

ортофосфаты. Анализом определяется общее содержание фосфатов.

Ниже приводятся указания по определению содержания фосфатов в каждом из трех случаев.

Вода содержит растворенные ортофосфаты. В мерную колбу вместимостью 50 см³ отбирают такое количество анализируемой воды (но не более 40 см³), чтобы содержание PO₄⁻³ в нем было не менее 0,02 мг/ и не превышало 0,2 мг. Объем пробы доводят дистиллированной водой до 40 см³ и определяют содержание фосфатов по одному из вариантов.

Ввод реактивов и измерение окраски раствора производят так же, как при построении калибровочного графика для фотоколориметра.

Вода содержит растворенные ортофосфаты и фосфатный шлам. 150-200 см³ анализируемой воды подкисляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают до начала кипения. В случае образования осадка горячую жидкость фильтруют и по охлаждению отбирают две порции: одну для титрометрического определения жесткости, вторую - для определения общего содержания фосфатов.

Вода содержит фосфаты не в форме ортофосфатов. Отбирают 100 см³ анализируемой воды, прибавляют 2 см концентрированной соляной кислоты и кипятят жидкость в течение 10 минут. Охлажденную пробу количественно переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ доливают колбу до метки дистиллированной водой, перемешивают жидкость и отбирают 40 см³ для определения содержания фосфатов.

Концентрацию фосфатов в воде мг/л вычисляют по формуле $PO_4^{-3} = c \cdot 50/v$;

УДК 641.482:631.882

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНЫ ФОСФАТОВ В КОТЛОВОЙ ВОДЕ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Гумбатов Магомед Орудж оглы

к.т.н., доцент кафедры

*«Чрезвычайная ситуации и безопасность жизнедеятельности»
строительно-технологического факультета,*

*Азербайджанский Архитектурно-строительный Университет
г. Баку, Азербайджанская Республика.*

Ширинова Дурдана Бакир гызы

к.т.н., доцент,

*кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии,
химико-технологический факультет*

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика*

STANDARD METHOD DEFINITION IONS OF PHOSPHATES IN BOILER WATER OF SULPHURIC ACID PRODUCTIONS

Аннотация

Разработано стандартный метод определения ионы фосфатов колориметрическим методом в котловой воде, энергетической установки сернокислотного производства контактным способом.

Основы метода составляет взаимодействие фосфатов с молибдатом аммония, которые в результате образуется окрашенная фосфорно-молибденовая гетерополикислота. Метод отличается избирательности, чувствительностью и высокой точностью.

где: с- содержание фосфатов, найденной по калибровочному графику, мг/л; 50 - объем, до которого разбавляли пробу, см³; V - объем пробы, взятый для анализа, см³

Концентрацию избыточных фосфатов в анализируемой воде (мг/л) определяют по формуле: $(PO_4^{-3}) = (PO_4^{-3})_{общ} - 28,5 Ж_v$, где: $(PO_4^{-3})_{общ}$ - общая концентрация избыточных и связанных в гидроксилapatит фосфатов, мг/л, Ж_v - жесткость анализируемой воды после обработки кислотой, мг/экв-л, 28,5-коэффициент определяющий соотношение между жесткостью и содержанием иона PO₄⁻³ в гидроксил апатите.

Точность проводимых анализов фосфата позволяет безопасно эксплуатировать котел-утилизатор и технологической связанной других аппаратов сернокислотных производств

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологический регламент №621-76 производства серной кислоты контактным методом ССФЗ. Срок действие-постоянно.

2. Амелин Г.Я. технология серной кислоты. М., Химия,2003.

3. Гумбатов М.О. Разработка стандартного метода определение щелочности пара и конденсата сернокислотных производств Евразийский научный журнал №2, 2016, Россия, СП, С - АРН№ 02774

4 Унифицированные методы анализа вод. Под редакцией Ю.М.Лурье, М., Химия, 1973.

5. Гумбатов М.О. Основы аналитической химии. Баку, 2013, 461с.

6. Инструкция по химическому контролю воды и пара на ССФЗ, 1990 .

Abstract

It is developed a standard method of definition ions of phosphates by a colorimetric method in boiler water, the power station of a sulphuric acid priozvodstvo in the contact way.

Interaction of phosphates with ammonium molybdate which the painted phosphorus-molybdenum heteropolyacid is as a result formed is bases of a method. The method differs elections, sensitivity and high precision.

Ключевая слова: котловая вода, методика, фосфат ионов, сернокислотная производства.

Key words: boiler water, technique, phosphate of ions, sulphuric acid productions

Производства серной кислоты представляет собой сложным технологическим процессом. Одним из основных узлов этого производства является узел подготовки воды в энергетической установке. В данном узле важным фактором является аналитической контроль параметрами котловой воды.

Одним из основных параметров котловой воды является содержание в нем ионы фосфатов и от его точного определение зависит нормального ведении технологического процесса. Поэтому представляет интерес выбора стандартного метода определения фосфатов в котловой воде.

В сернокислотных производствах в результате сжигания серы полученный сернистый газ имеющий температуры 1080-1090⁰С охлаждается в котле-утилизатора до температуры 430±10⁰С, затем вводят контактный аппарат. При использовании котла-утилизатора ОИ-70 одноступенчатой системой испарения производительностью 68т/час, рабочее давление составляет 32-35 атм, температуры перегретого пара около 400⁰С [1].

В качестве охлаждающего агента применяют обессоленную воду с последующей подготовкой энергетической установке, с дальнейшей подачей в водяной экономайзер котла-утилизатора [2].

В процессе обессоливания воды и соблюдения водного режима особое значение имеет аналитический контроль за показателями используемой воды и при этом важную роль играет выбора подходящий методики выполнения анализов.

Ранее нами было выполнена работа дающая возможность определить стационарным методом щёлочностью в конденсате энергоустановок сернокислотных производств [3].

В представленной работе описывается одним их контролируемых показателей котловой воды – определение фосфатов.

Содержание фосфатов в природной (сырой) воде невелико и колеблется в узких пределах до 0,1 мг/л. При загрязнении вод органическими веществами количество фосфатов увеличивается.

Фосфаты могут содержаться в воде в растворенной и нерастворенной форме, в виде неорганических или органических соединений.

Определять фосфаты рекомендуется сразу после отбора пробы. Пробу необходимо фильтровать через мембранный фильтр №3 или плотный бумажный фильтр с синей лентой на месте отбора пробы.

Результаты определения фосфатов выражают в мили граммах PO_4^{-3} на 1 л воды.

Содержание фосфатов определяют колориметрическим методом с молибдатом аммония. При взаимодействии орто фосфатов с молибдатом аммония при определенной кислотности среды образуется окрашенная в желтый цвет комплексная фосфорно молибденовая гетеро поликислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. Эта кислота может быть восстановлена до соединения, имеющего синюю окраску, по интенсивности которой и определяют содержание фосфатов [4].

Восстановление может быть произведено различными веществами. В качестве восстановителей применяют хлористое олово или смесь метола с метабисульфитом калия. Аналогично фосфатам, но другой кислотности среды взаимодействуют с молибдатом аммония - кремнекислота. Кроме того, сама молибденовая кислота также может восстанавливаться с образованием соединения окрашенного в темно-синий цвет.

Поэтому при определении концентрации фосфатов принимают специальные меры для устранения влияния мешающих примесей на результаты анализа.

Обычно при определении фосфатов применяются следующие средства измерений: Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, прибор обеспечивает измерение коэффициента 100 до 5%, погрешность измерения ± 1%, колба 2-50-2 исполнение 2, вместимость 50 см³, класс точности 2, допускаемое отклонение -± 0,1 см³. Цилиндры 1-50 исполнение 1, вместимость 50 см³, допускаемое отклонение ± 0,25 см³. 1-250- исполнение 1, вместимость 250 см³, допустимое отклонение ±1,25 см³. Пипетка с емкостью 2,5 100 см³, термометр ртутный, бюретка 1-2-100-0,1 (исполнение 1), класс точности 2, вместимость 100 см³, цена деления 0,1 см³.

Реактивы: все используемые реактивы должны иметь марки х.ч. или ч.д.а.

Фосфорнокислый калий однозамещенный KH_2PO_4 , серная кислота, молибденовокислый аммоний, соляная кислота, раствор 1:1, металлическое олово в виде стружек или двуххлористое олово, сернокислая медь, масло вазелиновое, глицерин, лимонная кислота, метол марки А, метабисульфит калия.

Подготовка к проведению измерений и приготовление растворов осуществляется в двух вариантах:

В первом варианте стандартный раствор фосфата калия, содержащий 10 мг/л (0,01 мг/мл PO_4^{-3}) - сначала готовят запасной раствор, содержащий 100 мг/л PO_4^{-3} . Для этого в меркой,

литровой колбе растворяют в дистиллированной воде 0,1432 г однозамещенного фосфата калия. Доливают колбу до метки той же водой и тщательно перемешивают раствор.

Стандартный раствор, готовят разведением запасного раствора точно в 10 раз. Стандартный раствор пригоден в день приготовления.

Вариант 1 - восстановитель хлористое олово
Раствор серной кислоты. В 180 см³ дистиллированной воды вливают 180 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и хорошо перемешивают.

Раствор молибдата аммония: 50 г молибденовоокислого аммония растворяют в дистиллированной воде, доводят объем жидкости той же водой до 1 л и хорошо перемешивают раствор.

Раствор хлористого олова:

а) г стружек металлического олова помещают в мерную колбу вместимостью 100. Вливают 20 см³ концентрированной соляной кислоты и 1 см³ раствора серноокислой меди. Содержание колбы нагревают в кипящей водяной бане до полного растворения олова, затем охлаждают, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

б) раствор можно приготовить также из двуххлористого олова. Для этого 2 г SnCl₂ растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в 50 см³ раствора соляной кислоты 1:1. После полного растворения соли в колбу вводят 0,1-0,2 г оловянной фольги и напевают жидкость в кипящей водяной бане до полного растворения металла. При охлаждении раствор доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Приготовленный раствор хлористого олова переливают в бюретку в 100 см³ через воронку с ватным тампоном. Для предохранения хлористого олова от окисления в бюретку сверху наливают слой вазелинового масла толщиной 2-3 см.

После израсходования реактива свежеприготовленный раствор хлористого олова вливают в бюретку, не удаляя из нее вазелиновое масло, которое легко всплывает на поверхность раствора.

При дозировании из бюретки раствора в процессе анализа несколько первых капель необходимо сбросить, т.к. при перерывах в работе раствор находящийся в кончике бюретки, окисляется;

в) кроме кислотных растворов, можно употреблять глицериновый раствор хлористого олова: 2,5 г двуххлористого олова SnCl₂ растворяют 100 см³ глицерина при нагревании в кипящей водяной бане и растирании стеклянной палочкой. Глицериновый раствор не требует особого предохранения от окисления, он устойчив в течение, полугод.

Восстановительная смесь метола и метабисульфита можно приготовить таким образом:

Раствор молибдат аммония: к 500 см³ дистиллированной воды добавляют 50 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения жидкости растворяют в ней 50 г молибденовоокислого аммония и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой. Срок годности раствора не более месяца.

Восстанавливающий раствор: 20 мг метола и 120 г метабисульфита калия растворяют в 300-500 см³ дистиллированной воды при температуре 40°C. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Срок годности раствора не более двух недель.

Построение калибровочных графиков.

При работе по варианту 1 (восстановитель хлористое олово) в ряд мерных колб вместимостью 50 см³ вводят различные количества стандартного раствора фосфата калия, содержащего 10 мг/л PO₄⁻³ 1,2,3,5,10,15,20 см³, что соответствует 0,01 ; 0,02; 0,03 ; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 мг PO₄⁻³. Объем раствора в каждой колбе доводят до 40 см³ дистиллированной водой. В одну колбу вводят только 40 см³ дистиллированной воды - это холостая проба. В каждую пробу вводят 5 см³ раствора серной кислоты и 2 см³ раствора молибдата аммония. Жидкости перемешивают и через 2 мин вводят по 5 капель раствора хлористого олова. Перемешав жидкости, доводят их объем до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают растворы. Через 5 мин колориметрируют окрашенные в синий цвет растворы с красным светофильтром. В качестве раствора сравнения используют холостую пробу со всеми реактивами

По результатам измерения строят график, откладывая по оси абсцисс содержание PO₄⁻³ мг/л, а по оси ординат - соответствующие показания прибора.

При работе по варианту II шкалу стандартов приготавливают также, как и при варианте I, как описано выше. Растворы приготовленных стандартов нагревают на водяной бане до 40-60°C, после чего в каждую колбу вводят 0,5 см³ раствора лимонной кислоты 2 см восстанавливающего раствора. Перемешав жидкости, добавляют по 2 см³ раствора молибдата аммония и вновь перемешивают содержимое колб. Спустя 10 мин доливают колбы до метки дистиллированной водой, окрашенные растворы перемешивают и колориметрируют при красном светофильтре, используя для сравнения дистиллированную воду со всеми реактивами. График строят так же, как при варианте I.

Алгоритм выполнения измерений:

При анализе вод на содержание в них фосфатов могут встретиться три случая:

а) вода содержит фосфаты практически лишь в растворенном виде. Присутствием фосфатного шлама (гидроксилапатита Ca₁₀(PO₄) · 6(OH)₂) можно пренебречь.

б) количество фосфатов, связанных в гидроксилпатит, сопоставимо с количеством растворенных (избыточных) фосфатов. При

проведении анализа гидроксилapatит переходит в раствор в кислой среде и результаты определения оказываются завышенными. Этот случай может встретиться когда придерживаются пониженной концентрации фосфатов в котловой воде или при нарушении водно-химического режима, а также при анализе вод котлов, не имеющих ступенчатого испарения. Ход анализа в этом случае - предусматривает определение поправки на связанные в гидроксилapatит фосфаты .

в) вода содержит мета-, или триполифосфаты при низкой температуре. Ход анализа предусматривает предварительный перевод всех форм фосфатов в ортофосфаты. Анализом определяется общее содержание фосфатов.

Ниже приводятся указания по определению содержания фосфатов в каждом из трех случаев.

Вода содержит растворенные фосфаты. В мерную колбу вместимостью 50 см³ отбирают такое количество анализируемой воды (но не более 40 см³), чтобы содержание PO₄⁻³ в нем было не менее 0,02 мг/ и не превышало 0,2 мг. Объем пробы доводят дистиллированной водой до 40 см³ и определяют содержание фосфатов по одному из вариантов.

Ввод реактивов и измерение окраски раствора производят так же, как при построении калибровочного графика для фотоколориметра.

Вода содержит растворенные фосфаты и фосфатный шлам. 150-200 см³ анализируемой воды подкисляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают до начала кипения. В случае образования осадка горячую жидкость фильтруют и по охлаждению отбирают две порции : одну для трилонометрического определения жесткости, вторую - для определения общего содержания фосфатов по одному из вариантов.

Вода содержит фосфаты не в форме фосфатов. Отбирают 100 см³ анализируемой воды, прибавляют 2 см концентрированной соляной кислоты и кипятят жидкость в течение 10 минут. Охлажденную пробу количественно переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ доливают

колбу до метки дистиллированной водой, перемешивают жидкость и отбирают 40 см³ для определения содержания фосфатов по одному из вариантов.

Обработка и представление результатов измерений

Концентрацию фосфатов в воде мг/л вычисляют по формуле: $PO_4^{-3} = \frac{c \cdot 50}{V}$

где: С - содержание фосфатов, найденного по калибровочному графику, мг/л; 50 - объем, до которого разбавляли пробу, см³; V - объем пробы, взятый для анализа, см³

Концентрацию избыточных фосфатов в анализируемой воде (мг/л) определяют по формуле: $(PO_4^{-3}) = (PO_4^{-3})_{общ} - 28,5 \cdot Ж_в$ где: $(PO_4^{-3})_{общ}$ - общая концентрация избыточных и связанных в гидроксилapatит фосфатов, мг/л, Ж_в - жесткость анализируемой воды после обработки кислотой, мг/экв-л, 28,5 - коэффициент определяющий соотношение между жесткостью и содержанием иона PO₄⁻³ в гидроксил- апатите.

Предложенной методика определения фосфатов в котловой воде было использованы в практике сернокислотного производства и отличается чувствительностью, избираемостью и высокой точностью. Чувствительность колориметрического определения фосфатов составляет 0,1 мг/л PO₄⁻³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологический регламент №621-76 производства серной кислоты контактным методом ССФЗ. Срок действие- постоянно.
2. Амелин Г.Я. технология серной кислоты. М., Химия, 2003.
3. Унифицированные методы анализа вод. Под редакцией Ю.М.Лурье, М., Химия, 1973.
4. Гумбатов М.О. Основы аналитической химии. Баку, 2013, 461с.
5. Инструкция по химическому контролю воды и пара на ССФЗ, 1990 .