкодженні до 50%-5,0%, $k=5,0$ до 75%-7,5%, $k=7,5$, більш 75%-10%, $k=10,0$, визначають кількість секторів (n) для розмічання в партії матеріалу по формулі: $n=4+0,8k$, обчислюють масу початкової проби, потім масу початкової проби поділяють на кількість секторів, обчислюють масу проби, що припадає на одиницю довжини окружності, потім визначають довжину дуги сектора шляхом розподілу маси початкової проби на масу проби, що припадає на одиницю довжини, отримане значення округляють до цілих убік збільшення, після цього з кожного сектора ножицями по металу вирізують сектори крапкових проб.

Спосіб здійснюється таким чином.

Зважують сітки. Визначають середньо арифметичний діаметр сіток шляхом виміру діаметра сіток у двох перпендикулярних напрямках (найменшому та найбільшому), потім визначають довжину окружності сіток. На основі експериментальних даних визначають масу початкової проби, з огляду на ступінь ушкодження сіток (k) (при ушкодженні до 25% маса проби, що відбирається, складає 2,5% від маси сіток ($k=2,5$), відповідно при ушкодженні до 50%-5,0%, до 75%-7,5% і більш 75%-10%, тобто $k=5,0$; 7,5; 10,0). Користаючись формулою $n=4+0,8k$, визначеної на основі проведених експериментів, визначають кількість секторів (n), потім масу початкової проби поділяють на кількість секторів - визначають масу крапкової проби; потім обчислюють масу проби, що припадає на одиницю довжини окружності, після чого визначають довжину дуги сектора шляхом розподілу маси початкової проби на масу проби, що припадає на одиницю довжини, округляють до цілих у сторону збільшення і з кожного сектора

ножицями по металу вирізують сектори крапкових проб.

Сектори вирізують рівномірно по всій площі круга з однаковим кроком. Подальшу обробку проби роблять нарізкою ножицями до втрати зв'язку в сітках (одержують окремі дротики), та послідовно скорочують квартуванням, квадратуванням до одержання необхідної кількості проб і маси для хімічного аналізу (25-50г).

Запропонований спосіб пояснюється наступними прикладами його здійснення в порівнянні з прототипом.

Приклад 1.

Маса випробуваної партії 15000г; середньо арифметичний діаметр $d=150\text{см}$; ушкодження сіток 25%, отже, довжина окружності сітки l складе:

$$l = \pi d = 3,14 \cdot 150 = 471(\text{см}),$$

маса початкової проби - 2,5% чи в грамах:

$$m_n = \frac{15000}{100} \cdot 2,5 = 375(\text{г})$$

Кількість секторів визначається по формулі 1:
 $n=4+0,8 \cdot 2,5=6$.

Знаходимо масу крапкової проби, вирізаної з кожного сектора $m_{к.п.}$:

$$m_{к.п.}=375:6=62,5(\text{г})$$

Знаходимо довжину дуги, що вирізується сектора крапкової проби:

$$15000\text{г}: 471\text{см}=31,85(\text{г/см}),$$

$$l_{с.к.п.}=62,5\text{г}: 31,85\text{г/см}=1,96\approx 2(\text{см})$$

Приклад 1 ілюструється Фіг.1 (кількість секторів 6) і Фіг.2 (крапкові проби, відрізані від секторів). Відібрану пробу послідовно скоротили квартуванням, квадратуванням та передали для хімічного аналізу. Вміст Pt - 89,50%, Pd - 5,55%, Rh - 4,80%. Після цього усю партію переплавляли, відбирали проби рідкого металу, передали на хімічний аналіз. Вміст Pt - 89,08%, Pd - 5,67%, Rh - 4,87%. Різниця вмісту Pt - 0,42%, Pd - 0,12%, Rh - 0,07%. Відносна похибка склала: Pt - 0,47%, Pd - 2,11%, Rh - 1,43%. Усі результати зведені в таблицю.

Приклад 2.

Маса випробуваної партії 21300г; середньо арифметичний діаметр $d=146\text{см}$, ушкодження сіток 50%, отже, довжина окружності сітки l складе:

$$l = \pi d = 3,14 \cdot 146 = 458,44(\text{см})$$

маса початкової проби - 5,0% чи в грамах:

$$m_n = \frac{21300}{100} \cdot 5,0 = 1065(\text{г})$$

Кількість секторів визначається по формулі 1:
 $n=4+0,8 \cdot 5,0=8$.

Знаходимо масу крапкової проби, що вирізується з кожного сектора $m_{к.п.}$:

$$m_{к.п.}=1065:8=133,13(\text{г}).$$

Знаходимо довжину дуги, що вирізується сектора крапкової проби:

$$21300\text{г}: 458,44\text{см}=46,46(\text{г/см}),$$

$$l_{с.к.п.}=133,13\text{г}: 46,46\text{г/см}=2,87\approx 3(\text{см})$$

Відібрану пробу послідовно скоротили квартуванням, квадратуванням та передали для хімічного аналізу. Вміст Pt - 91,75%, Pd - 2,51%, Rh - 6,12%. Після цього усю партію переплавляли, від-

бирали проби рідкого металу, передали на хімічний аналіз. Вміст Pt - 90,97%, Pd - 2,63%, Rh - 5,94%. Різниця вмісту Pt - 0,78%, Pd - 0,12%, Rh - 0,18%. Відносна похибка склала: Pt - 0,85%, Pd - 4,56%, Rh - 3,03%. Усі результати зведені в таблицю.

Приклад 3.

Маса випробуваної партії 10516г; середньо арифметичний діаметр $d=142\text{см}$, ушкодження сіток 75%, отже, довжина окружності сітки l складе:

$$l = \pi d = 3,14 \cdot 142 = 445,88(\text{см}),$$

маса початкової проби - 7,5% чи в грамах:

$$m_n = \frac{10516}{100} \cdot 7,5 = 788,7(\text{г})$$

Кількість секторів визначаємо по формулі 1:

$$n=4+0,8 \cdot 7,5=10.$$

Знаходимо масу крапкової проби, що вирізується з кожного сектора $m_{к.п.}$:

$$m_{к.п.}=788,7:10=78,87(\text{г}).$$

Знаходимо довжину дуги, що вирізується сектора крапкової проби:

$$10516\text{г}: 445,88\text{см}=23,58(\text{г/см}),$$

$$l_{с.к.п.}=78,87\text{г}: 23,58\text{г/см}=3,34\approx 4(\text{см})$$

Відібрану пробу послідовно скоротили квартуванням, квадратуванням та передали для хімічного аналізу. Вміст Pt - 94,36%, Pd - 0,104%, Rh - 8,61%. Після цього усю партію переплавляли, відбирали проби рідкого металу, передали на хімічний аналіз. Вміст Pt - 92,24%, Pd - 0,10%, Rh - 7,27%. Різниця вмісту Pt - 2,12%, Pd - 0,004%, Rh - 0,34%. Відносна похибка склала: Pt - 2,29%, Pd - 4,00%, Rh - 4,67%. Усі результати зведені в таблицю.

Приклад 4.

Маса випробуваної партії 825г; середньо арифметичний діаметр $d=142\text{см}$, ушкодження сіток більш 75%, отже, довжина окружності сітки l складе:

$$l = \pi d = 3,14 \cdot 142 = 445,88(\text{см}),$$

маса початкової проби - 10% чи в грамах:

$$m_n = \frac{8250}{100} \cdot 10,0 = 825(\text{г})$$

Кількість секторів, визначається по формулі 1:

$$n=4+0,8 \cdot 10=12.$$

Знаходимо масу крапкової проби, що вирізується з кожного сектора $m_{к.п.}$:

$$m_{к.п.}=825:12=68,75(\text{г}).$$

Знаходимо довжину дуги сектора крапкової проби, що вирізується:

$$8250\text{г}: 445,88\text{см}=18,50(\text{г/см}),$$

$$l_{с.к.п.}=68,75\text{г}: 18,50\text{г/см}=3,72\approx 4(\text{см}).$$

Відібрану пробу послідовно скоротили квартуванням, квадратуванням та передали для хімічного аналізу. Вміст Pt - 88,28%, Pd - 3,31%, Rh - 3,88%. Після цього усю партію переплавляли, відбирали проби рідкого металу, передали на хімічний аналіз. Вміст Pt - 91,08%, Pd - 3,16%, Rh - 4,03%. Різниця вмісту Pt - 2,80%, Pd - 0,15%, Rh - 0,15%. Відносна похибка склала: Pt - 3,07%, Pd - 4,76%, Rh - 3,72%. Усі результати зведені в таблицю.

Таблиця

№ партії сіток	Вміст дорогоцінних металів в пробах, відібраних по пропонованому способу, C_1	Вміст дорогоцінних металів в пробах, відібраних по способу-прототипу, C_2	Вміст дорогоцінних металів в пробах, відібраних після повної переробки сіток (переплавки), C	Різниця вмістів C_1-C_2	Відносна похибка, % $\frac{C_1-C_2}{C}$
1	Pt-89,50 Pd-5,55 Rh-4,80		Pt-89,08 Pd-5,67 Rh-4,87	0,42 0,12 0,07	0,47 2,11 1,43
2	Pt-91,75 Pd-2,51 Rh-6,12		Pt-90,97 Pd-2,63 Rh-5,94	0,78 0,12 0,18	0,85 4,56 3,03
3	Pt-94,36 Pd-0,104 Rh-8,61		Pt-92,24 Pd-0,10 Rh-7,27	2,12 0,004 0,34	2,29 4,00 4,67
4	Pt-88,28 Pd-3,31 Rh-3,88		Pt-91,08 Pd-3,16 Rh-4,03	2,80 0,15 0,15	3,07 4,76 3,72
5		Pt-90,49 Pd-0,08 Rh-8,80	Pt-92,66 Pd-0,12 Rh-6,79	2,17 0,05 2,01	2,34 33,33 29,60
6		Pt-90,49 Pd-0,07 Rh-6,60	Pt-92,24 Pd-0,10 Rh-7,26	2,25 0,03 0,66	2,43 30,00 9,09

Приклад 5.

Маса випробуваної партії 15000г; середньо арифметичний діаметр $d=142\text{см}$, ушкодження сіток більш 75%. Сітки нарізали на квадрати $15\text{см} \times 15\text{см}$, у шаховому порядку відбирали проби. Відібрану пробу скоротили квартуванням, довели до лабораторної проби відомим способом, передали для хімічного аналізу. Вміст Pt - 90,49%, Pd - 0,08%, Rh - 8,80%. Після цього усю партію переплавляли, відбирали проби рідкого металу, передали на хімічний аналіз. Вміст Pt - 92,66%, Pd - 0,12%, Rh - 6,79%. Різниця вмісту Pt - 2,17%, Pd - 0,05%, Rh - 2,01%. Відносна похибка визначення вмісту хімічних елементів склала: Pt - 2,34%, Pd - 33,33%, Rh - 29,60%. Усі результати зведені в таблицю.

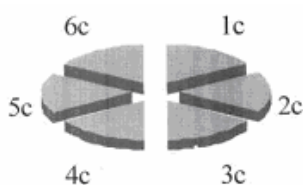
Приклад 6.

Маса випробуваної партії 15000г;

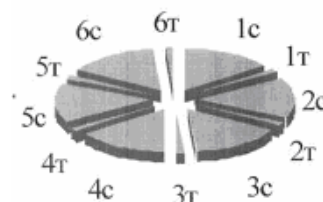
Середньо арифметичний діаметр $d=150\text{см}$; ушкодження сіток 25%. Сітки нарізали на квадрати $15\text{см} \times 15\text{см}$, у шаховому порядку відбирали проби. Відібрану пробу скоротили квартуванням, довели

до лабораторної проби відомим способом, передали для хімічного аналізу. Відібрану пробу послідовно скоротили квартуванням, квадратуванням та передали для хімічного аналізу. Вміст Pt - 90,49%, Pd - 0,07%, Rh - 6,60%. Після цього усю партію переплавляли, відбирали проби рідкого металу, передали на хімічний аналіз. Вміст Pt - 92,24%, Pd - 0,10%, Rh - 7,26%. Різниця вмісту Pt - 2,25%, Pd - 0,03%, Rh - 0,66%. Відносна похибка визначення вмісту дорогоцінних металів склала: Pt - 2,43%, Pd - 30,00%, Rh - 9,09%. Усі результати зведені в таблицю.

Як бачимо з таблиці відносна похибка вмісту дорогоцінних металів в прикладах 1-4 не перевищує 5%, а відносна похибка вмісту дорогоцінних металів в прикладах 5-6 перевищує іноді 30%. Тобто спосіб, що пропонується, підвищує ефективність процесу пробовідбору за рахунок підвищення показності проби.



Фіг. 1



Фіг. 2