

- рольганг з рихлителями синхронно працює з пластинчатим конвеєром камери охолодження, який розділяє стрічку охолодженого коксу на куски;
- бункер коксу з дозатором, що регулює видачу кусків коксу на установку транспортування їх на сортування;
- герметичний утеплений кожух, який захищає камеру коксування й охолодження від втрат теплової енергії, а довокільця – від забруднення коксовим газом, тепловою енергією й водяним паром;
- ущільнення в камері охолодження коксу на її початку, яке захищає від проникнення коксового газу з камери коксування й ущільнення в кінці камери охолодження – для захисту довокільця від водяного пару.

Список використаних джерел:

1. Агроскин А. А., Шелков А. К. Расширение угольной сырьевой базы коксования / Москва, 1962. – 302 с.
2. Адлер Ю. П., Аронов И. З., Шпер В. Л. Что век грядущий нам готовит? Менеджмент XXI века – краткий обзор основных тенденций // Стандарты и качество, 1999. – С. 52-59.
3. Ермоленко Б. В., Тоқун М. В. О развитии производства специальных видов кокса // Кокс и химия, 1990. – С. 13-16.
4. Патент на винахід 50590А. Спосіб підготовки вугільної шихти до коксування / Лазаренко О. Я., Єгоров В. М., Кононенко В. Є., Гладишев А. А. – 2002021644; заявка 27.02.02; опубл. 15.10.02.
5. Патент на винахід № 89600. спосіб безперервного виробництва коксу з заданими властивостями та пристрій для його здійснення / Ніколайчук Ю. В., Лазаренко О. Я., Карпенко О. О., Лазаренко Т. В. – Опубл. 10.02.2010, зареєстровано в державному реєстрі патентів на винаходи.

Стецик В.В.

*кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри аналітичної хімії,
Донецький національний університет*

АНАЛІЗ КРИВИХ ТИТРУВАННЯ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ, ЇЇ СУМІШІ З ОРТОФОСФАТОМ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ЇЇ ВИЗНАЧЕННЯ

Застосовувані на сьогодні методи титриметричного визначення ортофосфорної кислоти ґрунтуються на кривих з характеристиками, що при індикаторному методі реєстрації кінцевої точки титрування (КТТ) не дозволяють одержати точні результати, тому в стандартній методиці використовують менш зручний і менш експресний потенціометричний метод реєстрації КТТ [1]. Суттєве покращення метрологічних характеристик титрування при всіх способах реєстрації КТТ можливе тільки при покращенні характеристик кривих титрування.

Досить широко рекомендований метод визначення H_3PO_4 , в якому вводять добавку розчинної солі кальцію в розчин кислоти з наступним титруванням лугом ми вважаємо необґрунтованим. При введенні добавки CaCl_2 першим в осад, за нашими даними, випадає гідрофосфат кальцію, а не середній фосфат, як вважає ряд авторів в літературі [2]. Гідрофосфат CaHPO_4 тільки в подальшому при взаємодії з титрантом перетворюється в середній фосфат. Таким чином, відбувається взаємодія титранту з осадом, такі процеси за кінетичними характеристиками несумісні з прямим титруванням.

Добавка солі до розчину H_3PO_4 з наступним титруванням лугом буде корисною, якщо в осад випадає тільки середній фосфат, бо він веде себе в системі інертно і не заважає титруванню. Треба підібрати розчинну сіль катіону, що утворює середній фосфат значно менш розчинний, ніж кальцій, а гідрофосфат не дуже погано розчинний. Такі властивості, як показує розрахунок, мають катіони Ba^{2+} , можливі й інші варіанти. При використанні солі барію може утворюватись і залишатись в титриметричній системі осад тільки середнього фосфату барію. При використанні добавок солей катіонів інших металів (нелужноземельних, що утворюють слабкі основи) в системі можуть утворюватись також осади відповідних гідроксидів. При титруванні кислоти лугом осад гідроксиду утворюється вже на виході із стрибка на кривій, тому такі осади не заважають встановленню точки еквівалентності при прямому титруванні. В даній роботі ми розглядаємо конкретно можливість застосування добавки солей барію для покращення кривих титрування, бо в цьому варіанті проблема вирішується без нових ускладнень.

Актуальною є і проблема титриметричного аналізу сумішей типу ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$), а також сумішей ортофосфатів різної кислотності. Проблема вирішується введенням в пробу точно відміреної добавки типу BaCl_2 (надлишок) з послідовними кислотно-основним титруванням і комплексонометричним (можна і осаджувальним) визначенням надлишку барію. На рис. 1 приведені криві послідовного кислотно-основного та комплексонометричного титрування однієї й тієї ж проби. Розрахунок кривих проводили на основі методики, приведеної в [3], чисельні значення відповідних констант рівноваги брали в основному з довідника [4], причому вони добре узгоджуються з іншими літературними даними.

В нашому теоретичному аналізі принципову роль відіграє співвідношення добуток розчинності середніх фосфатів, для солі барію він майже на десять порядків менший, ніж для кальцію. В той же час для гідрофосфатів добутки розчинності відрізняються мало: показники добуток розчинності солей барію 7,5 [5, с. 176] і кальцію 6,8 [5, с. 182]. Таким чином, дуже значне зменшення добутку розчинності середнього фосфату у випадку барію (в порівнянні з кальцієм) призводить до того, що у випадку барію етап випадіння в осад гідрофосфату не має місця, а випадає тільки середній фосфат.

Перший етап (кислотно-основний) закінчуємо, як тільки виходимо із стрибка. На рисунку 1 (а) зафіксована ситуація, коли еквівалентний об'єм луку перевищено на 2% (255-250), в різних ситуаціях це перевищення може бути і

трохи меншим або більшим, ніж 2%. Проблеми підбору індикатора немає, бо стрибок на кривій дуже великий (максимальна крутизна $5 \cdot 10^5 \text{ л}^{-1}$, зміні об'єму від мінус 0,1% до + 0,1% від еквівалентного відповідає $\Delta \text{pH}=5,6$). Характеристики кривої кислотного-основного титрування дозволяють одержати точні результати (похибка в межах 0,1%).

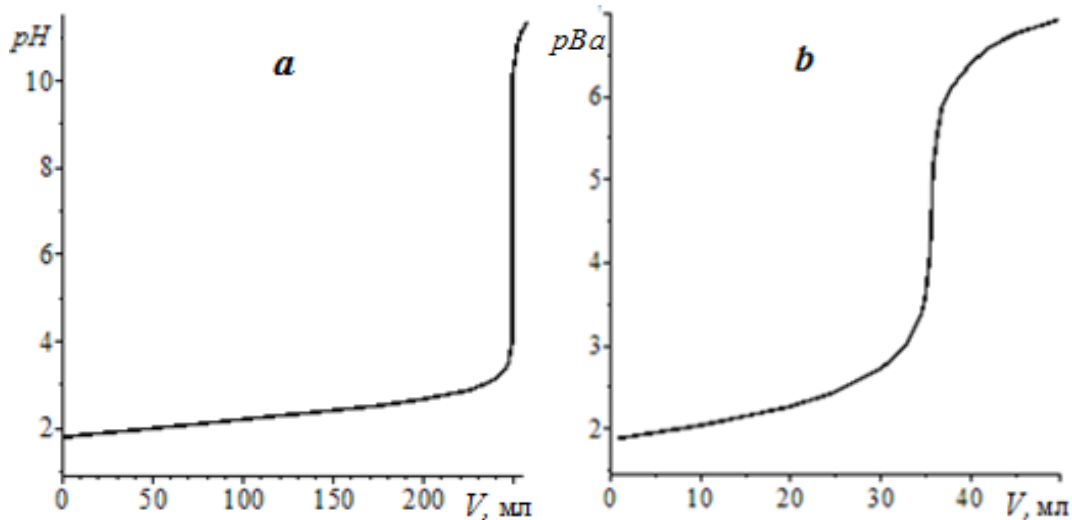


Рис. 1. Криві послідовного із зміною титранту кислотного-основного (а) розчином 0,1М NaOH та комплексометричного (б) при $\text{pH}=10$ розчином 0,1М трилону Б титрування 100 мл суміші (0,05 М H_3PO_4 + 0,05 М NaH_2PO_4 + 0,2 М BaCl_2)

При повному виході з першого стрибка pH буде в районі 11-12, підрегулюємо його до 10 додаванням сухого хлориду амонію (утворюється аміачний буфер) і титруємо одержану систему (255 мл розчину в присутності осаду середнього фосфату барію) трилоном Б з індикатором алізарин-комплексом або метилтимоловим синім [4, с. 230]. Характеристики кривої комплексометричного титрування можна вважати задовільними (крутизна стрибка $3 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$, зміні об'єму від мінус 1% до +1% від еквівалентного відповідає $\Delta \text{pBa}=1,4$), що дозволяє одержати результати з задовільною точністю. Кислотно-основне титрування дозволяє знайти сумарну концентрацію всіх іонів H^+ , в тому числі в вихідній пробі зв'язаних з фосфатом, а комплексометричне- сумарну концентрацію всіх фосфат-іонів у різних формах (через барій).

Нагадаємо, що широко застосовувана методика визначення H_3PO_4 титруванням лугом без спеціальних прийомів описується кривою з двома стрибками [2, с. 146], для першого з них коефіцієнт крутизни дорівнює $7 \cdot 10^2 \text{ л}^{-1}$, для другого $6 \cdot 10^2 \text{ л}^{-1}$ (для 0,1М розчинів), тобто запропоновані нами модифікації значно покращують характеристики кривих.

Таким чином, застосування добавки солей катіонів, що утворюють середні фосфати значно менш розчинні, ніж кальцій, до розчину ортофосфорної кислоти, або до її суміші з ортофосфатом дозволяє провести процес в присутності в системі тільки інертного середнього фосфату, який не заважає проведенню прямого титрування лугом. Кислотно-основне титрування і

наступне титриметричне визначення надлишку катіона описуються кривими, які дозволяють одержати результати з добрими метрологічними характеристиками. Аналогічний підхід можна застосувати і для аналізу сумішей ортофосфатів ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) або ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$). В цілому можна зробити висновок, що попереднє введення точно контрольованого надлишку розчинних солей катіонів типу Ba^{2+} з наступним кислотно-основним титруванням та визначенням надлишку катіона комплексометричним (або осаджувальним) титруванням дозволяє провести комплексний аналіз кислотно-фосфатних систем в широкому діапазоні їх складу з добрими метрологічними характеристиками.

Список використаних джерел:

1. ГОСТ 6552-80. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями № 1, 2).
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. – Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа // Москва, 2005. – 367 с.
3. Стецик В. В. Розрахунки іонних рівноваг в аналітичній хімії з застосуванням математичної комп'ютерної програми Maple // Донецьк, 2012. – 132 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // Москва, 1989. – 448 с.
5. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости // Новосибирск, 1983. – 267 с.