

КОКС И ХИМИЯ



7

Москва, издательство «Металлургия»

Основан в сентябре 1931 г.

1996

**ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И
ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ**

Учредители:

**предприятия и организации коксохимической
промышленности Казахстана, России и Украины**

СОДЕРЖАНИЕ

УГОЛЬ	КОСИНСКИЙ В.А., ПОЛЯКОВСКАЯ Е.И., ЧЕРНИКОВ А.Б., КОРНИЛОВ Ю.Н. <i>Влияние генетических факторов ископаемых углей на особенности их активации в кипящем слое</i>	2
	АНУПРИЕНКО Т.А., КОФТАНОВ А.В., ЛЕВИТИН Е.Я., НИКИТИН И.Н. <i>Способы приготовления и контроля тяжелой среды для обогащения угольных шламов</i>	3
	ОНИЩЕНКО А.М., ГОРЛОВ Ю.И. <i>Повышение точности контроля качества угля и продуктов его переработки</i>	5
КОКС	НЕШИН Ю.И., ГАГАРИН С.Г., ГЛАДУН Т.Г. <i>Моделирование оптимального качества кокса при ухудшении сырьевой базы коксования</i>	9
	ЛОБОВ А.А., КУЗНИЧЕНКО В.М., МАЛЫКО Н.И., КРИВОНОС В.В., БЕЛАНОВ В.Л. <i>Бездымная загрузка трамбованных угольных пирогов</i>	13
ХИМИЯ	ЗАРЕЦКИЙ М.И., ЧАРТОВ Э.М., ТАЙЦ С.З. <i>Концентрирование и выделение индола в условиях коксохимического производства</i>	17
	КИГРИАНОВ А.А., СЕРГЕЕВА С.Р., ЛИТОВЧЕНКО В.М. <i>Применение потенциометрического датчика аммиака в анализе сред коксохимического производства</i>	20
ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	КОНОВАЛОВА Ю.В., ХАРИН В.И. <i>Реконструкция и расширение биохимической установки</i>	24
УПРАВЛЕНИЕ. ЭКОНОМИКА.	ЧЕБОТАРЬ Ю.М. <i>О проекте Трудового кодекса Российской Федерации</i>	28
СОЦИАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ	ДЕРА В.Г. <i>Работа с кадрами в условиях рынка</i>	33
ИНФОРМАЦИЯ. ХРОНИКА	СТАНКЕВИЧ А.С., ИВАНОВ В.П. <i>Семинар по петрографии углей</i>	36
ЗА РУБЕЖОМ	УХМЫЛОВА Г.С. <i>Развитие коксохимического производства за рубежом</i>	41
	ЦИКАРЕВ Д.А. <i>Уголь для черной металлургии Индии</i>	44
	ЦИКАРЕВ Д.А. <i>Диагностическая система для стенок коксовых печей</i>	45
	<i>Краткие сообщения</i>	47

2. Саговникова М.С., Беликов В.М. Пути применения аминокислот в промышленности // Успехи химии. 1978. №2. С. 357–383.
3. Зотова Н.Б., Котов В.Б., Александров П.М. Производство и применение триптофана за рубежом // Микробиологич. пр-сть. 1978. №12. С. 19–22.
4. Суворов Н.Н. Производные индола в нейрофизиологии и психофармакологии // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1976. №2. С. 144–151.
5. Тез. докл. I Всес. конф. "Химия, биохимия и фармакология производных индола" — Тбилиси: Изд. ТГУ, 1986. — 223 с.
6. Асланова Л.Н., Кованько Ю.А., Маркус Г.А., Терентьев В.Х. Исследование процесса выделения индола... // Кокс и химия. 1978. №4. С. 34–37.
7. Асланова Л.Н., Кованько Ю.А., Маркус Г.А. Исследование процессов выделения метилиндолов... // Кокс и химия. 1982. №7. С. 31–33.
8. Зарецкий М.И., Голуб В.Б., Чартов Э.М., Тайц С.З. Выделение индола из коксохимического сырья (Обзор) // Кокс и химия. 1988. №2. С. 30–34.
9. Зарецкий М.И. Извлечение индивидуальных азотистых гетероциклических соединений... // Кокс и химия. 1993. № 11–12. С. 33–38.
10. Зарецкий М.И., Чартов Э.М., Голуб В.Б., Тайц С.З. Выделение индола... // Кокс и химия. 1981. №5. С. 37–41.
11. Зарецкий М.И., Голуб В.Б., Чартов Э.М., Тайц С.З. Получение индола высокой чистоты... // Кокс и химия. 1986. №12. С. 32–34.

УДК 662.764:541.132

Применение потенциметрического датчика аммиака в анализе сред коксохимического производства

© А.А.Киприанов, С.Р.Сергеева (Санкт-Петербургский государственный университет)
и В.М.Литовченко (Научно-техническая фирма
"ЛИТ", Харьков, Украина)

Количественные определения содержания аммиака и аммонийных солей занимают заметное место в аналитических процедурах, проводимых в ЦЗЛ и экологических лабораториях при обеспечении производственного процесса на коксохимических предприятиях. Особенность анализируемых сред состоит в комплексности их состава, наличии органических фазовых включений. Обычно используют известные, хорошо отработанные методики, основанные на стадиях отгонки и объемного титрования [1]. Вместе с тем перспективы автоматизации процессов производства подразумевают создание автономных анализаторов, способных работать в продолжительном непрерывном режиме. Существующие же варианты определений содержания различных форм аммиака не предназначены для адаптации к программируемым системам вследствие их многостадийности и сложности объекта анализа.

Среди большого числа используемых автоматизированных аналитических методов довольно трудно выбрать наиболее пригодный для решения указанной задачи без стадий предварительной очистки раствора, поступающего на анализ. Окрашенность и наличие значительных количеств смолистых веществ делают практически неприемлемыми оптические методы. Электрохимические измерения (включая прямую потенциометрию и варианты потенциметрического титрования) осложнены сорбцией органических компонентов на поверхности индикаторного и вспомогательного электродов. Применение современных спектральных методов, по-видимому, может рассматриваться как перспективное, однако сложность аппаратуры и ее цена на сегодняшний день не стимулируют практического движения разработчиков в этом направлении.

Одним из возможных, на наш взгляд, вариантов анализа сред (как газовых, так и жидких),

требующих непрерывного автоматического контроля в условиях коксохимического производства представляется потенциметрический метод с газочувствительным электродом.

Газочувствительные потенциметрические датчики нашли широкое применение в анализе промышленных и природных сред сложного состава [2]. Известны два типа таких устройств: с газопроницаемой мембраной и с воздушным зазором [3]. Принцип их функционирования состоит в следующем. Определяемые ионный компонент изменением рН раствора переводят в молекулярную форму (газовую фазу); газ диффундирует через проницаемую гидрофобную мембрану или воздушный промежуток в индикаторный электрод; изменения ионного состава последнего регистрируют с помощью соответствующего ионоселективного электрода. Преимущества потенциметрических методов анализа: простота, быстротейшие, невысокая стоимость аппаратуры; в случае датчика с воздушным зазором эти достоинства дополняются еще одним важным свойством — возможностью реализации "неконтактного" способа измерений. Индикаторное устройство датчика непосредственно не соприкасается с анализируемым раствором и, следовательно, оно не подвержено воздействию диспергированных в нем смолистых включений и органических компонентов.

В задачу нашей работы входило создание конструкции газочувствительного датчика аммиака, а также определение его характеристик на модельных растворах и анализ реальных технологических сред в широком интервале изменений концентраций аммонийных солей — надсмольной воды, поступающей в аммиачную колонну, и после стадии очистки.

Схема разработанного лабораторного варианта датчика представлена на рис. 1. В качестве ин-

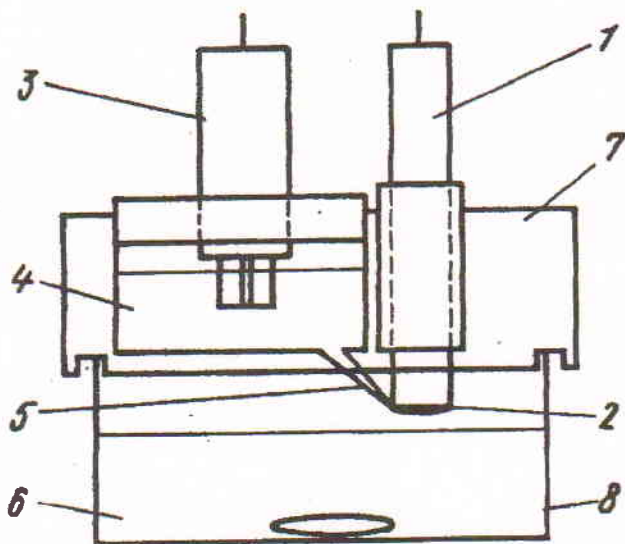


Рис. 1. Схема датчика аммиака:
1 - рН-метрический электрод; 2 - индикаторная стеклянная мембрана с пленкой индикаторного электролита; 3 - электрод сравнения ЭВЛ 1М4; 4 - раствор солевого моста; 5 - электролитический ключ с диафрагмой из кварцевого волокна; 6 - анализируемый раствор; 7 - несущая крышка датчика; 8 - стеклянная ячейка с мешалкой

дикаторного использован низкоомный стеклянный рН-метрический электрод с плоской мембраной и твердым внутренним контактом [4]. Выбор твердотельной конструкции обеспечивает взаимозаменяемость электродов без дополнительной калировки и высокую стабильность характеристик датчика на протяжении всей его эксплуатации.

Форма мембраны позволяет создавать на ее поверхности сплошную тонкую пленку индикаторного электролита. В состав последнего наряду с ионными компонентами ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$) входит специально подобранное поверхностно-активное вещество (ПАВ). Соединение электрода сравнения (насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ 1.М.4) с индикаторным раствором осуществляется посредством солевого моста с диафрагмой из кварцевого волокна, заполненного индикаторным электролитом, не содержащим ПАВ.

Корпус несущей крышки датчика выполнен из фторопласта. Измерительная ячейка - стеклянная (объемом - 40 мл). В качестве регистрирующего прибора использовали иономер И-130.

Порядок работы датчика следующий. В стеклянную ячейку помещают пробу анализируемого раствора (~ 15 мл), к которой добавляют ~ 0,5 мл концентрированного раствора NaOH (доводя до pH > 12,5). В щелочной среде практически все ионы аммония переходят в молекулярную форму NH_3 ($\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$; $K_A = 5,62 \cdot 10^{-10}$ [5]); посредством диффузии происходит равновесное распределение аммиака в ячейке между фазами. Последнее приводит к изменению значения pH индикаторного электролита на поверхности стеклянной мембраны, которое и регистрируется потенциометрически.

Зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от активности ионов аммо-

ния в анализируемом растворе имеет вид

$$E_1 = \text{const}_1 - S_1 \lg \alpha_{\text{NH}_4^+}$$

и при допущении о постоянстве коэффициентов активности ионов NH_4^+ может быть преобразована к концентрационному соотношению:

$$E_2 = \text{const}_2 - S_2 \lg C_{\text{NH}_4^+}$$

где S_1, S_2 - коэффициенты наклона электродной характеристики; $\alpha_{\text{NH}_4^+}, C_{\text{NH}_4^+}$ - соответственно активность и концентрация ионов аммония в растворе.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости электродвижущей силы в цепи датчика от логарифма концентрации ионов аммония (пересчитанной в условную концентрацию аммиака C_{NH_3}) в модельных растворах (NH_4Cl), линейные в широком интервале изменений $\text{p}C_{\text{NH}_3}$ с коэффициентом наклона электродной характеристики, близким к теоретическому ($S_2 = dE/d\lg C_{\text{NH}_3} = 56 \text{ мВ}$). Теоретический коэффициент наклона S_1 , равный 59 мВ, получен для прямых, построенных по этим же экспериментальным данным с учетом коэффициентов активности $\gamma_{\pm \text{NH}_4\text{Cl}}$ в модельном растворе.

Видно, что интервал линейности (верхний концентрационный предел выполнения полной электродной функции) может быть смещен в сторону больших значений до $C_{\text{NH}_3} \approx 7 \text{ г/л}$ за счет изменения концентрации хлорида аммония в индикаторном электролите. Последнее обстоятельство позволило адаптировать датчик к измерениям в концентрированных технологических растворах. Экспериментальные точки (см. рис. 2) получены для датчика в разных сериях экспериментов в течение ~ 1 г. эксплуатации и отражают воспроизводимость его электродной функции.

Таким образом, представленные прямые представляют собой градуировочные характеристики датчика, пригодного для выполнения измерений концентрации аммиака в растворе в интервале

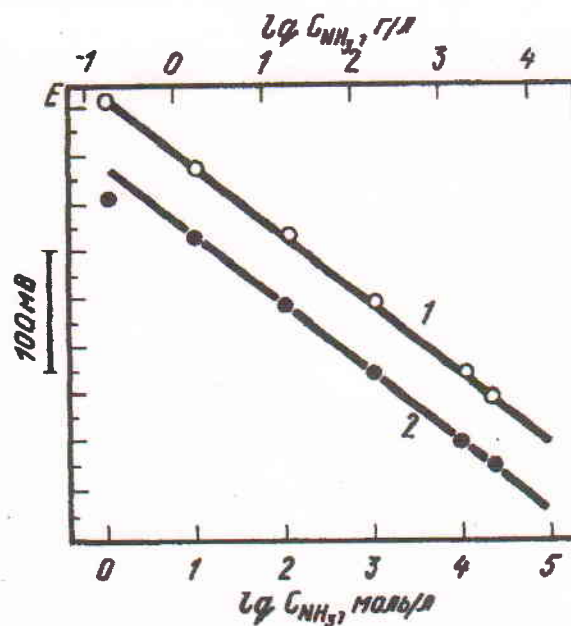
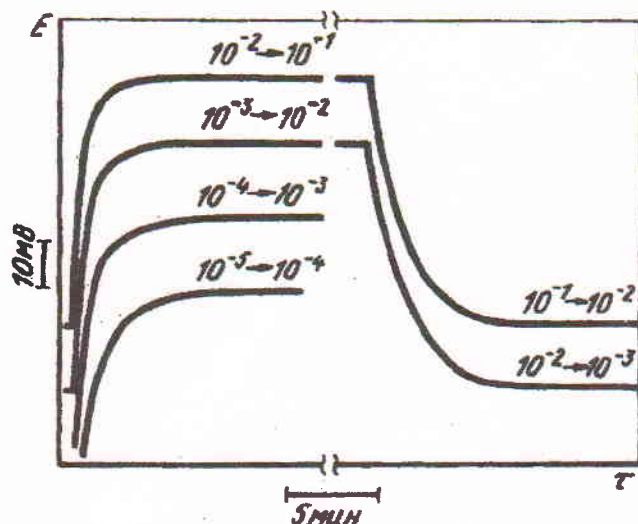


Рис. 2. Градуировочные характеристики датчика аммиака для разных составов индикаторного электролита:
1 - $10^{-4} \text{KNO}_3 + 10^{-2} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{ПАВ}$; 2 - $10^{-4} \text{KNO}_3 + 10^{-4} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{ПАВ}$

значений C_{NH_3} 0,2 мг/л—6,4 г/л ($1 \cdot 10^{-5}$ — $3,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л).

На рис. 3 приведены кинетические зависимости, отражающие скорость установления равновесных значений электродвижущей силы для датчика в выбранном варианте конструкции. Из [6] известно, что время установления стационарных значений потенциала зависит от величины воздушного зазора и толщины пленки индикаторного электролита на поверхности стеклянной мембраны. Эти параметры были нами оптимизированы в предварительных экспериментах: расстояние между поверхностью анализируемого рас-



Р и с. 3. Кинетические характеристики датчика аммиака для разных интервалов изменения концентрации. Цифры над кривыми — начальная и конечная концентрации аммиака в растворе, моль/л

твора и стеклянной индикаторной мембраной $\ll 10$ мм; концентрация и индивидуальные характеристики ПАВ позволяют создавать пленку индикаторного электролита на поверхности электрода толщиной $> 0,5$ мм. При изменении концентрации анализируемого раствора в 10 раз в области высокого содержания аммиака время выхода датчика на стационарные показания (± 1 мВ) не превышает 10 мин и несколько увеличивается (до 15 мин) при измерениях на нижнем пределе определения.

В таблице приведены результаты измерений содержания различных форм аммиака в модельных и реальных технологических растворах титриметрическим (I) и потенциометрическим (II) методами. Значения концентраций "общего" [7] аммиака определены: титриметрически — в ЦЗЛ Запорожского коксохимического завода по классической методике [1]; потенциометрически — с использованием газочувствительного датчика по описанной процедуре.

Потенциометрическое определение количества "свободного" аммиака выполнено с таким изменением: исследуемый раствор дополнительно не подщелачивали до значения $\text{pH} > 12,5$. Полученные значения отвечают равновесной концентрации соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворе при его исходной кислотности. Погрешность потенцио-

метрического определения концентрации аммиака в модельных растворах не превышала 3 %. Вследствие особенностей моделируемой системы (не бесовые формы солей, содержащих "летучий" аммиак) достоверную погрешность определения концентрации общего аммиака удалось определить только для растворов, содержащих "связанные" формы, т.е. аналогичных калибровочным.

Расхождение результатов титриметрических и потенциометрических измерений, выполненных на реальных технологических растворах "до колонны" (см. таблицу, растворы 3—4,3), связано с улетучиванием аммиака в процессе хранения образцов между анализами. Результаты измерений параллельных проб, в том числе при разбавлении исходного раствора, сходятся с большой точностью (растворы 4,1—4,3). Наблюдаемое незначительное уменьшение концентрации обусловлено теми же причинами: интервал между измерениями составлял ~ 2 ч; пробы хранили в открытом виде. Значительно лучшие результаты получили для растворов "после колонны" — обедненных летучими формами аммиака (см. таблицу, растворы 7—8).

Математическое моделирование равновесий в системах исследуемого типа выявило возможность расчета концентрации летучего аммиака в растворе из данных о содержании свободной формы при известных значениях термодинамических ("практических") констант диссоциации соответствующих кислотных форм, т.е. для растворов с известным ионным составом. Для технологических же растворов, как показали наши исследования, характерны изменения ионного состава, в том числе и кислотной буферной емкости, в широких пределах. Именно это обстоятельство, по-видимому, определяло тот факт, что математический анализ результатов титриметрических измерений концентрации летучего аммиака и потенциометрических измерений концентрации свободного аммиака показал отсутствие каких-либо значимых корреляций между получаемыми значениями.

Вместе с тем обе характеристики отражают свойства растворов и могут быть использованы в качестве критериев эффективности технологического процесса. Каждая из них имеет свои сильные и слабые стороны. Общепринятый параметр — "концентрация летучего аммиака", во-первых, жестко связан с титриметрическим методом его экспериментального определения и не может быть найден в рамках других методик. Во-вторых, известно, что метод визуального прямого титрования с индикатором не позволяет точно определять аммиак в присутствии пиридиновых оснований и непригоден для анализа темных и содержащих смолистые вещества производственных растворов [8], каковыми являются практически все растворы коксохимического производства. Именно поэтому нам не удалось выполнить определение данного параметра для растворов, прошедших стадию предварительной очистки (см. таблицу, растворы 11—14). Вновь предлагаемая характеристика — "концентрация свободного аммиака"

Раствор	Содержание аммиака, г/л				рН (И)	
	общего		летучего	свободного		связанного
	I	II	I	II		
Модельные растворы						
(NH₄Cl + NH₄OH):						
1	—	0,977	0,17	0,135	0,807	8,8
1.1 (1:10)	—	0,89/10	0,17/10	0,11/10	0,72/10	8,7
2	—	0,832	0,017	0,012	0,815	7,7
2.1 (1:10)	—	0,72/10	0,03/10	0,01/10	0,69/10	7,2
Технологические растворы						
До аммиачной колонны *:						
3	4,26 (Ц)	3,55	3,75 (Ц)	0,363	0,51 (Ц)	9,0
4	4,43 (Ц)	—	1,87 (Ц)	0,339	2,56 (Ц)	9,4
4.1 (1:5)	4,43/5	3,38/5	—	0,98/5	—	9,3
4.2 (1:5)	4,43/5	3,15/5	—	0,93/5	—	—
4.3 (1:5)	4,43/5	3,08/5	—	0,91/5	—	—
5	—	6,166	4,232	1,329	—	9,4
5.1 (1:2)	—	5,768/2	—	1,846/2	—	—
5.2 (1:10)	—	6,31/10	4,29/10	2,40/10	—	9,4
6	—	5,413	4,215	1,403	—	9,4
6.1 (1:10)	—	6,10/10	4,10/10	2,40/10	—	9,4
После аммиачной колонны:						
7	1,53 (Ц)	1,48	0,68 (Ц)	0,0066	0,85 (Ц)	7,1
7.1 (1:2)	1,53/2	1,52/2	—	0,0042/2	—	—
8	1,02 (Ц)	1,15	0,34 (Ц)	0,0135	0,68 (Ц)	7,3
9	—	1,72	0,23	0,153	—	8,6
9.1 (1:10)	—	1,70/10	0,23/10	0,01/10	—	8,5
10	—	1,713	0,23	0,137	—	8,6
10.1 (1:10)	—	1,81/10	0,23/10	0,11/10	—	8,4
На выходе из бензольной колонны ** 11	—	1,23	—	0	—	5,3
На входе в 1-й азротенк после мех. очистки ** 12	—	0,881	—	0,014	—	7,4
На выходе БХО ** 13	—	0,813	—	0,012	—	7,2
Вода очищенная, II отстойник * 14	—	0,609	—	0,016	—	7,6

Примечание. (1:2), (1:5), (1:10) - разбавление исходного раствора соответственно в 2; 5; 10 раз; Ц — данные ЦЗЛ.

* - Растворы Запорожского коксохимического завода;

** - Растворы Харьковского коксохимического завода;

ка" — вместе с величиной рН раствора, несомненно, отражает содержание всех форм аммиака, в том числе и летучих, в исследуемой среде. Для подтверждения ее эффективности при контроле производственных процессов требуются дополнительные обширные эксперименты с реальными растворами различных типов.

Вывод

Экспериментально показана возможность применения газочувствительного электрода для потенциометрического определения концентрации общего аммиака в растворах коксохимического производства в широком интервале C_{NH_3} : 0,2 мг/л — 6,4 г/л ($1 \cdot 10^{-5}$ — $3,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л). Процедура измерений проста и занимает не более 15 мин. Процесс может быть легко автоматизирован подключением к ячейке жидкостных дозаторов.

Установлено, что содержание летучего аммиака в производственных растворах сложного переменного состава не может быть определено предлагаемым методом. Вместе с тем надежно определяемый параметр — концентрация свободного аммиака — может, по-видимому, быть использо-

ван в качестве критерия эффективности производственных процессов.

Библиографический список

1. Глузман Н.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. — М.: Металлургия, 1968. — 357 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 283 с.
3. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. — М.: Мир, 1986. — 231 с.
4. Belustin A.A., Pisarevsky A.M., Lepnev G.P. et al. // Sensors and Actuators B. 1992. V. 10. P. 61—66.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1991. — 432 с.
6. Ruzicka J., Hansen E.H. // Anal. Chim. Acta. 1974. V. 69. P. 129—141.
7. Вольфович С.И., Егоров А.П., Эпштейн Д.А. Общая химическая технология. Т. 1. — М.-Л.: Госхимиздат, 1953. — 631 с.
8. Груздева Н.А., Тейхриб Т.К. Электрохимические методы анализа коксохимических продуктов. — М.: Металлургия, 1973. — 160 с.