Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
Биолого-химический факультет
Кафедра неорганической и аналитической химии

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ижевск
2008

УДК 61(075)
ББК 35.20я7
М 523

Авторы-составители: Д.А. Меркулов, В.Ш. Слободина, М.В. Дидик

Научный редактор, д.х.н. В.И. Корнев

Практикум по химической технологии/Авт.-сост.: Д.А. Меркулов, В.Ш. Слободина, М.В. Дидик. Ижевск: УдГУ, 2008. 75 с.

Практикум содержит методические указания по выполнению лабораторных работ, вопросы к семинарским занятиям, примерную тематику докладов, вопросы для подготовки к экзамену, а также список рекомендуемой литературы по курсу «Практикум по химической технологии».

Практикум предназначен для студентов IV курса, обучающихся по специальности 011000 «Химия».

УДК 61(075)
ББК 35.20я7

© Авт.-сост.: Д.А. Меркулов, В.Ш. Слободина, М.В. Дидик, 2008
© ГОУ ВПО "Удмуртский государственный университет", 2008

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемый практикум по химической технологии составлен для студентов IV курса биолого-химического факультета УдГУ, обучающихся по специальности 011000 «химия». Целью данного пособия является оказание помощи студентам при выполнении и оформлении лабораторных работ, а также при подготовке к семинарским занятиям, написанию доклада и экзамену по курсу «Практикум по химической технологии».

Практикум по химической технологии содержит методические указания к выполнению 10 лабораторных работ. Работы проводятся по круговой системе группами студентов по 2-3 человека. При подготовке к практическому занятию студент обязан повторить теоретический материал работы, используя настоящее пособие, учебную литературу и записи в лекционных тетрадях. К моменту выполнения лабораторной работы студент должен знать содержание работы и предполагать результаты выполнения опытов. Экспериментальные данные, выводы и ответы на вопросы оформляются в лабораторной тетради. Сдача лабораторных работ производится в виде устного собеседования с преподавателем.

Для самостоятельной подготовки к семинарским занятиям и экзамену в практикуме приводится соответствующий тематический материал и список рекомендуемой литературы (учебники, сборники задач и практикумы).

Во время отработки знаний по предмету студенту желательно придерживаться порядка изложения лекционного материала. Повторяя теоретические вопросы, необходимо продумать план ответа. При этом полезно посмотреть на свой план критически, проверить, будет ли ответ по такому плану исчерпывающим и в то же время кратким, нельзя ли как-то его улучшить. Такая целенаправленная работа над каждым вопросом, несомненно, повысит эффективность подготовки.

Для расширения кругозора по предмету каждому студенту в течение прохождения практикума предоставляется возможность подготовить доклад, посвящённый актуальным вопросам химической технологии. Доклад может быть выполнен в письменной форме или в форме устного сообщения. Примерная тематика докладов представлена в одном из разделов настоящего пособия.

I. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

Получение гидроксида натрия каустификацией содового раствора

Цель работы: изучить процесс каустификации содового раствора.

Задачи:

– уяснить понятия "каустификация содового раствора", "степень каустификации";

– изучить процесс получения гидроксида натрия при заданных температуре и концентрации содового раствора;

– получить кривую зависимости равновесного выхода гидроксида натрия от времени.

Теоретическая часть

Каустификация содового раствора относится к одному из способов получения гидроксида натрия в химической промышленности. Процесс каустификации заключается в обработке содового раствора негашеной известью или известковым молоком. В результате протекания обменной реакции образуются целевой продукт и осадок карбоната кальция

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3\downarrow. \qquad (1.1)$$

Получение гидроксида натрия – типичный гетерогенный равновесный процесс, протекающий в кинетической области. Константа равновесия обратимой реакции (1.1) в ионном виде имеет выражение

$$K = \frac{\left[CaCO_3\right]\left[OH^-\right]^2}{\left[Ca(OH)_2\right]\left[CO_3^{2-}\right]}.$$

Поскольку при каустификации в реакционной смеси всегда присутствует твердая фаза гидроксида и карбоната кальция, то величины $[CaCO_3]$ и $[Ca(OH)_2]$ постоянны и их можно включить в величину константы равновесия, т.е.

$$K' = K\frac{\left[Ca(OH)_2\right]}{\left[CaCO_3\right]} = \frac{\left[OH^-\right]^2}{\left[CO_3^{2-}\right]} \quad . \qquad (1.2)$$

Умножив правую часть уравнения (1.2) на $[Ca^{2+}]$ получим

$$K' = \frac{\left[Ca^{2+}\right]\left[OH^{-}\right]^2}{\left[Ca^{2+}\right]\left[CO_3^{2-}\right]} = \frac{ПР(Ca(OH)_2)}{ПР(CaCO_3)} \quad \text{или}$$

$$K' = \frac{ПР(Ca(OH)_2)}{ПР(CaCO_3)} \ . \qquad (1.3)$$

Проанализируем уравнения (1.2), (1.3) и определим пути повышения выхода гидроксида натрия ($\eta(NaOH) = [OH^-]/(2 \cdot C(CO_3^{2-}))$, называемого степенью каустификации.

В выражении (1.2) равновесная концентрация гидроксид-ионов находится в квадрате, поэтому понижение концентрации карбонат-ионов приводит к увеличению соотношения $[OH^-] : [CO_3^{2-}]$. Для увеличения степени превращения карбоната натрия в гидроксид натрия необходимо понижать концентрацию соды в исходном растворе. Выбор оптимальной концентрации соды определяется не только степенью каустификации, но и концентрацией полученного раствора гидроксида натрия. При уменьшении содержания гидроксида натрия в щелоке возрастают энергозатраты на его упаривание. На практике применяют 2-3 н. (10-15 %-ный) раствор Na_2CO_3, при этом достигают степени каустификации в среднем около 90% и получают щелок, содержащий 100-120 г/дм^3 NaOH. Низкая концентрация гидроксида натрия в щелоках, идущих на упаривание, является основным недостатком известкового способа.

Из уравнения (1.3) следует, что величина константы равновесия каустификации определяется исключительно соотношением растворимостей гидроксида и карбоната кальция при заданной температуре. Повышение температуры снижает константу равновесия и равновесную степень каустификации вследствие увеличения растворимости $CaCO_3$. С другой стороны, повышение температуры увеличивает скорость реакции (1.1), а также скорость отстаивания шлама карбоната кальция. Поэтому каустификацию ведут при повышенной температуре 80 - 100 °С в реакторах-каустицерах, обогреваемых острым паром или при помощи змеевиков, по которым циркулирует пар. Каустицер представляет собой цилиндрический стальной резервуар диаметром около 4 м с мощной мешалкой, вращающейся со скоростью 40 об./мин. Шлам, состоящий в основном из карбоната кальция, подвергают многоступенчатой противоточной промывке водой и слабыми оборотными растворами для полного извлечения гидроксида натрия. Промывку проводят в батарее

промывателей-декантеров с мешалками, уплотняющими шлам в нижней части аппарата, откуда он выводится. Осветленный раствор сливается в верхней части декантера.

Следует отметить, что на скорость процесса каустификации влияют количество, размер частиц и условия обжига извести, а так же наличие примесей в исходных материалах.

В данной работе следует ознакомиться с процессом каустификации содового раствора и экспериментально получить кривую зависимости выхода гидроксида натрия от времени ($\eta(NaOH) = f(\tau)$). Температуру процесса каустификации и исходную концентрацию содового раствора (№ условий) выбирают из табл. 1.1. Рамкой выделены оптимальные условия получения гидроксида натрия.

Табл. 1.1. Условия каустификации содового раствора.

$\omega(Na_2CO_3)$, %	7	10	12	15
t = 70°C	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
t = 80°C	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
t = 90°C	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: термостат; электрическая мешалка; лабораторные штативы; весы технические; штатив для пробирок; пробирки химические V = 10 см^3; бюретка V = 25 см^3; колба для титрования V = 100 см^3; пипетки градуированные V = 2, 5, 10 см^3; стакан химический V = 1000 см^3; фарфоровый стакан V = 1000 см^3; воронки для бюреток; шпатель пластмассовый; фильтровальная бумага; карбонат натрия (Na_2CO_3); негашеная известь (CaO) (негашеную известь получают прокаливанием карбоната кальция в муфельной печи при температуре ~ 1000 °C); фенолфталеин (ф/ф), 1 %-ный спиртовый раствор; метиловый оранжевый (м/о), 0,1 %-ный раствор; соляная кислота (HCl), 0,2 н. раствор; дистиллированная вода.

Методика эксперимента

Лабораторная установка для каустификации содового раствора (рис. 1.1) состоит из термостата *1*, в который погружен фарфоровый стакан *2* (каустицер). В каустицер опущена механическая мешалка *3*, закрепленная на штативе *4*. Для проведения опыта подключают термостат к электрической сети, затем клавишами *5* и *6* включают электронагреватель и мешалку термостата, соответственно. Следует помнить, что уровень дистиллированной воды пе-

ред включением и во время работы термостата должен быть таким, чтобы жидкость полностью скрывала спираль электронагревателя. Температура в термостате устанавливается и контролируется при помощи контактного термометра *7* с магнитной регулировкой.

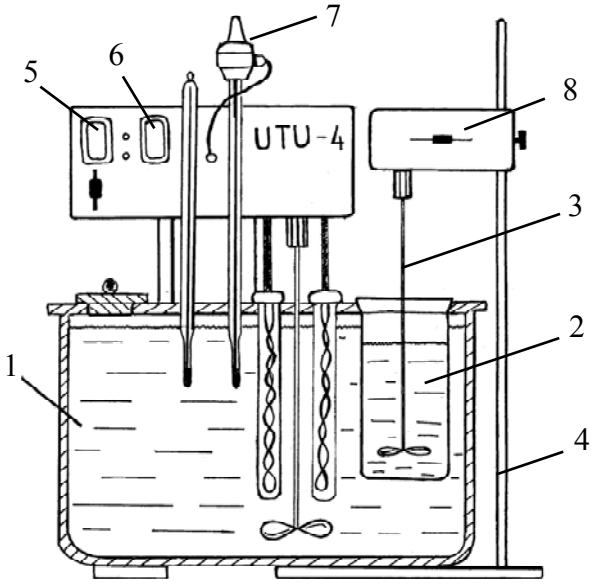


Рис. 1.1. Схема установки для проведения каустификации.

Во время нагрева термостата готовят раствор соды. Для этого рассчитывают массу карбоната натрия, необходимую для каустификации. Затем берут навеску Na_2CO_3 на технических весах, помещают ее в химический стакан и растворяют при перемешивании в необходимом количестве воды. Для контроля концентрации карбонат-ионов отбирают пробу в пронумерованную пробирку при помощи пипетки объёмом 5 $см^3$. Приготовленный раствор соды помещают в каустицер и термостатируют его до постоянной температуры.

Количество негашеной извести для каустификации рассчитывают в соответствии с составом и количеством содового раствора. Массу оксида кальция берут с избытком 5-10 % от теоретического количества извести, рассчитанного по уравнению реакции (1.1). Взвешенную на технических весах навеску извести делят на 5 равных частей.

Когда температура в каустицере с содовым раствором достигнет заданного предела, включают механическую мешалку *3*. Передвижением ползунка *8* устанавливают частоту вращения мешалки около 120 об./мин. Добавляют пипеткой в каустицер дистиллированной воды в количестве, необходимом для реакции

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 .$$

Загрузку извести проводят порциями, в течение минуты, так как реакция взаимодействия оксида кальция с водой сильно экзотермична. Отмечают время начала опыта с момента загрузки первой порции извести. Каустификацию ведут в течение 1,5 – 2,0 часов, отбирая через каждые 10-15 минут пробы жидкости на анализ. Пробы отбирают пипеткой объёмом 5 $см^3$ в аналитическую воронку с фильтром. Фильтрат помещают в сухую пронумерованную пробирку и анализируют на содержание гидроксида натрия и карбоната натрия.

После окончания опыта мешалку выключают и извлекают каустицер из термостата для охлаждения и отстаивания суспензии. Берут последнюю пробу на анализ и полученный прозрачный раствор декантируют в стакан.

Содержание гидроксид и карбонат-ионов в пробах определяют кислотно-основным титрованием. Для этого берут пипеткой 2 $см^3$ анализируемого раствора (фильтрата) в коническую колбу для титрования объёмом 100 $см^3$. Добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды и 1-2 капли фенолфталеина. Раствор тируют 0,2 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски от одной капли титранта. Отсчет по бюретке записывают. Затем в колбу к оттитрованному раствору добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и продолжают титровать раствор до перехода желтой окраски в неисчезающую розовую. Снова делают отсчет по бюретке.

Обработка результатов

Концентрации карбонат и гидроксид-ионов в каждой пробе рассчитываются по формулам:

$$\left[CO_3^{2-}\right] = \frac{C(HCl)\cdot(V(HCl)_{М/О} - V(HCl)_{Ф/Ф})}{V(\text{пробы})},$$

$$\left[OH^{-}\right] = \frac{C(HCl)\cdot(2V(HCl)_{Ф/Ф} - V(HCl)_{М/О})}{V(\text{пробы})},$$

где $[CO_3^{2-}]$ и $[OH^-]$ – равновесные молярные концентрации карбонат и гидроксид-ионов, моль/$дм^3$; C(HCl) – молярная концентрация соляной кислоты, моль/$дм^3$; $V(HCl)_{М/О}$ – объём соляной кислоты, пошедшей на титрование пробы с метиловым оранжевым, $см^3$; $V(HCl)_{Ф/Ф}$ – объём соляной кислоты, пошедшей на титрование пробы с фенолфталеином, $см^3$; V(пробы) – объём пробы, $см^3$.

Результаты исследований заносят в табл. 1.2.

Табл. 1.2. Результаты исследования.

№ пробирки	Время отбора пробы, мин	V(HCl), см^3		Концентрации ионов, М		K`	η(NaOH)
		ф/ф	м/о	$[CO_3^{2-}]$	$[OH^-]$		
0	0						
1	10						
…	…						

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Выписать условия каустификации (t°C; ω(Na_2CO_3), %).
3. Представить заполненную табл. 1.2.
4. Построить график зависимости η(NaOH) = *f*(τ).
5. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Дать сравнительную характеристику основных промышленных способов получения гидроксида натрия.
2. Рассчитать теоретическую константу равновесия K` при температурах 0, 20 и 40 °С. Данные о ПР($CaCO_3$) и ПР($Ca(OH)_2$) при различных температурах содержатся в справочнике [5]. Сделать вывод об изменении константы равновесия K` с увеличением температуры.
3. Объяснить экспериментальные значения констант равновесия K` (табл. 1.2).
4. Рассчитать содержание полученного гидроксида натрия в растворе в г/дм^3.
5. Пояснить характер зависимости степени каустификации от времени.
6. Предложите методы определения концентрации карбонат и гидроксид-ионов в щелоке, кроме метода, использованного в данной работе.
7. В каких производствах используется технология получения гидроксида натрия каустификацией содового раствора.
8. Предложите способы использования отхода производства – карбоната кальция.

Литература

1. Позин М.Е. и др. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1980. 368 с.
2. Авербух А.Я. и др. Практикум по общей химической технологии. М.: Высш. школа, 1973. 423 с.
3. Зеликин Л.Б. Производство каустической соды химическими способами. М.-Л.: Госхимиздат, 1961. 202 с.
4. Шокин Н.И., Крашенников С.А. Технология соды. М.: Химия, 1975. 202 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Лабораторная работа № 2
Определение содержания марганца в стали

Цель работы: определить содержание марганца в стали.

Задачи:

– изучить методику определения содержания марганца персульфатным методом в стали и особенности ее выполнения;

– уметь рассчитывать титр тиосульфата натрия по марганцу и содержание марганца в стали по результатам анализа;

– знать окислительно-восстановительные процессы, на которых основана методика определения марганца в стали.

Теоретическая часть

Одним из наиболее распространенных и быстрых методов определения марганца в стали, при его содержании не более 1,5%, является персульфатный метод. Сталь растворяют в смеси серной и фосфорной кислот и двухвалентный марганец окисляют персульфатом аммония, в присутствии ионов серебра в качестве катализатора, до марганцевой кислоты:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 5(NH_4)_2SO_4 + 2HMnO_4 + 7H_2SO_4$$

Ионы серебра осаждают также хлорид-ионы, которые могут присутствовать в кислотах в виде следов. Их присутствие мешает окислению марганца, так как хлорид-ионы в кислой среде являются восстановителями по отношению к ионам марганца(VII).

Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия. В результате реакции происходит восстановление марганцевой ки-

слоты до соли двухвалентного марганца и раствор обесцвечивается.

Сталь растворяют в смеси серной и фосфорной кислот. Фосфорная кислота дает с ионами железа(III) бесцветное комплексное соединение и поэтому предупреждает появление жёлто-бурой окраски.

Взаимодействие марганцевой кислоты с тиосульфатом носит сложный характер, поэтому титр тиосульфата устанавливают по навеске стали с известным содержанием марганца.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: технические весы; аналитические весы; колбы конические термостойкие объёмом 150 $см^3$; микрошпатель пластмассовый; лабораторный штатив с лапкой; мерный цилиндр объёмом 100 $см^3$; бюретка объёмом 25 $см^3$; воронка для бюретки; стеклянная палочка; электрическая плитка с асбестовой сеткой; пипетка объёмом 5 $см^3$; смесь кислот для растворения стали (для приготовления смеси требуется 940 $см^3$ дистиллированной воды, 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) (ρ = 1,84 г/ $см^3$), 5 $см^3$ концентрированной фосфорной кислоты (H_3PO_4) (ρ = 1,65 г/ $см^3$) и 5 $см^3$ 0,6 %-ного раствора нитрата серебра ($AgNO_3$); азотная кислота (HNO_3) раствор ρ = 1,40 г/$см^3$; персульфат аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$); тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$) 0,004 М раствор (для его приготовления 0,65 г вещества растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды и выдерживают его в течение нескольких дней в посуде из темного стекла).

Методика эксперимента

При содержании марганца менее 1% на аналитических весах взвешивают 0,2000 - 0,3000 г стали с точностью до ±0,0002 г. При большем содержании марганца навеску уменьшают до 0,1000 - 0,0500 г. Навеску пересыпают в коническую колбу на 150 $см^3$, добавляют мерным цилиндром 25 $см^3$ смеси кислот и растворяют ее при нагревании. Колбу нагревают на электрической плитке с использованием асбестовой сетки. Раствор при этом кипятить не следует. После растворения на дне колбы остается небольшой черный осадок карбидов. Для окисления карбидов к раствору прибавляют из пипетки по каплям азотную кислоту. Для удаления окислов азота раствор некоторое время нагревают. Затем к раствору прибавляют цилиндром 40 $см^3$ теплой воды и около 1 г персульфата аммония. Персульфат вносят в колбу небольшими порциями, избегая выбрасывания раствора вследствие вспенивания. Раствор некоторое время выдерживают горячим, а затем нагревают до на-

чала закипания. Если розовая окраска не появится, то к раствору присыпают дополнительно еще 0,5 - 1,0 г персульфата аммония. После окисления марганца и появления розовой окраски марганцевой кислоты, раствор кипятят 5 минут, снимают с плитки и охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор титруют тиосульфатом натрия до исчезновения розовой окраски. Одновременно, в тех же условиях, проводят анализ стали с известным содержанием марганца.

Обработка результатов

По количеству раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование стандартного образца стали, определяют титр раствора тиосульфата натрия по марганцу.

$$T(Na_2S_2O_3 / Mn) = \frac{m(стали) \cdot w(Mn)}{100\% \cdot V(Na_2S_2O_3)}, \qquad (2.1)$$

где *m(стали)* – масса навески стандартного образца стали, г; *w(Mn)* – массовая доля марганца в стандартом образце стали, %; $V(Na_2S_2O_3)$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование стандартного образца стали, $см^3$.

Содержание марганца в анализируемой стали определяется по формуле:

$$w(Mn) = \frac{100\% \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot T(Na_2S_2O_3 / Mn)}{m(стали)}, \qquad (2.2)$$

где *m(стали)* – масса навески анализируемого образца стали, г; $T(Na_2S_2O_3/Mn)$ – титр раствора тиосульфата натрия по марганцу, $г/см^3$; $V(Na_2S_2O_3)$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование анализируемого образца стали, $см^3$.

Полученные данные оформляют в виде табл. 2.1.

Табл. 2.1. Экспериментальные данные.

Сталь	m(стали), г	$V(Na_2S_2O_3)$, $см^3$	w(Mn), %
Стандарт			
Образец			

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Представить заполненную табл. 2.1.
3. Рассчитать титр тиосульфата натрия по марганцу.

4. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Почему в присутствии соляной кислоты (или хлоридов) марганец(II) не окисляется персульфатом аммония?
2. Почему зная количественное содержание тиосульфата натрия в растворе, нельзя рассчитать его титр по марганцу?
3. Для чего к серной кислоте, применяемой для растворения навески, прибавляют фосфорную кислоту? Какую роль она выполняет при титровании марганцевой кислоты тиосульфатом натрия?
4. На титрование 0,25 г стандартного образца, содержащего 0,58 % марганца, пошло 4,2 $см^3$ раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте титр тиосульфата натрия по марганцу. *Ответ:* 0,0003452 $г/см^3$.
5. На титрование 0,2742 г стандартного образца, содержащего 0,5 % марганца, пошло 3,8 $см^3$ раствора тиосульфата натрия, а на титрование 0,2472 г анализируемой стали пошло 4,5 $см^3$ тиосульфата натрия. Рассчитайте содержание марганца в анализируемой стали. *Ответ:* 0,657 %.
6. Можно ли проводить персульфатное определение марганеца при значительном содержании в стали хрома? В виде какого соединения будет находиться хром после окисления персульфатом аммония?
7. Напишите уравнения реакций:

а) взаимодействия тиосульфата натрия с марганцевой кислотой, считая, что в результате основной реакции сера окисляется до сульфатов;

б) разложения персульфата аммония во влажном воздухе;

в) окисления карбида железа азотной кислотой;

8. В процессе окисления марганца(II) в марганец(VII) может выпасть коричневый осадок. Что это за осадок? Перечислите причины его образования.
9. Почему иногда после титрования марганцевой кислоты полученный бесцветный раствор постепенно снова приобретает малиновую окраску? Какое из прибавляемых во время анализа веществ осталось неразложившимся?

Литература

1. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1978. 223 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

Лабораторная работа № 3

Выделение хлорида калия из сильвинита

Цель работы: практическое проведение цикла переработки смеси хлоридов натрия и калия методом политермического растворения и кристаллизации (галургическим методом).

Задачи:

– уметь рассчитывать цикл выделения хлорида калия из сильвинита на основе изотерм растворимости в системе NaCl-KCl-H_2O;

– знать основные операции цикла выделения хлорида калия из сильвинита;

– определить практические выходы твёрдых фаз после выщелачивания и кристаллизации.

Теоретическая часть

В основе процесса получения хлорида калия из сильвинита лежит различная совместная растворимость хлоридов натрия и калия при разных температурах. Изотермы совместной растворимости хлорида калия и хлорида натрия свидетельствуют о том, что с ростом температуры растворимость хлорида калия резко увеличивается, в то время как растворимость хлорида калия изменяется незначительно (рис. 3.1, табл. 3. 1).

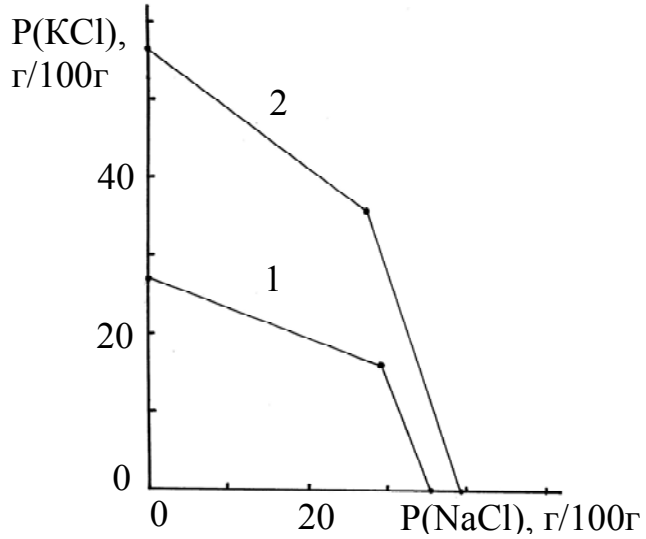


Рис. 3.1. Изотермы совместной растворимости KCl и NaCl в воде при 25 (*1*) и 100 (*2*) °С.

Сильвинит разделяют путем его растворения в щёлоке при повышенной температуре с последующей кристаллизацией хлорида калия при охлаждении раствора. Щёлоком служит насыщенный при комнатной температуре раствор сильвинита. При нагревании

щёлок остаётся насыщенным хлоридом натрия и становится ненасыщенным хлоридом калия. В результате содержащийся в сильвините хлорид калия переходит в горячий раствор, а в осадке остается хлорид натрия. При охлаждении из полученного раствора выделяется хлорид калия. При последующем нагревании оставшегося раствора он становится снова ненасыщенным относительно хлорида калия, и цикл повторяется.

Таким образом, принципиальная схема получения хлорида калия из сильвинитовых руд по методу растворения и кристаллизации состоит из следующих основных операций:

1. Выщелачивание измельченного сильвинита горячим щёлоком, полученным после кристаллизации KCl;

2. Отделение горячего щелока от отвала (NaCl) и осветление его;

3. Кристаллизация KCl охлаждением щёлока;

4. Отделение от щёлока кристаллов KCl и сушка их;

5. Нагревание щёлока и возвращение его на выщелачивание KCl из новых порций сильвинита.

Табл. 3.1. Данные о растворимости хлорида калия и хлорида натрия при различных температурах.

Температура, °C	Вещества	Растворимость, г/100 г	
		NaCl	KCl
25	KCl	–	26,96
	NaCl	35,63	–
	NaCl + KCl	29,38	16,28
50	KCl	–	43,12
	NaCl	36,50	–
	NaCl + KCl	29,09	22,03
75	KCl	–	49,70
	NaCl	37,75	–
	NaCl + KCl	27,87	29,06
100	KCl	–	56,20
	NaCl	39,40	–
	NaCl + KCl	27,39	35,16

Необходимый цикл операций устанавливают теоретическим и экспериментальным путем. Расчетным путем выбирают наиболее эффективный цикл, при котором получается наибольший выход со-

лей при наименьших затратах, а затем проверяют полученные результаты практически.

Экспериментальные выходы и составы твердых и жидких фаз после выщелачивания и кристаллизации несколько отличаются от рассчитанных. Это объясняется отклонением реальных температур от расчетных, наличием примесей в природном сильвините, разной скоростью растворения и кристаллизации отдельных компонентов, а также неполным достижением равновесия. Так, состав горячего раствора после выщелачивания сильвинита не отвечает точно составу эвтонического раствора. В зависимости от способа выщелачивания степень насыщения этого раствора хлоридом калия, по отношению к составу эвтонического раствора, составляет 90-96%. В результате этого при охлаждении раствора, ненасыщенного хлоридом калия, вначале кристаллизуется хлорид натрия. Затем, по достижении температуры, соответствующей насыщению раствора хлоридом калия, он начинает кристаллизоваться. Ранее выделившийся хлорид натрия при интенсивном перемешивании мог бы снова раствориться, но он обычно остается в твердой фазе из-за зашламовывания его кристаллами хлорида калия. Это приводит к загрязнению продукта хлоридом натрия. Практически определено, что при степени насыщения горячего щелока хлоридом калия на 96% в полученном продукте содержится 99,3% KCl, а из щелока, насыщенного только на 90,6%, получается продукт, содержащий 94,3% KCl.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: электроплитка; сушильный шкаф; весы технические; термометр от 0 до 100 °С; механическая мешалка; стеклянные палочки с резиновыми наконечниками; лабораторный штатив с кольцом; стаканы химические V = 500 см^3; стеклянные воронки для фильтрования; воронка Бюхнера или воронка для горячего фильтрования; насос Камовского; шпатель пластмассовый; фильтровальная бумага; природный сильвинит или смесь хлорида натрия (NaCl) и хлорида калия (KCl) в массовом соотношении 1:1; дистиллированная вода.

Методика эксперимента

Исходный щёлок получают растворением 120 г сильвинита в 200 г дистиллированной воды. Растворение солей проводят при постоянном перемешивании механической мешалкой или стеклянной палочкой в стакане объёмом 500 см^3. При комнатной температуре насыщенный раствор сильвинита можно получить за 2,0-2,5 часа.

Процесс растворения можно значительно ускорить, если водный раствор сильвинита нагреть почти до кипения (~ 90-95°С), выдержать 30 мин. при этой температуре и охладить в кристаллизаторе с холодной водой до температуры 25 °С. Полученный щёлок отделяют от осадка нерастворившихся солей фильтрованием через бумажный фильтр. Массу щёлока (m(щёлока)) определяют взвешиванием на технических весах.

Навеску сильвинита (m(сильвинита)), необходимую для разделения хлорида калия и хлорида натрия, рассчитывают следующим образом. Согласно табл. 3.1. щёлок массой 145,66 г при нагревании от 25 до 100 °С способен растворить хлорид калия массой 18,88 г. Такая масса хлорида калия содержится в сильвините массой 37,76 г с массовой долей хлорида калия 50 %. Таким образом, можно составить пропорцию

$$145,\ 66\ \text{г щёлока} – 37,76\ \text{г сильвинита}$$
$$m(\text{щёлока}) – m(\text{сильвинита}),$$

откуда

$$m(\text{сильвинита}) = 37,76\ \text{г} \cdot m(\text{щёлока}) / 145,\ 66\ \text{г} = 0,2593 \cdot m(\text{щёлока}). \quad (3.1)$$

Если массовая доля хлорида калия (w(KCl)) в сильвините отличается от 50 %, то формула (3.1) будет иметь вид

$$m(\text{сильвинита}) = 18,88\ \text{г} \cdot 100\% \cdot m(\text{щёлока}) / (145,\ 66\ \text{г} \cdot w(\text{KCl})) = 12,96 \cdot m(\text{щёлока}) / w(\text{KCl}). \quad (3.2)$$

Рассчитанную массу сильвинита взвешивают на технических весах, помещают в стакан со щёлоком и нагревают до 100°С при перемешивании механической мешалкой или стеклянной палочкой. Чтобы избежать потерь растворителя при нагревании стакан сверху накрывают полиэтиленовой крышкой с отверстием для мешалки и стараются избегать интенсивного кипения. После 30-40 минутного выщелачивания сильвинита смесь быстро отфильтровывают через предварительно взвешенный бумажный фильтр (желательно на воронке Бюхнера или воронке для горячего фильтрования). Отделённый от горячего щёлока бумажный фильтр с отвалом хлорида натрия помещают во взвешенную фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С. Кристаллизацию

хлорида калия проводят при охлаждении горячего щёлока на воздухе до температуры 25°С. Ускорять охлаждение водой через стенку стакана не желательно, вследствие зашламовывания осадка хлорида калия хлоридом натрия.

Выпавшие кристаллы хлорида калия отделяют от щёлока и сушат таким же способом, как и в случае с отвалом хлорида натрия. Высушенные на фильтрах осадки хлорида натрия и хлорида калия взвешивают на технических весах. Полученные данные оформляют в виде табл. 3.2.

Табл. 3.2. Экспериментальные данные.

Сильвинит для приготовления щёлока, г	Щёлок, г	Разделяемый сильвинит, г	Хлорид натрия, г	Хлорид калия, г

Обработка результатов

Массы практически полученных хлоридов калия и натрия (табл. 3.2) можно оценить, сравнивая результаты с теоретическими рассчитанными данными по табл. 3.1 и заполнить табл. 3.3.

Табл. 3.3. Выход солей.

Масса NaCl (теор.), г.	Выход NaCl, %	Масса KCl (теор.), г.	Выход KCl, %

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Построить графики изотерм совместной растворимости KCl и NaCl в воде при температурах 25, 50, 75, 100°С по данным табл. 3.1.
3. Представить заполненные табл. 3.2 и 3.3.
4. Обсудить полученные результаты
5. Ответить на вопросы

Вопросы

1. Какие способы разделения сильвинита существуют в промышленности?
2. Приведите технологическую схему разделения сильвинита галургическим методом.

3. Что такое щёлок и как его приготовить?
4. Какое максимальное количество сильвинита с массовой долей хлорида калия 32,5% можно разделить щёлоком массой 965 г, насыщенным при температуре 50°С?
5. Почему практические выходы и составы солей, полученных после выщелачивания и кристаллизации, несколько отличаются от расчётных?
6. Какими аналитическими методами можно определить состав солей, полученных в результате разделения сильвинита?

Литература

1. Позин М.Е. и др. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1980. 368 с.
2. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1978. 223 с.
3. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. Кн. 1. 368 с.

Лабораторная работа № 4
Хромирование металлов

Цель работы: ознакомиться с процессом гальванического хромирования.

Задачи:

– изучить методику гальванического хромирования и особенности ее выполнения;
– исследовать влияние температуры и плотности тока на выход по току и внешний вид осажденного хрома;
– знать окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах.

Теоретическая часть

Для защиты металлических изделий от коррозии, придания им красивого, не тускнеющего вида, защиты поверхности трущихся деталей машин и приборов от механического износа, придания поверхности изделий повышенной электропроводности или определенных оптических свойств, применяют покрытия цинком, хромом, медью, никелем и другими металлами.

Нанесение тонких покрытий (от долей до десятков микромет-

ров) производят следующими основными методами: 1) горячий способ – кратковременное погружение изделия в расплавленный металл; в результате на изделии остается пленка защищающего металла; 2) термомеханический способ (плакирование) основан на совместной горячей прокатке защищаемого и защищающего металлов; 3) способ распыления (металлизация) заключается в распылении расплавленного металла на поверхности защищаемого изделия при помощи сжатого воздуха или инертного газа; 4) один из важнейших – гальванический способ покрытия черных металлов тонкими пленками цветных для защиты от коррозии и придания изделиям красивого вида (декоративные покрытия).

Гальванические покрытия обычно получают осаждением на изделии цветного металла при электролизе водных растворов соответствующих солей. При этом покрываемое изделие служит катодом, на котором и осаждаются катионы металла тонким ровным и, как правило, блестящим слоем. Источником покрывающего металла может быть его пластина, служащая анодом, который растворяется в электролите. Применяют также аноды, не растворимые в электролите, добавляя в ванну раствор соли покрывающего металла по мере расхода последнего.

Большим преимуществом гальванического метода нанесения покрытий является легкость регулировки процесса в отношении толщины осаждаемого металла, кроме того, к преимуществам этого метода следует отнести также отсутствие нагрева, а следовательно, и изменений структуры металла изделия и возможной его деформации. Гальванические покрытия обладают хорошим блеском и поэтому часто применяются в качестве декоративных. Гальванические покрытия, как правило, недостаточно плотны для полной защиты металлов от агрессивных жидкостей; ионы растворов проникают в поры покрытия и вызывают коррозию.

Различают анодные и катодные покрытия. Если электродный потенциал покрывающего металла меньше (т. е. металл более электроотрицателен), чем защищаемого, то покрытие будет анодным и при воздействии электролита растворяется покрывающий металл. При катодном покрытии защищаемый металл коррозируется через поры или повреждения покрытия. По отношению к стали анодным является цинковое покрытие. Покрытия же медью, хромом, никелем, оловом, свинцом будут катодными.

Для получения плотно пристающего и красивого металличе-

ского покрытия необходима чистота покрываемой поверхности, поэтому ее тщательно готовят к покрытию. Для удаления с поверхности окалины, заусенцев и устранения других неровностей производят механическую обработку струей кварцевого песка или мелкой дроби, а затем шлифование на наждачных кругах и обработку проволочными щетками. Для полного удаления окислов с поверхности металла широко применяют травление слабыми растворами серной или соляной кислот. Смазочные масла и другие жиры удаляются обработкой разбавленными растворами щелочей и органическими растворителями: керосином, бензином, бензолом, и др.

В настоящее время гальваническое хромирование одно из наиболее распространенных покрытий. Хром – серебристо-серый блестящий металл с голубоватым оттенком, химически стойкий обладающий высокой твердостью и износоустойчивостью. Хром относится к числу электроотрицательных металлов ($\varphi = -0{,}67$ В) однако обладает сильной склонностью к пассивированию, благодаря чему приближается по стойкости к благородным металлам. Так, органические кислоты, сера, сероводород, двуокись серы, азотная кислота, растворы щелочей на него почти не действуют. Но он неустойчив в восстановительных средах, растворах хлоридов, серной и соляной кислотах. Он стоек во влажной атмосфере и длительное время сохраняет свой блеск, так как пассивная пленка на поверхности хрома, обладающая высокой прозрачностью, предохраняет покрытие от потускнения. Окисная пленка предохраняет хром от быстрого окисления, и поэтому даже в условиях высоких температур (800°С) он защищает стальные изделия. Однако, будучи химически стойкими, хромовые покрытия отличаются пористостью и сами по себе не создают надежной защиты от коррозии, так как в гальванической паре железо-хром последний будет катодом. Учитывая это, перед хромированием для уменьшения пористости наносят слой меди и никеля. Толщина хрома при этом бывает незначительной: 0,8-1 мкм. Электролитический хром обладает высокой твердостью, которая превышает твердость углеродистой стали, а также низким коэффициентом трения, жаростойкостью и химической устойчивостью, что обеспечивает деталям, покрытым хромом, высокую износостойкость. Хромирование широко применяют для повышения износостойкости мерительного инструмента, мерительных калибров, режущего инструмента (сверла), пресс-форм и трущихся деталей приборов и машин (в авиамоторостроении – цилиндров и поршне-

вых колец в двигателях внутреннего сгорания). Хромирование применяется в производстве отражателей и для декоративной отделки различных деталей.

Осаждение хрома производится из электролита, содержащего в качестве основного компонента не соль хрома, как в большинстве других гальванических процессов, а оксид хрома(VI). Водный раствор оксида хрома(VI) представляет собой сильную кислоту. Электролиз в растворах CrO_3 осуществляется с нерастворимыми анодами, изготовленными из сплава свинца с 5-6% сурьмы. Применение растворимых анодов из металлического хрома нецелесообразно, так как хромовые аноды растворяются, образуя ионы различной степени окисления, что нарушает работу ванны; кроме того, при этом анодный выход по току в 6-8 раз выше катодного, что приводит к накоплению хрома в электролите.

Процесс хромирования отличается чрезвычайно низким катодным выходом по току (8–16%, в расчёте на хром(VI)). Основная часть электрической энергии расходуется на побочные процессы: электролиз воды и восстановление хрома(VI) на катоде и окисление Cr^{3+} до хрома(VI) на аноде. Предполагаются следующие основные процессы на электродах:

на катоде

$$CrO_4^{2-} + 6\bar{e} + 8H^+ = Cr^\circ + 4H_2O,$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 12\bar{e} + 14H^+ = 2Cr^\circ + 7H_2O,$$
$$CrO_4^{2-} + 4\bar{e} + 4H_2O = Cr(OH)_2 + 6OH^-,$$
$$CrO_4^{2-} + 6\bar{e} + 4H_2O = Cr^\circ + 8OH^-,$$
$$CrO_4^{2-} + 3\bar{e} + 8H^+ = Cr^{3+} + 4H_2O,$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2\uparrow;$$

на аноде

$$4OH^- - 4\bar{e} = 2H_2O + O_2\uparrow,$$
$$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+,$$
$$Cr^{3+} + 4H_2O = CrO_4^{2-} + 3\bar{e} + 8H^+.$$

Получение качественных осадков хрома возможно только при наличии в электролите серной кислоты определенной концентрации или ее солей. Уменьшение концентрации серной кислоты в растворах оксида хрома(VI) ведет к выделению гидроокисей и порче осадка на катоде. Увеличение концентрации серной кислоты

уменьшает выход хрома по току, так как, согласно уравнению равновесия

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

уменьшается концентрация ионов CrO_4^{2-}, необходимых для получения металла. Содержание серной кислоты должно отвечать массовому отношению $CrO_3 : H_2SO_4$ равном 1 : 100 – 1 : 200.

При малых концентрациях CrO_3 получаются наибольшие выходы по току, но увеличивается напряжение на ванне. При больших концентрациях CrO_3 наблюдаются более низкий выход по току и большие потери электролита. Поэтому обычно на практике применяют растворы средних концентраций, содержащие 150-250 г/дм^3 оксида хрома(VI).

Температура и плотность тока сильно влияют на выход по току. С повышением температуры выход по току снижается, а с повышением плотности тока растет. Оба фактора взаимосвязаны. Каждой температуре соответствует определенный интервал плотностей тока, при котором получаются блестящие осадки хрома. При более низких плотностях тока получаются матовые осадки хрома, называемые «молочными», при более высоких – серые. Если плотность тока слишком мала для применяемой температуры, то хром практически не выделяется на катоде, а протекают только побочные процессы. С уменьшением температуры увеличивается катодный выход по току, но сужается интервал плотностей тока для блестящих осадков и наблюдается увеличение их хрупкости. Поэтому обычно температуру электролита применяют не ниже 45°С.

Температура и плотность тока сильно влияют на основное свойство электрохимического хрома – его твердость. Изменяя режим электролиза, можно получить осадки хрома различной твердости. Блестящие осадки хрома характеризуются густой сеткой трещин. Молочные осадки трещин не имеют. Для защитно-декоративных целей желательно получать блестящие осадки непосредственно из электролита.

Защитно-декоративному хромированию подвергаются детали изготовленные из стали, меди, латуни, алюминия. Так как блестящий хром обладает высокой пористостью, то обычно стальные изделия предварительно покрываются медью и никелем для обеспечения коррозионной стойкости изделий. Нанесение меди и никеля проводится по схеме медь-никель-хром или никель-медь-хром.

Блестящие хромовые покрытия могут быть получены непосредственно из электролита только при условии осаждения их на полированной поверхности. Толщина слоя меди и никеля в сумме составляет 15 - 45 мкм при толщине слоя хрома 1 - 2 мкм. Для осаждения блестящего хрома в защитно-декоративных целях применяют электролит следующего состава: оксид хрома(VI) - 250 г/дм^3; серная кислота H_2SO_4 - 2,5 г/дм^3 и следующие оптимальные условия: катодная плотность тока 10-25 А/дм^2, температура электролита 45-49°С.

Вместо многослойного покрытия медь-никель-хром применяют также осаждение молочных осадков хрома, обладающих малой пористостью, непосредственно на сталь. Состав электролита может быть тот же, что и для защитно-декоративного хромирования, но процесс ведут при 70°С и катодной плотности тока 25-35 А/дм^2. Применяется также комбинированное двухслойное покрытие хромом - молочным и блестящим. Такое покрытие целесообразно применять для изделий, работающих в условиях высокой влажности. Хромирование производится последовательно в двух ваннах с указанными составами электролита. Первым осаждается молочный хром при 70°С и катодной плотности тока 30 А/дм^2, затем деталь переносится (без промывки) во вторую ванну, где осаждается блестящий хром при 50°С и плотности тока 30-50 А/дм^2.

При износостойком хромировании толщина осадков хрома достигает 300-900 мкм. Подслой меди и никеля в этом случае не применяется. Износостойкое хромирование используется для покрытия новых деталей машин и инструментов, подвергающихся механическому износу в процессе работы, для восстановления изношенных деталей. Обычно для износостойкого хромирования применяют электролит, содержащий 200-230 г/дм^3 оксида хрома(VI) и соответственно 1,9-2,1 г/дм^3 серной кислоты. Процесс ведут при 55°С и катодной плотности тока 35-40 А/дм^2 или при 67°С и плотности тока до 100 А/дм^2.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: выпрямитель; термостат; кулонометр; весы технические и аналитические; сушильный шкаф; образец (стальная пластинка); электроды свинцовые; фарфоровый стакан; провода электрические; секундомер; шкурка наждачная; скальпель; стакан на 50 см^3; пинцет; смесь для хромирования (оксид хрома(VI) (CrO_3) – 250 г, серная кислота (H_2SO_4) ρ = 1,84 г/см^3 – 2,5 см^3, дистиллированная вода до 1000 см^3); смесь для кулонометра (медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) – 250 г, серная кислота (H_2SO_4) ρ = 1,84 г/см^3

– 25 см^3, спирт этиловый (C_2H_5OH) – 25 см^3, дистиллированная вода до 500 см^3); смесь для очистки образца (карбонат кальция ($CaCO_3$) – 50 г, карбонат натрия (Na_2CO_3) – 50 г); гексан для обезжиривания; коррозионная смесь (гексацианоферрат(II) калия $K_3Fe(CN)_6$ – 2,5 г, хлорид натрия (NaC1) – 5 г, дистиллированная вода до 250 см^3).

Методика эксперимента

Хромирование проводится на установке, схема которой приведена на рис. 4.1. Ванна для хромирования *1* представляет собой обычный фарфоровый стакан вместимостью 1 дм^3. В крышке ванны смонтированы токоподводящие анодные и катодные зажимы. Крепление анодов *2* и катода *3* проводится в зажимы крышки. Анодами являются два специальных свинцовых электрода с свинцовой токоподводящей ножкой. Катодом служит стальная пластинка с токоподводящей ножкой из медного провода. Катодный токопровод изолирован полихлорвиниловой трубкой. Обогрев хромовой ванны осуществляется при помощи водяного термостата. На крышке термостата расположены электрообогревательные элементы *4,* электромотор с мешалкой *5*, контактный *6* и контрольный термометр *7*.

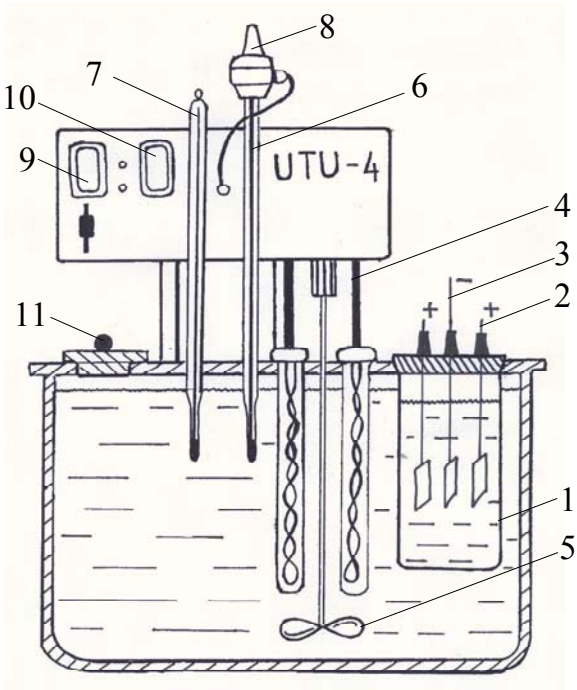


Рис. 4.1. Схема установки для хромирования.

Температуру регулируют контактным термометром *6* с магнитной регулировкой. Установка контактного термометра на требуемую температуру производится следующим образом: поворачивая подковообразный магнит *8* по верхней шкале термометра, гру-

бо устанавливают по указателю требуемую температуру. Точная регулировка температуры производится при помощи поворота магнита по контрольному термометру и фиксации включения и выключения нагревателя. Включение нагревателей *4* и электромешалки *5* осуществляется выключателями *9* и *10,* соответственно, смонтированными на блоке управления. Для включения термостата необходимо подсоединить его к сети переменного тока (220 В), затем поставить выключатели *9* и *10* в положение «включено». Перед включением необходимо проверить уровень дистиллированной воды в термостате. Добавлять воду следует через отверстие под крышкой *11*. Разогрев термостата происходит в течение 30-40 минут.

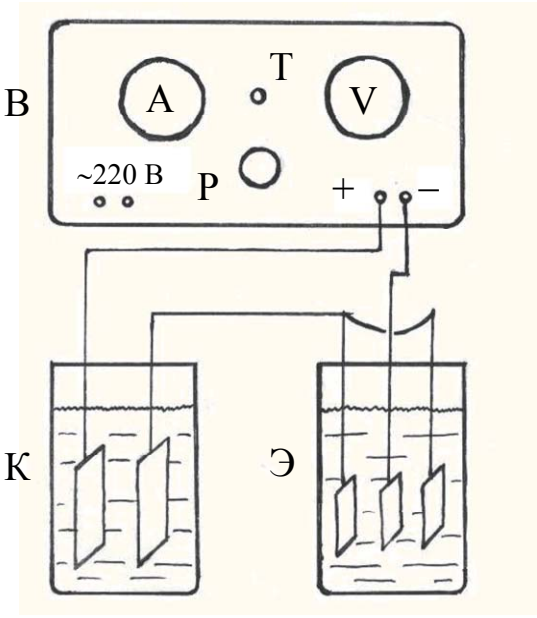


Рис. 4.2. Схема включения приборов при хромировании.

Для выполнения работы необходимо подготовить образец для покрытия, рассчитать площадь его поверхности и определить массу. Подготовка образца к покрытию заключается в очистке поверхности и обезжиривании. Для этого образец в виде пластинки тщательно очищают наждачной бумагой до получения ровной блестящей поверхности. Измеряют длину и ширину пластины. Затем образец протирают пастой, состоящей из влажной смеси мела и соды. После промывания образца в проточной и дистиллированной воде поверхность высушивают фильтровальной бумагой и обезжиривают в гексане. Во время обезжиривания не следует прикасаться руками к поверхности образца. Правильно подготовленная поверх-

ность образца полностью смачивается водой. Образец, просушенный при 105-110°С, взвешивают на технических, а затем на аналитических весах.

После очистки образца необходимо собрать электрическую схему включения приборов для хромирования (рис. 4.2). Схема состоит из электролизной ванны *Э,* кулонометра *К* и выпрямителя *В.* Включение всех приборов в схеме производится последовательно.

Перед хромированием требуется очистить свинцовые аноды электролизной ванны при помощи скальпеля. Катод закрепляется между двумя анодными пластинками параллельно их поверхности. Не рекомендуется держать аноды и катод в хромовом электролите без тока, так как образующиеся пассивные пленки на свинце и стали плохо или совсем не проводят электрический ток.

Кулонометр *К* представляет собой стеклянный стакан в котором подвешены две медные пластинки: анод и катод. Перед работой медный катод кулонометра очищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, высушивают и взвешивают на технических и аналитических весах. Кулонометр заливают электролитом, который представляет собой водный раствор сульфата меди с серной кислотой для увеличения электропроводности и этилового спирта для устранения возможного окисления меди. Прибор служит для определения истинного количества электричества, прошедшего через всю цепь, по увеличению массы медного катода, поскольку выход по току в медном кулонометре принимается за 100%. При прохождении тока медь на аноде кулонометра переходит в раствор в виде ионов меди(II) Cu^{2+}, а эквивалентное количество меди восстанавливается на медном катоде.

На передней панели выпрямителя *В* расположены: выключатель тока *Т,* амперметр *А,* вольтметр *V* и ручка реостата *Р.* Установка ручки реостата в то или иное положение зависит от силы потребляемого постоянного тока.

До включения электрической схемы хромирования необходимо провести ряд расчетов. В зависимости от качества желаемого покрытия (молочное или блестящее) требуется рассчитать силу тока на ванне и продолжительность процесса хромирования. Сила тока определяется из формулы

$$I = Dк \cdot S, \qquad (4.1)$$

где *Dк* - катодная плотность тока, А/дм^2 ; *I* - сила тока, А; *S* - пло-

щадь поверхности катода, $дм^2$.

Приблизительное время (τ, час) процесса хромирования рассчитывают исходя из формулы

$$\tau = \delta \cdot \rho \cdot n \cdot F / (Dк \cdot Ar(Cr) \cdot \eta) \qquad (4.2)$$

где δ – толщина покрытия хромом, мкм; n = 6 – количество электронов, необходимых для восстановления хрома(VI) до простого вещества; F = 26,8 А·ч/г-экв. – число Фарадея, соответствующее теоретическому количеству электричества, которое нужно пропустить через электролит для выделения одного грамм-эквивалента вещества; ρ - плотность хрома (7,2 $г/см^3$); Ar(Cr) - относительная атомная масса хрома; η - выход по току.

Собранную электрическую схему перед включением обязательно проверить с преподавателем или лаборантом. Для включения электрической схемы необходимо подать переменный ток на выпрямитель, поставив выключатель *Т* в положение «включено». В ходе электролиза необходимо следить за постоянством силы тока и температуры, а также замерять напряжения на ванне. По окончании электролиза следует отключить постоянный ток, снять крышку с электродами с хромовой ванны и хорошо промыть их в проточной и дистиллированной воде. Хромированный образец просушить при 110-120° С и взвесить на аналитических весах. Медный катод кулонометра также промыть в проточной и дистиллированной воде, просушить и взвесить.

Оценка внешнего вида покрытия хрома (блестящий, молочный, серый) производится визуально, толщина покрытия рассчитывается из формулы (4.2), выход по току – по формуле

$$\eta = m(Cr) \cdot Ar(Cr) \cdot 3 / (m(Cu) \cdot Ar(Cu)),$$

где m(Cr) – масса хрома, выделившегося на катоде, г; Ar(Cr) – относительная атомная масса хрома; m(Cu) – масса меди, выделившаяся на катоде кулонометра, г; Ar(Cu) – относительная атомная масса меди.

Пористость покрытия может быть определена методом цветных индикаторов. Цветным индикатором на железо является коррозионная смесь, состоящая из раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и NaCl. Фильтровальная бумага, смоченная таким раствором, накладывается на поверхность хромированного образца. Появление синих точек на

фильтровальной бумаге указывает на наличие пор в покрытии. По данным опытов и расчетов составляют табл. 4.1.

Табл. 4.1. Экспериментальные и расчетные данные.

Размер катода, ш×д×в, мм	Площадь поверхности катода, $дм^2$	Сила тока, А	Катодная плотность тока, $А/дм^2$	Масса хрома, выделившегося на катоде, г	Масса меди, выделившейся на катоде кулонометра, г	Выход по току	Толщина покрытия, мкм	Время хромирования, ч.

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Представить оформленную табл. 4.1.
3. Обсудить полученные результаты: внешний вид осаждённого хрома, выход по току, толщину хромового покрытия.
4. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. С какой целью используют хромирование металлов?
2. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают на катоде и аноде при хромировании?
3. Как влияют температура и плотность тока на выход по току и внешний вид осаждённого хрома?
4. Что такое кулонометр? Как практически определить выход по току?
5. Выведите формулу для расчёта времени процесса хромирования.
6. Как оценить пористость хромового покрытия?

Литература

1. Практикум по общей химической технологии/ Под ред. И.П. Мухленова. М.: Высшая школа, 1979. 431 с.
2. Практикум по прикладной электрохимии/ Под ред. Н.Т. Кудрявцева и др. Л.: Химия, 1980. 288 с.
3. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. М.: Металлургия, 1964. 252 с.
4. Федотеев Н.П. и др. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1967. 304 с.
5. Справочник по электрохимии/ Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Хи-

мия, 1981. 485 с.

Лабораторная работа № 5
Анализ суперфосфата

Цель работы: Определить содержание легкорастворимых фосфатов в суперфосфате.

Задачи:

– знать основные реакции получения простого и двойного суперфосфатов;

– освоить методику определения фосфатов, доступных для питания растений;

– оценить качество исследуемого образца суперфосфата.

Теоретическая часть

Суперфосфат получают при взаимодействии апатита или фосфорита с серной кислотой

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7Ca_2SO_4 + 2HF\uparrow,$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Поскольку этот процесс является гетерогенным, реакции протекает довольно медленно. В первую очередь реакция идет на поверхности крупинок с образованием фосфорной кислоты и сульфата кальция, например,

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 2{,}5H_2O = 5(CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O) + 3H_3PO_4 + HF\uparrow.$$

В дальнейшем масса постепенно загустевает, так как оставшиеся серная и фосфорная кислота постепенно взаимодействуют с непрореагировавшей частью апатита или фосфорита

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O + HF\uparrow$$

Указанные реакции, а также кристаллизация веществ, протекают довольно медленно. Полное разложение фосфата происходит в течение 20-30 суток и заканчивается на складе. Помимо дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, в суперфосфате в небольших количествах присутствует также и гидрофосфат кальция $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, а также свободная фосфорная кислота. Оптимальные условия переработки: температура, концентрация кислоты и время переработки, определяются составом сырья и его физико-химической структурой.

При анализе суперфосфата определяют общее содержание

фосфата (в перерасчете на P_2O_5) и количество фосфора, который усваивается растениями. Для определения последнего суперфосфат обрабатывают водой, а затем раствором цитрата аммония. В водный раствор переходит свободная фосфорная кислота и дигидрофосфат кальция. В цитрате аммония растворяется главным образом гидрофосфат кальция, который в воде плохо растворим.

Из раствора фосфаты осаждают аммиачным раствором хлорида магния

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4\downarrow + H_2O.$$

Выпавший осадок магний-аммоний фосфата отфильтровывают и прокаливают. При этом он переходит в пирофосфат магния. По массе пирофосфата магния рассчитывают количество «подвижного» фосфора (в пересчёте на P_2O_5), содержащегося в суперфосфате.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: аналитические весы; сушильный шкаф; термостат; электромагнитная мешалка; муфельная печь; тигель с крышкой; тигельные щипцы; спиртовка; эксикатор с хлористым кальцием; колбы мерные V = 250 см^3; пипетки V = 25 см^3; пипетки V = 50 см^3; воронки для фильтрования; стеклянные палочки; штатив с кольцом; капельница; промывалка; простой или двойной суперфосфат, предварительно высушенный при t = 105 °С; магнезиальная смесь; концентрированная соляная кислота (ρ = 1,19 г/см^3); раствор Петермана; фенолфталеин, 1 %-ный ; аммиак 25%-ный и 2-3 %-ный раствор.

Методика эксперимента

Для выполнения анализа взвешивают на аналитических весах около 2,5000 г суперфосфата с точностью до ±0,0002 г и растирают образец в фарфоровой ступке до исчезновения комочков. В ступку приливают 25 см^3 воды, смесь растирают и после отстаивания раствор фильтруют в мерную колбу на 250 см^3. В колбу предварительно наливают 5-6 капель концентрированной соляной кислоты, которая предупреждает гидролиз фосфатов. Остаток в ступке еще три раза растирают с водой, приливая каждый раз воды по 20-30 см^3, и каждый раз декантируют раствор на фильтр. Нерастворимый осадок в фарфоровой ступке количественно переносят на фильтр пользуясь промывалкой. Колбу с водорастворимыми фосфатами доводят до метки дистиллированной водой.

Бумажный фильтр с осадком переносят в другую мерную колбу ёмкостью 250 см^3, приливают 100 см^3 раствора Петермана и, закрыв колбу пробкой, сильно взбалтывают. Затем колбу нагревают приблизительно до 50°С в течение 15 мин. Нагревание удобнее проводить в термостате или под струёй горячей водопроводной воды. Затем содержимое колбы охлаждают, доливают дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают. Раствор содержит так называемые цираторастворимые фосфаты.

Для определения общего количества цитрато- и водорастворимых фосфатов из водной вытяжки и цитратного раствора берут аликвоты по 50 см^3 и выливают эти растворы в стакан. В стакан добавляют 25 см^3 раствора Петермана, перемешивают и нейтрализуют 2-3 %-ным раствором аммиака по фенолфталеину. Для осаждения фосфатов к раствору приливают 25-35 см^3 магнезиальной смеси, а затем 10-25 см^3 25%-ного раствора аммиака. Содержимое стакана перемешивают в течение 30 мин мешалкой. Выпавший осадок магний-аммоний фосфата фильтруют через плотный беззольный фильтр и промывают 2-3%-ным раствором аммиака. Затем фильтр с осадком переносят в тигель, высушивают, озоляют, прокаливают в муфельной печи при красном калении (~ 800 °С) и взвешивают.

Содержание легкорастворимых фосфатов в перерасчете на P_2O_5 вычисляют по формуле

$$w(P_2O_5) = m(Mg_2P_2O_7) \cdot 0{,}6377 / m(\text{суперфосфат}),$$

где $m(Mg_2P_2O_7)$ – масса пирофосфата магния, г; m(суперфосфат) – масса суперфосфата, г; 0,6377- множитель для пересчета массы пирофосфата магния на массу оксида фосфора(V).

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Сравнить практическое значение содержания лёгкорастворимых фосфатов (в пересчёте на оксид фосфора(V)) в суперфосфате с теоретическим значением.
3. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Опишите технологии получения простого и двойного суперфос-

фатов.
2. В чём отличие простого и двойного суперфосфата? Вычислите теоретическое содержание оксида фосфора(V) в простом и в двойном суперфосфате.
3. Какие формы фосфатов являются усваиваемыми растениями?
4. Выведите формулу для расчёта содержания легкорастворимых фосфатов (в пересчёте на оксид фосфора(V)) в образце суперфосфата.
5. Напишите уравнение реакции получения пирофосфата магния из магний-аммоний фосфата при прокаливании.
6. Какой состав имеет раствор Петермана? Какие почвенные растворы моделирует раствор Петермана?

Литература

1. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. Кн. 1. 368 с. (Кн. 2. 448).
2. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. М.: Высш. школа, 1990. 519 с.

Лабораторная работа № 6
Химико-технологические расчеты

Цель работы: уметь составлять материальные балансы химико-технологических процессов.

Задачи:

– ознакомиться с методикой составления материального и теплового балансов;
– уметь представлять результаты химико-технологических расчётов;
– уметь анализировать таблицы материального и теплового балансов.

Теоретическая часть

Под химико-технологическими балансами понимают результаты расчетов, выраженные в виде уравнений, таблиц или диаграмм, отражающих количество введённых и полученных в производственном процессе материалов и энергии. Балансы весьма важны для составления рациональных схем производства и установления оптимальных размеров аппаратуры.

В основе составления материальных и энергетических балансов лежат законы сохранения материи и энергии. Первоначально составляют материальный, а затем на его основе - энергетический баланс. В общем виде материальный баланс выражают уравнением

$$M_A + M_B + \ldots = M_C + M_D + \ldots + M_{\Delta A} + M_{\Delta B} + \ldots + M_{\Delta E} + M_{\Delta F} + \ldots + M_П ,$$

где M_A и M_B – массы веществ введенных в производственный процесс; M_C и M_D – массы продуктов производства; $M_{\Delta A}$ и $M_{\Delta B}$ – массы непрореагировавших исходных веществ; $M_{\Delta E}$ и $M_{\Delta F}$ – массы побочных продуктов реакции (если они имеются); $M_П$ – масса потерь (отходов или отбросов).

Энергетический или тепловой баланс может быть представлен следующим образом

$$Q_Ф + Q_Э + Q_B = Q_Ф^* + Q_П^*,$$

где $Q_Ф$ – физическое тепло, введенное в процесс с исходными веществами. Расчет величины $Q_Ф$ производится по формуле

$$Q_Ф = c \cdot m \cdot T,$$

где c – средняя теплоёмкость исходных веществ при температуре их поступления, кДж/(моль·К); m – количество исходных веществ, моль (кг, м^3); T – температура исходных веществ, К;

$Q_Э$ – тепло экзотермических и эндотермических реакции, а также физических превращений исходных веществ из одного агрегатного состояния в другое. Значения $Q_Э$ приводятся в справочной литературе или определяются путем термохимического расчета по закону Гесса; Q_B – тепло введенное в процесс извне и не принимающее участия в химических реакциях, например, с горючими газами, с топливом, с нагретой водой и т.п. Данные рассчитываются по теплосодержанию газообразного, жидкого или твердого теплоносителя, аналогично $Q_Ф$; $Q_Ф^*$ – физическое тепло, выведенное из процесса с продуктами реакции, определяется также как и $Q_Ф$; $Q_П^*$ – потери тепла в окружающую среду, обусловленные теплопроводностью наружных стенок аппарата, излучением и конвекцией. Данные рассчитывают на основе законов теплопередачи или используют практические данные.

Для составления материальных и энергетических балансов необходимо ясно представить все химические процессы, происходящие в производстве, а также знать некоторые свойства исходного сырья, полупродуктов и конечных продуктов. На основании мате-

риальных и энергетических расчетов составляются таблицы балансов, а при желании более наглядно показать статьи, составляющие приход и расход, результаты изображаются в виде диаграмм. Статьи таблиц материального и энергетического балансов чаще всего относят к 1000 или 100 кг продукта или сырья, а также выражают в процентах к общему приходу или расходу. Выражение в процентах позволяет нагляднее отображать степень использования энергии и материи по отношению к максимально достижимому или к теоретически возможному и облегчает картину цифрового материала. Если между величинами введенных и полученных веществ есть разница (сальдо), то это указывает либо на ошибочность вычислений, либо на неучтенные потери.

В данной работе предлагается составить материальный баланс для химико-технологического процесса, выбранного преподавателем из списка заданий.

Практическая часть

Задания для расчета материальных балансов химико-технологических процессов

Задание 1. Составить материальный баланс процесса синтеза аммиака. Исходные данные для составления материального баланса:

а) азото-водородную смесь получают смешением сырого азота следующего состава: N_2 – 99,2 об. %, O_2 – 0,4 об. %; Ar – 0,4 об. % и сырого водорода состава: H_2 – 99,6 об. %; CH_4 – 0,2 об. %; CO – 0,2 об. %;

б) система работает под давлением 300 атм.;

в) концентрация аммиака в газах после колонны синтеза – 18 об. %, а в циркуляционном газе – 3 об. %;

г) азото-водородная смесь подвергается предварительной очистке от примесей кислорода, оксида углерода(II) гидрированием водородом; аммиак с отдувочными газами не теряется; азото-водородная смесь в жидком аммиаке не растворяется.

Задание 2. Составить материальный баланс процесса окисления аммиака до оксида азота(II). Исходные данные для составления материального баланса:

а) Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси – 10,5 об. %;

б) Степень контактирования – 97,0 %;

в) Расчет вести на 1 т оксида азота(II).

Задание 3. Составить материальный баланс процесса электролиза раствора поваренной соли. Исходные данные для составления материального баланса:
а) концентрация поваренной соли 310 г/л;
б) коэффициент разложения соли 47 %;
в) концентрация полученного хлора 98 масс. %;
г) расчет вести на 1 т хлора.

Задание 4. Составить материальный баланс процесса восстановления фосфора из фосфорита. Исходные данные для составления материального баланса:
а) состав обогащенного фосфорита в пересчете на сухое вещество P_2O_5 – 25,0 %; CaO – 40,0 %; SiO_2 – 18,5 %; Fe_2O_3 – 5,5 %; Al_2O_3 – 3,0 %; CO_2 – 4,5 %; MgO – 1,0 %; F – 2,5 %;
б) состав кокса: C – 94,5 %, примеси – 5,5 %;
в) расчет вести на 1 т фосфора. Расход электродной массы на 1 фосфора составит 45 кг, считая электродную массу 100% углеродом. Влажность исходных реагентов – 1%. Коэффициент использования сырья 0,85, а коэффициент восстановления 0,96. Для упрощения расчета считать, что весь фтор удаляется в виде HF, а 70% всего железа перейдет в феррофосфор состава: Fe – 75 %, P – 25 %, а оставшиеся 30 % восстановятся до FeO.

Задание 5. Составить материальный баланс ферритной печи для получения каустической соды. Исходные данные для составления материального баланса:
а) в печь поступает 7413 кг шихты, содержащей 26,9 % Na_2CO_3, 55,6 % Fe_2O_3, 13,3 % H_2O и 4,2 % примесей;
б) выгружаемый феррит содержит 18,8 % NaOH, 3,1 % Na_2CO_3, 73,2 % Fe_2O_3;
в) пыль уносимая топочными газами, содержит 88,6 % Na_2CO_3 и 11,4 % Fe_2O_3. Общий унос соды с пылью составляет 22,4 %.

Задание 6. Составить материальный баланс каустификатора содового раствора, если в него подается раствор, содержащий 13,85 % Na_2CO_3 и известь, содержащая на 1000 кг вещества 850 кг $Ca(OH)_2$ и 150 кг $CaCO_3$. Степень каустификации раствора 75 %. С отброса-

ми теряется 60 кг 85 % $Ca(OH)_2$, 101 кг $CaCO_3$ и 6 кг Na_2CO_3. Влажность отбросов 20 %.

Задание 7. Составить материальный баланс синтеза мочевины (получения плава), который осуществляется при давлении в колонне синтеза 200 атм и 200 °С. Источником двуокиси углерода служит экспанзерный газ, содержащий 96 % CO_2 и 4 % инертных газов. Избыток аммиака составляет 125 % от стехиометрического количества. Степень превращения карбамата аммония в мочевину 70 %. Потери мочевины при дистилляции и упаривании 6,5 %. Расчет составить на 1000 кг мочевины в виде готового сухого продукта

Пример составления материального баланса

Задание 8. Составить материальный баланс процесса обжига колчедана при производстве серной кислоты. Исходные данные для составления материального баланса:

а) состав сухого колчедана: FeS_2 – 99,13%; Cu – 0,03%; Al_2O_3 – 0,36%; CaO – 0,22% ; MgO – 0,26%;

б) влажность колчедана 2,50 %;

в) коэффициент избытка воздуха 1,3;

г) степень выгорания серы 97,00%;

В процессе расчета можно принять, что а) сера находится в виде FeS_2 и в процессе обжига SO_3 не образуется; б) среднегодовая температура воздуха составляет +15 °С, а относительная влажность воздуха 60 % при нормальном давлении (760 мм. рт. ст); в) воздух состоит только из кислорода и азота.

Расчет материального баланса

Перечислим в виде таблицы все введённые и выведенные компоненты, учитывая их агрегатное состояние и протекание следующих реакций:

а) процесс обжига серного колчедана

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2;$$

б) процесс окисления меди

$$2Cu + O_2 = 2CuO.$$

Примем, что масса сухого колчедана 1000 кг, тогда

1. Масса FeS_2 до обжига

$m(FeS_2) = 991{,}30$ кг;

Табл. 6.1. Введенные и выведенные компоненты процесса обжига колчедана.

ВВЕДЕНО	ВЫВЕДЕНО
Колчедан – FeS_2 – Cu – Al_2O_3 – CaO – MgO – H_2O	Огарок – FeS_2 – CuO – Al_2O_3 – CaO – MgO – H_2O – Fe_2O_3
Воздух – O_2 – N_2 – H_2O	Обжиговый газ – O_2 – N_2 – H_2O – SO_2

2. Масса FeS_2 вступившего в реакцию
   $m(FeS_2)^P = m(FeS_2) \cdot 0{,}97 = 961{,}56$ кг;
3. Масса FeS_2 после обжига
   $m(FeS_2)^* = m(FeS_2) - m(FeS_2)^P = 991{,}30 - 961{,}56 = 29{,}74$ кг;
4. Масса оксидов до и после обжига
   $m(Al_2O_3) = m(Al_2O_3)^* = 3{,}6$ кг,
   $m(CaO) = m(CaO)^* = 2{,}2$ кг,
   $m(MgO) = m(MgO)^* = 2{,}6$ кг;
5. Масса меди до обжига
   $m(Cu) = 0{,}30$ кг;
6. Масса CuO после обжига
   $M(Cu) - M(CuO)$
   $m(Cu) - X$,
   $m(CuO)^* = X = (79{,}55 \cdot 0{,}30) / 63{,}55 = 0{,}38$ кг;
7. Масса O_2 пошедшего на окисление меди
   $m(O_2)^M = m(CuO) - m(Cu) = 0{,}38 - 0{,}30 = 0{,}08$ кг;
8. Масса воды в колчедане
   $m(H_2O) = 25{,}00$ кг;
9. Масса оксида железа в огарке
   $2 \cdot M(Fe_2O_3) - 4 \cdot M(FeS_2)$
   $X - m(FeS_2)^P$,
   $m(Fe_2O_3)^* = (2 \cdot 159{,}69 \cdot 961{,}56) / (4 \cdot 119{,}98) = 639{,}90$ кг;

10. Масса кислорода, необходимая для горения, с учетом заданного коэффициента избытка воздуха 1,3

11 $M(O_2) - 4 \cdot M(FeS_2)$

$X - m(FeS_2)^P$;

$m(O_2) = X = (1{,}3 \cdot 11 \cdot 32{,}00 \cdot 961{,}56) / (4 \cdot 119{,}98) = 916{,}84$ кг;

11. Масса азота вводимого с воздухом и содержащаяся в обжиговых газах

$w(N_2) - w(O_2)$

$X - m(O_2)$,

$m(N_2) = m(N_2)^* = X = (0.767 \cdot 916{,}84) / 0{,}233 = 3018{,}10$ кг;

12. Масса паров воды вводимой с воздухом

Если принять среднегодовую температуру + 15 °С, относительную влажность воздуха 60%, то воздух при нормальном давлении содержит 7,600 г/м^3 водяных паров.

Объём воздуха при нормальных условиях

$V_0(\text{воздух}) = (m(\text{воздух}) \cdot V_M) / M(\text{воздух})) =$

$= ((m(O_2) + m(N_2) \cdot V_M) / M(\text{воздух})) =$

$= ((916{,}84 + 3018{,}10) \cdot 22{,}4) / 29 = 3039{,}40$ м^3.

Объём воздуха при + 15° и 760 мм.рт.ст

$V_{15}(\text{воздух}) = (V_0(\text{воздух}) \cdot (273 + t)) / 273 = (3039{,}40 \cdot (273 + 15)) / /273 = 3206{,}4$ м^3,

$m(H_2O)^B = V_{15}(\text{воздух}) \cdot 0{,}0076 = 24{,}37$ кг;

Табл. 6.2. Материальный баланс обжига колчедана.

ВВЕДЕНО			ВЫВЕДЕНО		
Компонент	кг	%	Компонент	кг	%
Колчедан			Огарок		
– FeS_2	991,30	19,89	– FeS_2	29,74	0,5967
– Cu	0,30	0,0060	– CuO	0,38	0,0076
– Al_2O_3	3,60	0,0722	– Al_2O_3	3,60	0,0722
– CaO	2,20	0,0441	– CaO	2,20	0,0441
– MgO	2,60	0,0522	– MgO	2,60	0,0522
– H_2O	25,00	0,5016	– Fe_2O_3	639,90	12,84
Воздух			Обжиговый		
– O_2	916,84	18,39	газ	211,50	4,243
– N_2	3018,10	60,55	– O_2	3018,10	60,55
– H_2O	24,37	0,49	– N_2	49,37	0,9905
			– H_2O	1026,80	20,60
			– SO_2		
Всего	4984,31	100,00	Всего	4984,19	100,00

13. Масса воды в обжиговом газе

$$m(H_2O)^* = m(H_2O) + m(H_2O)^{П} = 25{,}00 + 24{,}37 = 49{,}37 \text{ кг};$$

14. Масса сернистого газа в обжиговом газе

$$8 \cdot M(SO_2) – 4 \cdot M(FeS_2)$$

$$X – m(FeS_2)^{P},$$

$$m((SO_2)^* = X = (8 \cdot 64{,}06 \cdot 961{,}56) / (4 \cdot 119{,}98) = 1026{,}80 \text{ кг};$$

15. Масса кислорода в обжиговом газе, с учетом окисления меди

$$m(O_2)^* = ((m(O_2) \cdot 0{,}3) / 1{,}3) – m(O_2)^{M} = 211{,}58 – 0{,}08 = 211{,}50 \text{ кг}.$$

Полученные данные сведены в табл. 6.2.

Форма отчета

1. Написать уравнения реакций и расчёт материального баланса выбранного процесса.
2. Представить таблицу материального баланса выбранного процесса и проанализировать её.
3. Результаты расчёта материального баланса представить в виде круговой диаграммы.
3. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Что понимают под определением "химико-технологический баланс"?
2. Привести в общем виде уравнения материального и теплового балансов, объяснить их.
3. Привести примеры оформления расчетов материального и теплового балансов.
4. Как рассчитывается количество "физического тепла" введённого с исходными веществами и выведенного с продуктами реакции?

Литература

1. Александрова Г.Г. и др. Практикум по химической технологии. М.: МГУ, 1968. 365 с.
2. Расчеты по технологии неорганических веществ. Под ред. Позина М.Е. Л.: Химия, 1977. 495 с.
3. Бесков С.Д. Технологические расчеты. М.: Высшая школа, 1962. 221 с.
4. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. М.: Высш. школа, 1990. 519 с.

Лабораторная работа № 7

Умягчение воды методом ионного обмена

Цель работы: умягчение водопроводной воды методом ионного обмена.

Задачи:

– уяснить понятие "жёсткость воды";

– уметь различать виды жёсткости воды;

– изучить способы умягчения воды;

– знать процессы ионного обмена, классификацию и основные свойства ионитов;

– сделать заключение о жёсткости водопроводной воды и степени ее умягчения.

Теоретическая часть

Вода, используемая в химической промышленности (технологическая вода), должна удовлетворять по качеству определенным требованиям того или иного производства. Качество воды определяется совокупностью ее физических и химических показателей, важнейшим из которых является жёсткость.

Жёсткостью называется качество воды, обусловленное присутствием солей кальция и магния. В зависимости от природы анионов различают временную (устранимую, карбонатную) жёсткость, зависящую от наличия в воде гидрокарбонат-ионов, и постоянную (некарбонатную) жёсткость, вызванную присутствием хлорид- и сульфат-ионов. Сумма временной и постоянной жёсткости называется общей жёсткостью воды.

Жёсткость воды количественно выражается суммой нормальных концентраций ионов кальция и магния в ммоль/дм^3 и может изменяться в следующих пределах (табл. 7.1).

Табл. 7.1. Зависимость качества воды от ее жёсткости.

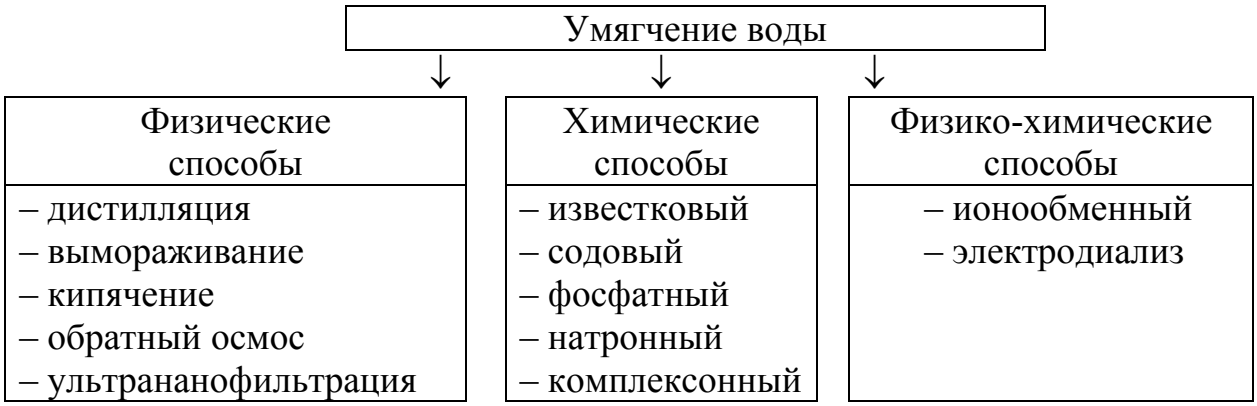
Качество воды	Общая жёсткость, ммоль/дм^3
Очень мягкая	0 – 1,5
Мягкая	1,5 – 3,0
Умеренно жёсткая	3,0 – 6,0
Жёсткая	6,0 – 10,0
Очень жёсткая	> 10,0

Присутствие в воде значительного количества солей кальция и

магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так при продолжительном питании паровых котлов и теплообменных аппаратов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка понижает теплопередачу, увеличивает расход топлива и служит причиной образования вздутий и трещин в кипятильных трубах и стенках самого котла. Жёсткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот переходят в нерастворимые кальциевые и магниевые. Жёсткой водой нельзя пользоваться при крашении, приготовлении гальванических растворов, синтезе химических веществ и т.д.

Приведенные примеры указывают на необходимость умягчения технологической воды. Умягчением называется обработка воды для понижения ее жёсткости, то есть уменьшения концентрации ионов кальция и магния. Различают физические, химические и физико-химические способы умягчения воды (рис. 7.1).

Рис. 7.1. Способы умягчения воды.



Методы дистилляции, электролиза и ионного обмена применяются в тех производствах, где предъявляются жёсткие требования к чистоте воды. Остановимся подробнее на методе ионного обмена.

Метод ионного обмена основан на свойстве некоторых веществ (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты содержат подвижные катионы натрия или водорода, а аниониты – хлорид или гидроксид-ионы. В качестве катионитов применяют карбоксильные, мышьяковокислотные, сульфокислотные, фосфорнокислотные катиониты, сульфоугли, алюмосиликаты (пермутит, цеолит) и др.

Реакции ионного обмена с участием катионита зависят от его регенерированной формы.

Если катионит находился в водородной H^+-форме, то извлекаются все катионы, находящиеся в растворе

$$H[Kat] + Na^+ = Na[Kat] + H^+,$$

$$2H[Kat] + Ca^{2+} = Ca[Kat]_2 + 2H^+.$$

Очищенный раствор имеет кислую реакцию. Функциональная группа катионита определяет кислотность обработанной воды и сродство различных катионов к катиониту – селективность. Ряд слективности для сильнокислотного катионита КУ-2-8 имеет следующий вид:

$$H^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Cu^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}.$$

Каждый последующий член ряда сорбируется сильнее и может вытеснить предыдущий.

Если катионит находился в солевой Na-форме, извлекаются те катионы, которые стоят в ряду селективности правее Na^+, например

$$2Na[Kat] + Ca^{2+} = Ca[Kat]_2 + 2Na^+.$$

Раствор при этом остается практически нейтральным.

Поскольку процесс ионного обмена обратим, установление равновесия в системе означает прекращение процесса умягчения. Поглощающая способность ионита характеризуется его обменной ёмкостью. Различают статистическую и динамическую обменные ёмкости. Статистическая обменная ёмкость (СОЕ) характеризуется числом миллимоль эквивалентов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита при его равновесии с раствором электролита. Динамическая обменная ёмкость (ДОЕ) характеризуется числом миллимоль эквивалентов ионов, поглощенных 1 $дм^3$ набухшего ионита до момента проскока ионов соответствующего электролита в фильтрат. От величины обменной ёмкости ионита, зависит время рабочего цикла ионитовых фильтров. При насыщении ионита он может быть регенерирован промывочными растворами кислоты для Н-катионитов, растворами хлорида натрия для Na-катионитов и раствором щелочи или хлорида натрия для анионитов. Процесс регенерации катионитов можно выразить следующими уравнениями:

$$Ca[Kat]_2 + 2HCl = 2H[Kat] + CaCl_2\ ,$$

$$Ca[Kat]_2 + 2NaCl = 2H[Kat] + CaCl_2\ .$$

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: пипетки объёмом 100 $см^3$; колбы для титрования объёмом 250 $см^3$; микрошпатель; лабораторные штативы с лапками; мерный цилиндр на 250 $см^3$; воронка аналитическая для бюретки; воронка для фильтрования диаметром 10 см; химический стакан объёмом 100 $см^3$; стеклянная палочка; промывалка с дистиллированной водой; бюретка объёмом 25 $см^3$; катионитовая колонка (в качестве катионитовой колонки используют бюретку объёмом 50 $см^3$ с винтовым зажимом. В нижнюю ее часть помещают стеклянную вату или ткань, чтобы катионит не высыпался); ЭДТА-динатриевая соль (Трилон Б), 0,05 н. раствор (раствор готовят из фиксанала или растворяют 16,8105 г Трилона Б в воде и доводят объём до 2 $дм^3$); аммонийная буферная смесь ($NH_4Cl + NH_4OH$) (смешивают 100 $см^3$ 20%-ного раствора NH_4Cl со 100 $см^3$ 20%-ного раствора NH_4OH и разбавляют смесь дистиллированной водой до 1 $дм^3$); индикаторная смесь (NaCl + ЭХЧТ) (смешивают эриохром черный-Т (ЭХЧТ) с хлоридом натрия в массовом соотношении 1 : 200 в фарфоровой ступке и тщательно растирают пестиком); хлорид натрия (NaCl), 10 %-ный раствор; нитрат серебра ($AgNO_3$), 1%-ный раствор; водопроводная вода; катионит КУ-2-8 в водородной форме или аналог.

Методика эксперимента

Перед началом работы заполняют катионитовую колонку. Для этого в стеклянную трубку колонки, пользуясь воронкой, стеклянной палочкой и промывалкой, помещают набухший катионит. Для уплотнения катионита в колонку прибавляют небольшими порциями дистиллированную воду при открытом кране. Колонку наполняют катионитом до начала отсчета по бюретке (0,0 $см^3$). При наполнении колонки и при работе с ней следует помнить, что уровень жидкости в бюретке всегда должен быть выше уровня катионита. Если катионит остался без воды, то в пространстве между зернами будет находится воздух. Для удаления воздуха колонку заполняют полностью водой при закрытом кране, закрывают резиновой пробкой и переворачивают отверстием вниз. Слегка покачивая бюретку собирают воздух над слоем катионита. Затем снова переворачивают колонку в исходное положение и вытесняют воздух к отверстию.

Для регенерации катионита через колонку медленно пропускают 500 $см^3$ раствора хлорида натрия. Избыток соли отмывают дистиллированной водой до практически полного исчезновения реакций на хлорид-ион (проба с нитратом серебра). Обычно на отмывку расходуется около 1000 $см^3$ воды.

После отмывки катионита через колонку медленно пропускают 400 $см^3$ водопроводной воды, подлежащей умягчению. Первые

100 $см^3$ жидкости отбрасывают. Затем определяют жёсткость профильтрованной (умягчённой) воды и сырой водопроводной воды.

Для определения жёсткости воды отбирают пробу пипеткой объёмом 100 $см^3$ в колбу для титрования. К пробе прибавляют 5 $см^3$ аммонийной буферной смеси и 20-30 мг смеси индикатора (на кончике шпателя). Раствор тщательно перемешивают.

ЭХЧТ представляет собой кислотно-основной индикатор, имеющий в аммонийной буферной смеси (pH ≈ 9) синюю окраску.

$$\underset{\text{красный}}{H_2Ind^-} \overset{pK = 6,3}{\leftrightarrow} \underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} \overset{pK = 11,5}{\leftrightarrow} \underset{\text{желто-оранжевый}}{Ind^{3-}}$$

При образовании комплекса с магнием и кальцием окраска переходит в винно-красную.

$$\underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} + Me^{2+} \leftrightarrow \underset{\text{винно-красный}}{MeInd^-} + H^+$$

Приготовленный раствор оттитровывают рабочим раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком).

$$\underset{\text{винно-красный}}{2MeInd^-} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow \underset{\text{б/ц}}{Me_2Y^{2-}} + \underset{\text{синий}}{2HInd^{2-}}$$

Перед концом титрования прибавляют раствор ЭДТА по одной капле так, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез. Если возникает сомнение, следует ли закончить титрование, делают отсчет и добавляют еще одну каплю раствора. Если при этом окраска изменится, титрование еще не закончено. Титрование ведут до трех сходящихся результатов, отличающихся друг от друга не более 0,1 $см^3$.

Обработка результатов

Результаты определения жёсткости сырой и умягчённой вод записывают в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Результаты титрования.

V(ЭДТА)	№ 1	№ 2	№ 3	$V(ЭДТА)_{ср}$
Сырая вода				
Умягченная вода				

$$V(ЭДТА)_{ср} = (V(ЭДТА)_1 + V(ЭДТА)_2 + V(ЭДТА)_3)/3$$

Общая жёсткость воды рассчитывается по формуле

$$Ж_О = V(ЭДТА)_{ср} \cdot C(ЭДТА) \cdot 1000 / V(пробы),$$

где $Ж_О$ – общая жёсткость воды (суммарная нормальная концентрация ионов кальция и магния), ммоль/дм^3; $V(ЭДТА)_{ср}$ – средний объём ЭДТА пошедший на титрование пробы воды, см^3; С(ЭДТА) – нормальная концентрация ЭДТА, моль/дм^3; V(пробы) – объём пробы воды, взятой на титрование, см^3.

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Выписать значение жёсткости сырой воды ($Ж_О$(сырая) =).
2. Оценить по табл. 7.1 качество сырой воды.
3. Выписать значение жёсткости умягчённой воды ($Ж_О$(умягч.) =).
4. Рассчитать коэффициент умягчения воды по формуле

$$K = \frac{Ж_О(\text{сырая}) - Ж_О(\text{умягч.})}{Ж_О(\text{сырая})} \times 100\%$$

5. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Дайте определения понятиям "жёсткость воды" и "виды жёсткости воды". Как зависит качество воды от ее жёсткости?
2. В чём заключается необходимость умягчения технологической воды?
3. Дайте сравнительную характеристику способов умягчения воды.
4. Для удаления временной жёсткости воды применяют вещества гидроксид натрия, фосфат натрия, карбонат натрия, гидроксид кальция, этилендиаминтетраацетат натрия. Какое из названных веществ окажется наиболее эффективным, если взять их а) одинаковые массы, б) одинаковые количества? Ответ подтвердите уравнениями реакций и соответствующими расчетами.
5. Какие процессы протекают при ионном обмене? Что означают следующие характеристики ионитов: статическая обменная ёмкость (СОЕ), динамическая обменная ёмкость (ДОЕ)?
6. Какие активные группы имеются на поверхности катионитов и анионитов? Перечислите сырьевые основы используемые для приготовления матриц ионитов.
7. Как регенерировать иониты после насыщения их ионами?

8. В чем заключается комплексонометрический метод определения общей жёсткости воды? Какое значение при этом определении имеет величина pH раствора?

Литература

1. Общая химическая технология / Под ред. Амелина А.Г. М.: Химия, 1977. 400 с.
2. Общая химическая технология / Под ред. Мухленова И.П. М.: Высш. школа, 1977. Кн. 1. 288 с.
3. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. М.: Высш. школа, 1990. 519 с.
4. Авербух А.Я. и др. Практикум по общей химической технологии. М.: Высш. школа, 1979. 423 с.
5. Бесков С.Д. и др. Основы химической технологии. М.: Государственное учеб.-пед. изд-во Мин-ва просвещения РСФСР, 1959. 320 с.
6. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. Кн. 1. 368 с.
7. Крокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. М.: Химия, 1980. 152 с.
8. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. Кн. 4. Л.: Химия. 1967. 920 с.

Лабораторная работа № 8

Определение статической обменной ёмкости ионитов

Цель работы: определить статическую обменную ёмкость ионитов

Задачи:

– знать виды и методы определения обменной ёмкости ионитов;

– уметь классифицировать иониты по природе и степени ионизации функциональных групп;

– владеть методикой определения влажности ионитов;

Теоретическая часть

Под ионитами понимают твердые зернистые или волокнистые механически прочные, нерастворимые и химически устойчивые вещества, используемые для разделения или накопления входящих в систему компонентов. Ионообменные сорбенты (иониты) должны обладать способностью к гетерогенным ионообменным реакциям, т.е., во-первых, иметь ионообменную ёмкость, во-вторых, их кине-

тические свойства должны обеспечивать сравнительно полное использование их обменной ёмкости. Для единообразной оценки качества ионообменных сорбентов, производимых в промышленных и полупромышленных масштабах, методы определения многих показателей, в том числе обменной ёмкости, унифицированы в виде соответствующих ГОСТов.

Способность к ионному обмену обеспечивается наличием в сорбентах химически активных групп с подвижными обменивающимися ионами. Их эквивалентную концентрацию в ммоль/г (или ммоль/см^3) сорбента называют полной обменной ёмкостью (ПОЕ) ионита. В соответствии со знаками зарядов матрицы различают сорбенты, способные к обмену катионов (катиониты), и сорбенты, способные к обмену анионов (аниониты). В химическом аспекте по природе функциональных ионогенных групп катиониты соответствуют кислотам (подвижный ион водорода) или их производным (солям); аниониты соответствуют основаниям (подвижный ион гидроксила) или их производным (солевые формы анионитов). В последнее время в гидрометаллургической промышленности, где требуется сравнительно высокая селективность ионного обмена, возник интерес к амфотерным ионообменным сорбентам (амфолитам), сочетающим, благодаря наличию нескольких функциональных групп, свойства кислот и оснований.

В свою очередь и катиониты, и аниониты подразделяют на две группы по степени ионизации функциональных групп, обусловленной их химической природой, что аналогично обычным понятиям сильные и слабые электролиты. Высокоионизованные сильнокислотные катиониты, так называемые универсальные (КУ), например сульфокатиониты, обладают способностью к обмену ионов водорода в растворах с широким интервалом изменения pH; слабоионизованные катиониты КБ (буферные), например карбоксильные, фосфорнокислые, способны к обмену ионов водорода на металл только в щелочных и лишь отчасти в нейтральных растворах.

Аналогично различают высокоионизованные, высокоосновные (например, с четвертичными аммониевыми основаниями) аниониты АВ универсального действия и аниониты низкоосновные АН, способные к обмену ионов гидроксила лишь в кислых и отчасти в нейтральных растворах.

В условиях эксперимента иониты легко различить по основности, проводя определение обменной ёмкости в растворах различно-

го pH: для катионитов – в щелочных и нейтральных солевых растворах, для анионитов – в кислых и нейтральных солевых растворах. Если степень ионизации ионита известна, обменную ёмкость по обоим растворам определяют только для высокоионизованного образца. Амфолиты, получаемые, как правило, введением карбоксильных или фосфорнокислых групп в низкоосновные аниониты, обозначают соответственно АНКБ или АНКФ.

Поскольку число функциональных ионогенных групп в единице массы (объёма) ионита является одной из важнейших характеристик ионообменных сорбентов, методы определения обменной ёмкости стандартизованы. Согласно ГОСТу, полную статическую обменную ёмкость (ПСОЕ) определяют выдерживанием точно отмеренного объёма ионита в 0,1 М растворе HCl (NaOH) и титрованием непрореагировавшего избытка кислоты (щелочи); высокоионизованные иониты выдерживают 2 ч, слабоионизованные 24 ч. Равновесную статическую обменную ёмкость (РСОЕ) определяют аналогично, выдерживая в течение 12 ч катиониты в 0,05 М CaCl; и аниониты - в 0,1 М NaC1.

В динамических условиях определяют обменную ёмкость при полной или частичной регенерации. Экспериментально находят три показателя: динамическую обменную ёмкость до проскока (ДОЕ), до полной отработки ионита (ПДОЕ), а в опытах с растворами хлоридов кальция или натрия - равновесную динамическую обменную ёмкость (РДОЕ). Иониты регенерируют 5%-ными растворами кислоты (щелочи), низкоосновные аниониты – 2%-ным раствором NaOH. Во всех случаях проскок изучаемого иона определяют по индикаторам, концентрацию ионов в фильтрате – титриметрически.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: сушильный шкаф; аналитические весы; технические весы; конические колбы, V = 250 см^3 с резиновыми пробками (3 шт.); конические колбы для титрования, V = 100 см^3 (3 шт.); пипетка V = 100 см^3; пипетка V = 25 см^3; бюксы V = 10 см^3 с крышками; эксикатор с хлористым кальцием; бюретка для титрования V = 25 см^3; воронка аналитическая для бюретки; воронка Бюхнера; насос Камовского или водоструйный насос с соединительными вауумными шлангами; фильтровальная бумага; ножницы; соляная кислота (HCl), раствор 0,1 М; гидроксид натрия (NaOH), раствор 0,1 М; индикатор смешанный, состоящий из метилового красного и метиленового голубого или из метилового красного и бромкрезолового зеленого; дистиллированная вода; иониты КУ-2-8чС и АВ-17-8чС (для работы используют влажные иониты; непосредственно перед анализом катионит КУ-2-8чС про-

мывают дистиллированной водой для удаления кислоты (по метиловому оранжевому), а анионит АВ-17-8чС – для удаления щелочи (по фенолфталеину)).

Методика эксперимента

С предварительно замоченного ионита сливают избыток воды, а из межгранульного пространства воду удаляют на воронке Бюхнера. Фильтрование ведут до свободного отделения зерен ионита друг от друга, вакуумируя 3,0 ± 0,5 мин. Избыток воды можно также удалить, отжимая порцию ионита между несколькими слоями фильтровальной бумаги. Пробы влажного ионита (3 шт.) массой около 2 г взвешивают на аналитических весах с точностью до ±0,0002 г и помещают в сухие конические колбы вместимостью 250 $см^3$. Приливают в каждую колбу пипеткой рабочий раствор в зависимости от класса ионита в соответствии с табл. 8.1.

Табл. 8.1. Условия определения полной статической обменной ёмкости ионитов.

Класс ионитов	Рабочий раствор для насыщения ионитов	Объём рабочего раствора (V_1), $см^3$	Время взаимодействия с рабочим раствором, ч	Объём пробы для титрования (V_A), $см^3$	Раствор для титрования
Сильнокислотные катиониты	Раствор гидроксида натрия, 0,1 М	100	2	25	Раствор соляной кислоты, 0,1 М
Слабокислотные катиониты	Раствор гидроксида натрия, 0,1 М	200	24	25	Раствор соляной кислоты, 0,1 М
Сильноосновные аниониты	Раствор соляной кислоты, 0,1 М	100	2	25	Раствор гидроксида натрия, 0,1 М
Слабоосновные аниониты	Раствор соляной кислоты, 0,1 М	200	24	25	Раствор гидроксида натрия, 0,1 М

Колбы плотно закрывают пробками и периодически перемешивают. Продолжительность взаимодействия ионита с раствором указана в табл. 8.1. По окончании времени взаимодействия пипеткой объёмом 25 $см^3$ помещают пробы в конические колбы для тит-

рования V = 100 см^3, добавляют 3 кап. смешанного индикатора и титруют соответствующим раствором, указанным в табл. 8.1.

Для определения массовой доли влаги в три предварительно высушенных бюкса помещают 3,5 ± 0,5 г ионита и взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г. Бюксы с навеской испытуемого ионита помещают в сушильный шкаф и сушат в течении 2,5 ч с открытой крышкой при температуре 100 ± 5°С. Затем бюксы закрывают и охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием не менее 30 мин, после этого взвешивают.

Обработка результатов

Полученные результаты оформляют в виде табл. 8.2.

Таблица 8.2. Результаты исследований.

№	Определение влажности ионита			Определение ПСОЕ		
	m	m_C	w	m	V_2	ПСОЕ
1						
2						
3						

Массовую долю влаги в ионитах определяют по формуле

$$w = \frac{m - m_C}{m} \cdot 100\%,$$

где m – масса влажного ионита, г; m_C – масса высушенного ионита, г; w – массовая доля влаги, %.

Полную статическую обменную ёмкость ионита (ПСОЕ) в миллимолях эквивалентов ионов на грамм вычисляют по формуле

$$ПСОЕ = \frac{(C_1V_1 - \frac{V_1}{V_A}C_2V_2) \cdot 100}{m \cdot (100 - w)},$$

где C_1 – концентрация рабочего раствора, М; V_1 – объём рабочего раствора, см^3; V_A – объём пробы для титрования, см^3; C_2 – концентрация раствора для титрования, М; V_2 – объём раствора пошедший на титрование, см^3. Из трех полученных значений ПСОЕ (табл. 8.2) вычисляют среднее.

Форма отчета

1. Оформить методику работы.

2. Представить оформленную табл. 8.2 результатов исследования.
3. Определить и обсудить среднее значение ПСОЕ для выданного ионита.
4. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Что понимают под определением "иониты"?
2. Чем определяется способность к ионному обмену у ионитов?
3. На какие группы подразделяют катиониты, и аниониты по степени ионизации функциональных групп?
4. Назовите виды и методы определения обменной ёмкости ионитов

Литература

1. ГОСТ 20255.1-89, ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения обменной ёмкости. М.: Изд-во стандартов. 1989. 20 с.
2. ГОСТ 10898.1-84. Иониты. Методы определения влаги. М.: Из-во стандартов. 1985. 5 с.
3. Долгоносов А.М. и др. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 223 с.
4. Ионный обмен и его применение. Под ред. К.В. Чмутова. М.: АН СССР, 1959. 320 с.
5. Рябчиков Д.И., Цитович И.К. Ионообменные смолы и их применение. М. : АН СССР, 1962. 187 с.

Лабораторная работа № 9

Определение и классификация минеральных удобрений

Цель работы: распознать предложенные минеральные удобрения.

Задачи:

– изучить классификацию удобрений;
– научиться определять важнейшие удобрения по их физическим и химическим свойствам;
– уметь охарактеризовать роль основных питательных элементов (N, K, P) в жизни растений.

Теоретическая часть

Удобрения классифицируют по происхождению, назначению, составу, свойствам и способам получения. По происхождению удобрения разделяют на минеральные, органические, органо-

минеральные и бактериальные. Минеральные или искусственные удобрения – специально вырабатываемые на химических предприятиях неорганические вещества, главным образом минеральные соли; однако к ним относят и некоторые органические вещества, например карбамид. Органические удобрения содержат питательные элементы, главным образом (но не исключительно) в виде органических соединений, и являются обычно продуктами естественного происхождения (навоз, фекалии, торф, солома и др.). Органоминеральные удобрения – смеси органических и минеральных удобрений. Бактериальные удобрения содержат культуры бактерий, способствующих накоплению в почве усвояемых форм питательных элементов.

По срокам внесения удобрения разделяются на основные (предпосевные), вносимые до посева, припосевные, вносимые во время посева (например, в рядки), и подкормки, вносимые в период развития растений.

По видам питательных элементов удобрения разделяются на азотные, фосфорные (или фосфатные), калиевые (калийные), магниевые, борные и т. д. Основными формами азотных удобрений являются: аммиачная (аммонийные соли – фосфаты, сульфат, хлорид и др.), нитратная (соли азотной кислоты – кальциевая, калиевая, натриевая селитры), аммиачно-нитратная (NH_4NO_3) и амидная (карбамид $CO(NH_2)_2$, цианамид кальция $CaCN_2$ и др.). Фосфорные удобрения являются солями фосфорных кислот. Калий входит в состав удобрений в форме солей – хлорида, сульфата, карбоната, фосфатов, нитрата.

По агрохимическому значению удобрения разделяются на прямые, являющиеся источником питательных элементов для растений, и косвенные, служащие для мобилизации питательных веществ почвы путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств (например, для нейтрализации кислотности почвы путем известкования или для мелиорации гипсованием и др.). Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. Три главных питательных элемента — азот, фосфор и калий – вносятся под посевы в наибольших количествах. По их содержанию удобрения разделяют на простые или односторонние, в состав которых входит только один из главных питательных элементов, и комплексные, содержащие два или три главных питательных элемента. Например, $NaNO_3$,

$Mg(NO_3)_2$ – односторонние азотные удобрения (хотя и Na и Mg также используются растениями), а KNO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ – комплексные. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называются двойными и тройными; последние называют также полными. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ, называются концентрированными.

Кроме того, по их конституции удобрения разделяют на простые, смешанные и сложные. Простые удобрения содержат только один питательный элемент в одной форме (например, азот в $NaNO_3$). Смешанными называются механические смеси удобрений, состоящие из разнородных частиц, получаемые простым тукосмешением. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получается в результате химической реакции в заводской аппаратуре, оно называется сложным. Сложные удобрения состоят из однородных частиц, содержащих питательные элементы в нескольких формах. Деление удобрений на сложные и смешанные в известной мере условно. Смешанные удобрения при хранении нередко становятся сложными в результате реакций, протекающих между составляющими смесь компонентами. Иногда называют сложно-смешанными удобрения, получаемые в результате смешения твердых продуктов с жидкими (плавами, растворами) и последующего отверждения смесей, сопровождающегося перекристаллизацией и другими процессами.

Количества питательных веществ и их соотношения в комплексных удобрениях (сложных и смешанных) могут быть различными. Удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агротехническим требованиям (для определенной культуры, почвы и т. д.) называют уравновешенными.

Удобрения, все компоненты которых служат для питания растений, называют безбалластными. К ним относятся, например, соли, и катион и анион которых содержат питательные элементы, такие как KNO_3, NH_4NO_3 и др.

По агрегатному состоянию удобрения разделяются на твердые, жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии) и газообразные, применяемые под укрытиями, (например, двуокись углерода).

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, требующимися в весьма малых количествах и стимули-

рующими рост растений, называются микроудобрениями, а содержащиеся в них питательные элементы – микроэлементами. Такие удобрения вносят в почву в количествах, измеряемых долями килограмма или килограммами на гектар. К ним относятся соли, содержащие бор, марганец, медь, цинк и другие элементы.

В качестве микроудобрений используют не только чистые соли микроэлементов, но и содержащие их природные минералы или промышленные отходы. Так, в качестве источника микроэлементов могут быть использованы пиритные огарки, содержащие медь; борсодержащие отходы от производства соединений бора; шламы от обогащения марганцевых руд и др. Распределение малых количеств микроудобрений на большие посевные площади затруднительно. Поэтому микроудобрения добавляют к главным формам удобрений еще в процессе их производства. Когда же для питания растений микроэлементами используют чистые соли, их обычно вносят не в почву, где значительная доля их теряется, а пропитывают ими семена перед посевом или опрыскивают растения растворами солей (некорневое питание).

Усвоение удобрений растениями зависит от их растворимости и от характера почв, в первую очередь от концентрации ионов водорода в почвенном растворе. Например, некоторые почвы обладают свойствами, позволяющими растениям усваивать соединения фосфора (хотя и медленно) из практически нерастворимого в воде фосфата кальция, особенно из тонкодисперсных его разновидностей – фосфоритной муки, костяной муки. Концентрация ионов водорода в почвенном растворе, необходимая для усвоения соединений фосфора из разных видов фосфорных удобрений, различна. Методом оценки усвояемости соединений фосфора является определение растворимости фосфатных соединений в искусственных растворах, кислотность которых близка к кислотности почвенных растворов – в аммиачном растворе цитрата аммония (реактив Петермана) и в 2%-ном растворе лимонной кислоты. Для определения усвояемых форм фосфора теперь применяют также 0,05 н. раствор серной кислоты и Н-катиониты.

По степени растворимости фосфорные удобрения разделяются на водорастворимые, цитратнорастворимые (т.е. растворимые в цитрате аммония), лимоннорастворимые (растворимые в лимонной, гуминовой и других слабых органических кислотах) и трудно- или нерастворимые. Все неорганические азотные удобрения раствори-

мы в воде, так же как и применяемые в качестве удобрений соединения калия.

Водорастворимые удобрения наиболее легко усваиваются растениями, однако значительная их часть вымывается из почвы грунтовыми и дождевыми водами и исчезает непроизводительно. Для создания в почве запаса питательных веществ применяют удобрения долговременного действия. Длительно сохраняющимися в почве фосфатами являются цитратно-, лимонно- и, особенно, трудно-растворимые фосфорнокислые соли. Для создания в почве запасов азота служат естественные и искусственные органические азотсодержащие соединения. К последним относятся, например, оксамид (диамид щавелевой кислоты $H_2NCOCONH_2$), медленно разлагающийся в почве с образованием NH_4^+ и NO_3^- , производные пиридина C_5H_5N; мочевиноформальдегидные высокомолекулярные композиции – уреаформы, карбамиформы – продукты совместной конденсации мочевины (карбамида) $CO(NH_2)_2$ и формальдегида CH_2O; они могут служить источником азота в почве в течение длительного времени. Медленный переход любых водорастворимых веществ в почвенный раствор может быть достигнут также при покрытии гранул удобрения пленками из высокомолекулярных соединений или при применении гранулированных удобрений, полученных из порошков с добавками этих же соединений (например, полиакриламида) или полимеризующихся веществ.

Внесение удобрений не только повышает количество усвояемых растениями питательных веществ в почве, но влияет и на физические, физико-химические и биологические свойства почвы, от которых также зависит ее плодородие. Одним из важных факторов является изменение величины pH почвенного раствора. Внесение в почву веществ, обладающих кислыми или щелочными свойствами, соответствующим образом влияет на величину pH почвенного раствора. Однако вследствие неодинакового использования растениями катионов и анионов растворенных солей изменение величины pH почвы может произойти и при внесении в нее нейтральных солей. Например, при систематическом внесении в почву таких веществ, как $(NH_4)_2SO_4$, NH_4C1, почвенный раствор может приобрести кислую реакцию: взамен извлекаемых растением катионов раствор обогащается ионами водорода, что приводит к накоплению в почве свободной кислоты. Использование других удобрений, например $NaNO_3$, приводит к накоплению в почве гидроксид-ионов.

Поэтому одна только химическая характеристика удобрений недостаточна. Они должны различаться и по «физиологическим» свойствам, обусловленным неодинаковой степенью использования катионов и анионов. По этому признаку удобрения разделяются на физиологически кислые, физиологически щелочные и физиологически нейтральные. Последние, не изменяют величину pH почвенного раствора.

Большое значение имеют физические свойства удобрений. Водорастворимые соли не должны быть сильно гигроскопичными, не должны слеживаться при хранении, они должны быть сыпучими, легко рассеиваться на почву, но в то же время сохраняться на ней в течение некоторого времени, не сдуваясь ветром и не слишком быстро вымываясь дождевой водой. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают гранулированные удобрения, производство и применение которых непрерывно возрастают. Гранулированные удобрения можно вносить на поля механизированными методами, с помощью туковых машин и сеялок.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: пробирки химические; штатив для пробирок; стеклянная палочка; держалка для пробирок; ступка фарфоровая с пестиком; спички; промывалка с дистиллированной водой; бюксы стеклянные; стаканы химические; спиртовка; синее стекло; чашки Петри; фильтровальная бумага; ножницы; фарфоровая чашка; стеклянная палочка с нихромовой спиралью; азотная кислота (HNO_3), раствор 1:1; серная кислота (H_2SO_4) концентрированная (ρ = 1,86 г/см^3); медь металлическая стружка или порошок; хлорид бария ($BaCl_2$) раствор 0,1 М, гидроксид натрия (NaOH) раствор 0,1 М; нитрат серебра ($AgNO_3$) раствор 0,05 М; фенолфталеин раствор 0,5 % в этиловом спирте; образцы минеральных удобрений: натриевая селитра, калийная селитра, аммиачная селитра, сульфат аммония, мочевина, суперфосфат простой, суперфосфат двойной, хлорид калия.

Методика эксперимента

Выданные преподавателем образцы минеральных удобрений должны быть внимательно изучены. Первоначально исследуются физические свойства солей: внешний вид и растворимость в воде. Полученную информацию заносят в лабораторную тетрадь, сравнивают результаты с данными в табл. 9.1 и делают первоначальные выводы о идентификации.

Табл. 9.1. Физические свойства минеральных удобрений.

Название	Химический состав	Внешний вид	Растворимость в воде
Нитрат натрия (натриевая селитра)	$NaNO_3$ ω(N) = 15-16 %	Белое или серое (из-за примесей) кристаллическое вещество, гигроскопичное	Хорошая
Нитрат калия (калийная селитра)	KNO_3 ω(N) = 12,5-13 % ω(K_2O) = 57 %	Белое кристаллическое вещество	Хорошая
Нитрат аммония (аммиачная селитра)	NH_4NO_3 ω(N) = 35 %	Белое кристаллическое вещество, очень гигроскопичное	Хорошая
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$ ω(N) = 20,5-21 %	Белое или серо-зеленоватое (из-за примесей) кристаллическое вещество, слабо гигроскопичное	Хорошая
Мочевина (карбамид)	$(NH_2)_2CO$ ω(N) = 46 %	Белое мелкокристаллическое, иногда зернистое или гранулированное вещество, гигроскопичное	Хорошая
Суперфосфат простой	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O +$ $+CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ω(P_2O_5) = 20 %	Серый мелкозернистый порошок или гранулы	Плохая
Суперфосфат двойной	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ω(P_2O_5) = 40 %	Серый мелкозернистый порошок или гранулы	Плохая
Калий хлористый	KCl ω(K_2O) = 63 %	Белое, мелкокристаллическое вещество	Хорошая

Водные растворы удобрений дополнительно исследуют взаимодействием с реагентами согласно табл. 9.2. Результаты испытаний солей на разожжённом угле позволяют окончательно определить состав имеющихся образцов.

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Перечислить определённые минеральные удобрения.
3. Оформить ход анализа минеральных удобрений.
4. Ответить на вопросы.

Табл. 10.2. Химические свойства минеральных удобрений.

Название	Признаки реакции при взаимодействии раствора соли с				Действие на разожжённый уголь
	H_2SO_4 + Cu	$BaCl_2$	NaOH	$AgNO_3$	
Нитрат натрия (натриевая селитра)	$NO_2\uparrow$	–	–	–	Вспыхивает и горит с интенсивно-жёлтым пламенем
Нитрат калия (калийная селитра)	$NO_2\uparrow$	–	–	Небольшое помутнение	Вспыхивает и горит с жёлтым пламенем, через синее стекло – фиолетовая окраска
Нитрат аммония (аммиачная селитра)	$NO_2\uparrow$	–	$NH_3\uparrow$	–	Плавится и даёт дымок с запахом аммиака, пламя жёлтое (из-за примесей)
Сульфат аммония	–	–	$NH_3\uparrow$	Небольшой осадок (от примесей)	Плавится и даёт дымок с запахом аммиака
Мочевина (карбамид)	–	–	–	–	Плавится и даёт дымок с запахом аммиака
Простой суперфосфат, двойной суперфосфат	–	$BaSO_4\downarrow$	–	$Ag_3PO_4\downarrow$ желтый осадок	Внешне не изменяется, но ощущается запах резины, окраска пламени жёлтая (из-за примесей)
Калий хлористый	–	–	–	$AgCl\downarrow$ обильный белый осадок	Потрескивает без видимых причин, окраска пламени жёлтая, через синее стекло – фиолетовая

Вопросы

1. Какую роль выполняют основные питательные элементы (N, K, P) в жизни растений?
2. Как классифицируют минеральные удобрения по происхождению, назначению, составу, свойствам и способам получения?
3. Какими способами получают минеральные удобрения, перечис-

ленные в табл. 9.1-9.2? Как влияет наличие примесей на идентификацию удобрений?
4. От каких факторов зависит усвоение удобрений растениями? Как изменяется pH почвенного раствора при использовании различного вида удобрений?
5. Что такое микроудобрения и микроэлементы? Каковы особенности внесения микроудобрений в почву?

Литература

1. Артюшин А.М., Державин Л.М. Краткий справочник по удобрениям. М.: Колос, 1984. 208 с.
2. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. М., Л.: Химия, 1965. 330 с.
3. Кореньков Д.А. Минеральные удобрения и их рациональное применение. М.: Россельхозиздат, 1973. 176 с.
4. Попов П.В., Трушкина Н.И. Определитель ядохимикатов и минеральных удобрений. М.: Госхимиздат, 1955. 120 с.
5. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. М., Л.: Химия, 1965. 433 с.
6. Удобрения, их свойства и способы использования/ Под ред. Д.А. Коренькова. М.: Колос, 1982. 415 с.

Лабораторная работа № 10
Анализ кислотности почвы

Цель работы: определить обменную и гидролитическую кислотность образца почвы.

Задачи:

– знать методы определения обменной и гидролитической кислотности почвы;
– уяснить суть понятий "обменная кислотность", "гидролитическая кислотность";
– уметь рассчитывать дозу извести, необходимую для нейтрализации кислотности почвы.

Теоретическая часть

Кислотность почвы обусловлена наличием в ней кислот и гидролитически кислых солей. Источником их являются различные биохимические реакции, происходящие в почве, а так же внесение

физиологически кислых удобрений. Избыточная кислотность угнетающе действует на растения и почвенные микроорганизмы, что приводит к снижению плодородия.

О степени кислотности почвы судят по концентрации в ней свободных ионов водорода. При характеристике почвы обычно определяют два вида кислотности: обменную и гидролитическую.

Обменная кислотность обусловлена наличием в почвенно-поглощающем комплексе (ППК) ионов водорода H^+, которые могут быть вытеснены раствором нейтральной соли. В качестве такого раствора используется 1 н. хлорид калия. Обменная реакция между катионами калия и водорода происходит по следующей схеме

$$H[ППК] + K^+ = K[ППК] + H^+.$$

Реакция идёт до установления равновесия. При этом в раствор переходят не все ионы водорода. Величину обменной кислотности устанавливают по количеству образовавшейся в растворе соляной кислоты, которое определяют потенциометрически. Показатель обменной кислотности обозначается в единицах pH.

Величина pH солевой вытяжки позволяет разделить почвы по степени нуждаемости их в извести на следующие группы (табл. 10.1).

Табл. 10.1. Необходимость известкования почв в зависимости от величины обменной кислотности.

Обменная кислотность, ед. pH	Категория почв	Нуждаемость в извести
4,5 и меньше	сильнокислые	сильная
4,5 – 5,0	среднекислые	средняя
5,0-5,5	слабокислые	слабая
больше 5,5	близкие к нейтральным	не нуждаются

В производственных условиях дозы извести часто устанавливают по величине обменной кислотности, руководствуясь табл. 10.2. Приведённые в табл. 10.2 дозы извести рассчитаны на оптимальную для большинства сельскохозяйственных растений обменную кислотность равную 5,6-5,8.

Более точно вносимые дозы извести определяют по величине гидролитической кислотности, дающей наиболее полное представление о величине кислотности почвы.

Табл. 10.2. Дозы извести ($CaCO_3$) в т/га в зависимости от величины обмен-

ной кислотности почвы.

Механический состав почвы	Обменная кислотность, ед. pH					
	4,5 и менее	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4-5,5
Супесчаные почвы и лёгкие суглинки	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5
Средние суглинки	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5
Тяжёлые суглинки	8,0	7,5	6,5	5,5	5,0	4,5

Гидролитическая кислотность обусловлена наличием в почве (в ППК) ионов водорода, которые могут быть вытеснены раствором гидролитически щелочной соли. Таким раствором обычно служит 1 н. раствор ацетата натрия. В растворе протекают следующие реакции

$$Ac^- + H_2O = HAc + OH^-,$$
$$H[ППК] + OH^- = [ППК]^- + H_2O.$$

Величину гидролитической кислотности определяют по количеству выделившейся уксусной кислоты, оттитровав ее слабым раствором щёлочи.

Гидролитическая кислотность бывает всегда больше обменной, т.к. раствор ацетата натрия более активно воздействует на почву и вытесняет из неё все ионы водорода. Сравнение этих двух показателей невозможно, поскольку гидролитическая кислотность выражается в ммоль/100 г почвы, а обменная – в единицах pH.

Многие почвы, не имеющие обменной кислотности, обнаруживают гидролитическую. Эта кислотность менее вредна для растений, так как ионы водорода гидролитической кислотности отличаются малой подвижностью и поэтому не вызывают сильного подкисления почвенного раствора.

Величина гидролитической кислотности даёт представление об общем содержании в почве поглощённых ионов водорода, что служит также показателем насыщенности почв основаниями. При установлении дозы извести при известковании почвы используют следующую формулу:

$$m(CaCO_3) = H \cdot 1{,}5, \qquad (10.1)$$

где $m(CaCO_3)$ – доза извести, т/га; H – гидролитическая кислотность, ммоль/100 г ; 1,5 – коэффициент пересчёта для извести (если в качестве известкового удобрения применяется $Ca(OH)_2$ – дозу

гашёной извести вычисляют пользуясь коэффициентом 1,11; для расчёта дозы негашёной извести (CaO) коэффициент равен 0,84).

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: весы технические; стаканы химические 100 и 200 см^3**;** магнитная или механическая мешалка; стеклянная палочка; пипетки Мора объёмом 25 см^3; стеклянная воронка; ножницы; откалиброванный pH-метр; фильтровальная бумага; лабораторный штатив; бюретка объёмом 25 см^3; воронка для бюретки; колбы для титрования объёмом 150-200 см^3; хлорид калия (KCl) 0,1 н. раствор; ацетат натрия (CH_3COONa), 0,1 н. раствор; фенолфталеин 0,5% спиртовый раствор; образец воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Методика эксперимента

Определение обменной кислотности почвы

На технических весах отвесить 10,0 г почвы с точностью до ±0,1 г. Навеску поместить в стаканчик ёмкостью 100 см^3 и прилить 25 см^3 1 н. раствора хлорида калия. Содержимое стаканчика перемешать магнитной или механической мешалкой в течение 1 часа и измерить величину pH, опуская электроды pH-метра прямо в суспензию.

Определение гидролитической кислотности почвы

На технических весах отвесить 20,0 г почвы с точностью до ±0,1 г. Навеску поместить в колбу ёмкостью 200 см^3 и прилить туда 50 см^3 1 н. раствора ацетата натрия. Содержимое перемешать магнитной или механической мешалкой в течение 1 часа. Полученную суспензию отфильтровать через сухой складчатый фильтр, отбрасывая первую порцию фильтрата 5-10 см^3. Фильтрат объёмом 25 см^3 поместить пипеткой в коническую колбу, добавить 1-2 капли раствора фенолфталеина и оттитровать 0,1 н. раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение минуты. Если фильтрат жёлтый, то титрование проводят со "свидетелем".

Величину гидролитической кислотности вычисляют по формуле:

$$H = C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 10 \cdot 1{,}75, \qquad (10.2)$$

где H – гидролитическая кислотность почвы, ммоль/100 г; C(NaOH)

- нормальная концентрация гидроксида натрия, моль/дм^3;· V(NaOH) – объём гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3, 10 - коэффициент пересчёта навески почвы и аликвоты, взятой для титрование, на 100 г почвы;· 1,75 – коэффициент, учитывающий неполное вытеснение ионов водорода при однократной обработке почвы раствором ацетата натрия.

Форма отчета

1. Оформить методику работы.
2. Рассчитать величину гидролитической кислотности почвы.
3. Определить необходимость в известковании исследуемой почвы по табл. 10.1.
4. Для кислой почвы рассчитать рекомендуемые дозы извести на основании полученных данных об обменной и гидролитической кислотности. Обсудить полученные результаты.
4. Ответить на вопросы.

Вопросы

1. Что такое почвенно-поглощающий комплекс (ППК)? Какие соединения обуславливают свойства ППК?
2. В чём сходство и отличие понятий "обменная кислотность" и "гидролитическая кислотность"?
3. Предложите способ определения величины гидролитической кислотности почвы путём измерения pH ацетатно-натриевой вытяжки.
4. Выведите формулы 10.1 и 10.2.
5. Какие обменные реакции протекают в почвах, при обработки их растворами хлорида калия и ацетата натрия?
6. Какие растения служат «индикаторами» кислых почв?

Литература

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. 487 с.
2. Фомин Г.С. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2001. 299 с.
3. Кузнецов М.Ф. Химический анализ почв и растений в экологических исследованиях. Ижевск: УдГУ, 1997. 101 с.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРАМ

Семинар 1. "Водоподготовка химических производств"

1. Требования к качеству (составу, физико-химическим свойствам) воды для различных химических производств.
2. Жёсткость воды. Методы определения жёсткости воды. Способы умягчения воды: физические, химические, физико-химические.
3. Взвешенные вещества. Методы определения взвешенных частиц, прозрачности, цветности. Способы удаления механических и коллоидных примесей.
4. Растворённые газы: кислород и углекислый газ. Методы определения содержания кислорода и углекислого газа. Способы удаления растворённых газов.
5. Щёлочность воды и методы её определения. Способы снижения и повышения щёлочности воды. Карбонатный индекс воды.
6. Железо и методы его определения. Способы обезжелезивания воды.
7. Солесодержание (минерализация) воды. Методы определения сухого остатка. Способы получения обессоленной, деионизованной, дистиллированной и глубоко умягчённой вод.
8. Марганец и методы его определения. Способы снижения концентрации марганца в воде.
9. Окисляемость воды. Методы определения химического и биологического потребления кислорода. Методы определения содержания органических веществ. Способы обеззараживания воды.
10. Водородный показатель воды и методы его определения. Способы корректировки pH воды.

Семинар 2. «Производство серной кислоты»

1. Физические и химические свойства серной кислоты.
2. Методы получения серной кислоты.
3. Производство серной кислоты контактным методом из флотационного колчедана.
   3.1. Обжиг колчедана. Печи для обжига.
   3.2. Очистка обжигового газа от примесей.
   3.3. Окисление сернистого газа на катализаторе. Состав катализатора. Уравнение Борескова.
   3.4. Абсорбция серного ангидрида.
4. Производство серной кислоты из серы и сероводорода.
5. Сырьё для производства серной кислоты.
6. Усовершенствование процесса производства серной кислоты.

7. Применение серной кислоты.

Семинар 3. «Производство аммиака»

1. Методы фиксации атмосферного азота.
2. Физические и химические свойства аммиака.
3. Применение аммиака.
4. Получение азота и кислорода разделением воздуха.
5. Технологическая схема производства аммиака.
6. Производство азотоводородной смеси (АВС).
   - 6.1. Конверсия метана
     - а) каталитическая парокислородная;
     - б) каталитическая бескислородная;
     - в) некаталитическая высокотемпературная.
   - 6.2. Конверсия окиси углерода.
   - 6.3. Очистка АВС
     - а) от серусодержащих соединений;
     - б) от углекислого газа;
     - в) от угарного газа.
7. Синтез аммиака.
   - 7.1. Влияние температуры, давления и концентрации на содержание аммиака в равновесной смеси.
   - 7.2. Основные стадии синтеза аммиака.
   - 7.3. Уравнение скорости процесса синтеза аммиака.
   - 7.4. Зависимость выхода аммиака от температуры при различных объёмных скоростях АВС.
   - 7.5. Промышленные способы синтеза аммиака.
   - 7.6. Колонна синтеза аммиака.
8. Основные направления развития производства аммиака.
9. Сырьё для производства аммиака.

Семинар 4. «Производство азотной кислоты»

1. Физические и химические свойства азотной кислоты.
2. Применение азотной кислоты.
3. Методы получения азотной кислоты в промышленности.
4. Контактное окисление аммиака. Физико-химические основы процесса. Аппаратурное оформление.
5. Окисление и абсорбция оксида азота(II) до оксида азота(IV). Физико-химические основы. Аппаратурное оформление.

6. Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты.
7. Получение концентрированной азотной кислоты.
8. Концентрирование азотной кислоты с серной кислотой.
9. Прямой синтез из димера оксида азота(IV).
10. Основные направления совершенствования производства азотной кислоты.

Семинар 5. «Производство фосфора и фосфорной кислоты»

1. Нахождение фосфора в природе.
2. Сырьё для производства фосфора и фосфорной кислоты.
3. Физические и химические свойства различных аллотропных модификаций фосфора.
4. Получение белого фосфора из фосфорсодержащего сырья.
5. Устройство электропечи для получения белого фосфора.
6. Конденсация и передел белого фосфора.
7. Физические и химические свойства фосфорной кислоты.
8. Получение фосфорной кислоты в лаборатории.
9. Получение фосфорной кислоты в промышленности
   а) сжиганием белого (красного) фосфора;
   б) разложением аппатитов серной кислотой (экстракционная фосфорная кислота).
10. Применение фосфора и фосфорной кислоты.

Семинар 6. «Производство содопродуктов»

1. Виды содопродуктов: кальцинированная, питьевая, кристаллическая, тяжёлая, каустическая соды.
2. Физические и химические свойства гидрокарбоната и карбоната натрия.
3. Применение соды.
4. Общая характеристика промышленных способов получения соды.
   4.1. Получение соды по способу Сольве.
   4.2. Получение соды по способу Леблана.
5. Основные направления усовершенствования содового производства.
6. Физические и химические свойства гидроксида натрия.
7. Применение гидроксида натрия.

8. Общая характеристика промышленных способов получения гидроксида натрия.
9. Получение гидроксида натрия электрохимическим способом.
10. Получение гидроксида натрия известково-содовым способом.
11. Получение гидроксида натрия ферритным способом.
12. Основные направления усовершенствования содового производства.

Семинар 7. «Производство минеральных удобрений»

1. Биологическая роль азота, калия и фосфора в природе.
2. Основные виды азотсодержащего сырья.
3. Важнейшие фосфорные удобрения.
4. Производство простого суперфосфата.
   4.1. Обработка фосфоритов (апатитов) серной кислотой. Суперфосфатная камера.
   4.2. Дозревание суперфосфата и предпродажная подготовка.
5. Производство двойного суперфосфата.
6. Важнейшие азотные и калийные удобрения.
7. Производство аммиачной селитры.
8. Производство карбамида (мочевины).
9. Выделение хлорида калия из сильвинита галургическим и флотационным методом.
10. Основные направления развития производств азотных, калийных и фосфорных удобрений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

Часть 1

Закономерности химико-технологических процессов

1. Химико-технологический процесс и основные принципы на которых он базируется.
2. Основные технологические понятия: сырье, вспомогательные материалы, технологический режим, оптимальные условия. Основные технологические показатели: производительность, мощность, расходные коэффициенты, степень превращения, выход продукта, селективность, материальный баланс, энергетический баланс, качество химических продуктов.
3. Влияние основных параметров (температуры, давления, концентрации реагирующих веществ) на равновесие химических реак-

ций. Зависимость степени превращения от константы равновесия.

4. Влияние различных факторов (температуры, концентрации, давления) на скорость химических реакций. Зависимость $X = f(T)$ для различного типа реакций.
5. Гомогенный и гетерогенный процессы в технологии. Примеры. Скорость гетерогенного процесса. Определение лимитирующей стадии.
6. Поверхность контакта в гетерогенном процессе и способы ее увеличения.
7. Виды сырья. Способы обогащения сырья. Основные принципы создания безотходных производств на примере переработки апатитово-нефелиновой руды.
8. Вода в химической технологии. Показатели качества воды. Умягчение воды.
9. Катализ в химической технологии. Технологические характеристики катализаторов: активность, температура зажигания, время контактирования, отравление. Состав гетерогенных катализаторов.
10. Основные элементы теории химических реакторов. Материальный баланс реактора. Классификация реакторов. Некоторые виды реакторов РИС-П, РИС-Н, РИВ-Н.
11. Классификация реакторов по фазовому состоянию реагентов – гомогенные, гетерогенные в системах газ – твердое, жидкость – твердое, жидкость – жидкость, газ –жидкость; гетерогенно – каталитические.
12. Способы разделения неоднородных систем. Материальный баланс процесса разделения. Отстаивание. Виды отстойников.
13. Фильтрование, скорость фильтрования, фильтровальные перегородки, виды фильтров.
14. Способы передачи тепла. Основное уравнение теплопередачи. Теплообменники. Промежуточные теплоносители: водяной пар, острый пар, топочные газы. Высокотемпературные теплоносители.
15. Основы процессов массобмена. Основное уравнение массообмена. Разделение жидких смесей. Виды перегонки. Материальный баланс простой перегонки.
16. Ректификация. Ректификационная колонна и использование её в химической технологии.

Часть 2
Технологические процессы химических производств

1. Свойства и применение серной кислоты. Общая характеристика способов производства серной кислоты.
2. Производство сернистого газа. Сырье в производстве серной кислоты. Печи для обжига колчедана.
3. Химическая и принципиальная схема получения серной кислоты из флотационного колчедана. Основные стадии производства.
4. Связанный азот и его значение. Методы фиксации атмосферного азота. Свойства и применение аммиака.
5. Получение азотоводородной смеси в производстве аммиака. Очистка природного газа и азотоводородной смеси.
6. Химическая и принципиальная схема синтеза аммиака. Состав катализатора. Колонна синтеза. Интенсивность процесса.
7. Получение разбавленной азотной кислоты. Химическая и принципиальная схемы. Основные стадии.
8. Концентрирование азотной кислоты. Прямой синтез концентрированной азотной кислоты.
9. Способы получения минеральных солей и удобрений. Виды обжига. Классификация минеральных удобрений.
10. Основные виды фосфорсодержащего сырья. Физико-химические основы производства фосфора. Процесс получения белого фосфора. Аппаратурное оформление процесса.
11. Конденсация белого фосфора, передел белого фосфора. Получение термической фосфорной кислоты.
12. Получение простого суперфосфата. Суперфосфатная камера.
13. Виды содопродуктов. Получение соды по способу Леблана и Сольве. Основные направления усовершенствования содового производства.
14. Производство едкого натра. Известково-содовый, ферритный и электрохимический способы.
15. Калийные удобрения. Выделение хлорида калия из сильвинита. Азотные удобрения. Получение аммиачной селитры и карбамида.
16. Синтезы на основе оксида углерода(II). Синтез метилового спирта.
17. Синтезы на основе метилового спирта. Получение формальдегида. Синтез углеводородов из синтез-газа.

18. Нефть, ее происхождение, состав, свойства. Нефтепродукты: моторные топлива, котельные топлива, смазочные масла, консистентные смазки. Продукты нефтехимического синтеза.
19. Подготовка нефти к переработке: стабилизация, обессоливание и обезвоживание. Общая схема переработки нефти.
20. Первичная перегонка (физическая переработка) нефти. Продукты первичной перегонки нефти.
21. Химические методы переработки нефти: крекинг, риформинг, пиролиз, коксование.

ПРИМЕРНАЯ ТЕМАТИКА ДОКЛАДОВ

1. Нанотехнологии и наноматериалы.
2. Технологии водородной энергетики.
3. Технологии мониторинга и прогнозирования состояния атмосферы и гидросферы.
4. Технологии новых и возобновляемых источников энергии.
5. Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов.
6. Технологии производства клеев.
7. Технологии производства лаков и красок.
8. Технологии производства лекарственных препаратов.
9. Технологии производства парфюмерно-косметических веществ.
10. Технологии производства пищевых продуктов.
11. Технологии производства пластических масс.
12. Технологии производства поверхностно-активных веществ и продуктов на их основе.
13. Технологии производства строительных материалов.
14. Технологии производства товаров бытовой и промышленной химии.
15. Технологии производства топлив и энергии из органического сырья.
16. Технологии снижения риска и уменьшения последствий природных и техногенных катастроф.
17. Технологии создания биосовместимых материалов.
18. Технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов.
19. Технологии создания и обработки кристаллических материалов.

20. Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров.
21. Технологии создания мембран и каталитических систем.
22. Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления тепла и электроэнергии.
23. Технологии экологически безопасного ресурсосберегающего производства и переработки сельскохозяйственного сырья и продуктов питания.
24. Технологии экологически безопасной разработки месторождений и добычи полезных ископаемых.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая химическая технология /Под ред. Амелина А.Г. М.: Химия, 1977. 400 с.
2. Общая химическая технология /Под ред. Мухленова И.П. В 2 кн. М.: Высш. школа, 1977. Кн. 1. 288 с. (Кн. 2. 287 с.)
3. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. М.: Высш. школа, 1990. 519 с.
4. Мухленов И.П. и др. Основы химической технологии. М.: Высшая школа, 1968. 336 с.
5. Бесков С.Д. и др. Основы химической технологии. М.: Государственноеое учеб.-пед. изд-во Мин-ва просвещения РСФСР, 1959. 320 с.
6. Соколов Р.С. Химическая технология. В 2 кн. М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. Кн. 1. 368 с. (Кн. 2. 448 с.).
7. Эпштейн Д.А. Общая химическая технология. М.: Химия, 1979. 312 с.
8. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В 2 кн. М.: Химия, 1981. Кн. 1. 384 с. (Кн. 2. 386-812 с.).
9. Авербух А.Я. и др. Практикум по общей химической технологии. М.: Высш. школа, 1979. 421 с.
10. Позин М.Е. и др. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1980. 368 с.
11. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1978. 223 с.
12. Цупак Т.Е. и др. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. М.: Химия, 1980. 160 с.
13. Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов

и аппаратов химической технологии /Под ред. Романкова П.Г. Л.: Химия, 1975. 256 с.
14. Александрова Г.Г. и др. Практикум по химической технологии. М.: МГУ, 1968. 365 с.
15. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза М.: Химия, 1982. 240 с.
16. Абалонин Б.Е. Основы химических производств. Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2001. 469 с.
17. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 341 с.
18. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии/ Под ред. Айнштейна В.Г. В 2 кн. М.: Логос, 2003. Кн. 1. 887 с. (Кн. 2 1757 с.).
19. Химическая технология неорганических веществ/ Под. ред. Ахметова Т.Г. В 2 кн. М.: Высш. шк., 2002. Кн. 1. 687 с. (Кн. 2. 532 с.).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ……..…… 3
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ …… 4
Лабораторная работа № 1
Каустификация содового раствора …….. 4
Лабораторная работа № 2
Определение содержания марганца в стали …… 10
Лабораторная работа № 3
Выделение хлорида калия из сильвинита ……... 14
Лабораторная работа № 4
Хромирование металлов ……... 19
Лабораторная работа № 5
Анализ суперфосфата …… 30
Лабораторная работа № 6
Химико-технологические расчеты ……... 33
Лабораторная работа № 7
Умягчение воды методом ионного обмена ……. 41
Лабораторная работа № 8
Определение обменной ёмкости катионита …… 47
Лабораторная работа № 9
Определение и классификация минеральных удобрений 52
Лабораторная работа № 10
Анализ кислотности почвы ……... 60
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРАМ..... 65
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ 68
ПРИМЕРНАЯ ТЕМАТИКА ДОКЛАДОВ 71
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ……. 72

Авторы - составители:
Дмитрий Алексеевич Меркулов
Василя Шайхинуровна Слободина
Марина Владимировна Дидик

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Напечатано в авторской редакции,
с оригинал-макета заказчика
Подписано в печать 03.04.08
Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 4,42. Уч. изд. л. 2,73
Тираж 100 экз. Заказ № _____
Типография ГОУ ВПО "Удмуртский госуниверситет"
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4