

Краткий курс по дисциплине «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ»

Учебное пособие

Краткий курс по дисциплине
«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ,
ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ»

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2017

УДК 661 (075.8)

ББК 35.20 я 73

К 78

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №2 от 03.11.2017 г.)*

Рецензент:

кандидат химических наук **Ю.А. Литвиненко**

**К 78 Краткий курс по дисциплине «Химическая технология неорганических кислот, оснований и солей»: учеб. пособие / М.К. Калабаева, О.И. Пономаренко, Ф.Ш. Саскаева, И.В. Матвеева. – Алматы: Казак университеті, 2017. – 156 с.
ISBN 978-601-04-3033-4**

В настоящем пособии в краткой форме представлен основной теоретический материал по разделу курса «Химическая технология неорганических кислот, оснований и солей», а также методики выполнения лабораторных работ, задания для выполнения СРС и вопросы для самостоятельной подготовки к занятиям.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ» и призвано помочь им в освоении основ построения технологических процессов в производствах неорганических кислот, оснований и солей.

УДК 661 (075.8)

ББК 35.20 я 73

ISBN 978-601-04-3033-4

© Калабаева М.К., Пономаренко О.И.,
Саскаева Ф.Ш., Матвеева И.В., 2017

© КазНУ имени аль-Фараби, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ СЫРЬЯ	4
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ	
КИСЛОТ	9
Соляная кислота.....	9
Азотная кислота	15
Серная кислота.....	20
Фосфорная кислота.....	28
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ	
ОСНОВАНИЙ.	34
Гидроксид натрия	34
Аммиак	40
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ	
СОЛЕЙ.....	47
Производство кальцинированной соды	47
Соли аммония	52
Нитрат аммония	53
Сульфат аммония.....	56
Полифосфаты натрия.	58
Пирофосфат натрия	59
Триполифосфат натрия	61
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ.....	66
РАБОТА № 1. Получение синтетической соляной кислоты.....	66
РАБОТА № 2. Получение азотной кислоты окислением	
аммиака.....	72
РАБОТА № 3. Получение серной кислоты и олеума	
контактным способом.....	80
РАБОТА № 4. Получение экстракционной фосфорной	
кислоты	90
РАБОТА № 5. Получение гидроксида натрия, хлора	
и водорода	103
РАБОТА № 6. Получение едкого натра химическим методом.....	113
РАБОТА № 7. Получение кальцинированной соды	
аммиачным способом	120
РАБОТА № 8. Получение нитрата аммония	136
РАБОТА № 9. Получение сульфата аммония	142
РАБОТА № 10. Получение триполифосфата натрия	
($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	148
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	155

ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ СЫРЬЯ

Динамичный рост народного хозяйства приводит к ускоренному потреблению всех видов ресурсов (материальных, энергетических, финансовых и др.).

Современный научно-технический прогресс связан с постоянным ускорением темпов потребления природных ресурсов и развития производств. При этом темпы использования запасов полезных ископаемых продолжают нарастать.

Из 200 видов полезных ископаемых наиболее активно используется 30. Однако из-за несовершенства технологии добычи и переработки теряется почти половина металлов и третья часть химического сырья.

В целом прямой выход в технологической цепи «сырье – целевой продукт» редко превышает 10%.

Указанные проблемы теснейшим образом связаны с химической технологией, так как требуют коренной перестройки многих химических производств:

- на основе комплексного использования сырья,
- создания безотходных производств,
- использования теплоты химических реакций, т.е. превращения технологии в энерготехнологию.

Сырье – природные материалы (природные ресурсы), используемые в промышленности для получения различных продуктов и еще не прошедшие промышленной обработки.

Исходными веществами для производства промышленных продуктов кроме сырья являются полупродукты и вторичное сырье.

Вторичное сырье – это изделия, отслужившие свой срок, или отходы каких-либо производств, которые экономически выгодно снова переработать в химические продукты.

Полупродукты – вещества и материалы, являющиеся исходными в производстве продуктов и полученные из природного сырья в другом производстве.

Отходы производства – это остатки, которые получают при технологической переработке сырья, материалов или полуфаб-

рикатов в конечные продукты, они не соответствуют требованиям, предъявляемым к готовой продукции, но после предварительной обработки (или без нее) могут быть использованы в другом производстве в качестве сырья.

Отходы потребления – бывшие в употреблении вещества и изделия, восстановление которых экономически невыгодно.

Стоимость сырья в химической промышленности составляет в среднем 60 – 70% себестоимости продукта.

Решение сырьевой проблемы осуществляется разнообразными путями:

- приближением источников сырья к производству, т.е. использованием более дешевого местного сырья;
- переработкой отходов, пылевых и газовых уносов основного производства в новые продукты,
- непосредственным использованием отходов,
- предварительным обогащением сырья в целях повышения концентрации полезных компонентов;
- заменой одного вида сырья другим, более экономичным.

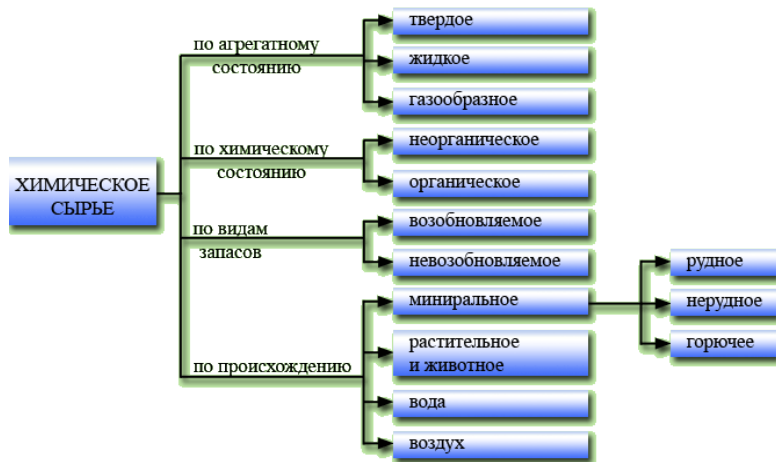


Рисунок 1. Классификация химического сырья

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам:

- по происхождению – минеральное, растительное и животное;
- по химическому составу – неорганическое и органическое;
- по агрегатному состоянию – твердое, жидкое (нефть, рассолы) и газообразное (воздух, природный газ и газы нефтепереработки).
- по запасам – возобновимые и невозобновимые.

Классификация сырья приведена на рисунке 1.

Таблица 1

Классификация сырья по происхождению

Минеральное	Растительное	Животное
рудное (металлическое)	древесина	жиры
нерудное (песок, глина)	хлопок	молоко
горючее (органическое)	масла	кожа, шерсть

Особенностью минерального сырья является его невозобновляемость, а также неравномерность распределения по поверхности земли и ее недрам.

Коэффициент использования растительного и животного сырья невелик, поэтому задача комплексного и максимального использования этого сырья имеет еще большее значение, чем для минерального.



Рисунок 2. Классификация химического сырья по составу

Воздух в химической промышленности применяют в основном как сырье или как реагент в технологических процессах, а также для энергетических целей.

Технологическое применение воздуха обусловлено химическим составом атмосферного воздуха; сухой, чистый воздух содержит (объемная доля в %): N_2 – 78,10; O_2 – 20,93; Ar – 0,93; CO_2 ~ 0,03 и незначительные количества He, Ne, Kr, Xe, H_2 , CH_4 , O_3 , NO.

Чаще всего используют кислород воздуха в качестве окислителя:

- окислительный обжиг сульфидных руд цветных металлов,
- серосодержащего сырья при получении диоксида серы в сернокислотном производстве,
- целлюлозно-бумажном производстве;
- неполное окисление углеводородов при получении спиртов, альдегидов, кислот и др.

Энергетическое применение воздуха связано, прежде всего, с использованием кислорода как окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив.

Воздух используется также как хладагент при охлаждении газов и жидкостей через теплообменные поверхности холодильников. Азот используют в качестве сырья в производстве синтетического аммиака и других азотсодержащих веществ и как инертный газ.

Вода обладает универсальными свойствами, благодаря чему находит в народном хозяйстве разнообразное применение как сырье, в качестве химического реагента, как растворитель, тепло- и хладоноситель. Например, из воды получают водород различными способами, водяной пар в тепловой и атомной энергетике; вода служит реагентом в производстве минеральных кислот, щелочей и оснований, в производстве органических продуктов – спиртов, уксусного альдегида, фенола и других многочисленных реакциях гидратации и гидролиза.

Водяной пар и горячая вода имеют значительные преимущества перед другими теплоносителями – высокую теплоемкость, простоту регулирования температуры в зависимости от давления, высокую термическую стойкость и пр., вследствие че-

го являются уникальными теплоносителями при высоких температурах.

Воду используют так же, как хладагент – для отвода теплоты в экзотермических реакциях, для охлаждения атомных реакторов, где необходима «сверх-дистиллированная» вода.

Таблица 2

Классификация химического сырья по агрегатному состоянию

Твердое	Жидкое	Газообразное
руды	нефть	попутный газ
горные породы	рассолы	воздух
твердое топливо	вода	газы нефтепереработки

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Соляная кислота

Соляная кислота (также хлороводородная, хлористоводородная кислота, хлористый водород) представляет собой раствор HCl в воде, сильную одноосновную кислоту. *Раствор соляной кислоты* – бесцветная, прозрачная, «дымящаяся» на воздухе жидкость. Техническая соляная кислота может быть желтоватого цвета из-за примесей железа, хлора и пр. Максимальная концентрация при 20 °C равна 38% по массе, плотность такого раствора 1,19 г/см³.

Физические свойства соляной кислоты сильно зависят от концентрации растворённого хлороводорода, что показано в таблице 3.

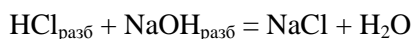
Таблица 3

Физические свойства соляной кислоты

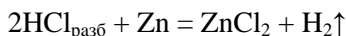
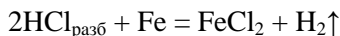
Конц. (вес), кг HCl /кг	Плотность, кг/л	Водородный показатель (pH)	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Вязкость, мПа·с
10%	1,048	−0,4578	103	−18	1,16
20%	1,098	−0,7796	108	−59	1,37
30%	1,149	−0,9754	90	−52	1,70
34%	1,169	−1,0374	71	−36	1,90
38%	1,189	−1,0931	48	−26	2,10

Соляная кислота является сильным электролитом, вступающим во взаимодействие со многими веществами:

А) с основаниями с образованием солей:



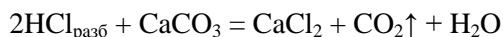
Б) с металлами, стоящими в ряду электрохимических потенциалов до водорода, с выделением водорода:



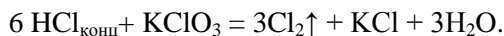
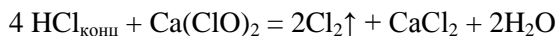
В) с основными и амфотерными оксидами с образованием солей и воды:



Г) с солями более слабых кислот:



Соляная кислота участвует во многих окислительно-восстановительных реакциях, например:

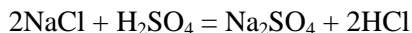


Соляная кислота относится к одним из наиболее важных продуктов в химической промышленности, как показано на рисунке 3.



Рисунок 3. Применение соляной кислоты

Как правило, в лаборатории соляную кислоту получают при нагревании взаимодействием концентрированной серной кислоты и хлорида натрия:



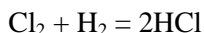
Промышленные методы получения соляной кислоты разделяют на:

- сульфатные;
- синтетические,
- методы получения из побочных газов (абгазов) ряда процессов.

Все методы получения соляной кислоты заключаются в получении хлороводорода с дальнейшей его абсорбцией водой. Процесс абсорбции протекает с выделением 72,8 кДж/моль тепла, которое необходимо учитывать в данном технологическом процессе. В связи с этим выделяют изотермические, адиабатические и комбинированные процессы.

Сульфатный метод основывается на взаимодействии хлорида натрия и серной кислоты при температуре 500 – 550 °С, хотя рассматривается возможность замены серной кислоты на смесь оксида серы (IV) и кислорода в присутствии оксида железа (III) в качестве катализатора и температуре в 540 °С.

Синтетический метод основан на синтезе соляной кислоты из простых веществ в результаты цепной реакции:



Реагенты для данного процесса получают путем электролиза раствора хлорида натрия. Инициирование реакции возможно светом, пористой платиной, древесным углем, кварцем, глиной. Синтез осуществляется в контактной печи(1), представляющей из себя вертикальную стальную трубу (рисунок 4), в нижней части которой расположена горелка, состоящая из двух трубок. Хлор подается по внутренней трубке, а водород – по внешней. В ходе синтеза подается избыток водорода в 5 – 10%. Образующийся хлористый водород поступает в поглотительную колонну (2), которая наполнена кислотоупорными кольцами для

увеличения поверхности соприкосновения газа с водой. Основной синтез протекает в поглотительной колонне (2), а поглотительная колонна (3) необходима для улавливания остатков хлористого водорода.

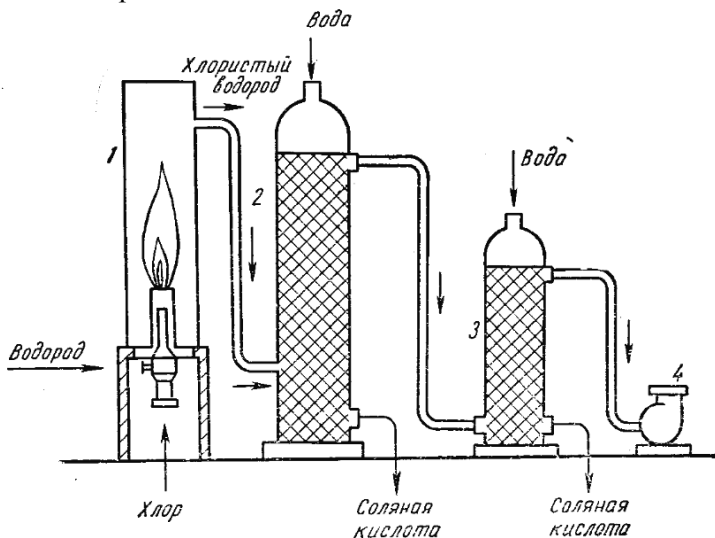


Рисунок 4. Получение соляной кислоты синтетическим методом:

- 1 – печь для синтеза хлористого водорода;
- 2 – первая поглотительная колонна;
- 3 – вторая поглотительная колонна; 4 – насос

Получение из побочных газов (абгазов) является одним из наиболее распространенных методов получения соляной кислоты. Для синтеза могут быть применены абгазные газы, образующиеся в результате пиролиза хлорорганических отходов, хлоридов металлов, получения калийных нехлорированных удобрений и др. В зависимости от происхождения абгазных газов они содержат различные концентрации хлороводорода, азота, водорода, метана, органических веществ и т.д. При низком содержании хлороводорода наиболее приемлемым является применение изотермической абсорбции.

Наибольшее же распространение нашли схемы адиабатической абсорбции, типовая схема которой представлена на рисунке 5.

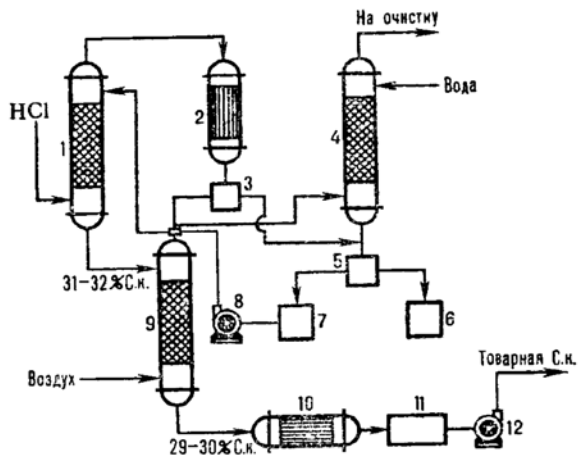


Рисунок 5. Схема типовой адиабатической абсорбции HCl из абгазов:

- 1 – адиабатический абсорбер; 2 – конденсатор; 3, 5 – сепараторы;
4 – хвостовая колонна; 6 – сборник органической фазы;
7 – сборник водной фазы; 8, 12 – насосы; 9 – отдувочная колонна;
10 – теплообменник; 11 – сборник товарной кислоты

Абгазы поступают в нижнюю часть абсорбера, а воду противотоком в верхнюю. Соляная кислота нагревается до температуры кипения благодаря теплоте растворения HCl. Температура абсорбции определяется температурой кипения кислоты соответствующей концентрации.

Хлороводород поглощается в абсорбере (1), а остатки мало-растворимых в воде органических веществ отделяют от воды после конденсации в аппарате (2), доочищают в хвостовой колонне (4) и сепараторах (3) и (5).

На рисунке 6 приведена типовая схема получения соляной кислоты из абгазов с использованием комбинированной схемы абсорбции.

Колонна адиабатической абсорбции позволяет получать соляную кислоту более низкой концентрации, но без органических примесей. В колонне изотермической абсорбции при пониженных температурах получают соляную кислоту с повышенной концентрацией. Степень извлечения HCl из абгазов при использовании разбавленных кислот в качестве абсорбента составляет

95 – 99%; использование чистой воды в качестве абсорбента позволяет практически полностью извлечь HCl .

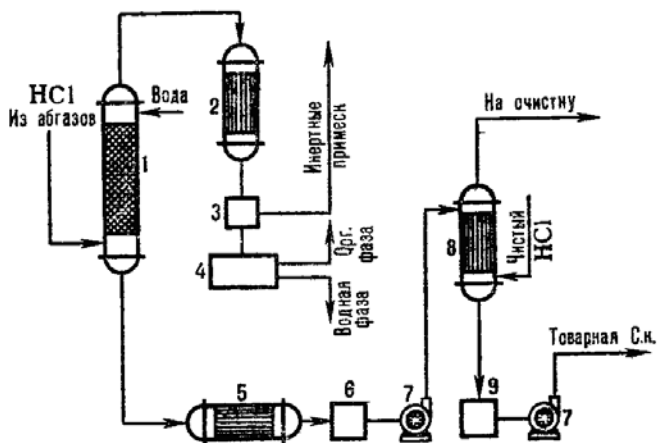


Рисунок 6. Схема типовой комбинированной абсорбции HCl из абгазов:
1 – колонна адиабатической абсорбции; 2 – конденсатор; 3 – отделитель газов;
4 – сепаратор; 5 – холодильник; 6, 9 – сборники кислоты;
7 – насосы; 8 – изотермический абсорбер

В зависимости от качества и концентрации соляной кислоты выделяют несколько ее разновидностей:

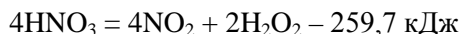
- техническая – 27,5% HCl ;
- синтетическая – 31% HCl ;
- ингибиторная – 20% HCl ;
- реактивная – 35 – 38% HCl .

Транспортировка соляной кислоты затруднена в виду ее реакционно способности. Ее транспортируют в специальных гуммированных цистернах или контейнерах, а также в бочках полиэтиленовых емкостью 50 л или бутылках стеклянных вместимостью 20 л. В случае контакта кислоты с металлами существует риск образования взрывоопасных водородовоздушных смесей, таким образом должен быть полностью исключен контакт образовавшегося в результате реакции водорода с воздухом, а также контакт кислоты с металлами (с помощью антикоррозионных покрытий).

Азотная кислота

Безводная азотная кислота HNO_3 представляет тяжелую бесцветную жидкость, пл. 1,52 (при 15 °С), дымящую на воздухе.

Она замерзает при –41 °С и кипит при 86 °С. Кипение кислоты сопровождается частичным разложением:



Выделяющийся диоксид азота, растворяясь в кислоте, окрашивает ее в желтый или красный (в зависимости от количества NO_2) цвет.

С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях. Выделение теплоты при разбавлении азотной кислоты водой свидетельствует об образовании гидратов ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Азотная кислота – сильный окислитель. Металлы, за исключением Pt, Rh, Ir, Au, переводятся концентрированной азотной кислотой в соответствующие оксиды. Если последние растворимы в азотной кислоте, то образуются нитраты.

Концентрированная кислота пассивирует такие металлы, как железо, на этом и основано использование стали как конструкционного материала в производстве азотной кислоты.

Применение азотной кислоты представлено на рисунке 7.



Рисунок 7. Применение азотной кислоты

Промышленность выпускает азотную кислоту двух видов:

- разбавленную с содержанием 50 – 60 % HNO_3 ;
- концентрированную, содержащую 96 – 98 % HNO_3 .

Получение разбавленной азотной кислоты

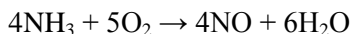
Для получения разбавленной азотной кислоты служат аммиак, воздух и вода. Синтетический аммиак в большей или меньшей степени загрязнен примесями. Такими примесями являются катализаторная пыль, смазочное масло (при сжатии поршневым компрессором). Для получения чистого газообразного аммиака служат испарительные станции и дистилляционные отделения жидкого аммиака.

Атмосферный воздух, применяемый в производстве азотной кислоты, забирается на территории завода или вблизи его. Этот воздух загрязнен газообразными примесями и пылью. Поэтому он подвергается тщательной очистке во избежание отравления катализатора окисления аммиака. Очистка воздуха осуществляется, как правило, в скруббере, а затем в двухступенчатом фильтре.

Вода, применяемая для технологических нужд, подвергается специальной подготовке: отстою от механических примесей, фильтрованию и химической очистке от растворенных в ней солей. Для получения реактивной азотной кислоты требуется чистый паровой конденсат.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:

- 1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота



Окисление аммиака кислородом воздуха без катализатора возможно только до N_2 . Для получения оксида азота (II) нужен не только активный, но и селективный катализатор.

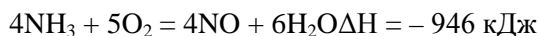
В качестве катализаторов окисления аммиака применяются сплавы платины с родием, палладием, рутением, а также двухступенчатые катализаторы, где в качестве первой ступени применяются платиновые сетки, а в качестве второго – слой неплатинового оксидного катализатора в виде блоков сотовой структуры.

В настоящее время в качестве катализаторов применяют:

- сплав № 1 (Pt + 3.5 % Rh + 4 % Pd);
- сплав № 5 (Pt + 16-20 % Rh + 2-3 % Pd и до 2 % Ru).

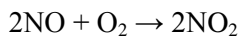
Катализаторы применяют в виде сеток из проволоки диаметром 0,09 мм с размером стороны ячейки 0,22 мм, количеством ячеек 1024 штук на 1 см².

На катализаторе между аммиаком и кислородом протекают следующие реакции:



2) окисление оксида азота до диоксида азота.

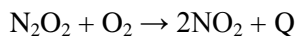
Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака, содержат кроме оксида азота (2+) и другие оксиды азота, кислород, азот и пары воды:



Данная стадия протекает в два этапа. Сначала происходит быстрая обратимая экзотермическая реакция димеризации оксида азота:



Затем окисление димера происходит по экзотермической, практически необратимой (при температуре ниже 100 °С) реакции:

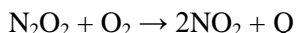


Оксид азота (2+) образуется при температуре ниже 700 °С, а при температуре ниже 100 °С равновесие почти полностью сдвинуто вправо.

Повышение давления способствует сдвигу равновесия по реакции в сторону димера:



и увеличению скорости реакции:

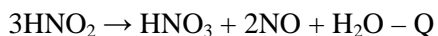


3) абсорбция оксидов азота водой.

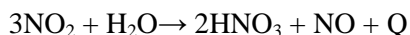
Абсорбция протекает по уравнениям:



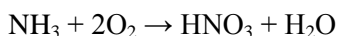
Это типичный хемосорбционный процесс в системе газ – жидкость. Получающаяся при этом азотистая кислота неустойчива и разлагается:



Поэтому суммарно взаимодействие NO_2 с водой можно представить уравнением реакции:



Суммарная реакция образования азотной кислоты выражается уравнением:



В производстве необходимо получать кислоту возможно большей концентрации. Так как реакция экзотермическая и идет с уменьшением объема для сдвига равновесия в сторону образования HNO_3 необходимо снижать температуру, а также повышать давление.

Для получения разбавленной азотной кислоты из аммиака в промышленности до недавнего времени использовали три системы:

- под атмосферным давлением;
- под повышенным давлением;
- комбинированные, в которых окисление аммиака происходит под атмосферным давлением, а окисление оксида азота ($2+$) и абсорбция NO_2 водой – под повышенным.

В настоящее время используется замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42–0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1–1,26 МПа; продукция выпускается в виде 60%-ной HNO_3 .

Таким образом, функциональная схема производства азотной кислоты из аммиака приведена на рисунке 8.

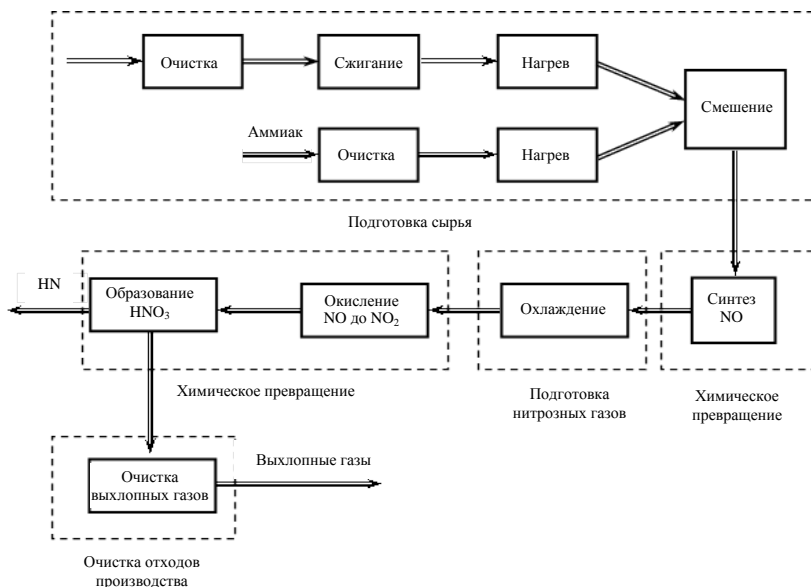
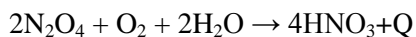


Рисунок 8. Функциональная схема производства азотной кислоты

Производство концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из оксидов азота.

Прямой синтез HNO_3 основан на взаимодействии жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом под давлением до 5 МПа по уравнению:



100%-ный диоксид азота при атмосферном давлении и температуре 21,5 °С полностью переходит в жидкое состояние.

В действительности поглощение димера оксида осуществляется разбавленной азотной кислотой, содержащей около 45 % воды. Эта операция осуществляется в автоклаве при 90 °С и 5 МПа. В автоклаве получается так называемый нитроолеум $\text{HNO}_3 \cdot n\text{NO}_2$, содержащий до 25 % NO_2 . После отдувки NO_2 и получается 97–98 %-я азотная кислота.

В промышленности перегонку разбавленных водных растворов азотной кислоты осуществляют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Применение водоотнимающих веществ дает возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98%-ная HNO_3 .

Серная кислота

Серная кислота по объему производства и потребления среди минеральных кислот занимает первое место. За последние 25 лет мировое производство серной кислоты выросло более чем в три раза и составляет в настоящее время более 160 млн т в год.

Серная кислота – бесцветная, тяжелая ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), нелетучая жидкость. При растворении ее в воде происходит очень сильное выделение теплоты. Такие физические свойства серной кислоты как плотность, температура кристаллизации, температура кипения зависят от ее состава.

Температура кипения серной кислоты также зависит от ее концентрации, то есть состава системы «оксид серы (VI) – вода». С повышением концентрации водной серной кислоты температура ее кипения возрастает и достигает максимума 336,5 °С при концентрации 98,3 %, что отвечает азеотропному составу, а затем снижается. Температура кипения олеума с увеличением содержания свободного оксида серы (VI) снижается от 296,2 °С (температура кипения моногидрата) до 44,7 °С, отвечающей температуре кипения 100%-ного оксида серы (VI).

Серная кислота – одна из самых активных неорганических кислот.

Она реагирует:

- почти со всеми металлами и их оксидами,
- вступает в реакции обменного разложения,
- энергично соединяется с водой,
- обладает окислительными свойствами,
- вытесняет при повышенной температуре все другие кислоты из солей.

Серная кислота является хорошим водоотнимающим средством. Она соединяется с водой благодаря способности давать гидраты. Серная кислота отнимает воду у других кислот, от кристаллогидратов солей и даже кислородных производных углеводородов, которые содержат не воду как таковую, а водород и кислород в сочетании $H:O=2$.

Существенное достоинство серной кислоты состоит в том, что:

- она не дымит;
- не имеет цвета и запаха;
- при комнатной температуре находится в жидком состоянии;
- в концентрированном виде не действует на черные металлы.

Основная же особенность серной кислоты состоит в том, что она принадлежит к числу сильных кислот и является самой дешевой кислотой (она примерно в 2 раза дешевле азотной и соляной).

Серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности и применяется в различных отраслях народного хозяйства, что показано на рисунке 9.



Рисунок 9. Применение серной кислоты

Сырьём для получения серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых может быть получена сера или непосредственно оксид серы (IV):

- элементарная сера;
- сульфиды и сульфаты металлов;
- сероводород;
- отходящие газы теплоэлектростанций, использующих неочищенный уголь, нефть и природный газ и др.

Основным сырьём сначала являлся пирит. В 1958 г. в СССР из пирита было выработано 71,4% серной кислоты, произведённой за этот год. Однако уже к 1970 г. доля пирита в производстве серной кислоты в СССР снизилась до 41,8%. В последнее время основным сырьём производства серной кислоты является сера.

В мире в 2014 году из общего количества в 223 млн тонн произведённой серной кислоты

- 136 млн тонн получено из серы;
- 67 млн тонн – изотходящих газов;
- 20 млн тонн – из пирита.

Лидером по производству серной кислоты в мире на 2011 год являлась КНР – 74 млн тонн в год.

В общем виде производство серной кислоты может быть выражено следующей схемой, приведенной на рисунке 10.

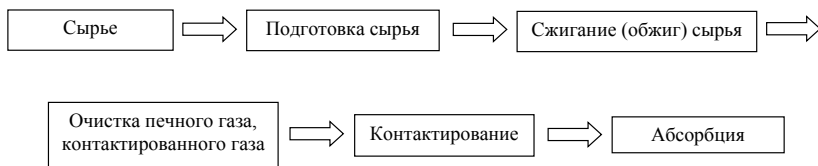


Рисунок 10. Производство серной кислоты в общем виде

Производство серной кислоты из пирита

Процесс контактированного окисления SO_2 в SO_3 кислородом проходит по следующим стадиям:

- 1) измельчение пирита, очистка пирита;
- 2) очищение пирита от примесей (пустой породы и земли) методом флотации;
- 3) окисление SO_2 в SO_3 кислородом;
- 4) поглощение SO_3 серной кислотой.

Схема полного процесса производства серной кислоты приведена на рисунке 11.

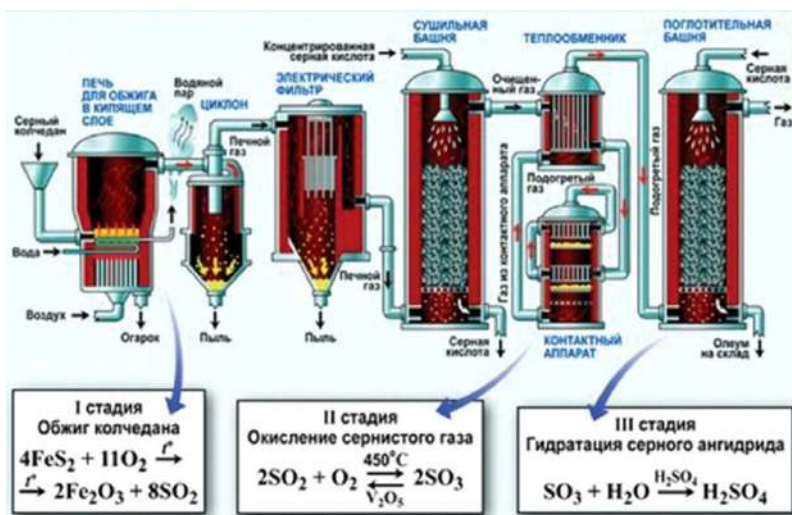


Рисунок 11. Полный процесс производства серной кислоты

Первая стадия – обжиг пирита в печи для обжига в «кипящем слое». Уравнение реакции первой стадии при $t = 800^\circ\text{C}$ выглядит следующим образом:



Измельчённый очищенный влажный (после флотации) пирит сверху засыпают в печь для обжига в «кипящем слое». Снизу (принцип противотока) пропускают воздух, обогащённый кислородом, для более полного обжига пирита.

Образовавшийся оксид железа Fe_2O_3 (огарок) в производстве серной кислоты не используют. Но его собирают и отправ-

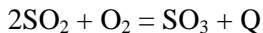
ляют на металлургический комбинат, на котором из оксида железа получают металл железо и его сплавы с углеродом – сталь (2% углерода в сплаве) и чугун (4% углерода в сплаве). Таким образом, выполняется принцип химического производства – безотходность производства

Очистку печного газа от твёрдых частичек огарка проводят в два этапа – в циклоне (используется центробежная сила, твёрдые частички огарка ударяются о стенки циклона и ссыпаются вниз) и в электрофильтрах (используется электростатическое притяжение, частицы огарка прилипают к наэлектризованным пластинам электрофильтра, при достаточном накоплении под собственной тяжестью они ссыпаются вниз).

Осушку печного газа проводят в сушильной башне – снизу вверх поднимается печной газ, а сверху вниз льётся концентрированная серная кислота.

Вторая стадия – окисление SO_2 в SO_3 кислородом.

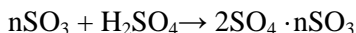
Уравнение реакции этой стадии:



Прежде чем смесь SO_2 и O_2 попадёт в контактный аппарат, её необходимо нагреть до температуры 400 – 500°C. Нагрев смеси начинается в теплообменнике, который установлен перед контактным аппаратом. Смесь проходит между трубками теплообменника и нагревается от этих трубок.

Внутри трубок проходит горячий SO_3 из контактного аппарата. Как только смесь оксида серы и кислорода достигнет слоёв катализатора, начинается процесс окисления SO_2 в SO_3 . Образовавшийся оксид серы SO_3 выходит из контактного аппарата и через теплообменник попадает в поглотительную башню.

Третья стадия – поглощение SO_3 серной кислотой. Уравнение реакции этого процесса:



Для того, чтобы не образовывалось серно-кислотного тумана, используют 98%-ную концентрированную серную кислоту. Два процента воды – это так мало, что нагревание жидкости бу-

дет слабым и неопасным. Оксид серы очень хорошо растворяется в такой кислоте, образуя олеум: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. Образовавшийся олеум сливают в металлические резервуары и отправляют на склад.

Схема производства серной кислоты из пирита приведена на рисунке 12.

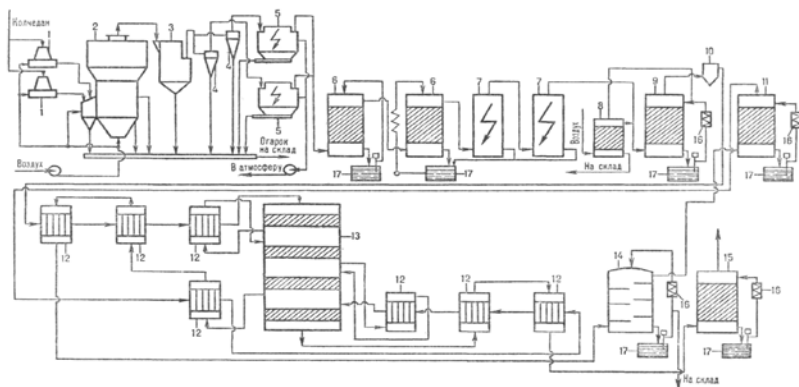


Рисунок 12. Схема производства серной кислоты из пирита:

- 1 – серная печь; 2 – котел-утилизатор; 3 – экономайзер; 4 – пусковая топка;
5, 6 – теплообменники пусковой топки; 7 – контактный аппарат;
8 – теплообменники; 9 – олеумный абсорбер; 10 – сушильная башня;
11 и 12 – соответственно первый и второй моногидратные абсорберы;
13 – сборники кислоты

Производство серной кислоты нитрозным методом

Сущность данного метода состоит в том, что обжиговый газ после очистки от пыли обрабатывается серной кислотой, так называемой нитрозой, в которой растворены оксиды азота. Поглощение диоксида серы нитрозой и окисление оксидами азота происходит по реакции:



Образующийся оксид азота (II) плохо растворим в нитрозе, и поэтому выделяется из нее, а затем частично окисляется кислородом в газовой фазе до диоксида. Оксиды азота, по существу,

не расходуется в нитрозном процессе и возвращается в производственный цикл. Однако вследствие неполного поглощения их серной кислотой они частично уносятся отходящими газами; это составляет невозвратимые потери оксидов.

Процесс производства серной кислоты нитрозным методом состоит из следующих стадий:

- 1) получение оксида серы (IV);
- 2) поглощение оксида серы (IV) нитрозой;
- 3) окисление оксида серы (IV) нитрозой;
- 4) освобождение нитрозы от оксидов азота (денитрация);
- 5) окисление выделившегося из нитрозы оксида азота кислородом в газовой фазе;
- 6) поглощение оксидов азота серной кислотой.

Раньше нитрозный процесс осуществляли в свинцовых камерах, потому он назывался *камерным способом*. В настоящее время вместо него применяют башенный способ, по которому все процессы переработки оксида серы (IV) протекают не в камерах, а в башнях, заполненных насадкой и орошаемых серной кислотой.

На рисунке 13 изображена принципиальная схема производства серной кислоты башенным способом. Первая башня, в которую поступает горячий обжиговой газ, предназначена для выделения оксидов азота из кислоты, орошающей башню. Этот процесс называют *денитрацией серной кислоты*, а башня 1 носит название *денитрационной*. Около 1/3 денитрационной кислоты, вытекающей из этой башни, передают на склад как готовую продукцию, а остальное поступает на орошение последней башни 4.

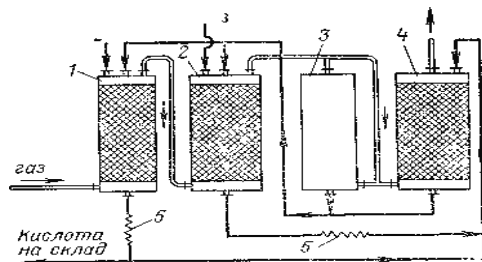


Рисунок 13. Принципиальная схема башенной системы:

1 – денитрационная башня; 2 – продукционная башня;
3 – окислительная башня; 4 – абсорбционная башня; 5 – холодильники

По характеру протекающих процессов первую башню (денитрационную) можно схематически разделить на три зоны. Денитрационная башня орошается небольшим количеством серной кислоты, поэтому кислота в ней сильно нагревается, что способствует выделению оксидов азота. Одновременно с денитрацией кислоты в башне I диоксид серы частично абсорбируется серной кислотой и окисляется оксидами азота. В нижней зоне происходит упаривание серной кислоты с выделением паров воды в газовую фазу, в средней зоне оксиды азота выделяются из нитрозы в результате наибольшего ее разбавления, в верхней зоне конденсируются поступающие снизу пары воды и, следовательно, происходит разбавление нитрозы и частичное окисление растворяющегося в ней SO_2 .

Строгого разделения перечисленных процессов по зонам провести нельзя, так как частично они совмещаются друг с другом. Кроме протекания этих процессов, в первой башне из газа улавливаются также остатки пыли, поглощаются мышьяковистый ангидрид и диоксид селена, конденсируются пары серной кислоты (образуются из оксида серы (VI), присутствующего в обжиговом газе) и др. Туман серной кислоты лишь частично поглощается в первой башне, большая часть его поступает в последующие башни системы, где вследствие большой суммарной поверхности частиц тумана он оказывает существенное влияние на протекающие в башнях процессы.

Готовую продукцию в башенных системах отводят только из денитрационной башни, где почти полностью улавливаются все примеси обжигового газа, поэтому башенная кислота загрязнена мышьяком, селеном, огарковой пылью и другими примесями.

Основное назначение второй башни – абсорбция диоксида серы из обжигового газа серной кислотой и окисление SO_2 нитрозой. В этой башне образуется большая часть серной кислоты (70 – 80% всей продукции), поэтому ее часто называют продукционной башней. Процесс образования кислоты протекает по всей высоте башни 2, однако основное количество SO_2 окисляется в ее нижней части, где создаются условия, наиболее благоприятные для этого процесса. Оксиды азота, выделяющиеся из нитрозы при окислении SO_2 , частично поглощаются в верхней части башни орошающей ее нитрозой, но большая часть окси-

дов поступает вместе с газовым потоком в окислительную башню 3. Здесь окисляется такое количество оксида азота, которое требуется, чтобы соотношение между NO и NO_2 соответствовало образованию N_2O_3 ; в таком виде оксиды азота наиболее полно поглощаются в абсорбционных башнях.

В башне 3NO окисляется кислородом, содержащимся в газе. Степень его окисления регулируют, пропуская часть газа по обводному газопроводу помимо башни. Из окислительной башни газ поступает в башню 4, где оксиды азота поглощаются орошающей ее серной кислотой; эту башню называют *абсорбционной, или поглотительной*.

При охлаждении обжигового газа и образовании серной кислоты выделяется большое количество тепла, поэтому в денитрационной и продукционных башнях орошающая кислота нагревается и перед возвратом на орошение ее приходится охлаждать. Для этого установлены холодильники 5. При производстве башенной кислоты неизбежны потери оксидов азота с отходящими газами, с продукционной кислотой и др. Для восполнения этих потерь в денитрационную башню 1 и продукционную башню 2 подается азотная кислота. Вода, необходимая для образования серной кислоты, также вводится в эти башни.

Фосфорная кислота

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , или просто фосфорная кислота, образует бесцветные прозрачные кристаллы с температурой плавления $42,35^\circ\text{C}$. Растворимость данной кислоты в воде очень хорошая. Разбавленные водные растворы имеют кисловатый вкус. Из высококонцентрированных растворов кристаллизуется в виде полугидрата $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, представляющего собой бесцветные кристаллы моноклинной сингонии. Молекула безводной H_3PO_4 и ее кристаллогидрата содержит тетраэдрическую группу PO_4 . В безводной фосфорной кислоте образуются водородные связи типа $\text{P} - \text{O} - \text{H} \dots \text{O} = \text{P}$ (рисунок X) (расстояние между атомами кислорода составляет $0,253\text{ нм}$), которые удерживают структуры PO_4 в виде слоев, параллельных одной из плоскостей кристалла.

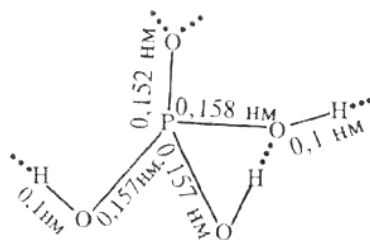
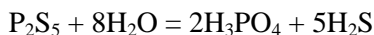
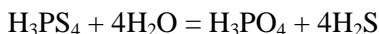


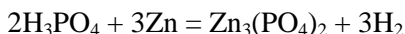
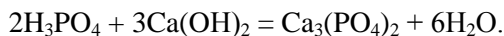
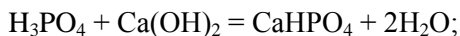
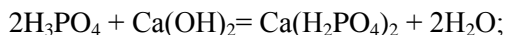
Рисунок 14. Водородные связи в молекулярных структурах H_3PO_4 :
... – водородная связь

Водородные связи сохраняются и в концентрированных (70 – 80%) растворах фосфорной кислоты, что отчасти обуславливает ее сиропообразную природу. В разбавленных до 40 – 50% растворах отмечена более устойчивая водородная связь фосфат-анионов с молекулами воды, а не с другими фосфат-анионами.

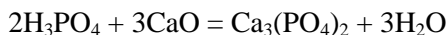
Ортофосфорная кислота является конечным продуктом гидролиза всех соединений фосфора (V):



Фосфорная кислота при нормальных условиях малоактивна и реагирует лишь с карбонатами, гидроксидами и металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода:

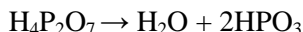
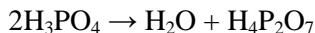


При нагревании выше 80 °С реагирует даже с неактивными оксидами, кремнеземом и силикатами:



При повышенных температурах фосфорная кислота является слабым окислителем для металлов.

При действии на металлическую поверхность раствором фосфорной кислоты с добавками цинка или марганца образуется защитная пленка (фосфатирование). Фосфорная кислота при нагревании теряет воду с образованием последовательно пиро- и метафосфорных кислот:



Фосфорная кислота является сильной трехосновной кислотой, в связи с чем известен достаточно широкий круг ее солей, большинство из которых нашли практическое применение. Дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде; среди гидрофосфатов и средних фосфатов хорошей растворимостью обладают только соли щелочных металлов и аммония. В воде фосфаты подвергаются гидролизу. Так, для щелочных металлов:

- растворы средних солей – сильнощелочная среда;
- растворы гидрофосфатов – слабощелочная среда;
- растворы дигидрофосфатов – слабокислая среда.

Фосфорная кислота нашла свое применение во многих отраслях человеческой деятельности, как представлено на рисунке 15.



Рисунок 15. Применение фосфорной кислоты

Получение фосфорной кислоты основано на извлечении фосфора из фосфатных руд экстракцией (с получением экстракционной фосфорной кислоты) или восстановлением фосфора коксом при высоких температурах (термическая фосфорная кислота) и дальнейшем получении фосфорной кислоты из фосфора. Первый метод применяется при более высоком содержании фосфора в руде (не менее 25% P_2O_5), а второй для более бедных видов руд.

Производство экстракционной фосфорной кислоты. Наибольшее распространение на практике нашел метод сернокислотной экстракции, который протекает согласно следующему суммарному уравнению:



Регулируя температуру процесса и концентрацию оксида фосфора (V), можно выделить сульфат кальция в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ или $CaSO_4$. Первый случай – дигидратный режим; второй – полугидратный режим; последний – ангидридный, который практически не нашел своего применения в промышленных масштабах.

Дигидратный способ позволяет получать фосфорную кислоту с содержанием 20-25% P_2O_5 из низкосортного сырья (бедные фосфориты) и до 30-32% из высококачественного сырья (апатитовый концентрат). Дигидратный метод получил наибольшее распространение в промышленной практике. Для получения более концентрированной кислоты без стадии упаривания используют полугидратный метод. Прямой полугидратный метод в традиционном варианте сопровождается рядом трудностей: высокая температура, образование фтористых газов, низкий выход оксида фосфора (V) в кислоту (по сравнению с дигидратным методом). Полугидратный метод требует более строгого соблюдения технологического режима, так как он реализуется в более узких интервалах температуры и концентраций компонентов жидкой фазы.

Пример использования полугидратного метода получения фосфорной кислоты представлен на рисунке 16.

В данной схеме для смешения серной и фосфорной кислот применяется высокоскоростной смеситель, представляющий со-

бой аппарат типа «труба в трубе» из нержавеющей стали. Серная кислота подается во внутреннюю трубу, а фосфорная – в наружную. Смешение кислот происходит на выходе из трубы. Процесс проводят преимущественно в цилиндрических реакторах, так как прямоугольные железобетонные сложны в эксплуатации.

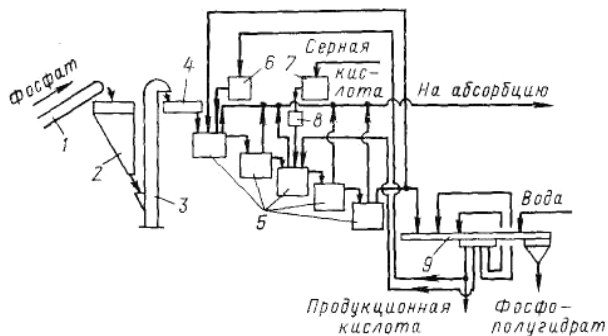


Рисунок 16. Полугидратный метод получения фосфорной кислоты:

- 1 – ленточный конвейер; 2 – бункер; 3 – элеватор; 4 – весовой дозатор;
5 – экстракторы с мешалками; 6, 7 – напорные баки; 8 – шелевой расходомер;
9 – карусельный вакуум-фильтр

Разработаны также комбинированные методы – полугидратно-дегидратный, который осуществляется в две стадии: разложение фосфата и перекристаллизация выделившегося полугидрата в дигидрат. Первую стадию проводят так, чтобы сульфат кальция выделялся в виде полугидрата, не превращающегося в гипс. Вторую стадию проводят в присутствии затравочных кристаллов гипса, что позволяет выделять крупные кристаллы. Достоинством данного метода является максимальное извлечение при минимальном расходе серной кислоты и получение высококачественного гипса, в виду предотвращения замещения в кристаллической решетке HPO_4^- сульфат-ионами.

В результате экстракционного метода образуется кислота низкой концентрации (для увеличения ее концентрации применяют метод упаривания), загрязненная различными примесями (соединения фтора, сульфат кальция, оксиды алюминия и железа). Среди преимуществ данного метода следует отметить простоту и дешевизну получаемой фосфорной кислоты.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Гидроксид натрия

Гидроксид натрия (NaOH) является одной из наиболее распространенных щелочей. Тривиальными названиями данного соединения являются едкий натр и каустическая сода. В среднем в год в мире производится и потребляется около 57 млн тонн. Его применение распространяется на многие отрасли человеческой деятельности, как это показано на рисунке 18.



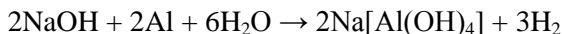
Рисунок 18. Применение гидроксида натрия

Гидроксид натрия при нормальных условиях является твердым белым веществом с температурой плавления – 322 °С, кипения – 1390 °С. Он настолько гигроскопичен, что при доступе воздуха он «расплывается», активно поглощая пары воды из него. При растворении в воде раствор значительно нагревается. Получаемый раствор обладает «мыльными» свойствами.

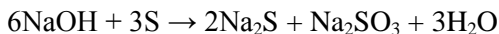
NaOH является сильным электролитом и его водные растворы характеризуются сильной щелочностью, рН даже 1% раствора равен 13.

Он вступает в реакции с:

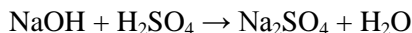
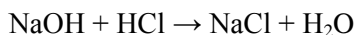
а) металлами:



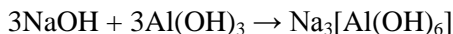
б) неметаллами:



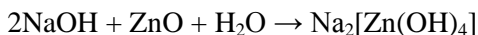
в) кислотами:



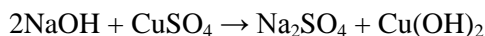
г) амфотерными гидроксидами:



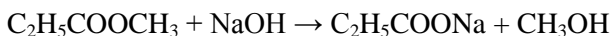
д) амфотерными оксидами:



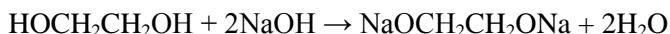
е) солями:



ж) эфирами:



з) многоатомными спиртами:

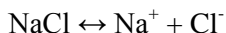


Гидроксид натрия разъедает стекло, в связи с этим его хранят в полимерной посуде. Для живых организмов является очень опасным, так как вызывает ожоги кожи и слизистой оболочки.

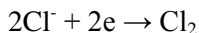
Основные способы получения гидроксида натрия разделяют на два типа: электрохимические и химические.

Электрохимический способ получения гидроксида натрия

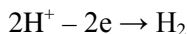
Данный метод получения основан на электролизе водных растворов хлорида натрия, который проводят в специальных ваннах. В водном растворе хлорида натрия наблюдаются следующие процессы диссоциации на ионы:



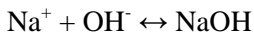
При прохождении электрического тока через данный раствор на аноде происходит образование газообразного хлора:



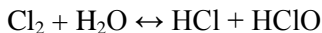
а на катоде – газообразного водорода:



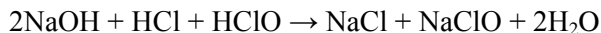
При этом в растворе накапливаются ионы натрия и гидроксид-ионы, которые вступают во взаимодействие между собой:



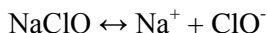
Кроме того, в системе протекают побочные реакции, связанные с гидролизом хлора:



Образующиеся кислоты реагируют с гидроксидом натрия:



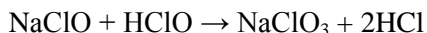
В свою очередь, гипохлорит натрия диссоциирует на ионы:



Далее наблюдается взаимодействие гипохлорит-иона с хлорноватистой кислотой:



Кроме того, гипохлорит натрия реагирует с хлорноватистой кислотой:

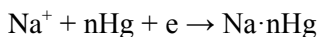


Побочные процессы негативно влияют на протекание основной реакции. В зависимости от методов негилирования побочных процессов и различают электрохимические методы получения гидроксида натрия.

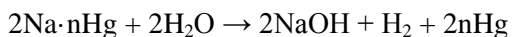
Эффективными методами является использование пористой диаграммы между анодом и катодом или применение ртутного катода.

Пористая диафрагма, плотно прижатая к катоду, не позволяет образовавшемуся гидроксиду натрия диффузировать к аноду.

Применение ртутного катода основано на том, что в результате на катоде образуется не гидроксид натрия, а его амальгама:



Разложение образующейся амальгамы проводят водой в специальных аппаратах, а ртуть вновь возвращается в цикл.



Диафрагменный метод дешевле ртутного, но ртутный позволяет получать концентрированные растворы, практически не содержащие примесей.

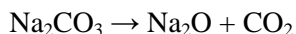
Химические способы получения гидроксида натрия

К химическим методам получения гидроксида натрия относятся:

- пиролитический;
- известковый;
- ферритный.

Пиролитический метод получения гидроксида натрия состоит из двух этапов:

1) прокаливание карбоната или гидрокарбоната натрия для получения оксида натрия:



Первая реакция протекает при температуре 200 °С, а вторая при 1000 °С.

2) полученный оксид натрия охлаждают и осторожно добавляют воду. При этом выделяется большое количество тепла:



Известковый метод получения гидроксида натрия основан на схеме, приведенной на рисунке 19.

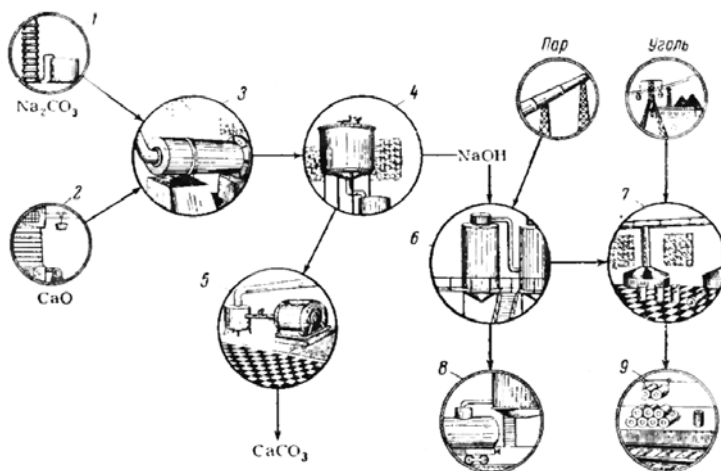
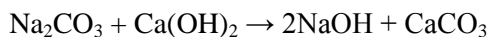


Рисунок 19. Принципиальная схема производства гидроксида натрия известковым способом: 1 – приготовление содового раствора (декарбонизация); 2 – обжиг извести; 3 – каустификация; 4 – отстаивание шлама; 5 – промывание шлама; 6 – упаривание слабого щелока; 7 – обезвоживание и плавка твердого гидроксида натрия; 8 – склад жидкого гидроксида натрия; 9 – склад твердого гидроксида натрия

Гидроксид натрия получают взаимодействием раствора соды с гашеной известью:



Данный процесс носит название каустификация.

Полученный раствор гидроксида натрия упаривают, перерабатывают в твердый плавленый продукт.

Ферритный метод получения гидроксида натрия основан на схеме, приведенной на рисунке 20.

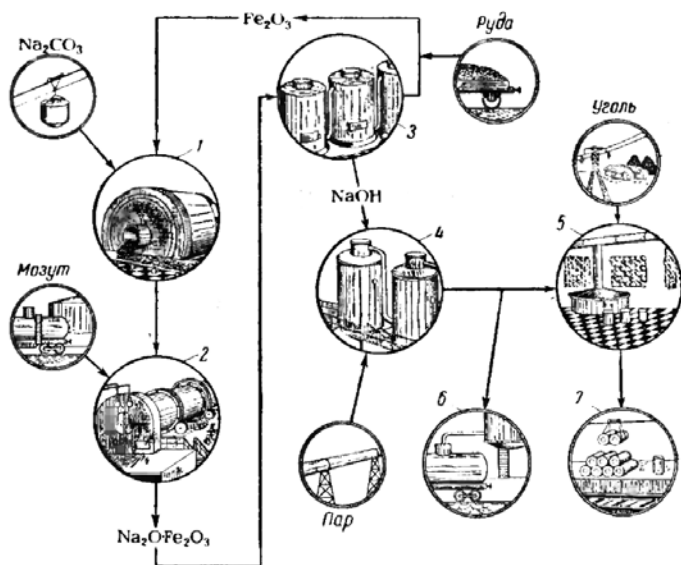
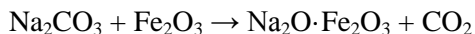


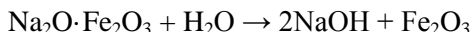
Рисунок 20. Принципиальная схема производства гидроксида натрия ферритным методом: 1 – шихтовка смеси; 2 – обжиг смеси; 3 – выщелачивание феррита; 4 – выпаривание слабого щелока; 5 – обезвоживание и плавление твердого гидроксида натрия; 6 – склад жидкого гидроксида натрия; 7 – склад твердого гидроксида натрия

В данном процессе предполагается две стадии:

1) прокаливание смеси углекислого натрия с окисью железа:



2) разложение феррита натрия водой:



Полученный раствор гидроксида натрия упаривают, перерабатывают в твердый продукт. Оксид железа (III) возвращают обратно в цикл.

Преимущество данного метода в отсутствии отходов производства, а недостатки заключаются в расходе топлива на обжиг и громоздкий внутрицеховой транспорт.

Аммиак

Одной из наиболее важных отраслей современной химической индустрии является азотная промышленность (промышленность связанного азота). Основными продуктами азотной промышленности являются аммиак и азотная кислота.

Под связанным азотом понимают азот, находящийся в виде различных соединений: аммиака, азотной кислоты и ее солей, карбамида, аминов, аминокислот, белков и т. д.

Азот распространён в природе в различных формах. В атмосфере он находится в виде свободных молекул N_2 (свободный азот). В воздухе содержание азота составляет 78,09% по объёму или 75,6% по массе. В земной коре азот находится преимущественно в виде минеральных соединений натриевой (чилийской) селитры NaNO_3 и калиевой селитры KNO_3 , которые истощаются в результате интенсивной добычи. В настоящее время азотных месторождений промышленного значения практически не имеется. Основным практически неисчерпаемым источником азота служит атмосферный воздух, содержащий примерно 10^{18} т азота.

В небольших количествах азот содержится в каменном угле (1-2%), торфе, почве (в виде органических соединений), воде (в виде нитратов).

Азот входит в состав белков, которые являются основой жизни на Земле и играют важную роль во всех процессах обмена веществ. Содержание азота в белках составляет 15 – 18%.

Азот – один из четырех элементов, без которых невозможно существование живой клетки. Соединения азота играют весьма значительную роль в промышленности (рисунок 21).



Рисунок 21. Применение аммиака

При производстве красителей, некоторых пластических масс, химических волокон, взрывчатых веществ и порохов, медикаментов и других продуктов используют соединения азота.

Проблема связанного азота стала одним из ведущих направлений развития химии и химической технологии в конце 19 – начале 20 века.

Результатом решения данной проблемы стала разработка трёх методов фиксации (связывания) азота:

- дуговой метод (прямая фиксация азота в пламени электрической дуги);
- цианамидный метод (получение аммиака через цианамид кальция);
- синтез аммиака из азота и водорода.

Дуговой метод

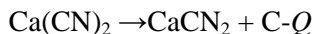
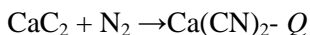
Дуговой метод основан на прямой фиксации азота в пламени электрической дуги, т.е. на соединении азота с кислородом при высокой температуре (в пламени электрической дуги). В основе этого метода лежит эндотермическая обратимая реакция

взаимодействия азота и кислорода, протекающая без изменения газового объема:



Цианамидный метод

Цианамидный метод основан на способноститонкоизмельченного карбида кальция при температуре около 1000 °С взаимодействовать с азотом с образованием цианида кальция, который далее разлагается до цианамида.



Процесс синтеза CaCN_2 автокаталитический, т.е. наличие цианамида кальция ускоряет процесс его получения и позволяет снизить температуру процесса. Примерно так же, как CaCN_2 , действуют CaF_2 и CaCl_2 .

Аммиачный метод

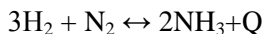
При обычных условиях аммиак представляет собой газ с резким характерным запахом, легче воздуха (плотность аммиака 0,7714 г/л).

При охлаждении до температуры $-33,4$ °С аммиак превращается в бесцветную легкоподвижную жидкость.

При испарении жидкого аммиака он поглощает много тепла (теплота испарения 23,37 кДж/моль), поэтому его используют в холодильной технике в качестве хладагента.

При температуре $-77,7$ °С жидкий аммиак превращается в белые кристаллы. Газообразный аммиак хорошо растворяется в воде. При 20 °С в одном объеме воды растворяется 700 объемов аммиака. Водный раствор аммиака называется аммиачной водой.

Аммиачный метод фиксации азота заключается в соединении азота и водорода с получением аммиака по уравнению реакции



Условия проведения реакции 500 °С, 30 МПа. Эта реакция каталитическая, обратимая, экзотермическая, протекает с уменьшением объёма.

Для сдвига равновесия реакции вправо, т.е. в сторону увеличения выхода аммиака, согласно принципу Ле Шателье, процесс следует проводить при высоком давлении. В промышленности установки по производству синтетического аммиака работают под давлением 30 – 100 МПа (300-1000 атм).

Повышение температуры смещает равновесие реакции влево, однако с понижением температуры уменьшается скорость реакции синтеза аммиака. Поэтому для обеспечения высокой скорости образования аммиака реакцию необходимо проводить при достаточно высокой температуре. Практически синтез аммиака ведут при температуре 450 – 500 °С, при которой реакция протекает достаточно быстро, и содержание аммиака в газовой смеси сравнительно высоко.

Этот метод имеет экономическое и технологическое преимущество перед остальными способами связывания элементарного азота.

Современный процесс производства аммиака состоит из трёх основных стадий, представленных на рисунке 22.



Рисунок 22. Современный процесс производства аммиака

Характеристика топлива, которое может быть использовано для получения водорода или водородсодержащего газа при производстве аммиака и технологическая схема, приведена на рисунке 23.

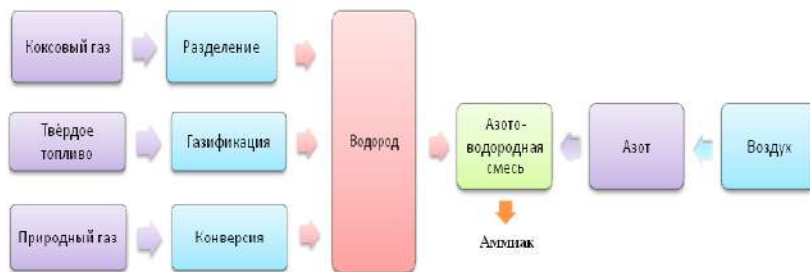
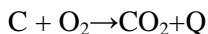
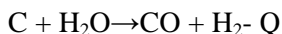


Рисунок 23. Основные источники сырья для получения синтез-газа

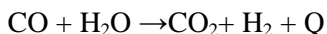
Первым из основных источников сырья для получения водорода (синтез-газа) использовалось твёрдое топливо. Твёрдое топливо (кокс, уголь) подвергают газификации по следующим реакциям:



Газификацией топлива называют процесс превращения его органической части в горючие газы путём неполного окисления углерода топлива кислородом или кислородсодержащими соединениями (водяным паром или диоксидом углерода).

В промышленных условиях газификацию осуществляют в специальных аппаратах, называемых *газогенераторами*. Полученный водяной газ содержит 50 – 53% водорода и примерно 36% угарного газа.

Для дальнейшего использования в производстве аммиака водяной газ необходимо очистить от соединений серы и провести конверсию оксида углерода по реакции:



Затем из газа нужно полностью удалить диоксид углерода.

Получение водорода (синтез-газа) из жидких углеводородов распространено в странах, бедных запасами природных газов (Япония, Германия и др.).

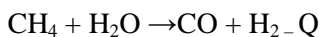
По схемам переработки в синтез-газ жидкие топлива разделяют на две группы.

Первая группа включает в себя топлива, перерабатываемые высокотемпературной кислородной конверсией. Сюда относятся тяжёлые жидкие топлива: мазут, крекинг-остатки и т.п.

Вторая группа – лёгкие прямоточные дистилляты, имеющие температуру кипения не выше 200 – 220 °С. Она включает в себя бензины, лигроины, смеси светлых дистиллятов. Эта группа топлив перерабатывается в синтез-газ каталитической конверсией водяным паром в трубчатых печах.

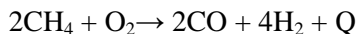
Для получения водорода природный газ подвергают каталитической конверсии в две ступени.

Первая ступень – первичный риформинг – осуществляется в трубчатых печах водяным паром:



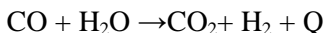
При проведении паровой конверсии получают безазотистый конвертированный газ.

На второй ступени – вторичный риформинг – проводят паровоздушную конверсию остаточного метана:



После вторичного риформинга конвертированный газ содержит водород в количестве, необходимом для получения стехиометрической азотоводородной смеси (АВС) для синтеза аммиака, т.е. 75% водорода и 25% азота.

При конверсии метана наряду с водородом образуется окись углерода СО, которую далее конвертируют по реакции:



Данная реакция приводит к увеличению содержания водорода в газе. Конверсию СО проводят вначале на среднетемпературном (СТ) и затем на низкотемпературном (НК) катализаторе.

Образовавшийся аммиак выделяют из газовой смеси его конденсацией. В системах синтеза аммиака, работающих под

давлением 300 атм., охлаждение газовой смеси проводят в две ступени: водой на первой ступени и испаряющимся жидким аммиаком на второй ступени.

В системах, работающих под давлением 500 атм. и выше, охлаждение газовой смеси проводят водой в одну ступень.

Катализаторы. Каталитическими свойствами по отношению к реакции синтеза аммиака обладают многие металлы (Fe, Ru, Re, Os, Mn и др.). В промышленности наибольшее применение получили железные катализаторы, являющимися по сравнению с другими особенно активными и дешёвыми в изготовлении.

Контактными ядами для катализатора синтеза аммиака являются соединения серы, кислородсодержащие соединения (H_2O , CO, CO_2) и кислород и другие. Срок службы катализаторов составляет в среднем 2-3 года.

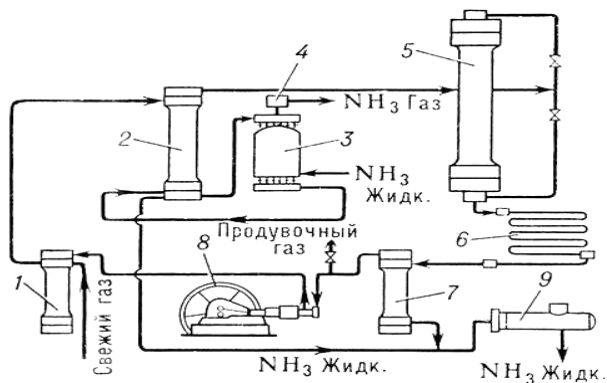


Рисунок 24. Технологическая схема синтеза аммиака при давлении 30 МПа:

- 1 – фильтр; 2 – конденсационная колонна; 3 – испаритель;
- 4 – брызгоотделитель; 5 – колонна синтеза аммиака; 6 – водяной конденсатор;
- 7 – сепаратор; 8 – циркуляционный компрессор;
- 9 – отделитель жидкого аммиака из газа

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Производство кальцинированной соды

Кальцинированная сода встречается в природе в больших количествах, главным образом в соляных пластах и отложениях троны (минерала состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Применяют главным образом в производстве стекла и химикатов. Около половины кальцинированной соды идет на изготовление стекла, около четверти – химикатов, 13% – мыла и моющих средств, 11% употребляется на такие цели, как изготовление целлюлозы и бумаги, рафинирование металлов и нефти, дубление кожи и очистка воды, а остальное поступает в продажу (рисунок 25).



Рисунок 25. Применение кальцинированной соды

Сырье, используемое в производстве кальцинированной соды:

- хлорид натрия (соль);
- известняк или мел;
- аммиачная вода;
- каменный уголь и кокс.

Соль (рассол)

В аммиачном способе производства соды применяют не твердую соль, а рассол, что является большим преимуществом, так как добыча рассола путем подземного выщелачивания соли водой значительно дешевле добычи твердой соли обычным шахтным способом.

В рассоле концентрация хлорида натрия 305 – 310 г/л.

Использование для приготовления рассола твердой соли, поднятой на поверхность земли, допустимо только в тех случаях, когда поваренная соль является отходом производства.

Различают рассолы естественные и искусственные.

Первые получаются в результате растворения пластов каменной соли подпочвенными водами. Соль залегает обычно на глубине 200 – 300 м наличие грунтовых вод приводит иногда к тому, что размывание соляных пластов происходит под землей естественным образом, в результате чего под землей образуются большие озера с насыщенным рассолом.

Искусственный способ. С целью увеличения крепости рассола, производят углубление скважин, причем естественный рассол, опускаясь вниз и оmyвая нижележащие слои, донасыщается (каждые 10 м углубления повышают крепость рассола примерно на 1 г в литре и выше).

Известняк и мел

Вторым основным сырьем материалом для производства соды служит известняк или мел. При использовании в качестве сырья известняка или мела более предпочтительным сырьем является известняк. Недостатком мела является его пористая порода, он легко впитывает влагу, нарушающая нормальный ход обжига его в известковых печах.

Наилучшим сырьем является известняк с содержанием от 92% CaCO_3 , влаги от 1 до 5% и минимальным количеством силикатов.

Работать на одном меле из-за его высокой влажности не экономично, и в связи с этим готовят для известковых печей

смеси известняка и мела в пропорции примерно 1:1. Процент CaCO_3 в меле не должен быть ниже 80. Процент влаги в меле должен быть не выше 5%, чтобы не иметь разбавления печного газа.

Добыча известняка и мела ведется в карьерах методом открытых разработок. При тонком слое верхних порывающих пород шахтные разработки не применяют. Удаление верхних наносных слоев и непосредственную добычу известняка и мела производят при помощи экскаваторов.

Вспомогательные материалы

1. Аммиак

При производстве кальцинированной соды аммиак регенерируется в отделении дистилляции и возвращается обратно в производственный цикл. При этом неизбежные потери компенсируются введением аммиачной воды, которая поступает с заводов по производству синтетического аммиака, а также с коксохимических заводов.

2. Топливо

При производстве кальцинированной соды топливо применяют в известковых и содовых печах при получении извести и при кальцинации бикарбоната натрия.

При обжиге известняка или мела основным видом топлива является кокс. Для данного процесса используется кокс второго сорта и даже в смеси с коксом третьего сорта. Свойства, которыми должен обладать используемый кокс, следующие: влажность до 0,095%, летучих веществ до 6,37%, постоянного углерода 76,71%, золы от 7 до 15%. Такой кокс имеет теплотворную способность 6421 кал.

Требования, предъявляемые к топливу:

- 1) определенная величина кусков, примерно около 6-7 см;
- 2) минимальный процент зольности;
- 3) определенная влажность (не выше одного процента);
- 4) содержание углерода в коксе от 75%;
- 5) содержание летучих веществ в коксе не выше 5 – 6,5%.

Также в качестве топлива для обжига карбонатного сырья может применяться природный газ. Он является наиболее дешевым беззольным и высококалорийным топливом.

3. Вода

На заводах по производству кальцинированной соды воду расходуют для охлаждения жидкостей и газов. В меньшей степени воду расходуют на технологические нужды, такие как приготовление рассола, известкового молока и т.д. А также на питание паровых котлов, производящих пар для отгонки аммиака в отделении дистилляции, для паровых машин, если они имеются на заводе, и для отопления помещений.

4. Водяной пар

Для получения пара воду нагревают до температуры кипения, которая зависит от давления получаемого пара. В присутствии кипящей воды каждому давлению будет соответствовать вполне определенная температура пара. Такой пар называют *насыщенным*. При получении пара расходуется тепло на подогрев воды до температуры кипения и на ее испарение. Температура воды, нагретой до кипения, при дальнейшем подводе тепла не повышается. Все подводимое тепло будет расходоваться на испарение воды, поэтому оно называется «скрытой теплотой испарения». При передаче пара по трубопроводам используют перегретый пар, который при охлаждении в трубопроводе не конденсируется, следовательно, не теряет тепла конденсации. Перегретый пар используют для приведения в движение паровых турбин и машин.

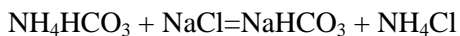
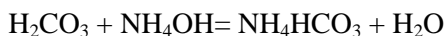
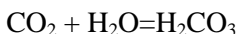
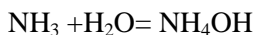
Аммиачный способ получения кальцинированной соли

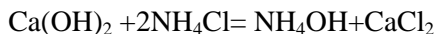
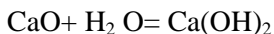
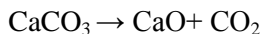
Производство кальцинированной соды по аммиачному способу включает 8 основных стадий:

- получение карбонатного сырья: вскрыша, взрывные работы, добыча, дробление, сортировка сырья и транспортирование;
- переработка карбонатного сырья: обжиг, охлаждение и очистка диоксида углерода, гашение извести с получением известковой суспензии;

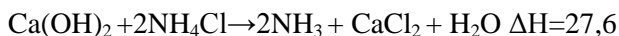
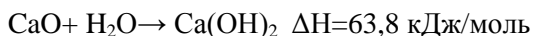
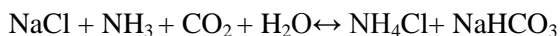
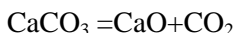
- очистка рассола: взаимодействие сырого рассола с реагентами в реакторах и отстой рассола;
- абсорбция: отмывка в промывателях газов, выделяющихся на других стадиях, от аммиака, двухстадийное насыщение раствора хлорида натрия аммиаком и частично диоксидом углерода, поступающим со стадии дистилляции, охлаждение аммонизированного рассола;
- карбонизация: отмывка от аммиака газа, покидающего стадию карбонизации (сопровождается улавливанием диоксида углерода), предварительная карбонизация, карбонизация с выделением гидрокарбоната натрия в осадительных колоннах, компримирование (перед подачей в карбонизационные колонны) диоксид углерода, поступающего со стадий переработки сырья и кальцинации;
- фильтрация: отделение гидрокарбоната натрия на фильтрах и отсос воздуха вакуум – насосами;
- кальцинация: обезвоживание и разложение гидрокарбоната натрия в содовых печах, охлаждение и очистка диоксида углерода после содовых печей;
- регенерация аммиака (дистилляция): предварительный подогрев и диссоциация содержащихся в фильтровой жидкости карбонатов и гидрокарбонатов аммония в конденсаторе и теплообменнике дистилляции, смешение и взаимодействие нагретой жидкости с известковой суспензией в смесителе и отгонка аммиака в дистиллере.

Полностью весь процесс производства кальцинированной соды может быть изображен следующими химическими уравнениями:





Взаимную связь реакций можно изобразить следующей схемой:



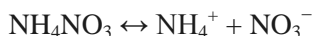
Соли аммония

Большинство солей аммония являются бесцветными твердыми кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в воде. По своим физико-химическим характеристикам они близки к солям натрия и калия. Так же, как и их химические аналоги, они нашли широкое применение в различных областях, приведенных на рисунке 26.

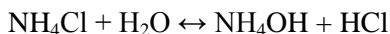


Рисунок 26. Применение солей аммония

Соли аммония хорошо диссоциируют в водных растворах, являясь сильными электролитами:



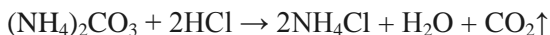
Соли аммония подвергаются гидролизу:



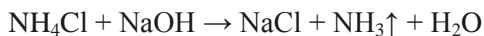
При действии температур они разлагаются:



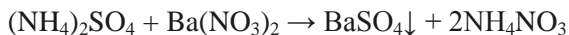
Соли аммония реагируют с кислотами:



При нагревании они также взаимодействуют со щелочами:



Соли аммония взаимодействуют с солями:



Среди важнейших представителей солей аммония следует отметить нитрат и сульфат аммония, которые будут рассмотрены подробнее.

Нитрат аммония

Нитрат аммония (NH_4NO_3) более известен в быту как аммонийная селитра. Температура плавления составляет 169,6 °C, а температура кипения – 235 °C.

Нитрат аммония чрезвычайно гигроскопичен, что приводит к слеживаемости товарного продукта, а, следовательно, усложняет его применение. В связи с этим:

- нитрат аммония производят при минимальном содержании влаги (менее 0,2%);
- в раствор вводят кондиционирующие добавки (нитрат магния, сульфат алюминия и т.д.);
- гранулы обрабатывают поверхностно-активными веществами, которые образуют гидрофобные пленки.

Получение нитрата аммония основано на реакции азотной кислоты и аммиака:

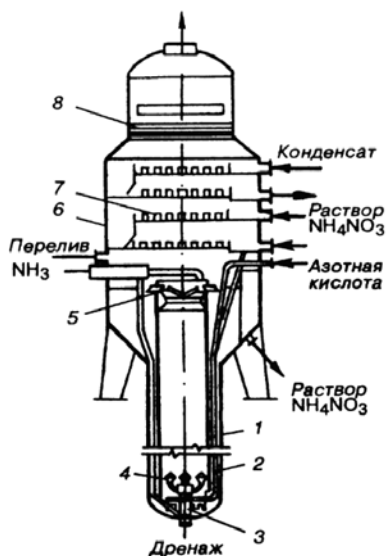
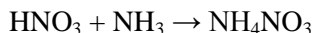


Рисунок 27. Аппарат ИТН: 1 – корпус реакционной части аппарата; 2 – реакционный стакан; 3 – барботер азотной кислоты; 4 – барботер аммиака; 5 – завихритель; 6 – корпус сепаратора; 7 – колпачковая тарелка; 8 – отбойник брызг

В ходе данной реакции выделяется тепло, которое успешно используется для упарки раствора с целью получить целевой

продукт. Основная реакция проводится при температуре 180 – 200 °С и давлении 0,35 – 0,6 МПа, при этом самоиспарение осуществляют при меньшем или при атмосферном давлении. В существующем способе производства отвод теплоты осуществляется непосредственно в нейтрализаторе, где кроме нейтрализации проходят процессы кипения и упарки, в связи с этим реактор (рисунок 27) получил название ИТН (использователь теплоты нейтрализации).

В аппаратах ИТН получают растворы с содержанием нитрата аммония 62 – 83% при применении 47 – 55% азотной кислоты. Дальнейшая выпарка продукта осуществляется в вакуум-выпарных аппаратах, которые используют соковый пар из аппаратов ИТН в качестве теплоносителя. Также выпарка продукта может осуществляться в комбинированном выпарном аппарате (рисунок 28).

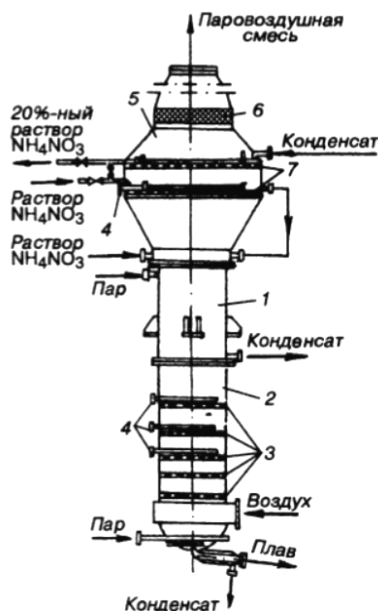


Рисунок 28. Комбинированный выпарной аппарат: 1 – кожухотрубная часть; 2 – концентрационная часть; 3 – ситчатые провальные тарелки; 4 – змеевик для подвода теплоты; 5 – очистная часть; 6 – сетчатый отбойник брызг; 7 – ситчатые переточные тарелки

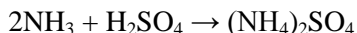
В вертикальной кожухотрубной части 1 происходит упаривание раствора нитрата аммония, который стекает по внутренним стенкам трубок. Нагрев осуществляется за счет пара с давлением 1,3 – 1,5 МПа, который подается в межтрубное пространство, и горячего воздуха, который движется внутри трубок в противоположном направлении стекающему раствору.

Сульфат аммония

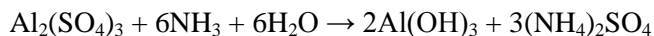
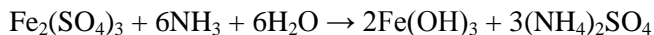
Сульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ выше 100 °С постепенно разлагается с выделением аммиака.

Получение сульфата аммония в промышленности возможно несколькими способами, основные из которых рассматриваются ниже.

Получение сульфата аммония нейтрализацией серной кислоты аммиаком. Данный процесс протекает согласно уравнению:



В ходе настоящей реакции выделяется 274 кДж, что используется для испарения воды из системы и целевой продукт кристаллизуется из пересыщенного раствора. В ходе процесса необходимо контролировать образование только средних солей. Применяемая серная кислота содержит примеси сульфатов металлов, которые затрудняют процесс кристаллизации сульфата аммония. При нейтрализации осаждаются коллоидные гидроксиды железа и алюминия:



Они обволакивают кристаллы целевого продукта и препятствуют их росту. Для предотвращения данного процесса растворы нейтрализуют не полностью.

Получение сульфата аммония из аммиака коксового газа.
В состав коксового газа входит 7 – 15 г/см³ аммиака. Существует несколько способов его переработки в сульфат аммония:

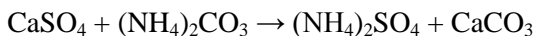
- коксовый;
- прямой;
- полупрямой.

При коксовом методе коксовый газ охлаждают и из него конденсируется смола и надсмольная вода, насыщенная аммиаком. Аммиак, оставшийся в газе, адсорбируется водой в аммиачных скрубберах. Объединив надсмольную воду и водный аммиак, проводят абсорбцию серной кислотой.

Прямой метод заключается в поглощении аммиака серной кислотой. Процесс осуществляется непосредственно из газа, охлажденного до 68 °С и очищенного от смолы в электрофильтрах.

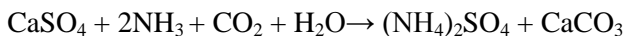
При полупрямом методе коксовый газ охлаждают до 25 – 30 °С. При этом конденсат расслаивается на смолу и надсмольную воду, в которой содержится аммиак. Ее обрабатывают суспензией оксида-гидроксида кальция, а выделившийся аммиак абсорбируют серной кислотой.

Получение сульфата аммония из гипса основано на реакции:



Процесс осуществляют при 50-55 °С с использованием 32-33%-ного раствора карбоната аммония. После реакции осадок карбоната кальция отделяют на фильтрах; полученный раствор, содержащий приблизительно 40% сульфата аммония, выпаривают, кристаллизуют, фильтруют в центрифуге и сушат.

Альтернативой данному методу является газовый метод, где вместо карбоната аммония используются аммиак и диоксид углерода:



По данному методу получают мелкие кристаллы, размеры которых возможно увеличить длительностью проведения процесса.

Полифосфаты натрия

Натриевые соли фосфорной кислоты нашли широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности, как показано на рисунке 29.

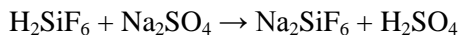


Рисунок 29. Применение натриевых солей фосфорной кислоты

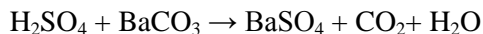
Полифосфаты натрия могут быть получены как из термической, так и экстракционной фосфорной кислоты без значительного влияния на качество конечного продукта. В случае получения из экстракционной кислоты в технологическую схему вводятся дополнительные этапы очистки конечных продуктов:

1) осветление от содержащихся в ней примесей твердых частиц фосфогипса;

2) обработка небольшим количеством кальцинированной соды, обратным раствором или сульфат натрия:



3) очистка фосфорнокислого раствора от сульфатов карбонатом бария:



4) нейтрализация фосфорной кислоты без отделения в ней осадка сульфата бария кальцинированной содой при pH около 6,5-7,0.



В ходе последней стадии происходит выпадение осадков фосфатов:



Рассмотрим более подробно некоторые натриевые соли фосфорной кислоты.

Пирофосфат натрия

Технологическая схема получения технического пирофосфата натрия представлена на рисунке 30.

В зависимости от способа доставки кальцинированной соды (насыпью содовозами или в мешках железнодорожными вагонами) различается метод загрузки ее в систему. Мешки соды вскрываются, она загружается в бункер 1, далее через течку и шнек 2 элеватором 3 отправляется в бункер 5. Насыпная сода пневмотранспортом подается в силоса и далее пневмонасосами в циклофильтр 4 для отделения воздуха. Сода подается в бункер 5.

Из бункера 5 сода попадает в нейтрализатор 5б через весовой дозатор 7. В нейтрализатор одновременно подают фосфорную кислоту. В баки фосфорной кислоты периодически откачивают подскрубберную жидкость для донейтрализации и дальнейшей переработки. Нейтрализатор представляет собой аппарат цилиндрической формы (диаметр – 2,42 м, высота – 5,95 м).

Из нейтрализатора раствор подают в фильтр-пресс 9 насосом 54 через ловушку 55.

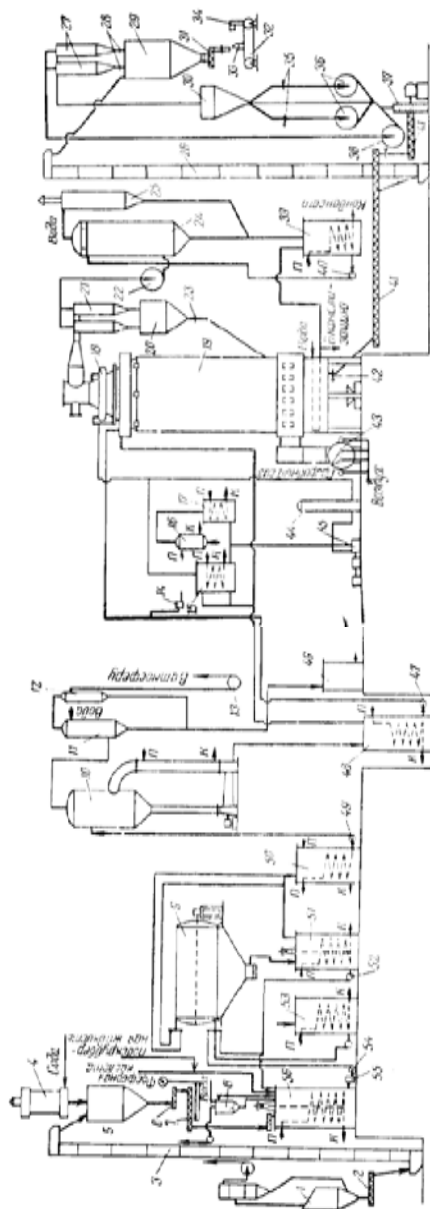


Рисунок 30. Схема установки получения технического пирофосфата натрия:

- 1, 5, 20, 29, 30 – бункера; 2 – шнек; 3, 26 – элеваторы; 4 – циклофильтр;
 6, 31 – шнековый питатель; 7 – весовой дозатор; 8, 24 – скрубберы; 9 – фильтр-пресс;
 10 – выпарной аппарат; 11 – барометрический конденсатор; 12, 25 – брызгоуловители;
 13 – вакуум-насос РМК – 3; 14 – расходомер; 15, 17, 39, 46, 48, 50, 52, 53 – сборники;
 16 – теплообменник; 18 – коллектор; 19 – сушильно-прокалочная печь; 21, 27 – циклоны;
 22, 38 – вентиляторы; 23, 28, 42 – затворы «мигалка»; 32 – весы; 33 – мешок с триполифосфатом натрия;
 34 – зашивочная машина; 35 – шлюзовые затворы; 36 – дезинтеграторы;
 37 – дробилка-подбрасыватель; 40, 47, 49, 52, 54 – центробежные насосы;
 41 – шнековый конвейер; 43 – топка; 44 – колонна; 45 – насос; 55 – ловушка; 56 – нейтрализатор

Отфильтрованный раствор поступает в сборник 50, а грязные и промывные воды – в сборник 51. Осадок отмывается грязными растворами из сборника 51, и далее домывается горячей водой из сборника 53. Промывные воды уходят в сборник 51, а отмытый осадок убирают с фильтра и применяют в производстве фосфорных удобрений.

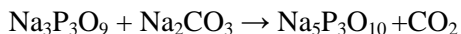
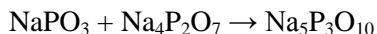
Отфильтрованный раствор из сборника 50 подают в выпарной аппарат с принудительной циркуляцией 10. Далее раствор концентрируют до 47-48% методом выпаривания под вакуумом и собирают в приемнике 48, откуда от насосом передается в напорный сборник 15 при помощи насоса 47. Сборник 48 снабжен змеевиком для контроля температуры в диапазоне 80 – 90 °С. Далее раствор под давлением подают в кольцевой коллектор 18 и распыляют в верхней части сушильно-прокалочной печи 19 механическими форсунками. Сушка осуществляется горячими газами (800 – 900 °С), полученными при сжигании природного газа в топке 43. После осушки сухая смесь фосфатов натрия отправляется на охлаждающие тарелки, откуда она с температурой 30 – 40 °С направляется в шнек 41 и далее в дробилку-подбрасыватель 37 и воздухопроводный сепаратор 30. В нем он разделяется на мелкую фракцию, которая отправляется в циклоны 27 и далее в бункер готового продукта, и крупную фракцию, которая возвращается на дезинтеграторы 36, измельчается и вновь подается в сепаратор. Из бункера 29 полученный пирофосфат натрия подают на склад силосного типа.

Нейтрализацию фосфорной кислоты также можно проводить двухступенчато. На первом этапе ее нейтрализуют до выпадения Na_2SiF_6 ($\text{pH} = 4,5-4,6$), и далее после его отделения, фильтрат донейтрализуют полностью. Последующие этапы обработки раствора аналогичны одноступенчатому типу. При двухступенчатой нейтрализации происходит более полная очистка от фтористых соединений.

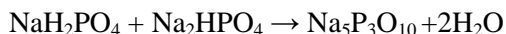
Триполифосфат натрия

Триполифосфат натрия получают нагреванием смеси соединений фосфора при соотношении $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=5:3$. Лабораторные

методы для получения чистого соединения основаны на следующих реакциях:



В производственных условиях его получают согласно следующему уравнению:



Для получения реакционной смеси раствор фосфорной кислоты нейтрализуют содой или щелочью при $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=1,67-1,69$:



Полученный раствор подают в вакуум-выпарные аппараты для концентрирования, из которых он поступает в распылительную сушилку, где происходит высушивание раствора и дегидратация фосфатов с образованием триполифосфата натрия.

Технический триполифосфат натрия получают на основе той же технологической схемы, что и пиррофосфат натрия (рисунк 30). В качестве сырья применяют экстракционную фосфорную кислоту и кальцинированную соду.

При одноступенчатой схеме нейтрализацию проводят до $\text{pH}=6,5-6,7$. Максимальная полнота протекания данной реакции осуществляется при $90 - 95^\circ\text{C}$. В ходе нейтрализации выделяются фосфаты полуторных окислов, кальция и двуокись кремния, которые отфильтровывают. В фильтрате содержится до $20 - 30\%$ пентаоксида фосфора, что позволяет применять их при синтезе фосфорных удобрений. Полученный же раствор упаривают до концентрации солей $50 - 52\%$ и собирают в сборнике 48, куда также поступает раствор аммиачной селитры с содержанием нитрата аммония $55-56\%$. Далее раствор поступает в сборник 15, снабженный змеевиком для поддержания темпера-

туры 80 – 90 °С. Раствор поступает в сушильно-прокалочную печь для осушки и дегидратации солей с образованием триполифосфата натрия.

При двухступенчатой нейтрализации фосфорную кислоту нейтрализуют кальцинированной содой до $\text{pH}=4,4-4,6$ с выпадением фосфатов железа, алюминия, кальция и кремнефторида натрия в виде осадков. Образующиеся осадки отфильтровывают и фильтрат донейтрализуют кальцинированной содой на 62 – 65% по второму водородному иону. Полученный раствор отправляют на выпарку, сушку и дегидратацию.

Технический триполифосфат натрия, полученный по данной технологии, выпускают 3 сортов: улучшенный (для производства синтетических моющих средств), первый и второй (для горнорудной промышленности и других технических целей).

Получение триполифосфата из термической фосфорной кислоты намного проще, так как стадии ее очистка от сульфатов, фтора и упарки фосфоронатриевого раствора не являются необходимыми. Термическую фосфорную кислоту разбавляют водой, так чтобы получить 50%-ный фосфоронатриевый раствор. При этом масса осадка становится значительно меньше. Схема данного процесса представлена на рисунке 31.

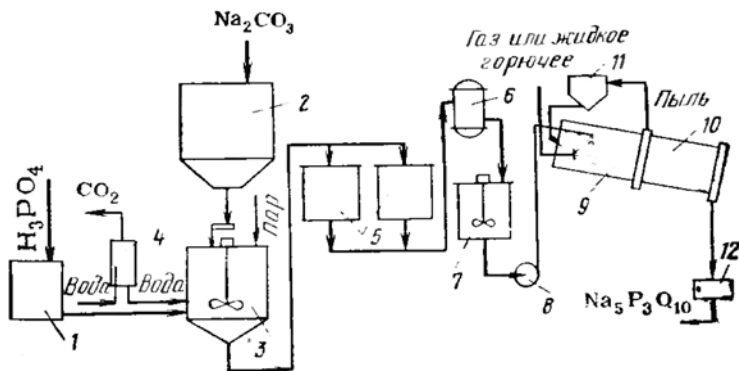


Рисунок 31. Получение триполифосфата натрия из термической ортофосфорной кислоты: 1 – сборник фосфорной кислоты; 2 – бункер; 3, 5 – реакторы; 4 – скруббер; 6 – фильтр; 7 – промежуточный сборник; 8 – центробежный насос; 9 – прокалочная зона барабана; 10 – охлаждаемая зона барабана; 11 – циклон; 12 – дробилка

Термическая фосфорная кислота (75%) из сборника 1 поступает в реактор 3, куда постоянно подается кальцинированная сода из бункера 2, вода и пар. Образующийся раствор поступает в периодически действующие реакторы 5, где его доводят до значений $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=1,67$, далее его осветляют на фильтре 6, пропускают через промежуточный сборник 7 с помощью насоса 8 для распыления в сушильно-прокалочном барабане, который обогревается внутри газовыми и нефтяными горелками. Барабан разделен кольцевой перегородкой на пламенную и нагревательную зоны. В пламенной зоне 9 образуется слой высушенного материала, который постоянно пересыпается при вращении барабана в нагревательную зону, где происходит его полная дегидратация и превращение в конечный продукт. Полученный гранулированный продукт измельчают в мельнице 12.

Более перспективными являются методы получения в башнях с последующей прокалкой продукта в турбокальцинаторе, пример которого приведен на рисунке 32.

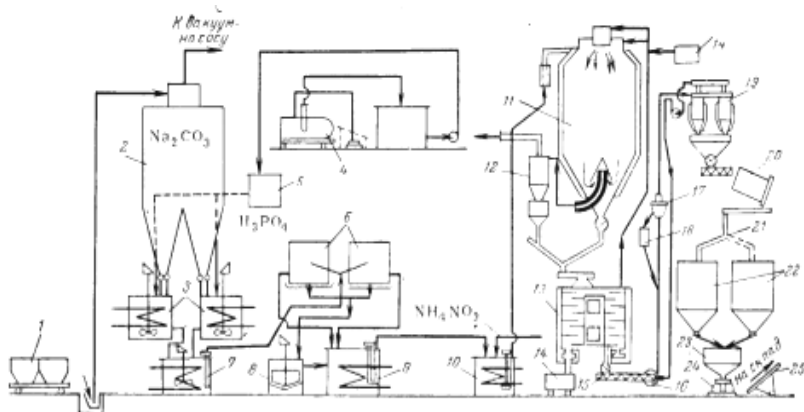


Рисунок 32. Получение триполифосфата натрия с прокалкой в турбокальцинаторе: 1 – содовоз; 2 – бункер для соды; 3 – реакторы; 4 – цистерна с фосфорной кислотой; 5 – напорный бак; 6 – фильтры «ниагара»; 7 – смеситель; 8-10 сборники; 11 – распылительная сушилка; 12 – циклон; 13 – турбокальцинатор; 14 – топки; 15 – шнек; 16 – камерный насос; 17 – сепаратор; 18 – измельчитель; 19 – циклоны; 20, 23 – бункеры; 21 – аэропитатель; 22 – силос; 24 – упаковочная машина; 25 – передвижной контейнер; 26 – сборник

Соду с содовозов выгружают в бункер 2, откуда она порциями поступает в реактор-смеситель 3. Фосфорная кислота нагревается до 45 °С в напорном баке 5 и направляется на нейтрализацию соды, которая проходит в цилиндрическом вертикальном аппарате, снабженном лопастной мешалкой. Нейтрализации проходит за 90 с при температуре 90-100 °С.

После нейтрализации растворы поступают в сборник раствора. Образующийся при нейтрализации диоксид углерода промывают в поглотительной колонне и отправляют в очистители с активированным углем и удаляют из системы. Удаление нерастворимых примесей проводят с помощью фильтрования на фильтрах типа «ниагара» 6 цилиндрической формы с крышкой. После фильтрования фильтр промывают холодной водой, осадок передают в сборник 8. В сборнике 8 его разбавляют водой и его удаляют в отвал песковым насосом. Отфильтрованный раствор направляется в сборник 9 и далее в сборник 10 погружным насосом. В сборник 10 также поступает 50% раствор аммиачной селитры. После этого раствор подают в распылительную сушилку 11 насосами высокого давления. Сухая смесь моно- и динатрийфосфата отправляется в кальцинатор с помощью шнека, куда добавляют 3 – 5% триполифосфата натрия и 1% воды. После окончания прокалики полученный продукт отправляется в дробилку и далее в сепаратор 17 для отделения крупной фракции от мелкой. Крупная фракция возвращается вновь в дробилку для доизмельчения. Мелкая фракция, являющаяся уже товарным продуктом, уносится воздухом и собирается в циклонах 19 и далее выгружается в бункер 20 и далее в два силоса 22. Из силосов полученный продукт подается в упаковочную машину 24 для фасовки в мешки, в которых триполифосфат натрия может храниться и транспортироваться.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

РАБОТА № 1.

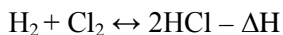
Получение синтетической соляной кислоты

Цель работы. Моделирование процесса прямого синтеза хлористого водорода и его абсорбции.

Сущность метода. Соляную кислоту получают прямым синтезом хлористого водорода из хлора и водорода с последующим поглощением образовавшегося продукта водой.

Процесс состоит из двух стадий.

1. *Окисление* водорода хлором с образованием хлористого водорода:



Реакция окисления представляет собой обратимую гомогенную экзотермическую реакцию и протекает в форме спокойного невзрывчатого горения водорода в хлоре. С ростом температуры равновесие сдвигается влево, однако для того чтобы обеспечить достаточную скорость процесса, реакцию синтеза в промышленных условиях ведут при 2500 °С. Из санитарных соображений при проведении реакции необходимо достигнуть возможно более полного использования хлора. Поэтому процесс проводят в избытке водорода около 0,1 об. долей. В этих условиях состав хлороводородной смеси находится между нижним и верхним пределами взрывчатости.

2. *Абсорбция* хлористого водорода водой с образованием соляной кислоты:



Реакция абсорбции представляет обратимый экзотермический гетерогенный процесс и приводит к образованию гидратов хлористого водорода различного состава, растворенных в воде.

Тепловой эффект процесса абсорбции, а также концентрация получаемой соляной кислоты зависят от содержания хлористого водорода в газе синтеза, поступающем на абсорбцию. Без отвода тепла из системы невозможно получить соляную кислоту концентрацией выше азеотропа (0,202 мас. долей). В промышленных условиях для получения продукта более высокой концентрации используют синтез-газ, содержащий до 0,9 об. долей хлористого водорода, ведут процесс в адиабатических условиях с использованием теплоты абсорбции для испарения йоды из системы и применяют несколько последовательно соединенных абсорберов.

Аппаратура и посуда. Мерная колба на 100 мл, коническая колба на 200 мл, установка для получения соляной кислоты.

Установка для получения соляной кислоты (рисунок 1) состоит из системы подачи хлора и водорода, контактной печи и системы абсорбции хлористого водорода.

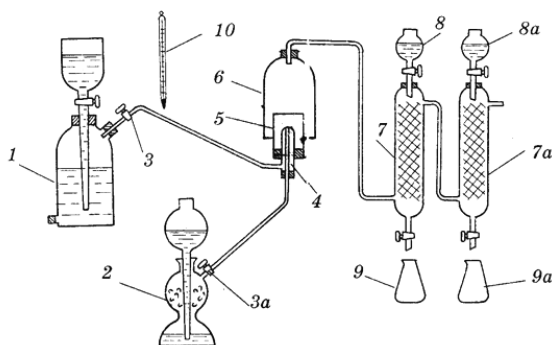


Рисунок 1. Установка для получения соляной кислоты

Система подачи включает градуированный газометр (1) с хлором и аппарат Киппа (2) для получения водорода. Для снижения растворимости хлора газометр заполнен не водой, а насыщенным раствором хлорида натрия. С помощью кранов (3) и (3a) регулируется подача хлора и водорода в контактную печь.

Контактная печь состоит из горелки (4), состоящей из двух концентрически расположенных стеклянных трубок, закрепленной с помощью пробки в защитном стеклянном чехле (5) и коло-

кола (6). По внешней трубке горелки подается хлор, по внутренней – водород. Для обеспечения спокойного горения и получения устойчивого пламени выходное отверстие горелки не должно превышать по диаметру 0,5-1,0 мм.

Колокол (6) соединен резиновой трубкой с системой абсорбции, состоящей из двух последовательно включенных абсорберов (7) и (7а). Абсорберы выполнены в виде стеклянных колонок, имеют насадку из обрезков стеклянных трубок и снабжены капельными воронками (8) и (8а). Под абсорберами устанавливаются приемники в виде конических колб (9) и (9а). Второй по ходу газа абсорбер соединен с водоструйным насосом, с помощью которого в системе создается разрежение. Для замера температуры хлора в газометре служит термометр (10).

Реактивы. Хлор (газ), при отсутствии хлора в баллоне: соляная кислота (плотность 1,1 г/мл), перманганат калия или оксид марганца (IV); цинк (гранулированный); хлорид натрия (насыщенный раствор), гидроксид натрия (раствор 0,1 моль/л); фенолфталеин (спиртовой раствор); серная кислота (раствор 0,3 мас. долей).

Методика выполнения работы. Выполнение работы состоит из следующих операций:

- 1) наполнение газометра и зарядка аппарата Киппа;
- 2) сборка аппаратуры;
- 3) проверка чистоты водорода;
- 4) проведение реакции;
- 5) определение содержания соляной кислоты;
- 6) расчеты и оформление результатов.

Наполнение газометра. Газометр наполняют насыщенным раствором хлорида натрия. Верхнюю трубку с краном присоединяют к баллону с хлором или к установке для получения хлора и, открыв кран, наполняют газометр газом, собирая вытекающий раствор хлорида натрия в емкость. *Наполнение газометра хлором проводят только под хорошо работающей тягой!*

Для получения хлора собирают прибор, состоящий из колбы Вюрца с капельной воронкой и присоединенной к колбе промывной склянкой. В колбу помещают перманганат калия или оксид марганца (IV). Перманганат калия предварительно смачивают водой. Капельную воронку наполняют соляной кислотой, а

в промывную склянку наливают воду. Установку присоединяют к газометру. Открывая кран капельной воронки, постепенно добавляют в колбу соляную кислоту. Скорость выделения газа контролируют по пузырькам в промывной склянке.

Зарядка аппарата Киппа. Аппарат Киппа заряжают цинком и разбавленной серной кислотой по известной методике.

Проверка чистоты водорода. Водород, подаваемый в горелку, не должен содержать воздух. Для проверки чистоты водорода колокол (6) отводят от горелки (4), накрывают горелку пробиркой и, открыв кран аппарата Киппа, собирают водород в пробирку, вытесняя из нее воздух. Водород в пробирке поджигают (ОЧКИ!). Отсутствие резкого хлопка при воспламенении свидетельствует о чистоте водорода.

Проведение реакции. После проверки водорода на чистоту, вынимают горелку (4) вместе с пробкой из чехла (5), открывают кран аппарата Киппа и поджигают водород. С помощью крана на аппарате устанавливают длину пламени около 10 мм. Затем открывают краны газометра и, пуская в него тонкой струей раствор хлорида натрия, начинают подавать в горелку хлор. Ток хлора регулируют краном газометра (3) так, чтобы пламя приобрело серовато-зеленую окраску. После этого вставляют горелку в чехол (5), отмечают на шкале газометра начальный объем хлора в нем и *сразу же* включают водоструйный насос, открывая водопроводный кран не более чем на $1/4 - 1/2$ оборота. Наблюдают заполнение абсорберов (7) и (7а) туманом соляной кислоты. Открывают краны воронок 8 и 8а и абсорберов (7) и (7а) и медленно, со скоростью 1 капля в 10 – 20 секунд, приливают воду в абсорберы. Стекающую из них в приемники (9) и (9а) жидкость периодически вновь заливают в воронки, закрывают на это время краны абсорберов. После того как будет израсходовано 500 – 600 мл хлора, закрывают краны: сначала – газометра, затем – аппарата Киппа. Отмечают по шкале газометра конечный объем хлора в нем, температуру по термометру (10) и атмосферное давление.

Определение содержания соляной кислоты. После того как жидкость из абсорберов полностью стекла в приемники, абсорберы медленно, по каплям, промывают в несколько приемов 50 мл дистиллированной воды, собирая промывные воды в

те же приемники. Полученные растворы переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят ее содержимое до метки и перемешивают. В коническую колбу на 200 мл отбирают пипеткой 10 мл раствора из мерной колбы, разбавляют 50 мл дистиллированной воды, добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления устойчивого розового окрашивания.

Расчеты и оформление результатов. Количественным показателем процесса получения синтетической соляной кислоты является выход ее в расчете на 100%-ный хлористый водород.

Выход хлористого водорода от теоретического количества его рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}}, \quad (1)$$

где: η – выход в долях единицы;

$m_{\text{п}}$ – масса хлористого водорода, полученного в работе, г;

$m_{\text{т}}$ – масса хлористого водорода, эквивалентная массе хлора, введенного в реакцию, г.

Величина m определяется из уравнения синтеза как:

$$m_{\text{т}} = \frac{2M_1}{M_2} m_{\text{хл}}, \quad (2)$$

где: $M_1 = 36,4$ – молярная масса хлористого водорода;

$M_2 = 70,9$ – молярная масса хлора;

$m_{\text{хл}}$ – масса хлора, введенного в реакцию, г.

Масса хлора, введенного в реакцию, определяется по объему его, пропущенного через контактную печь за время опыта:

$$m_{\text{хл}} = \frac{V_{\text{Cl}} \cdot (P - p) \cdot 273 \cdot M_2}{1013 \cdot (273 + t) \cdot 22,4}, \quad (3)$$

где: V_{Cl} – объем хлора при температуре t °C, л;

P – барометрическое давление, гПа;

p – давление водяных паров при температуре t °C, гПа, °C;

t – температура хлора по термометру (10), °C.

Давление водяных паров берут из таблицы 1.

Таблица 1

Давление водяных паров

Температура, °C	10	12	14	16	18	20	22	24	26
Давление, гПа	13,3	16,0	18,6	21,3	24,0	26,7	29,3	32,0	34,6

Подставив значения M_1 , M_2 и $m_{\text{хл}}$, получим расчетную формулу для определения массы хлора m_T :

$$m_T = \frac{0,876 \cdot V_{\text{Cl}} \cdot (P-p)}{273+t}. \quad (4)$$

Масса хлористого водорода, полученная в работе $m_{\text{п}}$, определяется по результатам титрования раствора соляной кислоты из абсорберов:

$$m_{\text{п}} = \frac{0,00364 \cdot V \cdot v_1}{v}, \quad (5)$$

где: V_1 – объем раствора гидроксида натрия на титрование, мл;

V – объем мерной колбы, мл;

v – объем пробы для титрования, мл;

0,00364 – масса хлористого водорода, эквивалентная 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/л.

Подставив эти значения в (5), получим:

$$m_{\text{п}} = 0,00364 \cdot v_1. \quad (6)$$

Подставив значения m_T и $m_{\text{п}}$ в (1), получим расчетную формулу выхода соляной кислоты в долях единицы:

$$\eta = \frac{0,042 \cdot v_1 \cdot (273+t)}{(P-p) \cdot V_{\text{Cl}}}. \quad (7)$$

Результаты работы оформляют в виде таблицы 2.

Таблица 2

Результаты работы

Введено хлора					Получено HCl		η дол. ед.
V _{Cl} , мл	t, °C	P, гПа	p, гПа	m _T , г	v ₁ , мл	m _п , г	

Контрольные вопросы:

1. Опишите методы синтеза соляной кислоты.
2. Перечислите и поясните стадии синтеза синтетической соляной кислоты.
3. Опишите установку для получения соляной кислоты.
4. Перечислите и раскройте суть этапов данной работы.
5. Опишите процесс наполнения газометра.
6. Опишите процесс определения чистоты водорода.
7. Охарактеризуйте методы определения содержания соляной кислоты.
8. Поясните расчет выхода соляной кислоты.

РАБОТА № 2.

Получение азотной кислоты окислением аммиака

Цель работы. Моделирование процесса получения разбавленной азотной кислоты окислением аммиака.

Сущность метода. Разбавленную азотную кислоту получают окислением аммиака при атмосферном давлении с последующим поглощением образовавшихся нитрозных газов водой. Процесс состоит из трех стадий.

1. Окисление газообразного аммиака кислородом воздуха с образованием оксида азота (II):



Реакция окисления представляет необратимую экзотермическую реакцию гетерогенного катализа и протекает в газовой фазе над контактной массой, содержащей катализаторы – оксид ванадия (V), оксид марганца (IV) или оксид хрома (III). Одновременно с основной реакцией в системе протекают побочные реакции образования оксида азота (I):

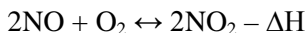


и молекулярного азота



Основная реакция селективно ускоряется в присутствии катализатора. Скорость реакции проходит через максимум при 800°C и времени контактирования около тысячных долей секунды.

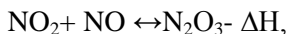
2. Окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV) – доокисление.



Реакция доокисления – это гомогенная обратимая экзотермическая реакция, протекающая в газовой фазе. Зависимость скорости этой реакции от температуры имеет аномальный характер: при понижении температуры ее скорость возрастает. Так как равновесие этой системы смещается вправо также при понижении температуры, реакцию проводят без нагревания. Одновременно с реакцией доокисления в системе протекают реакции димеризации оксида азота (IV)



и образования оксида азота (III)



в результате чего образуются нитрозные газы, представляющие смесь различных оксидов азота, кислорода и молекулярного азота.

3. Абсорбция оксида азота (IV) водой



Реакция абсорбции – это обратимая экзотермическая реакция хемосорбции, протекающая в системе «газ-жидкость». Степень абсорбции оксида азота (IV), содержание его в нитрозных газах и концентрация образующейся при поглощении азотной кислоты функционально связаны. Из нитрозного газа, содержа-

щего 0,11 об.долей оксида азота (IV), при атмосферном давлении и температуре 25 °С, то есть параметрах процесса, невозможно получить азотную кислоту концентрацией выше 0,52 мас. долей.

Аппаратура и приборы. Мерный цилиндр, ареометр для интервала плотностей 0,90 – 1,00 г/мл, мерная колба на 250 мл, коническая колба на 200 мл, установка для получения азотной кислоты.

Установка для получения азотной кислоты окислением аммиака (рисунок 1) состоит из системы подачи аммиака и воздуха, контактного аппарата, окислительной колбы и системы абсорбции нитрозных газов.

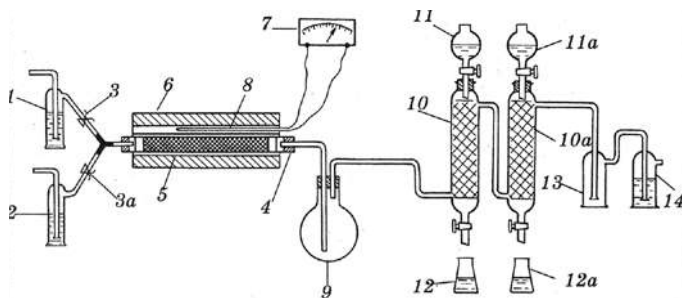


Рисунок 1. Установка для получения азотной кислоты

Система подачи включает промывную склянку (1) с водным раствором аммиака и промывную склянку для контроля скорости подачи воздуха (2), наполненную водой. С помощью зажимов (3) и (3a) регулируется ток аммиака и ток воздуха, подаваемых в контактный аппарат.

Контактный аппарат представляет собой горизонтально расположенную фарфоровую трубку (4), наполненную катализаторной массой (5). Трубка вставлена в электропечь (6). Температура в контактном аппарате поддерживается на заданном уровне регулирующим пирометрическим милливольтметром (7) с помощью термопары (8). Через стеклянные трубки, вставленные в пробки в выступающих из печи концах трубки (4), контактный аппарат соединяется с системой подачи и окислительной колбой (9).

Система абсорбции нитрозных газов состоит из последовательно соединенных абсорберов (10) и (10а), выполненных в виде стеклянных колонок с насадкой из обрезков стеклянных трубок. Абсорберы снабжены капельными воронками (11) и (11а) и приемниками в виде колб (12) и (12а). Со вторым по ходу газа абсорбером (10а) последовательно соединены пустая промывная склянка (13) для улавливания брызг и промывная склянка (14), наполненная 20%-ным раствором гидроксида натрия. Слянка (14) соединена с водоструйным насосом, с помощью которого через систему просасывается воздух.

Реактивы. Аммиак (20%-ный водный раствор), катализатор марки СВД или БАВ. При отсутствии готового катализатора: оксид ванадия (V) или ванадат аммония, бихромат аммония; гидроксид натрия (20%-ный раствор); гидроксид натрия (раствор 0,1 моль/л); фенолфталеин (спиртовой раствор).

Методика выполнения работы. Выполнение работы состоит из следующих операций:

- приготовление катализатора;
- заполнение реакционной трубки;
- определение содержания аммиака в исходном растворе;
- сборка аппаратуры;
- проведение реакции;
- определение содержания азотной кислоты;
- определение содержания аммиака в растворе после реакции;
- расчеты и оформление результатов.

Приготовление катализатора. Кроме промышленных катализаторов СВД и БАВ, в работе можно применять предварительно приготовленные окиснованадиевый и окиснохромовый катализаторы.

Для приготовления ванадиевого катализатора измельченный асбест пропитывают концентрированным раствором ванадата аммония, прокаливают в муфельной печи при 500 – 600 °С, охлаждают и после измельчения отсеивают от пыли. Можно также применять ванадиевый катализатор, используемый в работе по получению серной кислоты и олеума.

Для приготовления хромового катализатора бихромат аммония нагревают до разложения (ТЯГА!), отсеивают образовав-

шийся оксид хрома (III) от пыли и применяют в виде крупнозернистого порошка.

Заполнение реакционной трубки. Трубку (4) отсоединяют от системы и заполняют катализаторной массой так, чтобы она занимала почти всю длину трубки, находящуюся в печи. Для этого в трубку вводят рыхлый тампон из асбестовой ваты, располагая его на нужном расстоянии от конца трубки, засыпают катализатор и вводят второй тампон.

Трубку кладут горизонтально и постукиванием образуют над слоем катализатора канал для прохода газа. Если применяются промышленные катализаторы (так как катализаторная масса используется многократно), первая и вторая операции могут быть опущены.

Определение содержания аммиака в исходном растворе. Водный раствор аммиака наливают в мерный цилиндр, доводят его температуру до 20 °С, охлаждая под краном водой, и определяют плотность раствора ареометром.

Сборка аппаратуры. Установку собирают в соответствии с рисунком 1. В склянку (2) наливают 40 мл воды, а в склянку 1 – 40 мл раствора аммиака, плотность которого была определена ранее. В капельные воронки абсорберов (11) и (11а) наливают по 15 мл дистиллированной воды, а в склянку (14) – 15 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия. Датчик пирометрического вольтметра (7) устанавливают на температуру 800 – 820 °С и включают обогрев электропечи.

Проведение реакции. По достижении печью заданной температуры (**НЕ РАНЕЕ!**) осторожно включают водоструйный насос и с помощью зажимов (3) и (3а) устанавливают ток воздуха, проходящего через промывные склянки (1) и (2) так, чтобы через них проходило одинаковое количество пузырьков – около 2-3 в секунду. При правильном соотношении аммиака и воздуха окислительная колба (9) вскоре заполняется желтым газом – оксидом азота (IV), что легко установить, поместив за колбой экран из белой бумаги. Если в колбе появляется белый дым вследствие образования кристалликов нитрата и нитрита аммония, что свидетельствует о недостатке кислорода в системе, ток воздуха, проходящего через склянку с аммиаком (1), следует уменьшить.

Открывая краны капельных воронок (11) и (11a) и краны абсорберов (10) и (10a), медленно, со скоростью 1 капля в 5 секунд приливают воду в абсорберы. Стекающую в приемники (12) и (12a) жидкость периодически испытывают на присутствие азотной кислоты бумагой конго и вновь заливают в капельные воронки, повторяя процесс. Через 40 – 45 минут закрывают зажим (3), прекращая подачу аммиака в контактный аппарат, и продолжают пропускать через установку воздух до исчезновения желтого газа в колбе (9). Затем выключают электропечь и разбирают установку, отсоединяя промывную склянку с раствором аммиака (1), окислительную колбу (9) и абсорберы (10) и (10a).

Определение содержания азотной кислоты. Для определения содержания азотной кислоты в продуктах реакции дают стечь жидкости из абсорберов в приемники (12) и (12a) и ополаскивают ею окислительную колбу (9). Раствор переводят в мерную колбу на 250 мл. Абсорберы медленно, по каплям промывают из капельных воронок дистиллированной водой. Приемники и окислительную колбу споласкивают четырьмя порциями по 10 мл дистиллированной воды, контролируя присутствие в промывных водах азотной кислоты бумагой конго. Все промывные воды присоединяют к раствору азотной кислоты в мерной колбе, доводят ее содержимое до метки и перемешивают. В коническую колбу на 200 мл отбирают из мерной колбы 25 мл раствора, добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия.

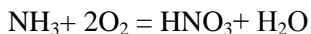
Определение содержания аммиака. Раствор аммиака из промывной склянки (1) переливают в мерный цилиндр и определяют плотность раствора и его объем так, как это описано выше.

$$\eta = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{г}}}, \quad (1)$$

где: $m_{\text{п}}$ – масса азотной кислоты, полученной в работе, г;

$m_{\text{г}}$ – масса азотной кислоты, эквивалентная массе аммиака, пропущенного через реакционную трубку за время опыта, г.

Масса $m_{\text{г}}$ рассчитывается в предположении, что процесс окисления аммиака описывается суммарным уравнением:



а потери аммиака при синтезе отсутствуют. Тогда:

$$m_T = \frac{63 \cdot m_{\text{аммиак}}}{17} = 3,7 m_{\text{аммиак}}.$$

Масса аммиака, введенного в реакцию, $m_{\text{аммиак}}$ определяется по результатам измерения плотности и объема раствора его до и после реакции:

$$m_{\text{аммиак}} = A_1 V_1 - A_2 V_2,$$

где: V_1 – объем раствора в склянке до реакции, мл;

V_2 – объем раствора в склянке после реакции, мл;

A_1 и A_2 – содержание аммиака в этих растворах при 15 °С, соответственно.

Для определения A_1 и A_2 по определенной плотности раствора аммиака входят в таблицу 1 и находят искомые величины. Для промежуточных значений плотности проводят соответствующую интерполяцию.

Таблица 1

Содержание аммиака в водном растворе при 15 °С

Плотность раствора, г/мл	Содержание NH_3 , г/мл	Плотность раствора, г/мл	Содержание NH_3 , г/мл	Плотность раствора, г/мл	Содержание NH_3 , г/мл
0,994	0,014	0,964	0,085	0,942	0,141
0,992	0,018	0,962	0,090	0,940	0,147
0,990	0,023	0,960	0,095	0,938	0,152
0,986	0,032	0,958	0,100	0,936	0,157
0,982	0,042	0,954	0,111	0,934	0,163
0,980	0,047	0,952	0,116	0,932	0,168
0,794	0,061	0,950	0,121	0,930	0,173
0,970	0,071	0,948	0,126	0,926	0,184
0,968	0,076	0,946	0,131	0,922	0,195
0,965	0,080	0,944	0,136	0,920	0,200

Масса азотной кислоты, полученной в работе, m_n определяется по результатам титрования пробы жидкости, собранной

в абсорберах и окислительной колбе, и рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{п}} = \frac{0,0063 \cdot V \cdot v_1}{v}, \quad (2)$$

где: V_1 – объем раствора гидроксида натрия на титрование, мл;

v – объем пробы для титрования, мл;

V – объем мерной колбы, мл;

0,0063 – масса азотной кислоты, эквивалентная 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л.

Тогда из (1) выход азотной кислоты:

$$\eta = \frac{0,0063 \cdot V \cdot v_1}{3,7v(A_1 v_1 - A_2 v_2)}. \quad (3)$$

Подставив в (3) численные значения величин, получим расчетную формулу для определения выхода азотной кислоты

$$\eta = \frac{6,3 \cdot v_1}{3,7(40A_1 - A_2 v_2)} = \frac{1,7 \cdot v_1}{49A_1 - A_2 v_2}. \quad (4)$$

Полученные данные оформляют в виде таблицы 2.

Таблица 2

Результаты работы

Введено аммиака					Получено азотной кислоты			η , дол. ед.
v_1 , мл	v_2 , мл	A_1 , г/мл	A_2 , г/мл	m_{NH_3} , г	m_t , г	v_1 , мл	$m_{\text{п}}$, г	

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте методы получения азотной кислоты.
2. Охарактеризуйте контактную массу.
3. Опишите установку для получения азотной кислоты окислением аммиака.
4. Перечислите этапы проведения работы.
5. Опишите приготовление катализатора.
6. Охарактеризуйте методы определения азотной кислоты.
7. Объясните расчет выхода азотной кислоты.

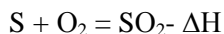
РАБОТА № 3.

Получение серной кислоты и олеума контактным способом

Цель работы. Моделирование процесса получения серной кислоты и олеума из серы контактным способом.

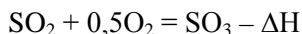
Сущность метода. Серную кислоту и олеум получают из серы по «короткой» схеме. Процесс состоит из трех последовательных стадий.

1. Сжигание серы в токе кислорода и получение **печного** газа:



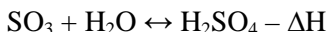
Сжигание серы – гетерогенная экзотермическая реакция. Для повышения скорости реакции, обеспечения устойчивого горения и уменьшения объема печного газа, поступающего на контактирование, сжигание серы ведут в токе кислорода.

2. Окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI):



Окисление оксида серы (IV), или контактирование, является обратимой экзотермической реакцией гетерогенного катализа. Контактная масса состоит из катализатора (оксида ванадия (V)), активаторов (сульфатов калия, бария и алюминия или пиросульфатов калия и натрия) и носителя (алюмосиликатов или аморфной кремневой кислоты). Так как с повышением температуры контактирования скорость реакции возрастает, а равновесная степень окисления оксида серы (IV) падает, то каждой степени контактирования соответствует некоторая оптимальная температура, при которой скорость окисления максимальна. В связи с этим, для достижения возможно большей степени контактирования температуру при данном времени контактирования поддерживают на некотором оптимальном уровне, а в реакционную зону вводят дополнительно кислород.

3. Абсорбция оксида серы (VI) водой:



Поглощение оксида серы (IV) водой – обратимая экзотермическая реакция хемосорбции. Скорость ее достигает максимума при минимальном парциальном давлении паров воды над поглотителем. Данному условию отвечает серная кислота азеотропного состава (98,3% масс.) В работе для простоты эксперимента в качестве абсорбента применяется вода, а при получении олеума твердый оксид серы (VI) растворяют в концентрированной серной кислоте. При использовании в качестве поглотителя воды поглощение оксида серы (VI) сопровождается образование тумана серной кислоты, который улавливается электрофилтром.

Содержание работы. Работа состоит из двух частей: получение серной кислоты и получение олеума. Обе части работы выполняются на одной установке и различаются устройством системы поглощения оксида серы (VI) и метод м анализа продуктов реакции.

Аппаратура. Установка для получения серной кислоты и олеума (рисунок 1) состоит из системы сжигания серы и очистки кислорода и печного газа, контактного аппарата и системы поглощения оксида серы (VI).

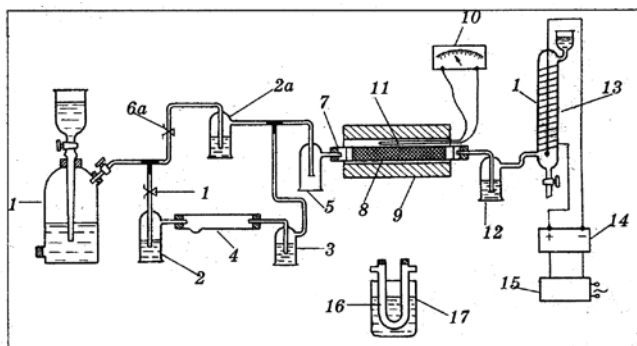


Рисунок 1. Установка для получения серной кислоты и олеума

Система сжигания включает газометр с кислородом (1) промывные склянки с концентрированной серной кислотой для осушки кислорода (2) и (2a), промывную склянку с концентрированной серной кислотой для поглощения частиц несгоревшей серы и осушки печного газа (3), печь для сжигания серы в виде

трубки из тугоплавкого стекла с расширением (4) и пустую промывную склянку для улавливания брызг серной кислоты (5). Зажимы (6) и (6а) служат для регулирования тока кислорода, поступающего из газометра в печь.

Контактный аппарат представляет собой горизонтально расположенную фарфоровую трубку (7), заполненную катализаторной массой (8). Трубка вставлена в электропечь (9). Температура в контактном аппарате поддерживается на заданном уровне пирометрическим регулирующим милливольтметром (10) с помощью термопары (11), введенной в печь. Через стеклянные трубки, вставленные в пробки и выступающих из печи концов трубки (7) контактный аппарат соединяется с системой сжигания и системой поглощения.

Система поглощения оксида серы (IV) при получении серной кислоты состоит из абсорбера в виде поглотительной склянки (12), наполненной дистиллированной водой, и электрофильтра (13) с индукционной катушкой (14), питаемой от электросети через выпрямитель (15). При получении олеума к системе поглощения дополнительно присоединяется U – образная трубка (16), расположенная между контактными аппаратом (7) и абсорбером (12). Трубка помещена в стакан (17), наполненный смесью поваренной соли и льда.

2. Пипетка для отбора проб и анализа концентрированных кислот (пипетка Лунге-Рея) представлена на рисунке 2.



Рисунок 2. Пипетка Лунге-Рея

Реактивы. Сера, катализатор промышленный марок БАВ или СВД. При отсутствии готового катализатора: оксид ванадия (V), асбест измельченный, нитрат серебра, нитрат бария; гидроксид натрия (раствор 0,1 моль/л), серная кислота (2%-ный раствор), перманганат калия (раствор 0,01 моль/л), серная кислота (плотность – 1,98); фенолфталеин (раствор).

Методика выполнения работы. Выполнение работы включает следующие операции:

- приготовление катализатора;
- заполнение реакционной трубки;
- сборка аппаратуры и проверка ее на герметичность;
- проведение процесса;
- определение содержания серной и сернистой кислот;
- расчеты и оформление результатов.

Если в работе применяются готовые промышленные катализаторы многократного действия, на которых можно **проводить** несколько операций контактирования, то две первые операции из указанных выше при выполнении работы могут быть исключены.

Приготовление катализатора. При отсутствии промышленных катализаторов приготавливают окисный ванадиевый катализатор на носителе – асбесте. Для приготовления катализатора 5 г оксида ванадия (V) тщательно смешивают с 50 г измельченного асбеста, пропитывают 0,5 %-ными растворами нитрата серебра и нитрата бария и сушат на воздухе. Сухую катализаторную массу прокаливают в муфельной печи при 650 – 700 °С.

Заполнение реакционной трубки. Трубку 7 отсоединяют от системы и заполняют катализаторной массой так, чтобы последняя занимала 2/3 длины трубки, находящейся в печи. Для этого в трубку вводят тампон из слабо свернутой асбестовой ваты, располагая его на нужном расстоянии от переднего хода газа конца трубки, засыпают катализаторную массу и вводят второй тампон. Замеряют длину слоя катализаторной массы и рассчитывают ее объем по формуле:

$$V_{\text{к}} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot l}{4}, \quad (1)$$

где: l – длина слоя катализатора, см;

d – внутренний диаметр реакционной трубки, см.

Сборка аппаратуры и проверка ее на герметичность. Установку собирают в соответствии с рисунком 1. В расширение трубки (4) помещают навеску серы 0,25 – 0,35 г, взятую на аналитических весах. В абсорбер (12) наливают 100 – 125 мл

дистиллированной воды. Промывные склянки (2) и (2а) и (3) наполняют концентрированной серной кислотой. Датчик пирометрического вольтметра (10) устанавливают на температуру 500°C и включают обогрев печи (9). Открывают оба крана газометра 1 и пропускают через установку слабый ток кислорода, регулируя его с помощью зажимов (6) и (6а) так, чтобы в промывных склянках число проходящих пузырьков газа было одинаковым и составляло 1-2 пузырька в секунду. При герметичности установки в абсорбере (12) должны также появиться пузырьки газа.

Проведение процесса. Проводят два сжигания: одно для получения серной кислоты, другое – для получения олеума.

а) Получение серной кислоты. Через пять минут после достижения установкой герметичности осторожно нагревают слабым пламенем горелки расширение трубки (4) с навеской серы (ОЧКИ!). После того как сера загорится (**ВОЗМОЖНА ВСПЫШКА!**), горелку отставляют и с помощью зажимов б и ба увеличивают подачу кислорода, регулируя ее так, чтобы горение серы было спокойным и протекало с небольшим пламенем. Если сера погаснет, то трубку следует снова нагреть горелкой до воспламенения серы. Как только в абсорбере (12) появится серноокислотный туман, включают индукционную катушку (14), приводя в действие электрофильтр (13). При правильной работе электрофильтра в его газоотводной трубке не должен появляться серноокислотный туман. Сжигание навески серы должно продолжаться в течение не менее **пяти** минут.

ВНИМАНИЕ! Электрофильтр находится под высоким напряжением. При включенной индукционной катушке к обкладке электрофильтра прикасаться *запрещается*.

После того как навеска серы сгорела, нажим б накрывают и продолжают пропускать через контактный аппарат ток кислорода при той же температуре еще в течение 15 минут. После того, как в абсорбере (12) прекратится образование тумана, закрывают нажим ба и краны газометра, немедленно отсоединяют от системы печь для сжигания серы (4) и контактный аппарат (7), выжимая из них пробки, выключают индукционную катушку и отсоединяют абсорбер (12).

б) *Получение олеума.* Перед сборкой аппаратуры U-образную трубку 16 взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г и присоединяют к системе между контактным аппаратом (7) и абсорбером (12). Трубку погружают в стакан, наполненный смесью поверенной соли и льда, и проводят процесс как описано выше. По окончании реакции U-образную трубку (16) и абсорбер (12) отсоединяют от системы и трубку взвешивают.

Анализ продуктов реакции. В абсорбере (12) образуется водный раствор серной и сернистой кислот, а в U-образной трубке (16) отлагаются кристаллы оксида серы (VI).

Для определения серной и сернистой кислот содержимое абсорбера встряхивают до поглощения серноокислотного тумана жидкостью и переливают в мерную колбу на 250 мл. Абсорбер промывают дистиллированной водой и промывные воды присоединяют к содержимому колбы. Электрофильтр также промывают. Для этого заливают в него через верхнее отверстие дистиллированную воду и, открывая кран, дают медленно стечь ей по стенкам фильтра, собирая воду в стаканчик. Затем содержимое стаканчика вновь заливают в фильтр и операцию промывки повторяют. Промывные воды переносят в ту же мерную колбу, доводят ее содержимое до метки и перемешивают.

В полученном водном растворе кислот определяют сначала общую кислотность, то есть суммарное содержание серной и сернистой кислот, ацидометрическим методом, а затем содержание сернистой кислоты методом перманганометрии.

Для определения общей кислотности в коническую колбу на 200 мл отбирают из мерной колбы 50 мл раствора, добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

Для определения сернистой кислоты в другую колбу на 200 мл отбирают из мерной колбы 50 мл раствора, добавляют к нему 10 мл серной кислоты концентрацией 1 моль/л и титруют раствором перманганата калия до появления устойчивого розового окрашивания раствора.

Для определения оксида серы (VI), закристаллизовавшегося в трубке (16), его переводят в олеум. Для этого в трубку приливают из бюретки 1 мл концентрированной серной кислоты плотностью 1,98 г/мл и, обмывая ею стенки трубки, растворяют

кристаллы оксида серы (VI). Трубку взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г, после чего отбирают из нее в пипетку Лунге-Рея (рисунок 2) часть образовавшегося олеума. Для взятия пробы олеума снимают с пипетки пришлифованный колпачек (3), надевают на верхний конец пипетки резиновую трубку и при закрытом кране (2) и открытом кране (1) втягивают грушей воздух из пипетки, создавая в расширении ее разрежение, после чего кран (1) закрывают. Резиновую трубку с пипетки снимают. Затем опускают оттянутый конец пипетки в трубку с олеумом и, открывая кран (2), втягивают некоторое количество жидкости в пипетку. Конец пипетки обтирают фильтровальной бумагой, надевают колпачок (3) и взвешивают пипетку на аналитических весах. В колбу на 200 мл наливают около 100 мл дистиллированной воды и, сняв с пипетки колпачек, осторожно открывают сначала кран (2) и затем кран (1), давая стечь в колбу 2-3 капли олеума, после чего краны закрывают. *Не вытирая кончики пипетки*, надевают на нее колпачок (3) и вновь взвешивают пипетку. К содержимому колбы добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, как описано выше.

Аналогично проводят холостое титрование концентрированной серной кислотой, используемой для растворения кристаллов оксида серы (VI).

Расчеты и оформление результатов. Количественными показателями в процессе получения серной кислоты из олеума являются выход их в расчете на серу и степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI).

Выход серной кислоты в долях единицы от теоретического рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}}, \quad (2)$$

где: $m_{\text{п}}$ – масса серной кислоты, полученной в работе, г;

$m_{\text{т}}$ – масса серной кислоты, эквивалентная навеске серы, рассчитываемая в предположении, что сера не содержит примесей. Тогда:

$$m_{\text{т}} = \frac{98 \cdot m}{32} = 3,06 \cdot m. \quad (3)$$

Масса m_{Π} определяется как разность суммарной массы серной и сернистой кислот, то есть общей кислотности в пересчете на серную кислоту ($m_{об}$), и массы сернистой кислоты, найденной титрованием перманганатом калия, также в пересчете на серную кислоту:

$$m_{\Pi} = m_{об} - m_c. \quad (4)$$

Массу сернистой кислоты в пересчете на серную рассчитывают по формуле:

$$m_c = \frac{0,00245 \cdot V \cdot v_1}{v}, \quad (5)$$

где: v_1 – объем раствора перманганата калия на титрование, мл;

v – объем пробы, взятой для титрования, мл;

V – объем мерной колбы, мл;

0,00245 – масса серной кислоты в пересчете на серную, эквивалентная 1 мл раствора перманганата калия концентрацией 0,01 моль/л.

Общую кислотность рассчитывают:

а) при получении серной кислоты по формуле:

$$m_{об.} = \frac{0,0049 \cdot V \cdot v_2}{v}, \quad (6)$$

где: v_2 – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, мл;

v – объем пробы для титрования, мл;

v – объем мерной колбы, мл;

0,0049 – масса серной кислоты, эквивалентная 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л.

б) При получении олеума по формуле:

$$m_{об.} = m_{абс} + m_{тр.}, \quad (7)$$

где: $m_{абс}$ – масса серной и сернистой (в пересчете на серную) кислот, поглощенных в абсорбере, рассчитанная по формуле (7), г;

$m_{тр.}$ – масса оксида серы (VI), закристаллизовавшегося в трубке в пересчете на серную кислоту, г.

Массу $m_{\text{тр}}$ определяют как

$$m_{\text{тр}} = \frac{0,0049 \cdot m_1 \cdot v_3}{m_3} - \frac{0,0049 \cdot m_2 \cdot v_4}{m_4}, \quad (8)$$

где: m_1 и m_2 – масса олеума и концентрированной серной кислоты для растворения оксида (VI), определяемые по результатам взвешивания трубки, г;

m_3 и m_4 – навески олеума и концентрированной серной кислоты на титрование, определяемые по результатам взвешивания пипетки Лунге-Рея, г;

v_3 и v_4 – объемы раствора гидроксида натрия на титрование этих навесок, мл.

Подставив значения m_c и $m_{об}$ и численные значения величин, принятые в методике, получим расчетные формулы для определения $m_{\text{п}}$:

а) При получении серной кислоты:

$$m_{\text{п}} = 0,0245(v_2 - 0,5v_1), \quad (9)$$

в) при получении олеума:

$$m_{\text{п}} = 0,0049 \left(5v_2 + \frac{m_1 \cdot v_3}{m_3} - \frac{m_2 \cdot v_4}{m_4} \right) - 0,01225v_1. \quad (10)$$

Степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) или степень контактирования рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_5 - m_6}{m_5}, \quad (11)$$

где: m_5 – масса оксида серы (IV), соответствующая массе полученной сернистой кислоты в пересчете на серную серной кислоты, г;

m_6 – масса оксида серы (IV), соответствующая массе полученной сернистой кислоты в пересчете на серную, г.

Так как

$$m_5 = \frac{m_{об} \cdot 64}{98} \text{ и } m_6 = \frac{m_c \cdot 64}{98},$$

то из формулы (3)

$$m_5 - m_6 = \frac{64}{98} m_n$$

и степень превращения

$$X = \frac{m_n}{m_{об}}. \quad (12)$$

Подставив в (12) значения m_n и $m_{об}$ и числовые значения входящих в них величин, получим расчетные формулы для определения степени контактирования:

а) при получении серной кислоты

$$X = \frac{v_2 - 0,5v_1}{v_2} \quad (13)$$

б) при получении олеума:

$$X = \frac{5v_2 + \frac{m_1 \cdot v_3}{m_3} - \frac{m_2 \cdot v_4}{m_4} - 2,5 v_1}{5v_2 + \frac{m_1 \cdot v_3}{m_3} - \frac{m_2 \cdot v_4}{m_4}}. \quad (14)$$

Полученные данные сводят в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты работы

Условия: температура – ...°С, время процесса – ... минут, объемная скорость подачи газа в контактный аппарат – ... м³/ч														
№	м,г	Результаты титрования								Получено, г			η дол. ед.	X, долей ед.
1		V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m _{общ}	m _n	m _c		
2														

Объемную скорость подачи газа в контактный аппарат рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{V_{\text{г}} \cdot 60}{V_{\text{к}} \cdot \tau}, \quad (15)$$

где: W – объемная скорость газа, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$V_{\text{г}}$ – объем обжигового газа, поступающего в контактный аппарат, рассчитанный по навеске сожженной серы и в предложении, что газ состоит из 0,12 об.долей оксида серы (IV) и 0,88 об.долей кислорода, м^3 ;

$V_{\text{к}}$ – объем катализаторной массы, м^3 ;

τ – время сжигания навески серы, мин.

Контрольные вопросы

1. Опишите сущность метода получения серной кислоты и олеума.
2. Охарактеризуйте установку для получения серной кислоты и олеума.
3. Охарактеризуйте состав контактной массы.
4. Приведите примеры применения пипетки Лунге-Рея.
5. Поясните формулу расчета степени превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI).
6. Объясните процесс установления герметичности установки.
7. Поясните процесс приготовления катализатора.

РАБОТА № 4.

Получение экстракционной фосфорной кислоты

Цель и задачи. Практическое изучение процесса получения экстракционной фосфорной кислоты разложением природных фосфатов серной кислотой в периодических и полунепрерывных условиях.

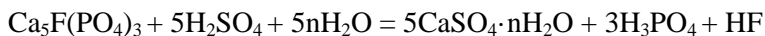
Оборудование, технические и инструментальные средства:

- установка для получения ЭФК;
- фильтровальная установка;
- сушильный шкаф;
- химическая посуда;
- аналитические и технические весы;
- фотоэлектроколориметр;
- электроплитка.

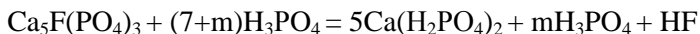
Краткие теоретические сведения

Экстракционную фосфорную кислоту получают разложением фосфатного сырья (апатитового концентрата или фосфорита) серной кислотой. В зависимости от состава исходного сырья и режима экстракции в кислоте могут содержаться различные примеси – соединения магния, кальция, железа, алюминия, фтора, серная кислота и др.

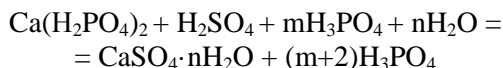
Основная реакция разложения фосфатного сырья:



Разложение фосфата проводят в течение 4-6 часов в присутствии раствора разбавления (фосфорной кислоты) для достижения максимального вскрытия сырья, поэтому вначале фосфат разлагается раствором разбавления:



Затем образовавшийся $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ реагирует с серной кислотой концентрации 75-93% в присутствии H_3PO_4 :



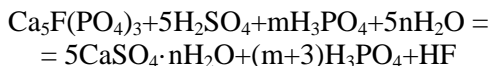
Одновременно происходит разложение других минералов, входящих в состав природного фосфата (соединений железа и алюминия, карбонатов кальция и магния и др.).

Режим экстракции определяется формой образующегося кристаллогидрата сульфата кальция – ангидрита CaSO_4 , полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и носит соответствующее название.

Дигидратный режим осуществляется при температуре 65 – 80 °С и концентрации P_2O_5 в жидкой фазе пульпы 18 – 32%, полугидратный – при температуре 90 – 100 °С и концентрации P_2O_5 – 35 – 48%, ангидритный – при температуре 105 – 115 °С и концентрации P_2O_5 более 50%.

Для получения подвижной пульпы и крупных, хорошо фильтрующих кристаллов сульфата кальция поддерживают от-

ношение между жидкой и твердой фазами пульпы в пределах от 2,5:1 до 3,5:1 с помощью раствора разбавления (раствора фосфорной кислоты концентрации 14 – 16% P_2O_5). Следовательно, разложение фосфатного сырья практически ведется смесью серной и фосфорной кислот по реакции:



Расчет расхода серной кислоты и раствора разбавления

Расход серной кислоты и раствора разбавления рассчитывают на заданное преподавателем количество фосфатного сырья определенного состава. Расход серной кислоты для разложения апатитового концентрата или фосфоритной муки рассчитывают по содержанию в них CaO .

Расход серной кислоты (S) в масс. единицах для разложения 100 масс. частей фосфатного сырья рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{a \cdot 98 \cdot N \cdot 100}{56 \cdot C \cdot 100}, \quad (1)$$

где: a – содержание CaO в фосфатном сырье, %;

C – концентрация серной кислоты, %;

98 и 56 – молярные массы серной кислоты и CaO ;

N – норма серной кислоты, в процентах от стехиометрического количества.

Расход серной кислоты (V) в объемных единицах:

$$V = \frac{S}{\rho}, \quad (2)$$

где: ρ – плотность раствора серной кислоты заданной концентрации, г/см^3 .

Расход раствора разбавления (W) рассчитывают по формуле:

$$W = F - (100 + S - G), \quad (3)$$

где: F – выход продукционной пульпы из 100 масс. частей фосфатного сырья, рассчитывают по формуле:

$$F = 100 \cdot \Gamma \cdot (n+1). \quad (4)$$

Γ – гипсовое число или выход сухого фосфогипса из единицы фосфатного сырья (в расчете на содержание CaO и нерастворимого остатка в фосфатном сырье). Для апатитового концентрата $\Gamma=1,6$, для фосфорита $\Gamma=1,3-1,5$. Так как состав фосфорита непостоянен, то желательно гипсовое число рассчитывать в каждом конкретном случае;

n – заданное отношение Ж:Т в пульпе (в пределах 2,5:1-3,5:1);

G – масса газообразных потерь (воды, диоксида углерода, фтора) при разложении 100 масс. частей фосфатного сырья.

Пример расчета для фосфоритной муки массой 100 г, содержащей: P_2O_5 – 24,5%, F – 2,0%, CO_2 – 6,5%, MgO – 2,5%, CaO – 39,8%, нерастворимый остаток (н.о.) – 14%. Концентрация серной кислоты – 75%, норма – 105% от стехиометрического количества, принимаем соотношение Ж:Т в экстракционной пульпе 3:1, масса испарившейся воды в расчете на 100 г фосфоритной муки – 3 г; считаем, что в газовую фазу выделяется весь диоксид углерода и 25% фтористых соединений.

Рассчитываем массу фосфогипса, который содержит $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нерастворимый остаток фосфатного сырья:

$$\frac{39,8 \cdot 172}{56} + 14 = 136024 \text{ г}, \quad (5)$$

где: 56 и 172 – молярные массы CaO и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответственно.

Тогда гипсовое число:

$$\Gamma = \frac{136,24}{100} = 1,3624. \quad (6)$$

Расход серной кислоты концентрации 75% H_2SO_4 (плотность 1,669 г/см³):

$$S = \frac{39,8 \cdot 98 \cdot 1,05 \cdot 100}{56 \cdot 75 \cdot 1,699} = 5,42 \text{ см}^3 \text{ и } 97,3 \text{ г}. \quad (7)$$

Выход пульпы:

$$F = 100 \cdot 1,3624 \cdot (3+1) = 681,21 \text{ г.} \quad (8)$$

Масса газообразных потерь:

$$G = 6,5 + 3 + 2 \cdot 0,25 = 10 \text{ г.} \quad (9)$$

Расход раствора разбавления:

$$W = 681,21 - (100 + 97,3 - 10) = 493,91 \text{ г (10).}$$

Описание установки

Лабораторная установка для получения экстракционной фосфорной кислоты (рисунок 1) включает колбу (1) емкостью 400 – 500 мл с одной или двумя мешалками (5), приводимыми в движение электромоторами (4). Через отверстие в крышке стакана производится загрузка исходных материалов и отбор проб пульпы. Реактор помещен в водяной термостат (9), снабженный электронагревателем (6), отрегулированным на определенную температуру.

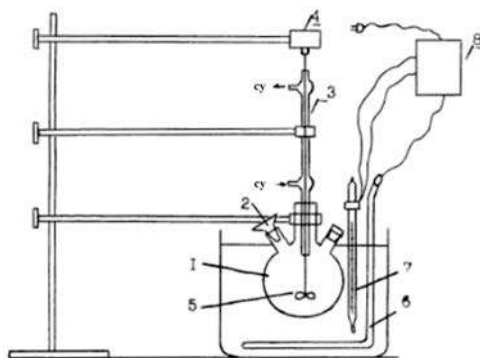


Рисунок 1. Схема установки для получения ЭФК: 1 – колба, 2 – воронка, 3 – обратный холодильник, 4 – моторчик, 5 – мешалка, 6 – нагреватель, 7 – контактный термометр, 8 – реле, 9 – термостат

Заданная температура поддерживается с помощью реле (8), связанного с нагревателем (6) и контактным термометром (7). Для предотвращения испарения воды в процессе экстракции реактор снабжен обратным холодильником (3).

Порядок выполнения работы и обработка полученных результатов

В реактор, предназначенный для получения фосфорной кислоты, заливают рассчитанное количество раствора разбавления и серной кислоты, помещают реактор в водяной термостат, нагретый до температуры 70 – 100 °С в зависимости от режима экстракции и включают мешалку (5). После прогрева смеси растворов в течение 30 мин постепенно всыпают в реактор при работающей мешалке заданное количество измельченного фосфатного сырья и отмечают время начала реакции. По согласованию с преподавателем загрузку в реактор исходных материалов можно осуществлять в такой последовательности: раствор разбавления – фосфатное сырье – серная кислота. Время начала реакции в этом случае отмечают от момента смешения фосфатного сырья с раствором разбавления. Разложение фосфатного сырья ведут в течение 2 – 4 часов.

По окончании опыта экстракционную пульпу фильтруют на воронке Бюхнера, создавая вакуум в колбе Бунзена (рисунок 2). Предварительно в воронку помещают фильтр и устанавливают разрежение на фильтровальной установке. Для этого включают вакуум-насос и при закрытом кране (3) с помощью крана (6) устанавливают разрежение 0,04-0,05 МПа, измеряемое вакуумметром (2). Затем экстракционную пульпу переносят на воронку, одновременно открывают кран (3) и засекают время начала фильтрования по секундомеру. Отмечают время, в течение которого поверхность осадка на фильтре освобождается от жидкости (так называемое время «грубого отсоса» или время «осветления» поверхности осадка). Затем продолжают фильтрование и отмечают время полного прекращения выделения капель жидкости из воронки (время «сушки осадка»).

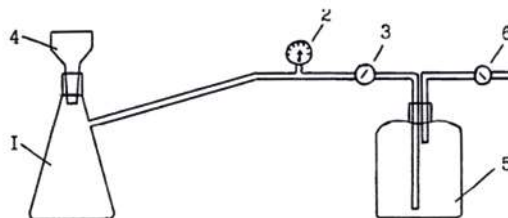


Рисунок 2. Схема фильтровальной установки:

1 – колба Бунзена, 2 – вакуумметр, 3, 6 – краны, 4 – воронка Бюхнера, 5 – буферная емкость

Затем фильтрат выливают в предварительно взвешенную мерную мензурку, определяют объем фильтрата и его массу. Осадок на воронке промывают 2-3 раза дистиллированной водой, нагретой до 60 – 70 °С, каждый раз наливая воды столько, чтобы она покрывала поверхность осадка на 0,5...1 см. Промывные воды собирают отдельно от фильтрата, определяют их объем и массу. Осадок (фосфогипс с нерастворимыми остатками) аккуратно извлекают из воронки, помещают в фарфоровую чашку и высушивают при температуре 100 – 105 °С до постоянной массы. Если по заданию преподавателя необходимо определить массу сухого фосфогипса, то высушивание влажного осадка проводят в предварительно взвешенной фарфоровой чашечке и взвешивают ее с влажным и сухим осадком. В фильтрате и промывных водах определяют содержание P_2O_5 фотоколориметрическим методом, в фосфогипсе – содержание $P_{2O_{5\text{общ.}}}$, $P_{2O_{5\text{водн.}}}$, $P_{2O_{5\text{своб.}}}$.

В том случае, если по заданию преподавателя необходимо изучить кинетику процесса, то в процессе экстракции через каждые полчаса с помощью стеклянной трубочки и резиновой груши отбирают по 5 – 10 мл пульпы. Пробу пульпы отфильтровывают через бумажный фильтр. Отфильтрованную жидкую фазу выливают в предварительно взвешенный на аналитических весах бюкс и взвешивают его с точностью до 0,0002 г. Затем пробу из бюкса переносят без потери путем его ополаскивания дистиллированной водой в колбу емкостью 250 см³, раствор в колбе разбавляют водой до метки и перемешивают. В растворе определяют содержание H_3PO_4 и H_2SO_4 объемным методом.

Методика проведения анализов

Определение общего содержания P_2O_5 в пробах

Приблизительно 1-2 г фосфогипса взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Добавляют 25 мл раствора концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и кипятят на медленном огне 30 мин, добавляя воду по мере упаривания раствора до объема примерно 50 мл. После охлаждения раствора доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают пипеткой 1 мл фильтрата и переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до 50 мл, прибавляют 25 мл реактива на фосфаты (раствор Г) и доводят водой до метки. Через 20 – 25 мин измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения.

Раствор сравнения готовят одновременно с пробой, в мерную колбу на 100 мл берут 25 мл раствора Г и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор сравнения используют для определения всех форм P_2O_5 и готовят один раз.

Содержание P_2O_5 в массовых процентах вычисляют по формуле:

$$P_2O_{5\text{общ.}} = \frac{m_1 \cdot V_1 \cdot 100}{m_2 \cdot V_2 \cdot 1000}, \quad (11)$$

где: m_1 – масса P_2O_5 , найденная по калибровочному графику, мг;

m_2 – масса анализируемого вещества, г;

V_1 – объем мерной колбы, мл;

V_2 – объем анализируемого раствора, отобранный на анализ, мл.

Определение содержания водорастворимой и свободной форм P_2O_5 в фосфогипсе

4-5 г фосфогипса взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г и помещают в мерную колбу емкостью 500 мл. Пробу заливают 400 мл воды и сразу же перемешивают, чтобы избежать образования комков. Колбу закрывают пробкой, устанавливают на аппарат для встряхивания. По истечении

30 мин содержимое колбы доводят до метки, фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в сухую посуду, первые порции фильтрата отбрасывают.

Отбирают 1 мл фильтрата и переносят в мерную колбу на 100 мл. К раствору добавляют 2 мл раствора соляной кислоты (20% HCl) и 15 – 20 мл воды, кипятят 5 – 10 мин. Охлаждают и разбавляют водой до 50 мл, затем прибавляют 25 мл раствора Г, доливают водой до метки, перемешивают и далее анализируют и рассчитывают как при определении общей формы P_2O_5 .

Для определения содержания свободной формы P_2O_5 50 мл фильтрата, полученного извлечением P_2O_5 водой, пипеткой переносят в коническую колбу, разбавляют водой до 100 – 150 мл и титруют 0,1 М раствором NaOH в присутствии 3 – 5 капель метилового оранжевого до перехода окраски из розового в желтый цвет.

Содержание P_2O_5 свободной вычисляют по формуле:

$$P_2O_{5\text{своб.}} = \frac{V_1 \cdot 0,0071 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50} \%, \quad (12)$$

где: V_1 – объем 0,1М раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

m – масса навески фосфогипса, г;

0,0071 – масса P_2O_5 , соответствующая 1 мл 0,1 М раствора NaOH, г/дм³;

500 – общий объем раствора, полученного при извлечении P_2O_5 водой, мл;

50 – объем анализируемого раствора, взятого на титрование, мл.

Определение содержания P_2O_5 в фосфорной кислоте и промывных водах

4-5 г фосфорной кислоты или промывных вод взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г и помещают в мерную колбу емкостью 250 мл. Раствор разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют. Отбирают 1 мл фильтрата в первом случае и 2 мл во втором случае, переносят в мерную колбу на 100 мл, 2 мл 20%-го раствора HCl,

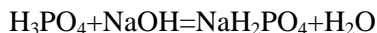
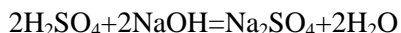
кипятят 5 – 10 минут. Добавляют по 50 мл воды и по 25 мл раствора Г, доливают раствор до метки водой и через 30 мин определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре относительно раствора сравнения. Далее поступают так же, как при определении $P_2O_{5\text{общ}}$ в фосфогипсе.

Определение содержания фосфорной и серной кислот фильтрате объемным методом

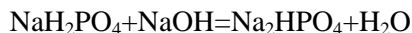
В экстракционном методе получения фосфорной кислоты процесс заканчивается при определенном содержании в жидкой фазе серной кислоты. При недостатке ее фосфорная кислота может растворить некоторое количество фосфата с образованием дигидрофосфата кальция.

Объемный метод определения содержания фосфорной кислоты и дигидрофосфата кальция в растворе заключается в титровании его раствором едкого натра сначала в присутствии метилового оранжевого, а затем в присутствии фенолфталеина.

В первом случае титруют оба иона водорода серной кислоты и один ион фосфорной кислоты по реакциям:



Во втором случае титруют второй ион водорода фосфорной кислоты и один-однозамещенного фосфата кальция:



Ход анализа. Отбирают пипеткой 25 мл раствора кислоты, полученного фильтрованием пульпы при изучении кинетики процесса, переносят в коническую колбу емкостью 250 – 300 мл, прибавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют содержимое 0,1 М раствором NaOH до перехода окраски от розового до желтого. После этого добавляют в раствор 1-2 капли фенолфталеина и титруют далее 0,1 М раствором NaOH до появ-

ления розовой окраски. Отмечают объем раствора NaOH, пошедшего на второе титрование. Если $a > b$, то в растворе присутствуют серная и фосфорная кислоты.

Содержание их находят по формуле:

$$X_{H_2SO_4} = \frac{(a-b)0,049 \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 25}, \% \quad (13)$$

$$X_{H_3PO_4} = \frac{b \cdot 0,098 \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 25}, \% \quad (14)$$

где g – масса фильтрата, отобранная для анализа, г.

Если $a < b$, то в растворе присутствует фосфорная кислота и дигидрофосфат кальция. Содержание их находят по формуле:

$$X_{H_3PO_4} = \frac{b \cdot 0,098 \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 25}, \% \quad (15)$$

$$X_{Ca(H_2PO_4)_2} = \frac{(b-a) \cdot 0,117 \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 25}, \% \quad (16)$$

Расчет основных технологических показателей процесса

Коэффициент извлечения (перехода) P_2O_5 в раствор ($K_{изв}$), %:

$$K_{изв.} = \frac{100 - (P_2O_5(общ.) - P_2O_5(водн.)) \cdot \Gamma \cdot 100}{P_2O_5(фосф.)}, \quad (17)$$

где: $P_2O_5(общ.)$, $P_2O_5(водн.)$, $P_2O_5(фосф.)$ – процентное содержание общей и водорастворимой форм во влажном (сухом) фосфогипсе и в фосфорите;

Γ – гипсовое число-масса фосфогипса, получаемого из единицы фосфатного сырья.

Коэффициент эффективности отмывки фосфогипса ($K_{отм.}$), показывающий степень отмывки фосфогипса от водорастворимой P_2O_5 (фосфорной кислоты), %:

$$K_{отм.} = \frac{P_2O_5(водн.) \cdot \Gamma \cdot 100}{P_2O_5(фосф.) \cdot K_{изв.}}, \quad (18)$$

где: $P_2O_{5\text{водн}}$ – содержание воднорастворимого P_2O_5 в фосфогипсе;
 $P_2O_{5\text{фосф}}$ – содержание P_2O_5 в фосфорите.

Коэффициент технологического выхода ($K_{\text{вых.}}$), характеризующий степень перехода P_2O_5 из исходного сырья в фосфорную кислоту, в процентах.

$$K_{\text{вых.}} = (K_{\text{извл.}} \cdot K_{\text{эфф.отм.}}) \cdot 100. \quad (19)$$

Производительность фильтрования, кг/(м²·ч):

$$G = \frac{m \cdot 60}{D \cdot 1000 \cdot \tau}, \quad (20)$$

где: m – масса фильтрата или осадка, г;

D – площадь фильтрования (воронки), м²;

τ – время фильтрования (осветления поверхности осадка или сушки осадка), мин.

Результаты технологических расчетов сводят в таблицах 1 – 3.

Таблица 1

Состав исходных реагентов

Фосфатное сырье						Серная кислота			Раствор разбавления	
Расход, г	Состав, %					Расход, г	Концентрация, %	Норма, % от стех.	Расход, г	P_2O_5 , %
	P_2O_5	CaO	F	CO ₂	H ₂ O					

Технологические показатели процесса

Гипсовое число $\Gamma = \dots$, Ж:Т = ..., температура экстракции ... °С, время ... ч.

Таблица 2

Технологические показатели процесса

Масса продуктов, г				Количество P_2O_5 в продуктах, %				$K_{\text{изв}}$	$K_{\text{отм}}$	$K_{\text{вых}}$	G , кг/м ² ·ч
Фосфо-гипс влажн.	Фосфо-гипс сухой	Фильтрат	Промыв вода	Фосфогипс			ЭФК	Промыв вода			
				Общ.	Водн.	Своб.					

Таблица 3

Изменение состава жидкой фазы экстракционной пульпы во времени

Время отбора пробы (от начала опыта), мин	Состав жидкой фазы, %		
	H_3PO_4	H_2SO_4	$Ca(H_2PO_4)_2$

По данным таблицы 3 строят график зависимости содержания серной и фосфорной кислот в жидкой фазе от времени. В заключение результаты работы сравнивают с литературными данными.

Задание. Рассчитать расход серной кислоты и раствора разбавления для получения ЭФК из заданного количества фосфорита известного состава. Провести экстракцию и фильтрование полученной суспензии. По данным химического анализа рассчитать технологические показатели процесса разложения.

Контрольные вопросы

1. Опишите сырье, применяемое для получения фосфорной кислоты.
2. Охарактеризуйте режимы получения ЭФК и сравните их.
3. Опишите состав фосфогипса и его расчет.
4. Поясните термин «гипсовое число».
5. Опишите расчет расход серной кислоты и раствора разбавления на разложение фосфатного сырья.
6. Опишите порядок проведения работы.
7. Охарактеризуйте и опишите расчет коэффициента разложения.
8. Приведите факторы, от которых зависит степень разложения фосфатного сырья.
9. Опишите определение содержания фосфорной и серной кислот в продукционной фосфорной кислоте.
11. Опишите сущность и методику расчета коэффициента отмывки.
12. Охарактеризуйте роль раствора разбавления и циркулирующей пульпы в процессе экстракции.
13. Приведите пример разделения стадии разложения сырья и кристаллизации монокальцийфосфата.
14. Опишите влияние примесей, содержащиеся в фосфатном сырье, на показатели технологического процесса получения ЭФК.
15. Опишите расчет коэффициента технологического выхода.
16. Опишите расчет производительности фильтрования.
17. Опишите сущность противоточной схемы промывки фосфогипса.
18. Сравните полугидратный и дигидратный методы получения ЭФК.
19. Охарактеризуйте типы и принцип действия вакуум-фильтров для разделения фосфорнокислотной суспензии.
20. Опишите методику определения $P_2O_{5\text{общ.}}$, $P_2O_{5\text{вод.}}$, $P_2O_{5\text{своб.}}$ в фосфогипсе.

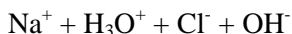
РАБОТА № 5.

Получение гидроксида натрия, хлора и водорода

Цель работы. Моделирование процесса электролиза водного раствора хлорида натрия для получения гидроксида натрия, хлора и водорода. Получение гипохлорита кальция.

Содержание работы. При электролизе водного раствора хлорида натрия в качестве конечных продуктов образуются раствор гидроксида натрия, хлор и водород. Получаемый в процессе электролиза хлор используется для производства гипохлорита кальция (белильная известь), раствора гипохлорита натрия (белильный раствор) и в реакциях хлорирования, поэтому в работе, кроме основной части ее – проведения процесса электролиза, изучаются также свойства получаемой хлорной извести.

Сущность метода 1. Электролиз водного раствора хлорида натрия проводят в электролизере колокольного типа с железным катодом и графитовым анодом. В электролитической ванне протекают процессы диссоциации хлорида натрия и автопротолиза воды, в результате чего образуется многокомпонентная система:



Вероятность разряда **ионов в этой системе** определяется величиной их практического **потенциала разряда**, равного сумме равновесного потенциала и потенциала перенапряжения:

$$E_n^a = E_p^a + E_{\text{пер.}}^a \text{ и } E_n^k = E_p^k + E_{\text{пер.}}^k.$$

В соответствии с правилом последовательности разряда ионов на электродах, при электролизе этой системы разряжаются ионы H_3O^+ и Cl^- . Значения потенциалов разряда ионов и уравнения первичных процессов, протекающих на электродах при электролизе водного раствора хлорида натрия в электролизе с железным катодом, приведены в таблице 1.

Суммируя уравнения первичных процессов, получаем уравнение электролиза водного раствора хлорида натрия в виде:

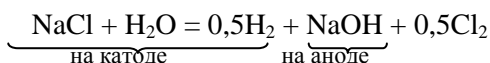


Таблица 1

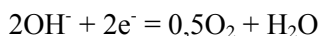
Электролиз водного раствора хлорида натрия в электролизере
с железным катодом

Электрод	Уравнение первичного процесса	Потенциал разряда, В		
		E_p	$E_{пер}$	$E_{п}$
Катод	Na^+	+2,71	-	+2,71
	$H_3O^+ + e^- = 0,5H_2 + H_2O$	+0,84	+0,26	+1,10
Анод	OH^-	-0,83	-1,07	-1,90
	$Cl^- - e^- = 0,5Cl_2$	-1,33	-0,27	-1,60

Напряжение разложения при электролизе составит в этом случае:

$$V_{п} = E_{п}^K - E_{п}^a = 1,10 - (-1,60) = 2,70 \text{ В.}$$

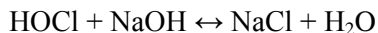
Разряд ионов H_3O^+ на катоде приводит к смещению равновесия автопротолиза воды вправо и повышению концентрации ионов OH^- в катодном пространстве. При перемещении их к аноду возможно протекание побочной реакции разряда с образованием кислорода, загрязняющего выделяющийся на аноде хлор:



Для устранения этого в промышленных условиях катодное и анодное пространства разделяют «фильтрующей» диафрагмой, препятствующей смешению их продуктов, и подают свежий раствор хлорида натрия в анодное пространство со скоростью выше скорости хлорида натрия в анодное пространство со скоростью выше скорости образования ионов OH^- , вытесняя тем самым продукты электролиза в катодное пространство.

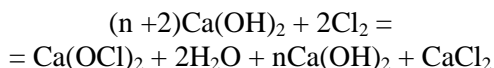
Важнейший вторичный процесс при электролизе водного раствора хлорида натрия с железным катодом – реакции образования гипохлорита и хлората натрия, протекающие в результате растворения хлора в электролите, диффузии ионов OH^- в анодное пространство или смешения продуктов из анодного и катодного пространств:



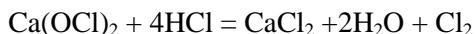


Вторичные процессы снижают выход по току основных продуктов электролиза. Поэтому для их подавления применяют в качестве электролита концентрированный раствор хлорида натрия и ведут электролиз при повышенной температуре, что понижает растворимость хлора в электролите, а анод располагают на достаточном удалении от колокола электролизера, то есть от катодного пространства. Чтобы избежать смешения образующихся при электролизе хлора и водорода, их отводят и собирают отдельно.

2. Хлорную известь получают в процессе проведения электролиза, пропуская ток выделяющегося хлора через твердый гидроксид кальция:



Образующаяся хлорная известь представляет смесь гипохлорита, хлорида, и не вошедшего в реакцию гидроксида кальция переменного состава. При взаимодействии с кислотами она выделяет свободный, так называемый «активный» хлор:



Содержание активного хлора в техническом продукте – это условное выражение окислительной способности хлорной извести. Обычно содержание активного хлора составляет 30 – 38%.

Посуда и аппаратура. Пробирки, стакан, воронки, резиновая груша, пипетка, конические колбы на 200 мл, установка для проведения электролиза.

Установка для проведения процесса электролиза раствора хлорида натрия и получения хлорной извести (рисунок 1) состоит из системы электропитания, электролитической ванны и системы поглощения хлора.

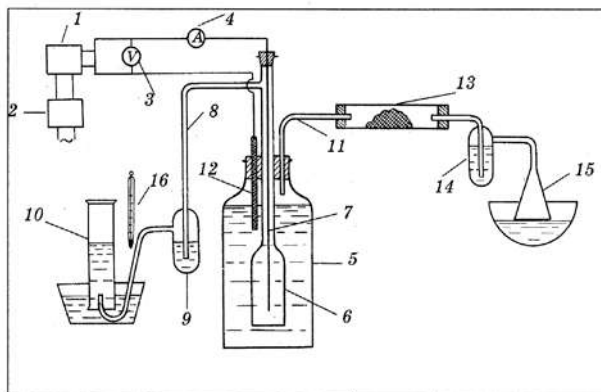


Рисунок 1. Установка для электролиза раствора хлорида натрия

Система электропитания включает источник постоянного тока (выпрямитель) (1), автотрансформатор (2), вольтметр, амперметр (4). Если используется выпрямитель типа ВС-24, амперметр и вольтметр встроены непосредственно в прибор.

Электролитическая ванна (электролизер) – это стеклянный сосуд (5) с колоколом (6), внутри которого помещен катод (7) из стальной или никелевой проволоки диаметром 2 – 4 мм, не достигающий до нижнего среза колокола на 30-50 мм. Через отводную трубку 8 и промывную склянку (9), наполненную раствором гидроксида натрия (счетчик пузырьков), колокол соединен с цилиндром для сбора водорода (10), погруженным в кристаллизатор с водой. В пробке сосуда (5) укреплены угольный (графитовый) анод (12) в виде стержня диаметром 8 – 10 мм, помещенный в верхней части сосуда, и отводная трубка для хлора (11).

Система для поглощения хлора и получения хлорной извести состоит из стеклянной поглотительной трубки (13), последовательно соединенной с промывной склянкой (14), наполненной водой (счетчик пузырьков), и воронкой (15), погруженной раствором в чашку с раствором гидроксида натрия для поглощения остатков хлора. Через отводящую хлор трубку (11) поглотительная трубка присоединена к электролизеру. Термометр (16) служит для измерения температуры водорода, собираемого, в мерном цилиндре (10).

Реактивы. Хлорид натрия (насыщенный раствор), гидроксид кальция, иодид калия (5%-ный раствор), соляная кислота концентрацией 0,1 моль/л, крахмал (водный раствор), фенол-фталейн (спиртовой раствор).

Методика выполнения работы. Выполнение работы состоит из следующих операций:

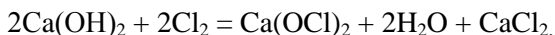
- 1) сборка аппаратуры;
- 2) расчет времени электролиза;
- 3) проведение процесса электролиза;
- 4) изучение свойств хлорной извести;
- 5) определение содержания гидроксида натрия в электролите;
- 6) расчеты и оформление результатов.

Сборка аппаратуры. Установку для проведения электролиза и получения хлорной извести собирают в соответствии с рисунок 1. Электролизер наполняют почти доверху измеренным объемом свежего насыщенного раствора хлорида натрия в дистиллированной воде плотностью 1,2 г/мл. Если для электролиза применяют электролит, уже бывший в употреблении, это отмечают и учитывают при расчетах в дальнейшем.

В наполненный электролитом электролизер плотно вставляют пробку с укрепленными в ней анодом (12), колоколом и отводной трубкой (11) и тщательно парафинируют все места стыков прибора с помощью нагретой стеклянной лопатки. Цилиндр (10) наполняют водой и укрепляют на штативе в кристаллизаторе, наполненном водой; под устье цилиндра подводят отводную трубку от промывной склянки(9).

Навеску гидроксида кальция 1,0 – 2,0 г, взятую на технических весах с точностью до 0,01 г, помещают в поглотительную трубку (13) так, чтобы над слоем гидроксида оставался только узкий канал для прохода газа. Поглотительную трубку соединяют с газоотводной трубкой (11) промывной склянкой (14).

Расчет времени электролиза. Время электролиза рассчитывают по массе хлора, необходимого для реакции с взятой навеской гидроксида кальция. Расчет ведут в предположении, что реакция протекает по уравнению:



то есть гидроксид кальция полностью вступает в реакцию с хлором.

Тогда масса хлора определится как:

$$m_{\text{хл}} = \frac{2 M_2 \cdot m}{2 M_1} = K_{\text{эх}} \cdot I \cdot \tau \quad (1)$$

$$\tau = \frac{2 M_2 \cdot m}{2 M_1 \cdot I \cdot K_{\text{эх}}}, \quad (2)$$

где: m – навеска гидроксида кальция, г;

τ – время электролиза, час;

I – сила тока по амперметру, А;

$K_{\text{эх}} = 1,325$ – электрохимический эквивалент хлора, г/А, час;

$M_1 = 74$ – молярная масса гидроксида кальция;

$M_2 = 70,9$ – молярная масса хлора.

Подставив эти значения в (2), получим расчетную формулу для определения времени электролиза:

$$t = \frac{0,723 \cdot m}{I}. \quad (3)$$

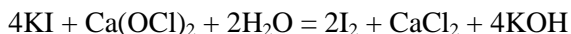
Учитывая значительный удельный вес вторичных процессов и, как следствие, незначительный выход по току, а также неполноту хлорирования гидроксида кальция, процесс электролиза ведут, в зависимости от величины навески гидроксида кальция, в течение 30 – 50 минут.

Проведение процесса электролиза. При введенном автотрансформаторе включают выпрямитель (ОЧКИ!) и через минуту плавно выводят автотрансформатор, устанавливая силу тока по амперметру 2 – 2,5 А и напряжение по вольтметру 12 – 15 В. Как только начнется выделение газов на электродах, наконечник отводной трубки от промывной склянки (9) подводят под устье мерного цилиндра (10) и отмечают время начала электролиза. В процессе работы следят за интенсивностью прохождения пузырьков газа в промывной склянке (14). Сначала, вследствие поглощения хлора гидроксидом кальция, скорость выделения пузырьков невелика, но в дальнейшем возрастает, что указывает на окончание реакции хлорирования гидроксида кальция в трубке (13). По истечении заданного времени электролиза вык-

лючают выпрямитель, замеряют объем водорода в мерном цилиндре (10) и записывают барометрическое давление и температуру по термометру (16).

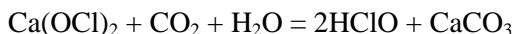
ВНИМАНИЕ! Перед включением электролизера необходимо убедиться в том, что вблизи установки отсутствуют включенные нагревательные приборы: горелки, электроплитки и т.п. Включать электролизер только при *полностью введенном* автотрансформаторе. В процессе электролиза ни в коем случае *не менять полюса электролизера*, так как это может привести к взрыву вследствие образования смеси хлора с водородом.

Изучение свойств хлорной извести. Полученную в процессе электролиза хлорную известь испытывают на наличие «активного» хлора. Для этого небольшое количество хлорной извести из поглотительной трубки помещают в пробирку, добавляют раствор иодида калия и несколько капель раствора крахмала. Наблюдают появление синего окрашивания, свидетельствующего о выделении свободного йода по реакции:



Для установления отбеливающих свойств хлорной извести оставшуюся часть ее переносят в стакан, добавляют 10 – 15 мл дистиллированной воды, перемешивают в течение 5 минут и фильтруют через бумажный фильтр, собирая фильтрат в пробирку. При этом в раствор переходят гипохлорит и хлорид кальция, а на фильтре остаются плохо растворимые гидроксид кальция и основные соли хлорноватистой кислоты $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В полученный фильтрат последовательно вносят красную лакмусовую бумажку, бумагу конго и полоску окрашенной ткани. Наблюдают их обесцвечивание после извлечения из фильтрата. Обесцвечивание ускоряется при действии на материал оксида углерода (IV) вследствие вытеснения из гипохлорита кальция нестойкой хлорноватистой кислоты, являющейся сильным окислителем:



Определение содержания гидроксида натрия. Для определения содержания гидроксида натрия в электролите после

электролиза отсоединяют пробку от корпуса электролизера и тщательно перемешивают его содержимое. *С помощью груши* отбирают пипеткой две пробы электролита по 10 мл в конические колбы на 200 мл, добавляют в каждую из них по 50 мл дистиллированной воды и несколько капель раствора фенолфталеина и титруют соляной кислотой.

Расчеты и оформление результатов. Количественным показателем процесса электролиза является выход по току продуктов реакции. Так как в работе хлор используется для хлорирования гидроксида кальция и не улавливается, то выход по току может быть рассчитан только по водороду и по гидроксиду натрия.

Выход по току рассчитывают по общей формуле:

$$B_T = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}}, \quad (4)$$

где: B_T – выход по току соответствующего продукта, дол. един;

$m_{\text{п}}$ – масса, соответственно, водорода или гидроксида натрия, полученная при электролизе, г;

$m_{\text{т}}$ – масса тех же продуктов, рассчитанная по закону Фарадея для условий электролиза, г.

Массу водорода, полученного при электролизе, определяют по объему его, собранному в мерном цилиндре и приведенному к нормальным условиям:

$$m_{\text{н}}(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{H}_2} (P-p) \cdot 273 \cdot M_{\text{H}_2}}{1013 \cdot (273+t) \cdot 22,4}, \quad (5)$$

где: V_{H_2} – объем водорода, собранного в цилиндре при температуре, отмеченной на термометре (16), л;

P – барометрическое давление, Па;

p – давление водяных паров при, температуре t °С, Па;

t – температура, отмечаемая по термометру (16), °С;

$M_{\text{H}_2} = 2$ – молярная масса водорода.

Подставив значение M_{H_2} в (5) и проведя преобразования, получим расчетную формулу для определения массы водорода:

$$m_{\text{н}}(\text{H}_2) = \frac{0,024 \cdot V_{\text{H}_2} \cdot (P-p)}{273+t}. \quad (6)$$

Массу гидроксида натрия, полученного при электролизе определяют по результатам титрования пробы электролита, взятой из электролизера. При этом пренебрегают присутствием в электролите продуктов вторичных процессов электролиза NaOCl и NaOCl_3 .

Массу гидроксида натрия определяют по формуле:

$$m_{\text{п}}(\text{NaOH}) = \frac{0,004 \cdot V \cdot v_1}{v}, \quad (7)$$

где: V – объем электролита в электролизере, мл;

$v = 10$ – объем пробы для титрования, мл;

v_1 – объем соляной кислоты на титрование, мл;

0,004 – масса гидроксида натрия, эквивалентная 1 мл соляной кислоты концентрацией 1 моль/л, г.

Подставив эти значения в (7 28) и проведя преобразования, получим расчетную формулу для определения массы гидроксида натрия (г):

$$m_{\text{п}}(\text{NaOH}) = 0,0004 \cdot V \cdot v_1. \quad (8)$$

Массы водорода и гидроксида натрия, которые должны быть получены в соответствии с законом Фарадея, рассчитывают по общей формуле (г):

$$m_{\text{г}} = K_{\text{эx}} \cdot I \cdot \tau, \quad (9)$$

где: I – сила тока по амперметру, А;

τ – время электролиза, ч;

$K_{\text{эx}}$ – электрохимический эквивалент вещества, равный для водорода 0,0376 г/А·ч и для гидроксида натрия 1,4900 г/А·ч.

Подставив значения $K_{\text{эx}}$ в (9 29), получим расчетные формулы для теоретических количеств получаемых продуктов (г):

$$m_{\text{г}}(\text{H}_2) = 0,0376 \cdot I \cdot \tau \text{ и } m_{\text{г}}(\text{NaOH}) = 1,4900 \cdot I \cdot \tau. \quad (10)$$

Подставив в уравнение (4) полученные значения $m_{\text{п}}$ и $m_{\text{г}}$, получим расчетные формулы для определения выхода по току, по гидроксиду натрия (дол.ед.):

$$B_T(H_2) = \frac{64 \cdot V_{H_2} \cdot (P - p)}{(273 + t) \cdot I \cdot \tau} \quad (11)$$

$$B_T(NaOH) = \frac{0,268 \cdot V \cdot v_1}{I \cdot \tau}. \quad (12)$$

В том случае, если для электролиза использовался не свежеприготовленный, а уже применявшийся в работе электролит, массу гидроксида натрия, образовавшегося при электролизе, определяют по разности масс его в электролите до и после электролиза. Тогда формула (8) принимает вид:

$$m_{\text{п}}(NaOH) = 0,0004 \cdot V \cdot (v_1 - v_2), \quad (13)$$

где: v_2 – объем раствора соляной кислоты на титрование пробы электролита до электролиза, мл.

Результаты работы оформляют в виде таблицы.

Таблица 2

Результаты работы

Условия электролиза: напряжение ... В, сила тока ... А, время ... ч, навеска гидроксида кальция ... г.											
Получено в работе					Рассчитано по закону Фарадея			Выход по ток, дол. ед.			
Водород					Гидроксид натрия			H ₂	NaOH	H ₂	NaOH
V_{H_2} , мл	P, гПа	P, гПа	t, °C	m _п , г	v ₁ , мл	V, мл	m _п , г	m _п , г	m _п , г	m _п , г	m _п , г

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте получение гидроксида натрия, хлора и водорода.
2. Сравните различные методы получения гидроксида натрия.
3. Опишите электролиз водного раствора хлорида натрия.
4. Объясните роль «фильтрующей» диафрагмой в данной схеме.
5. Поясните расчет времени электролиза.
6. Охарактеризуйте определение содержания гидроксида натрия.
7. Объясните расчет выхода по току.
8. Дайте формулировку закону Фарадея.

РАБОТА № 6.

Получение едкого натра химическим методом

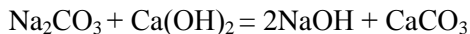
Цель и задачи. Практическое изучение процесса каустификации содового раствора известью на лабораторной установке.

Оборудование, технические и инструментальные средства:

Установка для получения содового раствора; установка для титрования; химическая посуда

Краткие теоретические сведения

Каустификация содового раствора – это основная операция так называемого известкового способа получения едкого натра. Содовый раствор обрабатывают известью или известковым молоком. Образование едкого натра в результате обменного взаимодействия между карбонатом натрия и гидроксидом кальция является обратимой реакцией:



Условие равновесия этой реакции определяется соотношением между растворимостями гидроксида и карбоната кальция или значениями концентраций ионов OH^- и CO_3^{2-} в растворе. Это видно из выражения для константы равновесия K , определяемой равновесными концентрациями реагирующих веществ:

$$K = \frac{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{NaOH}]^2}{[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot [\text{Na}_2\text{CO}_3]}. \quad (1)$$

Так как концентрации $[\text{CaCO}_3]$ и $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ при наличии твердых фаз являются вполне определенными и практически их можно принять постоянными, то их значения можно ввести в константу равновесия, тогда:

$$K = \frac{\text{Ca}(\text{OH})_2}{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{Na}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = K'. \quad (2)$$

Выразив $[\text{OH}^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ через произведения растворимостей соответствующих солей, получим значение константы равнове-

сия в зависимости от растворимости гидроксида и карбоната кальция.

Произведения растворимостей этих соединений составляют:

$$ПР_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \quad (3)$$

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]. \quad (4)$$

Разделив уравнение (3) на уравнение (4), получим:

$$\frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K' = \frac{ПР_{Ca(OH)_2}}{ПР_{CaCO_3}}. \quad (5)$$

В таблице 1 представлены данные, характеризующие рассматриваемое равновесие. Они показывают, что степень каустификации растет с уменьшением концентрации соды в исходном растворе. С повышением температуры значение константы равновесия уменьшается вследствие уменьшения растворимости гидроокиси кальция. Так, если рассчитать значения K' при различных температурах, исходя из растворимости гидроксида и карбоната кальция при полной электролитической диссоциации и пренебрегать гидролизом $CaCO_3$, то при 20 °С $K = 2100$, а при 100 °С $K' = 90$. Это указывает на возможность более полного превращения Na_2CO_3 в $NaOH$ при 15 – 20 °С. На практике, однако, процесс ведут при повышенной температуре (80 – 100 °С). Объясняется это, с одной стороны, тем, что скорость взаимодействия между реагирующими веществами возрастает с повышением температуры. С другой стороны, при температурах ниже 80 °С в процессе каустификации образуется тонкодисперсный осадок карбоната кальция, который адсорбирует значительные количества едкого натра и трудно отделяется от жидкости. Для получения осадка, легко отделяющегося от жидкой фазы, требуется более высокая температура.

На практике каустификацию ведут 2-3 н раствором Na_2CO_3 [примерно 10 -15% (масс.)] при ~80 °С; при этом достигают превращения Na_2CO_3 в $NaOH$ в среднем на 90% и получают щелок, содержащий 100 – 120 г/л $NaOH$. Скорость процесса каустификации зависит также от избытка применяемой извести и ее

свойств, размеров частиц, условий обжига известняка и наличия примесей в исходных материалах.

Таблица 1

Технологические показатели процесса

Общая концентрация (до каустификации), г-экв/л	Концентрация после каусти- фикации, г-мол/л		$K' = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$	Степень каусти- фикации X, %
	OH^-	CO_3^{2-}		
5,375	4,34	0,518	36,4	80,7
5,125	4,220	0,408	39,3	82,3
4,900	4,095	0,403	41,7	83,6
3,842	3,444	0,199	59,6	89,6
3,073	2,903	0,085	99,1	94,5
2,045	1,982	0,032	124,9	96,9

Описание установки. Лабораторная установка для каустификации содового раствора (рисунок 1) состоит из каустицера (1), погруженного в водяной термостат (4). Температура в термостате устанавливается и регулируется при помощи терморегулятора. В качестве каустицера служит стеклянный цилиндр диаметром 5-6 см, высотой 25 – 30 см. Цилиндр закрыт пробкой, в которую пропущены винтовая мешалка (2) и термометр (3). Частота вращения мешалки около 60 об/мин. В пробке каустицера имеется отверстие диаметром 8-10 мм для отбора проб жидкости.

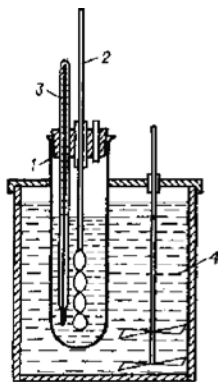


Рисунок 1. Схема установки для каустификации содового раствора:
1 – каустицер; 2 – винтовая мешалка; 3 – термометр; 4 – водяной термостат

Порядок выполнения работы и обработка полученных результатов.

Для проведения опыта готовят раствор соды, концентрация которого задается в пределах 5 – 20% (масс.); концентрацию раствора контролируют аналитически.

Количество извести для каустификации рассчитывают в соответствии с составом и количеством содового раствора и с характеристикой извести. Необходимое количество СаО рассчитывают с избытком 5 – 10% от теоретического, находимого из стехиометрического соотношения по реакции. Найденное количество СаО пересчитывают на имеющуюся известь с содержанием СаО, предварительно установленным аналитически.

Для проведения опыта в каустицер (1) наливают заданное количество содового раствора. Пускают в ход мешалку и включают нагрев термостата. Когда температура в каустицере достигнет заданного значения (50 – 90 °С), в цилиндр через отверстие в пробке для отбора проб начинают загружать небольшими порциями взвешенное количество извести. Загрузку проводят равными порциями через каждые 2-3 мин. Отмечают время начала опыта с момента загрузки первой порции извести. Каустификацию ведут в течение 1,5-2 ч, отбирая через каждые 15 мин пробы жидкости на анализ. Пробы отбирают пипеткой с широким концом, содержимое которой переносят на фильтр; фильтрат анализируют на содержание NaOH и Na₂CO₃. В зависимости от задания либо проводят опыты по каустификации с одной и той же концентрацией исходного содового раствора при разных температурах, либо при одной и той же температуре, но при различной концентрации Na₂CO₃ в исходных растворах. После окончания опыта останавливают мешалку, удаляют цилиндры – каустицеры из термостата. Каустифицированный горячий содовый раствор отфильтровывают, промывают осадок заданным количеством горячей воды, фиксируют массу влажного и сухого осадка, массу и объем фильтрата и промывных вод, проводят химический анализ по ГОСТу.

Характеристика методов анализа

Состав щелоков и методы их анализа зависят от способов производства едкого натра. В щелоках, получаемых при производстве NaOH химическими способами, определяют общую ще-

лочность, т.е. сумму карбонатной и каустической щелочи ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) и содержание едкого натра.

Общую щелочность определяют титрованием сильной кислотой в присутствии индикатора – метилового оранжевого. Для отдельного определения едкого натра и карбоната натрия при их совместном присутствии применяют два метода: титрование с двумя индикаторами и осаждение иона CO_3^{2-} хлоридом бария. Метод титрования одной и той же пробы щелока с двумя индикаторами основан на изменении цветов индикаторов – фенолфталеина и метилового оранжевого – в различных интервалах значений pH.

Методика проведения анализов

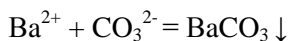
Определение общей щелочности

Сумму $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ находят титрованием пробы анализируемой жидкости соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого.

10 мл основного раствора анализируемой жидкости отбирают пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 50 мл воды, 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 1 н раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую. Объем HCl (а, мл), пошедший на титрование пробы, отвечает общей щелочности, т.е. сумме $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Определение содержания едкого натра

При прибавлении BaCl_2 к жидкости, содержащей NaOH и Na_2CO_3 ион CO_3^{2-} осаждается с образованием нерастворимого карбоната бария, по реакции



При титровании осажденной пробы соляной кислотой в присутствии фенолфталеина можно найти содержание ионов OH^- , эквивалентное первоначальному содержанию NaOH в пробе.

Ход анализа. 10 мл основного раствора (W) анализируемой жидкости отбирают пипеткой в коническую колбу, добавляют 50 мл воды и избыток (30 – 40 мл) 10%-ного раствора BaCl_2 . После осаждения карбоната бария к пробе добавляют 3-4 капли фенолфталеина и тотчас же титруют 1 н раствором HCl при осторожном перемешивании.

Это титрование следует вести весьма осторожно, не оставляя долго раствор на воздухе и не взбалтывая его по следующим причинам:

- раствор, содержащий ионы OH^- и Ba^{2+} , поглощает из воздуха диоксид углерода, в результате чего может уменьшиться определяемое количество NaOH ;
- осадок BaCO_3 может частично реагировать с соляной кислотой; это взаимодействие несущественно в начале титрования, когда избыточный расход HCl компенсируется нейтрализацией выделяющихся диоксидом углерода эквивалентного количества ионов OH^- . Однако под конец титрования диоксид углерода может частично улетучиваться из раствора и взаимодействие BaCO_3 с HCl не компенсируется.

Объем HCl (b , мл), пошедший на титрование пробы, отвечает содержанию в ней едкого натра:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{b \cdot 0,04 \cdot 1000}{10}, \quad (6)$$

где C_{NaOH} – содержание NaOH в растворе, г/л;

0,04 – масса NaOH , эквивалентная массе кислоты, содержащейся в 1 мл 1 н. HCl или 0,004 г в 1 мл 0,1 н. HCl .

Определение содержания карбоната натрия

Количество карбоната натрия в пробе вычисляют как разность между общей щелочностью раствора и содержанием в нем едкого натра, т.е. содержание в пробе Na_2CO_3 отвечает $a-b$ мл 1 н раствора HCl :

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(a-b) \cdot 0,053 \cdot 1000}{10}$$

или

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(a-b) \cdot 0,053 \cdot 100}{m}, \quad (7)$$

где $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – содержание Na_2CO_3 в растворе, г/л;

0,053 – масса Na_2CO_3 , эквивалентная массе кислоты, содержащейся в 1 мл 1 н раствора HCl .

Примечание:

При анализе концентрированного щелочного раствора следует предварительно разбавить анализируемый раствор.

При анализе слабых, разбавленных щелоков титруют пробы 0,1 н раствором HCl.

Обработка результатов работы

Расчет показателей каустификации

Одним из основных показателей процесса является степень каустификации. Степень каустификации содового раствора определяют по формуле:

$$X = \frac{C_1}{C_2} 100, \%,$$

где: C_1 – практическое (фактическое) содержание NaOH, г/л.

C_2 – теоретическое содержание NaOH, г/л.

Задание:

- Рассчитать расход извести на заданное количество содового раствора известной концентрации.
- Получить каустическую соду при заданной температуре и времени процесса.
- Провести химический анализ.
- Рассчитать показатели процесса каустификации.

Контрольные вопросы

1. Опишите химические способы получения каустической соды.
2. Охарактеризуйте физико-химические основы получения каустической соды известковым способом.
3. Перечислите и поясните основные показатели эффективности химического способа.
4. Обоснуйте оптимальную концентрацию содового раствора.
5. На основании анализа экспериментальных данных определите оптимальные параметры процесса каустификации содового раствора.
6. Сравните химический и электрохимический способы получения каустической соды.
7. Перечислите недостатки химического способа получения каустической соды.
8. Объясните влияние температуры на фильтрующие свойства карбонатной суспензии.
9. Обоснуйте оптимальную температуру процесса каустификации содового раствора.
10. Перечислите и поясните способы повышения степени каустификации содового раствора.
11. Объясните сущность аналитического определения общей щелочности и содержания OH⁻ ионов в щелоке.

РАБОТА № 7.

Получение кальцинированной соды аммиачным способом

Цель и задачи. Ознакомление с основами производства кальцинированной соды, приобретение навыков расчетов, необходимых в процессе получения продукта, и усвоение методов определения качества продукта.

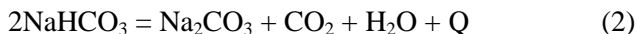
Оборудование, технические инструментальные средства:

- установка для аммонизации и карбонизации соляного рассола;
- сушильный шкаф;
- химическая посуда;
- аналитические и технические весы;
- установка для титрования.

Краткие теоретические сведения

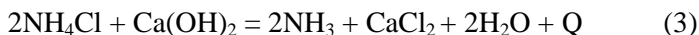
Кальцинированная сода выпускается согласно ГОСТу 5100-85. В зависимости от назначения кальцинированная сода изготавливается марок А и Б. Массовая доля Na_2CO_3 (%) в соде марки А не менее 99,4%, марки Б первого сорта не менее 99,2, второго сорта не менее 99%. Потеря массы при прокаливании соды обусловлена присутствием в соде неразложившегося NaHCO_3 . Максимальная допустимая потеря массы для первого и второго сортов соответственно, 0,8 и 1,5%.

Исходным сырьем для производства соды аммиачным методом служит поваренная соль и углекислота, которую получают разложением известняка или мела. Суммарные химические реакции, отражающие процесс, имеют вид:

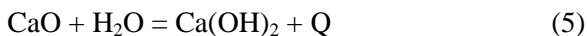
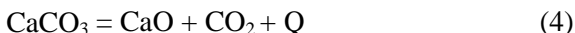


Для осуществления реакции (9.1) раствор хлористого натрия насыщается аммиаком и диоксидом углерода при сравнительно низких температурах. Образовавшийся гидрокарбонат натрия, как менее растворимая соль, выпадает из раствора в виде кристаллического осадка, после чего отфильтровывается и подвергается прокаливанию (кальцинации) согласно реакции (2). В производстве после отделения осадка NaHCO_3 аммиак,

необходимый для протекания реакции (1), регенерируется из содержащего хлористый аммоний маточного раствора по реакции:



Источником CO_2 и гидрооксида кальция для реакций (1) и (2) являются продукты обжига карбоната кальция:



Кроме того, в производственный цикл для проведения реакции (1) возвращается углекислый газ, выделяющийся в ходе реакции (4).

Основными стадиями производственного процесса получения соды является:

1. Добыча рассола, осуществляемая путем выщелачивания водой естественных залежей каменной соли. Соляной рассол может быть получен также растворением твердой соли NaCl .

2. Очистка рассола от содержащихся в нем примесей кальция и магния, производимая для предотвращения возможности загрязнения аппаратуры содового производства на последующих стадиях.

3. Добыча известняка или мела.

4. Обжиг карбонатного сырья для получения углекислого газа и извести. Известь гасят водой до образования известкового молока.

5. Абсорбция аммиака рассолом с получением аммонизированного рассола.

6. Карбонизация аммонизированного рассола диоксидом углерода с образованием малорастворимого гидрокарбоната натрия.

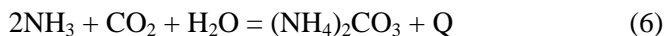
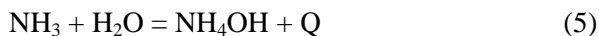
7. Фильтрация, проводимая для отделения осадка гидрокарбоната натрия от маточного раствора.

8. Регенерация аммиака из маточного раствора.

9. Кальцинация гидрокарбоната натрия с образованием конечного продукта – кальцинированной соды и углекислого газа, возвращаемого в производственный цикл.

Целью процесса аммонизации рассола является подготовка рассола к внесению в него иона NH_4^+ для связывания иона Cl^- при образовании гидрокарбоната натрия. Кроме того, аммонизация рассола способствует максимальному поглощению углекислого газа в карбонизационной колонне и накоплению ионов HCO_3^- .

В процессе абсорбции в производственных условиях протекают следующие реакции:



В процессе поглощения аммиака уменьшается растворимость NaCl и снижается плотность раствора, а, следовательно, возрастает удельный объем. Если концентрация NaCl в очищенном рассоле 106 н.д., то в аммонизированном рассоле она обычно снижается до 88 – 90 н.д. В содовой промышленности концентрацию растворов принято выражать в нормальных делениях (н.д.), что соответствует 1/20 эквивалента вещества в одном литре раствора.

Процесс карбонизации является основным в производстве соды и состоит в обработке аммонизированного рассола углекислым газом с образованием кристаллического гидрокарбоната натрия, выпадающего в осадок. Он протекает в карбоколоннах, в которые подается газ кальцинации и газ известковых печей. По мере накопления в растворе гидрокарбоната аммония и насыщения раствора диоксидом углерода начинает протекать обменная реакция между хлористым натрием и гидрокарбонатом аммония



В результате этой реакции получается плохо растворимый в воде гидрокарбонат натрия и хорошо растворимый хлористый

аммоний. Когда раствор становится насыщенным гидрокарбонатом натрия, NaHCO_3 выпадает в осадок.

Реакция (10) является обратимой и при ее протекании практически невозможен полный переход исходных веществ в конечные. Показателем, характеризующим переход натрия из NaCl в NaHCO_3 , служит степень использования натрия:

$$U_{\text{Na}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot 100}{[\text{Cl}^-]}. \quad (10)$$

Теоретическая степень использования натрия около 84%. Однако, в производственных условиях величина UNA обычно не превышает 75% и теоретический предел практически не достигается.

Кальцинацию проводят в содовых печах при температуре 140 – 180 °С или в паровых кальцинаторах при 190 – 250 °С.

Описание установки

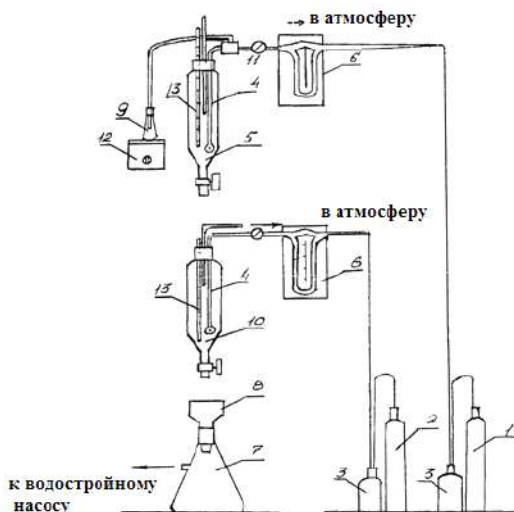


Рисунок 1. Установка для аммонизации и карбонизации соляного рассола:

- 1 – баллон с аммиаком; 2 – баллон с углекислотой; 3 – буферная емкость;
- 4 – барботер; 5 – аммонизатор; 6 – реометр; 7 – колба Бунзена;
- 8 – воронка Бюхнера; 9 – колба с аммиачной водой; 10 – карбонизатор;
- 11 – кран; 12 – электрическая плитка; 13 – термометр контрольный

Порядок выполнения работы и обработка полученных результатов

В лабораторных условиях процесс получения соды аммиачным способом состоит из следующих стадий:

- приготовление раствора хлористого натрия;
- аммонизация раствора хлористого натрия;
- карбонизация аммонизированного рассола;
- отделение выпавшего осадка гидрокарбоната натрия от раствора путем фильтрования;
- кальцинация гидрокарбоната натрия.

Приготовление исходного рассола

Применяемый раствор NaCl в производстве после очистки его от солей Ca^{2+} и Mg^{2+} содержит 100 – 104 н.д. (306 – 310 г/л) NaCl. Для приготовления такого раствора поваренную соль растворяют при помешивании в рассчитанном количестве воды.

Например, для приготовления 200 мл раствора NaCl с концентрацией 102 н.д. пересчитываем концентрацию NaCl из н.д. в г/л

$$\frac{102 \cdot 58,5}{20} = 298,35 \text{ г/л}, \quad (11)$$

где: 58,5 – молярная масса эквивалента NaCl;

1 н.д. соответствует содержанию 1/20 молярной массы эквивалента вещества в 1 л раствора.

Если в 1 л должно содержаться 298,35 г NaCl, то в 200 мл:

$$\frac{298,35 \cdot 200}{1000} = 59,7 \text{ г NaCl}. \quad (12)$$

При приготовлении такого раствора вводят 59,7 г NaCl в мерную колбу на 200 мл и доводят водой до метки. Если полученный раствор не прозрачен, его отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Для ускорения процесса растворения соли раствор можно слегка подогреть. При необходимости полученный раствор анализируют на содержание в нем Cl^- иона.

Насыщение рассола аммиаком

Вариант 1

Для получения аммонизированного раствора в количестве 100 – 200 мл (в зависимости от задания) приготовленный раствор хлористого натрия насыщают аммиаком до содержания в нем 98 – 100 н.д. аммиака (84-85 г/л). Для этой цели применяется установка, изображенная на рисунк 1. Газообразный аммиак из баллона (1) проходит буферную емкость (3) и реометр (6) и подается через барботер (4) в аммонизатор (5). Замер температуры и отвод отходящих газов осуществляется через отверстия в крышке аммонизатора. Для проведения аммонизации приготовленный рассол наливают в аммонизатор, затем открывают осторожно вентиль на баллоне с аммиаком (1), открывают кран (11), устанавливая на реометре (6) расход аммиака и подают аммиак через барботер (4). Время начала аммонизации рассола отмечают по часам. Для установления времени достижения раствором заданного состава через 5 – 10 мин прекращают подачу аммиака. Из аммонизатора в коническую колбу, содержащую некоторое количество дистиллированной воды, отбирают пипеткой пробу раствора в количестве 5 мл и титруют 1 М раствором HCl для определения в нем свободного аммиака. По значению содержания свободного аммиака и затраченному времени рассчитывают время, необходимое для достижения заданной концентрации NH_3 . В аммонизатор вновь подают аммиак и засекают время аммонизации. Затем прекращают подачу аммиака, в аммонизированном рассоле определяют точное содержание NH_3 , как указано выше.

При отсутствии баллона с аммиаком для аммонизации раствора используют выделяющийся при кипячении аммиачной воды в колбе (9) аммиак. В этом случае кран (11) перекрывают.

Вариант 2

Для получения аммонизированного рассола по этому варианту используется аммиачная вода с известным содержанием NH_3 . Взвешивают на технических весах рассчитанное количество поваренной соли, переносят ее в мерную колбу объемом 200 мл. Колбу наполовину заполняют дистиллированной водой

и вносят в нее отмеренное количество аммиачной воды. Затем доливают водой до метки и растворяют при перемешивании. После отстаивания в течение 10 мин отбирают пробу на анализ Cl^- , NH_3 и сливают аммонизированный рассол в емкость для карбонизации.

Например, для приготовления 200 мл аммонизированного рассола с концентрацией по NaCl 80 н.д., и соотношением $\text{NH}_3 : \text{NaCl}$, равным 1,1:1, рассчитываем массу технической поваренной соли:

$$\frac{80 \cdot 1,58,5 \cdot 200}{1000 \cdot 20 \cdot 0,96} = 48,75 \text{ г}, \quad (13)$$

где: 0,96 – содержание NaCl в поваренной соли.

Требуемая концентрация по аммиаку в рассоле

$$80 \cdot 1,1 = 88 \text{ н.д. или } (88 \cdot 7) / 20 = 74,8 \text{ г/л.}$$

В 200 мл рассола должно содержаться NH_3 :

$$\frac{74,8 \cdot 200}{1000} = 14,96 \text{ г} \quad (14)$$

или аммиачной воды с известным содержанием NH_3 (210 г/л)

$$\frac{14,96 \cdot 1000}{210} = 71,23 \text{ мл.} \quad (15)$$

Вариант 3

Для получения аммонизированного раствора в количестве 100 – 200 г (в зависимости от задания) приготовленный раствор аммиака концентрацией 15 – 20% $\text{NH}_{3(\text{конц})}$ насыщают хлористым натрием. Поваренную соль предварительно рассчитывают по реакции, по заданному количеству аммиака. Далее взвешивают на электронных весах и переносят в поглотительную склянку (дрексель). Содержимое в склянке хорошо растворяют при перемешивании и ставят на карбонизацию с диоксидом углерода в течение 3-4 часов. Во время карбонизации необходимо охлаждать поглотительную склянку.

Насыщение аммонизированного рассола диоксидом углерода.

Карбонизация рассола осуществляется путем пропускания через аммонизированный раствор диоксида углерода. Газ подается из баллона (2) в карбонизатор (10), проходя предварительно буферную емкость (3) и реометр (6). В крышке карбонизатора имеются отверстия для барботера, термометра, для отбора проб и газоотводной трубки, соединенной с атмосферой.

Процесс карбонизации 100 – 200 мл раствора продолжается в среднем в течение 1,5-2,0 часов. Появление в процессе карбонизации белой мути говорит о начале выпадения в осадок гидрокарбоната натрия. Об окончании процесса карбонизации судят по содержанию свободного аммиака (прямой титр) в карбонизируемом растворе, концентрация NH_3 должна быть 30 н.д. Для анализа из карбонизируемого раствора через час отбирают в мерную колбу, содержащую некоторое количество дистиллированной воды, 1 мл раствора. Проба отбирается пипеткой из прозрачного раствора после отстаивания суспензии. Последующие пробы отбирают через каждые 30 мин. По окончании карбонизации осадок отделяют от раствора на воронке Бюхнера (8), соединенной через колбу Бунзена (7) с вакуум насосом или водоструйным насосом.

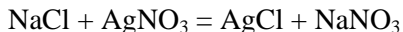
Фильтрация суспензии и кальцинация гидрокарбоната натрия

Фильтрация осадка осуществляется через бумажный фильтр на воронке Бюхнера (8). Маточный раствор (фильтрат) анализируют на содержание $\text{NH}_3^{\text{своб.}}$, $\text{NH}_3^{\text{зобщ.}}$. Осадок промывают 2-3 раза дистиллированной водой, взвешивают, определяют его влажность и выход. Влажный осадок гидрокарбоната натрия переносят в фарфоровую чашку для прокаливания (кальцинации). Процесс кальцинации проводят в муфельной печи при 200 – 250 °С в течение 1-2 часов. В полученном продукте определяют содержание Na_2CO_3 и потери при прокаливании.

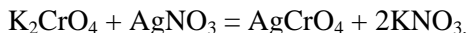
Методика проведения анализов

Определение Cl^- иона в жидкостях (метод Мора)

Суть метода Мора заключается в том, что при титровании нейтральной или слабокислой пробы раствора осаждаются хлориды согласно уравнению



Образовавшийся при этом осадок AgCl имеет белый осадок. Если к титруемому раствору прибавить несколько капель дихромата калия, то после того, как весь Cl -ион будет осажден в виде AgCl , избыток азотнокислого серебра при дальнейшем титровании начнет реагировать с K_2CrO_4 по следующему уравнению:



образовавшееся хромовокислое серебро имеет кирпичный цвет. Появление окраски показывает конец первой реакции.

Для анализа раствора, не содержащего аммиака, берут пипеткой 5 мл раствора, переносят его в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Затем отбирают аликвот 5 мл раствора и переносят в коническую колбу, куда добавляют несколько капель хромовокислого калия и титруют пробу раствором азотнокислого серебра до выпадения осадка кирпичного цвета.

Если вместо раствора нитрата серебра берут титрованный раствор ртути, ход анализа остается тем же. В коническую колбу с аликвотом добавляют 50 мл дистиллированной воды, добавляют несколько капель спиртового раствора индикатора бромфенолового синего, раствор подкисляют 0,1 М HNO_3 до перехода окраски в желтую и 1 мл избытка, добавляют несколько капель спиртового раствора индикатора дефенилкарбозона, который после осаждения всего хлора в виде хлорида ртути дает с ионом ртути фиолетовое окрашивание.

По данным анализа рассчитывают концентрацию NaCl в н.д. и в г/л:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{T}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 20 \cdot C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{а}} \cdot V_{\text{исх}}}, \text{ н.д. или } \frac{C_{\text{NaCl}} \cdot 58,5}{20}, \text{ г/л}, \quad (16)$$

где: V_{T} – объем нитрата серебра или нитрата ртути, израсходованное на титрование, мл;

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{а}}$ – объем раствора, отобранного на анализ, мл;

$V_{\text{исх}}$ – объем исходного раствора, мл;

$C_{(\text{AgNO}_3)}$ – молярная концентрация азотнокислого серебра или нитрата ртути;

20 – коэффициент пересчета результатов в нормальных делениях;

58,5 – молярная масса NaCl , г.

Аргентометрическое определение хлор-иона

Сущность метода. Осаждают хлориды избытком нитрата серебра, который титруют раствором роданида аммония в присутствии ионов трехвалентного железа в качестве индикатора. Кислая среда раствора препятствует осаждению фосфатов раствором нитрата серебра.

Реактивы:

- роданид аммония или роданид калия 0.1 или 0.01 н. раствор;
- кислота азотная, 6н. раствор разбавленная (1:9);
- нитрат серебра, 0.1н. или 0.01н. раствор;
- железоаммонийные квасцы, (ЖАК) раствор. К насыщенному на холоду раствору железоаммонийных квасцов приливают по каплям азотную кислоту до исчезновения бурой окраски раствора;
- четыреххлористый углерод.

Ход анализа. Навеску 0,5-1,0 г взятую с точностью 0,0002 г или 2 – 5 г фильтрата переносят в мерную колбу на 250 – 500 мл, растворяют и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Аликвотную часть 2 – 10 мл взятую пипеткой, основного раствора помещают в коническую колбу емкостью 250 см³, приливают 50 мл воды, 5 мл азотной кислоты, приливают точно 10 мл 0,1 н. раствора серебра нитрата, для коагуляции осадка железоаммонийных квасцов и титруют избыток нитрата серебра 0,1 н раствором роданида аммония до слабо-розовой окраски, устойчивое в течение 1 мин.

Одновременно проводят анализ холостой пробы, используя все перечисленные выше реактивы.

Расчет. Содержание хлоридов в % рассчитывают по формуле:

$$\%Cl = \frac{(V_{NH_4SNS}^X - V_{NH_4SNS}) \cdot K \cdot 3,456 \cdot 100 \cdot W}{m \cdot a \cdot 1000}, \quad (17)$$

где: V^X – количество 0,1 н раствора роданида аммония, израсходованное на титрование холостой пробы, мл;

V – количество 0,1 н. раствора роданида аммония, израсходованное на титрование анализируемой пробы, мл;

K – коэффициент нормальности 0,1 н. раствора роданида аммония;

3,546 – количество хлора, эквивалентное содержанию нитрата серебра a – аликвотная часть анализируемого раствора, мл.

W – объем основного раствора, мл.

Меркуриметрическое определение хлор-иона

Хлорид-ионы образуют с ионами ртути (II) чрезвычайно мало диссоциированный хлорид ртути (II):



В качестве индикатора применяются дифенилкарбазон, который в конце титрования образует с избыточными ионами ртути (II) окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Титрование проводят в азотнокислой среде при $pH = 2,5 \pm 0,1$.

Реактивы:

- нитрат ртути (II), 0,05 н. раствор;
- хлорид натрия, 0,05 н. Растворяют в дистиллированной воде 2,9222 г NaCl ч.д.а., предварительно высушенного при 105 °С, и доводят объем дистиллированной водой до 1 л при 20 °С;
- азотная кислота, 0,2 н. Разбавляют 12,7 мл концентрированной HNO_3 ч.д.а. до 1 л дистиллированной водой;
- едкий натр, 0,1 н. Растворяют 4,0 г NaOH ч.д.а. в 1 л дистиллированной воды;
- смешанный индикатор, растворяют 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего в 100 мл 96 %-ного этилового спирта. Раствор хранят в склянке темного стекла.

Ход определения. Для определения берут 1 – 25 мл профильтрованной пробы в коническую колбу емкостью 250 мл,

объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой, прибавляют 1-2 капли раствор индикатора. Затем для установления $pH=2,5$ вводят по каплям 0,1 н. азотную кислоту, пока цвет раствора не перейдет из синего в желтый. И сверх того еще 10 мл этой кислоты. При анализе сильноокислотных проб, раствор при прибавлении индикатора окрасится в желтый цвет, тогда приливают по каплям 0,1 н. раствор едкого натра до перехода окраски в сине-зеленую и после этого вводят 10 мл раствора азотной кислоты.

Установив требуемый pH , титруют раствором нитрата ртути (II) до перехода окраски из желтой в фиолетовую.

Расчет: Содержание хлорид-ионов в % рассчитывают по формуле:

$$\%Cl = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0,1 \cdot 35,45 \cdot W \cdot 100}{m \cdot a}, \quad (19)$$

Определение свободного аммиака (прямого титра)

Прямой титр дает содержание в растворе аммиака, определяемого непосредственно прямым титрованием пробы в растворе кислотой в присутствии метилоранжа, т.е. аммиак, находящийся в растворе в виде NH_4OH , углекислых и карбаминокислых солей аммония. Для определения прямого титра насыщенного аммиаком рассола, берут пипеткой 5 – 10 мл анализируемого раствора и разбавляют его дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Из полученного разбавленного раствора переносят в коническую колбу 20-25 мл и титруют пробу 1 М раствором HCl в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Если в процессе титрования метиловый оранжевый разрушается, то к жидкости следует прибавить еще 2-3 капли метилового оранжевого и продолжить титрование. Результат анализа выражается в н.д. и в г/л.

$$C_{NH_3} = \frac{V_T \cdot V_{м.к.} \cdot 20 \cdot M}{V_a \cdot V_{исх.}}, \text{ н.б. или } \frac{NH_3(\text{своб.}) \cdot 17}{20}, \text{ г/л}, \quad (20)$$

где: V_T – объем раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, мл;

$V_{м.к.}$ – объем мерной колбы, мл;

20 – коэффициент для пересчета н.д. в г/л;

М – молярность соляной кислоты;

17 – молярная масса NH_3 ;

V_a – объем раствора, отобранный на анализ из мерной колбы, мл;

$V_{\text{исх}}$ – объем исходного раствора, мл.

Определение Cl^- иона в жидкостях, содержащих аммиак

Для анализа берут 5 мл аммонизированного рассола или маточного раствора и к отобранной пробе по каплям прибавляют раствор HNO_3 (в соотношении с водой 1:6) для нейтрализации раствора по фенолфталеину (до обесцвечивания). Затем к раствору прибавляют несколько капель раствора KOH (соотношение с водой 1:6) до щелочной реакции. Окраска раствора становится снова малиновой и раствор вновь нейтрализуют, но уже 0,1 М раствором уксусной кислоты, прибавляемой по каплям до полного исчезновения окраски. Затем добавляют к раствору несколько капель уксусной кислоты, 3-4 капли хромовокислого калия. Слабокислый раствор оттитровывают 0,1М раствором AgNO_3 . Результат анализа рассчитывают в н.д. и в г/л по тем же уравнениям, которые приведены при описании анализа исходного раствора на Cl^- ион. При работе с нитратом ртути ход анализа и расчеты практически сохраняются.

Определение влажности осадка

Навеску 5 г влажного гидрокарбоната натрия отбирают в бюкс, диаметр днища которого больше высоты бюкса.

Бюкс помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре не $> 85^\circ\text{C}$ до постоянной массы. По разнице масс рассчитывают влажность осадка (W), затем пересчитывают массу влажного осадка на сухой:

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1}, \% \quad (21)$$

где: m_1 – навеска осадка до сушки, г;

m_2 – навеска после сушки, г.

Определение общего аммиака в фильтровой жидкости

В понятие общего аммиака входят все аммиачные соединения, как непосредственно титрующиеся кислотой NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 и $\text{NH}_4\text{COONH}_2$, свободный NH_3 , так и не титрующийся кислотой NH_4Cl (связанный NH_3).

Общий NH_3 определяется формалиновым методом, при этом весь свободный аммиак титрованием соляной кислотой с метиловым оранжевым переводится в связанное состояние. Если затем к раствору прибавить формалин, то в результате реакции выделяется свободная кислота с образованием гексаметилен-тетрамина (уротропина) согласно уравнению:



Ход анализа

Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором щелочи в присутствии фенолфталеина и по количеству израсходованной щелочи рассчитывают содержание в пробе общего NH_3 , выражая его в нормальных делениях и в г/л. Для проведения этого анализа аликвоту 5-10 мл основного раствора после определения в нем свободного NH_3 титрованием соляной кислотой с индикатором метиловым оранжевым, кипятят 5 мин для удаления из нее угольной кислоты. После кипячения колбу с раствором охлаждают, приливают к раствору 10 мл 40%-го раствора формалина и титруют 1 М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающего при взбалтывании розового окрашивания.

Содержание связанного аммиака вычисляют по разности между содержанием общего и свободного NH_3 .

Содержание общего NH_3 рассчитывают по уравнению:

$$C_{\text{NH}_3(\text{общ.})} = \frac{V_{\text{T}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 20 \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{T}} \cdot V_{\text{исх.}}}, \text{ н.б. или } \frac{\text{NH}_3(\text{общ.}) \cdot 17}{20}, \text{ г/л}, \quad (23)$$

где: V_{T} – объем раствора NaOH , израсходованного на титрование, мл;

$C_{(\text{HCl})}$ – концентрация раствора HCl , моль/л;

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, мл;

V_a – объем раствора, отобранного на анализ, мл;

$V_{исх.}$ – объем исходного раствора, мл.

Определение потери массы при прокаливании

В низком тигле (по ГОСТ 9147-80), предварительно прокаленном при 270 – 300 °С до постоянной массы, взвешивают 5-6 г кальцинированной соды с точностью до 0,0002 г.

Потери массы при прокаливании (X1) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m - m_1 \cdot 100}{m}, \% \quad (24)$$

где: m – масса навески кальцинированной соды, г;

m_1 – масса навески кальцинированной соды после прокаливании, г

Определение массовой доли углекислого натрия (по ГОСТу 5100-85)

Растертую до состояния пудры навеску кальцинированной соды массой 2,3-2,5 г, взятой после определения потерь массы при прокаливании, взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0002, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, растворяют в 20 мл воды и титруют 1 М раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого (0,1%-ный водный раствор) до изменения окраски раствора из желтой в оранжево-розовую.

Массовую долю углекислого натрия (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_T \cdot 0,05299 \cdot 100}{m}, \quad (25)$$

где V_T – объем раствора серной кислоты концентрации 1 моль/дм³ израсходованный на титрование, мл

0,05299 – масса углекислого натрия, соответствующая 1 мл раствора серной кислоты концентрации 1 моль/дм³, г

m – масса навески кальцинированной соды, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые рас-

хождения между которыми не должны превышать 0,2% при доверительной вероятности $P=0,95$.

Обработка результатов работы

Результаты анализа на содержание $\text{NH}_{3\text{своб}}$ при аммонизации и карбонизации рассола сводят в таблицу 1.

Таблица 1

Содержание свободного аммиака при аммонизации и карбонизации

Аммонизация раствора		Карбонизация раствора	
время отбора проба	$\text{NH}_{3\text{своб}}$ (прямой титр)	Время отбора проба	$\text{NH}_{3\text{своб}}$ (прямой титр)

По полученным конечным результатам анализов определяют выход NaHCO_3 , Na_2CO_3 , сравнивают полученный продукт с требованиями стандарта, рассчитывают степень использования натрия (U_{Na}), степень использования аммиака (U_{NH_3}). На основе проведенных расчетов делают выводы по работе.

Выход (B) NaHCO_3 и Na_2CO_3 определяют по формуле:

$$B_{\text{NaHCO}_3} = \frac{G_{\text{NaHCO}_3} \cdot 58,5 \cdot 100}{G_{\text{NaCl}} \cdot 84}, \quad (26)$$

где: G_{NaHCO_3} – масса сухого осадка гидрокарбоната натрия, г;

G_{NaCl} – масса NaCl в исходном растворе, г;

58,5 и 84 – молярные массы NaCl и NaHCO_3

$$B_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{G_{\text{п.о.}} \cdot 58,5 \cdot 2 \cdot 100}{G_{\text{NaCl}} \cdot 106}, \% \quad (27)$$

где: $G_{\text{п.о}}$ – масса прокаленного осадка, г;

106 – молярная масса Na_2CO_3 ;

Степень использования натрия рассчитывают по формуле:

$$U_{\text{Na}} = \frac{C_{\text{NH}_{3\text{своб}}} \cdot 100}{C_{\text{Cl}}}, \% \quad (28)$$

где: $C(\text{NH}_{3\text{связ}})$ и $C(\text{Cl}^-)$ – концентрации $\text{NH}_{3\text{связ}}$ и Cl^- иона в н.д. в маточной жидкости;

$\text{NH}_{3\text{связ}}$ (связанный аммиак) определяется по разности концентраций $\text{NH}_{3\text{общ}}$ и $\text{NH}_{3\text{своб.}}$ $\text{NH}_{3\text{связ}} (\text{н.д.}) = \text{NH}_{3\text{общ}} (\text{н.д.}) - \text{NH}_{3\text{своб.}} (\text{н.д.})$

Степень использования аммиака определяется по формуле:

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ связ.}} \cdot 100}{C_{\text{NH}_3 \text{ общ.}}}, \% . \quad (29)$$

Задание: Рассчитать и приготовить растворы для получения соды, провести процесс аммонизации, карбонизации и кальцинации, выполнить химический анализ и обработать результаты анализа и процесса.

Контрольные вопросы

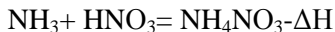
1. Составьте схему взаимосвязей всех стадий производства соды аммиачным способом.
2. Охарактеризуйте примеси и обоснуйте необходимость очистки рассола от них.
3. Дайте определение понятия «1 н.д.». Опишите пересчет концентрации растворов из н.д. в г/л и наоборот.
4. Дайте понятие степени использования NaCl , степени карбонизации рассола, прямого титра, полусвязанного аммиака, связанного аммиака, общего аммиака.
5. Перечислите факторы, влияющие на выход гидрокарбоната натрия.
6. Перечислите факторы и их влияние на кристаллизацию NaHCO_3 ?
7. Перечислите условия кальцинации гидрокарбоната натрия.
8. Перечислите порядок насыщения рассола аммиаком и углекислотой в лабораторных условиях.
9. Охарактеризуйте определение прямого титра, общего аммиака, Cl^- -иона, содержания Na_2CO_3 в продукте, потерь при прокаливании, влажности гидрокарбоната натрия.

РАБОТА № 8.

Получение нитрата аммония

Цель работы. Моделирование процесса получения нитрата аммония нейтрализацией азотной кислоты аммиаком.

Сущность метода. Нитрат аммония получают нейтрализацией разбавленной азотной кислоты газообразным аммиаком с последующим выделением твердой соли:



Реакции нейтрализации представляют собой гетерогенные экзотермические реакции хемосорбции, протекающие в системе «жидкость – газ». Концентрация получаемых растворов и метод выделения из них образовавшихся солей, зависит от растворимости соли в воде, концентрации используемой кислоты и температуры процесса нейтрализации. Влияние температуры связано с тем, что выделяющаяся при реакции теплота может быть использована для частичного испарения воды из раствора соли.

Реакция нейтрализации сопровождается выделением большого количества тепла (145,8 кДж/моль для нитрата). Поэтому для замедления процесса и обеспечения отвода тепла в окружающую среду применяют разбавленную 40% азотную кислоту и используют вместо 100% аммиака смесь его с водяным паром, получаемую нагреванием водного раствора аммиака.

Для выделения соли в твердом виде раствор нитрата аммония упаривают (изотермическая кристаллизация) до выпадения из них кристаллов соответствующей соли.

Аппаратура, приборы, посуда. Установка для получения нитрата аммония, песочная баня, воронка Бюхнера, ареометр, мерный цилиндр, фарфоровая чашка, термометр на 200 °С, мерная колба на 250 мл, коническая колба на 200 мл, пипетка.

Реактивы. Азотная кислота (40%), аммиак (20 – 25% водный раствор), формальдегид (35 – 40% водный раствор), гидроксид натрия (раствор 0,1 моль/л), фенолфталеин (спиртовой раствор), конго-бумажка.

Методика выполнения работы.

1. Определение плотности кислоты;
2. Сборка аппаратуры;
3. Проведение реакции;
4. Выделение твердого продукта;
5. Определение содержания соли в полученном продукте;
6. Расчеты и оформление результатов.

Определение плотности кислоты. Серную кислоту наливают в мерный цилиндр, доводят ее температуру до 15 или 20 °С, охлаждая под краном водой, и определяют плотность ареометром.

Получение нитрата аммония

Сборка аппаратуры. Установка для получения нитрата аммония (рисунок 1) состоит из абсорбера и системы подачи аммиака. Абсорбер 1 выполнен в виде стеклянной колонки, наполненной насадкой из обрезков стеклянных трубок. Абсорбер снабжен не доходящим до дна форштоссом 2 и сливным краном 3. В форштосс вставлена капельная воронка 4. Абсорбер соединен с системой подачи аммиака, состоящей из колбы 6, капельной воронки 7 с краном 5 и уравнивающей давление трубки с кранами 8 и 8а. Колба 6 подогревается через сетку горелкой 9. Для отбора проб и выполнения периодической циркуляции абсорбента (кислоты) через абсорбер служит фарфоровая чашка 10. Установку собирают в соответствии с рисунком 1. В воронку 4 наливают мерным цилиндром 20 мл азотной кислоты, а в колбу 6 – 25 мл раствора аммиака. Чашку 10 взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г и подставляют под сливной кран абсорбера.

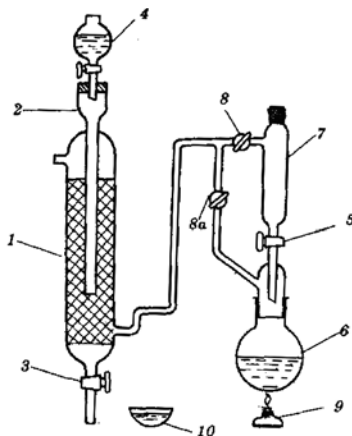


Рисунок 1. Аппарат для получения нитрата аммония

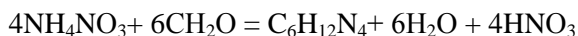
Проведение реакции. Зажигают горелку 9, открывают краны 8к8а и кран капельной воронки 4 и, осторожно нагревая колбу 6, приливают по каплям азотную кислоту в абсорбер с такой скоростью, чтобы слив всего количества ее продолжался

10 – 15 минут. По окончании слива кислоты закрывают кран капельной воронки и продолжают нагревание колбы 6, доводя постепенно жидкость в ней до слабого кипения. Через каждые 10 минут от-крывают кран воронки 4 и сливной кран абсорбера 3, сливают жидкость в чашку и проверяют полноту абсорбции конго-бумажкой. В случае кислой реакции закрывают кран 3, открывают кран воронки 4 и заливают раствор из чашки 10 обратно в абсорбер, продолжая пропускать в него аммиак. Нагревание колбы и пропускание аммиака в абсорбер ведут до тех пор, пока жидкость, выходящая из абсорбера, не покажет нейтральной реакции. Если при этом взятого первоначально раствора аммиака окажется недостаточно, то в капельную воронку 7 заливают еще 5 мл раствора и, продолжая нагревание, по каплям приливают его в колбу 6, открывая кран 5.

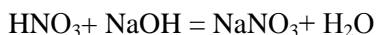
Выделение твердого продукта. Установку разбирают, отсоединяют колбу 6 от абсорбера, сливают жидкость из него в чашку 10, и дважды промывают абсорбер через капельную воронку 4 дистиллированной водой порциями по 10 мл. Промывные воды присоединяют к жидкости в чашке. Чашку устанавливают на песочную баню, помещают в жидкость термометр и упаривают ее, перемешивая стеклянной палочкой (НЕ ТЕРМОМЕТРОМ!). После того, как температура достигнет 150 °С (НЕ ВЫШЕ!), чашку снимают с сетки, охлаждают и взвешивают. Затем вновь нагревают при 150 °С в течение 15 минут, охлаждают и повторно взвешивают.

Определение содержания соли в твердом продукте. Полученный твердый продукт содержит нитрат аммония и примеси. Содержание в твердом продукте чистой соли определяют формальдегидным методом.

При взаимодействии сульфат аммония с формальдегидом образуется уротропин и выделяется соответствующая свободная кислота:



Выделившуюся азотную кислоту определяют адидометрически титрованием гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина:



Для определения содержания соли навеску сухого продукта (1,5 г нитрата аммония), взятую на аналитических весах, растворяют в дистиллированной воде и переносят раствор в мерную колбу на 250 мл. Раствор доводят до метки и перемешивают. Из мерной колбы отбирают пипеткой в коническую колбу 25 мл раствора, добавляют к нему пипеткой 2 мл раствора формальдегида, 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розового окрашивания. Затем добавляют еще 3 – 5 капель раствора фенолфталеина и, если розовая окраска исчезает, дотитровывают пробу до ее появления.

ВНИМАНИЕ! При отборе раствора формальдегида градуированную пипетку опускают в склянку с раствором и, не всасывая раствор в пипетку, отмеривают нужный объем раствора.

Расчеты и оформление результатов. Количественными показателями процессов получения нитрата аммония является выход чистой 100% соли. Выход соли в долях единицы от теоретического количества рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{m_n}{m_t},$$

где: m_n – масса чистой соли, г;

m_t – масса соли, эквивалентная массе 100% кислоты, взятой для реакции, г.

Величина m_t рассчитывается, исходя из уравнения нейтрализации кислот:

$$m_t = \frac{M_1 \cdot m_k}{M_2},$$

где: M_1 – молярная масса нитрата аммония;

M_2 – молярная масса серной кислоты;

m_k – масса 100% кислоты, взятой для реакции, определяемая по плотности и объему кислоты:

$$m_k = A \cdot v,$$

где: v – объем кислоты, залитой в абсорбер, мл;

A – содержание моногидрата HNO_3 в кислоте, г/мл.

Величина « A » определяется из таблиц по измеренной плотности (таблица 1).

Таблица 1

Содержание моногидрата HNO_3

Плотность г/мл	Содержание моногидрата, г/мл		Плотность г/мл	Содержание моногидрата, г/мл	
	При 15 ⁰ С	При 20 ⁰ С		При 15 ⁰ С	При 20 ⁰ С
1,220	0,430	0,438	1,255	0,509	0,519
1,225	0,441	0,450	1,260	0,521	0,531
1,230	0,452	0,461	1,265	0,522	0,543
1,235	0,463	0,472	1,270	0,544	0,555
1,240	0,474	0,484	1,275	0,556	0,567
1,245	0,486	0,495	1,280	0,568	0,579
1,250	0,497	0,507	1,285	0,580	0,592

Массу чистой 100% соли определяют по результатам титрования навески твердого сухого продукта и пересчитывают на массу его по формуле:

$$m_n = \frac{m_{\text{соли}} \cdot V \cdot v_1 \cdot m_2}{v \cdot m_1},$$

где: $m_{\text{соли}}$ – масса соли эквивалентная 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л, она равна для нитрата аммония – 0,008;

V – объем мерной колбы, мл;

v_1 – объем раствора гидроксида натрия на титрование, мл;

v – объем пробы для титрования, мл;

m_1 – масса навески сухого продукта, г;

m_2 – масса сухого продукта, г.

Подставив в формулу численные значения величин, получим выражение:

$$m_n = \frac{0,08 \cdot v_1 \cdot m_2}{m_1}.$$

Тогда получаем

$$\eta = \frac{0,063 \cdot v_1 \cdot m_2}{m_1 \cdot m_k}.$$

Полученные результаты оформляют в виде таблицы 2.

Таблица 2

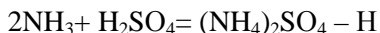
Оформление результатов работы

Кислота			Сухой продукт		Результаты титрования			η, дол.ед.
v, мл	A, г/мл	m _k , г	m ₂	m ₁	V, мл	v ₁ , мл	v, мл	

РАБОТА № 9. Получение сульфата аммония

Цель работы. Моделирование процесса получения сульфата аммония нейтрализацией серной кислоты аммиаком.

Сущность метода. Сульфат аммония получают нейтрализацией разбавленной серной кислоты газообразным аммиаком с последующим выделением твердой соли:



Реакции нейтрализации представляют собой гетерогенные экзотермические реакции хемосорбции, протекающие в системе «жидкость – газ». Концентрация получаемых растворов и метод выделения из них образовавшихся солей, зависит от растворимости соли в воде, концентрации используемой кислоты и температуры процесса нейтрализации. Влияние температуры связано с тем, что выделяющаяся при реакции теплота может быть использована для частичного испарения воды из раствора соли.

Реакция нейтрализации сопровождается выделением большого количества тепла (138 кДж/моль для сульфата аммония). Поэтому для замедления процесса и обеспечения отвода тепла в окружающую среду применяют разбавленную 60% серную кислоту и используют вместо 100% аммиака смесь его с водяным паром, получаемую нагреванием водного раствора аммиака.

Для выделения соли в твердом виде раствор сульфата аммония охлаждают (политермическая кристаллизация) до выпадения из него кристаллов соли.

Аппаратура, приборы, посуда. Установка для получения сульфата аммония, песочная баня, воронка Бюхнера, ареометр, мерный цилиндр, фарфоровая чашка, термометр на 200 °С, мерная колба на 250 мл, коническая колба на 200 мл, пипетка.

Реактивы. Серная кислота (60%), аммиак (20 – 25% водный раствор), формальдегид (35 – 40% водный раствор), гидроксид натрия (раствор 0,1 моль/л), фенолфталеин (спиртовой раствор), конго-бумажка.

Методика выполнения работы.

1. Определение плотности кислоты;
2. Сборка аппаратуры;
3. Проведение реакции;
4. Выделение твердого продукта;
5. Определение содержания соли в полученном продукте;
6. Расчеты и оформление результатов.

Определение плотности кислоты. Серную кислоту наливают в мерный цилиндр, доводят ее температуру до 15 или 20 °С, охлаждая под краном водой, и определяют плотность ареометром.

Получение сульфата аммония

Сборка аппаратуры. Прибор для получения сульфата аммония (рисунок 1) состоит из абсорбера и системы подачи аммиака. Абсорбер 1 выполнен в виде полой без насадки пробирки для отсасывания, помещенной в стакан 2. С помощью изогнутой трубки с расширением 3, доходящей до дна пробирки, абсорбер соединен с системой подачи аммиака, состоящей из колбы 6, капельной воронки 7 с краном 5 и уравнивающей давление трубки с кранами 8 и 8а (рисунок 2).

Установку собирают в соответствии с рисунком 1 и 2. В абсорбер 1 мерным цилиндром наливают 15 мл серной кислоты, а в колбу 6 (рисунок 2) 60 мл раствора аммиака. Абсорбер закрывают пробкой и соединяют его отводную трубку 3 с системой подачи аммиака. В стакан 2 наливают холодную воду, которую периодически меняют. Кран 8а системы подачи (рисунок 2) закрывают.

Проведение реакции. Зажигают горелку и осторожно нагревают колбу б (рисунок 2) так, чтобы можно было считать пузырьки выходящего из нее и поступающего в абсорбер газа. По мере протекания реакции в абсорбере начинают выпадать кристаллы сульфата аммония. Когда масса кристаллов начнет загустевать, пробку абсорбера ослабляют и осторожно перемешивают массу изогнутой трубкой 3, не вынимая ее из абсорбера.

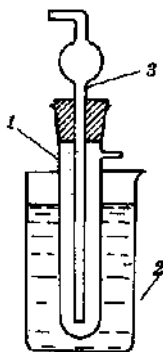


Рисунок 1. Аппарат для получения сульфата аммония

Одновременно проверяют полноту абсорбции с помощью конго-бумажки. Если реакция раствора остается кислой, нагревание колбы б (рисунок 2) продолжают до полной нейтрализации кислоты в абсорбере, о чем должна свидетельствовать фиолетовая окраска индикаторной бумажки.

В течение всего процесса нейтрализации необходимо непрерывно наблюдать за тем, чтобы газ свободно проходил через абсорбер. Если ток газа прервался вследствие отложения кристаллов соли в трубке 3, следует немедленно открыть кран 8а (рисунок 2) для доступа атмосферного воздуха и, вынув из абсорбера трубку 3, прочистить ее, сбрасывая кристаллы соли обратно в абсорбер. Нагревшуюся воду в стакане 2 при этом заменяют на холодную.

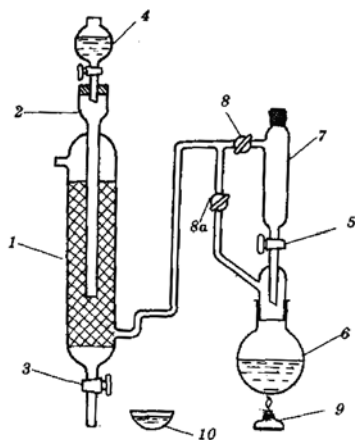


Рисунок 2. Аппарат для получения нитрата аммония

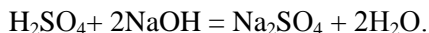
Выделение твердого продукта. Бумажный фильтр по диаметру воронки Бюхнера помещают в фарфоровую чашку и взвешивают на технических весах с точностью до 0,001 г. Фильтр укладывают в воронку и смачивают водой. Установку разбирают, отделяя абсорбер от колбы 6 (рисунок 2). Кристаллы сульфата аммония из абсорбера переносят с помощью трубки 3 в воронку, дают стечь фильтрату и смывают им 2-3 оставшиеся кристаллы из абсорбера и трубки на фильтр. Осадок кристаллов тщательно отсасывают и переносят вместе с фильтром во взвешенную фарфоровую чашку. Чашку помещают в предварительно нагретый до 120 – 130 °С сушильный шкаф и высушивают осадок до постоянного веса. Первое взвешивание проводят через 30 минут, последующие – через каждые 10 минут. Во время сушки осадок кристаллов периодически разрыхляют.

Определение содержания соли в твердом продукте. Полученный твердый продукт содержит сульфат аммония и примеси. Содержание в твердом продукте чистой соли определяют формальдегидным методом.

При взаимодействии сульфат аммония с формальдегидом образуется уротропин и выделяется соответствующая свободная кислота:



Выделившуюся серную кислоту определяют адиометрически титрованием гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина:



Для определения содержания соли навеску сухого продукта (1,0 г сульфата аммония), взятую на аналитических весах, растворяют в дистиллированной воде и переносят раствор в мерную колбу на 250 мл. Раствор доводят до метки и перемешивают. Из мерной колбы отбирают пипеткой в коническую колбу 25 мл раствора, добавляют к нему пипеткой 2 мл раствора формальдегида, 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розового окрашивания. Затем добавляют еще 3 – 5 капель раствора фенолфталеина и, если розовая окраска исчезает, дотитровывают пробу до ее появления.

ВНИМАНИЕ! При отборе раствора формальдегида градуированную пипетку опускают в склянку с раствором и, не всасывая раствор в пипетку, отмеривают нужный объем раствора.

Расчеты и оформление результатов. Количественными показателями процессов получения сульфата аммония является выход чистой 100% соли. Выход соли в долях единицы от теоретического количества рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{m_n}{m_t},$$

где: m_n – масса чистой соли, г;

m_t – масса соли, эквивалентная массе 100% кислоты, взятой для реакции, г.

Величина m_t рассчитывается, исходя из уравнения нейтрализации кислот:

$$m_t = \frac{M_1 \cdot m_k}{M_2},$$

где: M_1 – молярная масса сульфата аммония;

M_2 – молярная масса серной кислоты;

m_k – масса 100% кислоты, взятой для реакции, определяемая по плотности и объему кислоты:

$$m_k = A \cdot v,$$

где: v – объем кислоты, залитой в абсорбер, мл;

A – содержание моногидрата H_2SO_4 в кислоте, г/мл.

Величина « A » определяется из таблиц по измеренной плотности.

Таблица 1

Содержание моногидрата H_2SO_4

Плотность г/мл	Содержание моногидрата, г/мл		Плотность г/мл	Содержание моногидрата, г/мл	
	При 15 °С	При 20 °С		При 15 °С	При 20 °С
1,450	0,798	0,804	1,505	0,906	0,912
1,455	0,808	0,814	1,510	0,916	0,922
1,460	0,817	0,824	1,515	0,926	0,932
1,465	0,827	0,833	1,520	0,936	0,942
1,470	0,837	0,843	1,525	0,946	0,953
1,475	0,846	0,853	1,530	0,957	0,963
1,480	0,856	0,863	1,535	0,967	0,973
1,485	0,865	0,873	1,540	0,977	0,983
1,490	0,875	0,883	1,545	0,987	0,993
1,495	0,885	0,892	1,550	0,996	1,003
1,500	0,896	0,903	1,555	1,006	1,013

Массу чистой 100% соли определяют по результатам титрования навески твердого сухого продукта и пересчитывают на массу его по формуле:

$$m_n = \frac{m_{\text{соли}} \cdot V \cdot v_1 \cdot m_2}{v \cdot m_1},$$

где: $m_{\text{соли}}$ – масса соли эквивалентная 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л, она равна для сульфата аммония – 0,0066;

V – объем мерной колбы, мл;

v_1 – объем раствора гидроксида натрия на титрование, мл;

v – объем пробы для титрования, мл;
 m_1 – масса навески сухого продукта, г;
 m_2 – масса сухого продукта, г.

Подставив в формулу численные значения величин, получим выражение:

$$m_n = \frac{0,066 \cdot v_1 \cdot m_2}{m_1}.$$

Тогда получаем

$$\eta = \frac{0,049 \cdot v_1 \cdot m_2}{m_1 \cdot m_k}.$$

Полученные результаты оформляют в виде таблицы 2.

Таблица 2

Оформление результатов работы

Кислота			Сухой продукт		Результаты титрования			η , дол. ед.
v , мл	A , г/мл	m_k , г	m_2	m_1	V , мл	v_1 , мл	v , мл	

РАБОТА № 10.

Получение триполифосфата натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

Цель и задачи: ознакомление с основами производства триполифосфата натрия, приобретение навыков расчетов, необходимых в процессе получения продукта, и усвоение методов определения качества продукта.

Оборудование, технические и инструментальные средства:

- установка для получения ТПФН;
- сушильный шкаф;
- муфельная печь;
- химическая посуда;
- аналитические и технические весы;
- рН-метр.

Краткие теоретические сведения

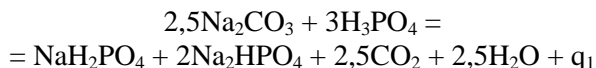
Триполифосфат натрия применяется для умягчения хозяйственно-питьевой воды, для обработки промышленных вод, эмульгирования смесей, в кожевенной и пищевой промышленности, в производстве моющих, очищающих и отбеливающих средств.

Триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) существует в двух изомерных кристаллических формах: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 1, высокотемпературная, и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 2, низкотемпературная, дающих идентичные водные растворы и кристаллогидрат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но отличающихся теплотой гидратации, гигроскопичностью, скоростью растворения.

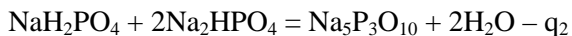
Форма $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 1 известна как комкующаяся, так как при добавлении ее в неперебиваемую воду, она образует, комки или слипается. Причиной комкования является ее высокая растворимость, что объясняется большей метастабильностью формы 1 при соприкосновении с водой по сравнению с формой 2. Во избежание комкования при растворении формы 1 раствор необходимо интенсивно перемешивать. Форму 2 можно добавлять к воде без перемешивания. Плотность ТПФН – 2500 кг/м^3 , насыпная масса – $600\text{-}800 \text{ кг/м}^3$.

В качестве катализирующего и отбеливающего вещества используются азотная кислота, карбамид, но чаще аммонийная селитра.

В качестве фильтрующего, сорбирующего материала при очистке растворов используют диатомит или порошок «Арагац», имеющие высокую удельную поверхность и содержание в основном SiO_2 . Получение триполифосфата натрия сводится к нейтрализации фосфорной кислоты определенной концентрации кальцинированной содой по суммарному уравнению реакции:



Нейтрализованный раствор очищают от взвесей путем фильтрации, сушат, полученные соли фосфатов натрия подвергают кальцинации, в результате образуется продукт – триполифосфат натрия, согласно суммарной реакции:



Качество продукта зависит от состава исходного сырья, металлического титра нейтрализованного раствора, температуры и продолжительности нейтрализации и кальцинации и других факторов. Согласно ГОСТ 13493-92 полученный продукт (из термической фосфорной кислоты) должен содержать 92 – 94 % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Описание установки

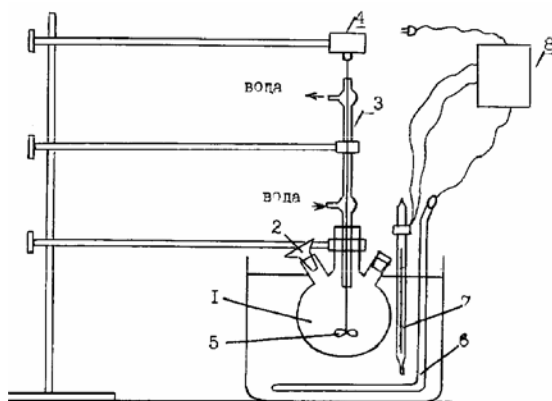


Рисунок 1. Схема установки для получения ТПФН:

1 – колба, 2 – воронка, 3 – обратный холодильник, 4 – моторчик, 5 – мешалка, 6 – нагреватель, 7 – контактный термометр, 8 – реле

Порядок выполнения работы и обработка полученных результатов

Вариант 1

Включает все стадии производства. Расход соды на нейтрализацию фосфорной кислоты рассчитывают по уравнению (95) или исходя из металлического титра $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (Na/P), равного 1,67-1,71 (соотношения мольные). В термостатированную колбу (1) (рисунок 1) заливают заданное количество фосфорной кислоты концентрацией 42 – 45% H_3PO_4 , нагревают в термостате до заданной температуры (85 – 95 °С, после чего при вклю-

ченной мешалке (5) небольшими порциями через воронку (2) засыпают в колбу рассчитанное количество порошкообразной соды. Во избежание испарения воды и загустения содержимого колбы, трехгорловая колба должна быть снабжена обратным холодильником, охлаждаемым холодной водой из крана.

В процессе работы следует строго следить, чтобы газы и пары могли проходить только через обратный холодильник. Все другие отверстия в колбе должны быть плотно закрыты резиновой пробкой.

Процесс нейтрализации фосфорной кислоты содой должен протекать при интенсивном перемешивании при $t = 85 - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5-2 часа, после чего перемешивание прекращают, трехгорловую колбу вынимают из термостата, приливают в нее раствор, содержащий 40-60% NH_4NO_3 из расчета 1-2% к массе раствора и содержимое колбы фильтруют под вакуумом через плотный фильтр “синяя лента”. Отфильтрованный раствор сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашечку и сушат в сушильном шкафу при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (можно выпаривать на водяной бане досуха, не доводя раствор до кипения). Высушенную соль подвергают кальцинации при $t = 350 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи в течение 20 – 30 минут.



Затем чашечку с солью охлаждают, взвешивают полученный триполифосфат натрия. Продукт анализируют на общее содержание P_2O_5 и определяют pH 1%-ного водного раствора, сравнивают с показателями ГОСТ, обосновывают полученные результаты.

Вариант 2

Сокращенный процесс, когда триполифосфат натрия получают прокаливанием тонкодисперсной смеси солей гидро- и дигидрофосфата натрия при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. В предварительно прокаленную и взвешенную фарфоровую чашечку помещают рассчитанное количество динатрийфосфата и мононатрийфосфата натрия для получения смеси с мольным соотношением 2:1.

При проведении расчета исходных солей для получения заданной массы продукта, необходимо обратить внимание на состав, т.к. соли обычно содержат кристаллизационную воду.

Смесь тщательно перемешивают и помещают в муфельную печь, где в течение 20 – 30 мин (в зависимости от задания) прокаливают при $t = 340 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем охлаждают, взвешивают и анализируют продукт на содержание P_2O_5 , определяют pH 1%-ного водного раствора, сравнивают с показателями стандарта, обосновывают полученные данные.

Методика проведения анализов (ГОСТ 13493-92)

Определение содержания P_2O_5

2,5 г продукта взвешивают с точностью до 0,0005 г, помещают в стакан вместимостью 400 мл, после чего добавляют 100 мл воды и 5 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор кипятят в течение 10 мин., затем охлаждают, после чего добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и, помешивая стеклянной палочкой, нейтрализуют 2 М раствором едкого натра до перехода розовой окраски в оранжевую. Обмывают палочку небольшим количеством воды, ставят раствор на магнитную мешалку, включают ее и доводят pH 4,6, титруя из бюретки 1 М раствором едкого натра. После этого титрование продолжают до pH 9,0, замечая расход на титрование раствора едкого натра.

Общее содержание P_2O_5 (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 0,071 \cdot 100}{2,5}, \% \quad (1)$$

где: V – объем 1 М раствора едкого натра, израсходованного на титрование от pH 4,6 до 9,0, 0,071 – количество P_2O_5 , соответствующее 1 мл 1 М раствора едкого натра, г.

По общему содержанию P_2O_5 рассчитывают содержание в продукте $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$:

$a = 1,7277 X$ (полагая, что P_2O_5 полностью представлен в виде $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), где X – содержание P_2O_5 в продукте, 1,7277 – пересчетный коэффициент P_2O_5 на $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

$$\frac{368}{1,5} \cdot 142 = 1,7277, \quad (2)$$

где: 368 – молекулярная масса $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$;

93 – масса фосфора в $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$;

142/62 – пересчет фосфора на P_2O_5 .

Определение pH 1%-ного водного раствора триполифосфата натрия

1 г триполифосфата натрия, взвешенного с точностью до 0,01 г, большими порциями вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, в которую предварительно введено 30 мл дистиллированной воды. После растворения объем доводят до метки водой и перемешивают. Если раствор мутный, его фильтруют, pH определяют с помощью pH-метра со стеклянным электродом.

Определение массовой доли триполифосфата натрия (ГОСТ 13493 – 92). Этот метод позволяет более точно определить содержание основного вещества. 2,5 г триполифосфата натрия взвешивают с точностью до 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в воде, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой бумажный фильтр (синяя лента) в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. 50 мл полученного фильтрата пипеткой переносят в стакан вместимостью 250 см³ и добавляют раствор с концентрацией 0,5 моль/дм³ HCl до pH 3,6, измеряя на pH-метре, перемешивая на магнитной мешалке. Добавляют 10 мл буферного раствора и приливают по каплям 12 мл раствора триэтилендиаминакобальта.

После добавления всего количества реактива раствор перемешивают в течение 15 минут. Полученный осадок фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтрующий тигель типа ТФ ПОР 16, промывают небольшими порциями воды, подкисленной до pH 3,6, сушат в сушильном шкафу при температуре 105±3 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовую долю триполифосфата натрия (X₁) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 368 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 500 \cdot 50}, \% \quad (3)$$

где: m₁ – масса высушенного осадка, г;
m – масса навески, г;

368/530 – отношение молекулярной массы безводного триполифосфата натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) к соответствующей массе осадка ($\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,4% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Обработка результатов работы

Таблица 1

Исходные расчетные данные

Название операции	Условия проведения операции					
	τ , мин	t , °C	C, H_3PO_4 %	Масса H_3PO_4 , г	Масса соды, г	Масса NH_4NO_3 , г
Нейтрализация фосфорной кислоты и получение ортофосфатов натрия						

Таблица 2

Результаты работы

Название операции	Условия сушки и прокалики						
	t , °C		τ , мин		Масса продукта, г	Содержание P_2O_5 , %	pH 1% раствора
	суш	прок	суш	прок			
Сушка и прокалка ортофосфатов натрия и получение ТПФН							

Задание: Получить триполифосфат натрия определенного состава, провести химический анализ и определить качество продукта.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные реакции производства.
2. Опишите стадии производства триполифосфата натрия.
3. Охарактеризуйте роль аммонийной селитры.
4. Опишите расчет расхода сырья на нейтрализацию фосфорной кислоты по реакциям.
5. Опишите расчет необходимого количества соды и кислоты для получения триполифосфата.
6. Опишите определение общего пентаоксида фосфора.
7. Опишите определение массовой доли триполифосфата натрия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тамаров М.А. Неорганическая химия. – М.: Медицина, 1974.
2. Шуб Б.И. Перспективы развития полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность / Б.И. Шуб, Э.В. Хлебодарова. – 1999. – №11. – С. 41-43.
3. Большая советская энциклопедия / под ред. А.Н. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1976. – Т. 23.
4. Зеликин М.Б. Производство каустической соды химическими способами. – М.: Госхимиздат, 1961. – 232 с.
5. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн 1: учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; под ред. Т.Г. Ахметова. – Высш. шк., 2002. – 688 с.
6. Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
7. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Изд. Химия, 1983. – 719 с.
8. Дыбина П.В., Соловьева А.С., Вишняк Ю.И. Расчеты по технологии неорганических веществ М., Высшая школа, 1987. – 520 с.
9. Ахметов Т.Г., Порфирьев Р.Т., Гайсин Л.Г., Ахметова Л.Т., Каримов Я.М. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. – М.: ВШ, 2002. – 688 с.
10. Соколов Р.С. Практикум химической технологии. – М.: Владос, 2004. – 271 с.
11. Соколов Р.С. Общая химическая технология: в 2 т. – М.: ВЛАДОС, 2003. – 370 с.
12. Бесков В.С. Общая химическая технология. – М., 2005. – 452 с.
13. Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов. – Томск: Издательство ТПУ, 2006. – 160 с.

Интернет источники:

1. <https://studopedia.ru>
2. <http://chem21.info>
3. <http://fb.ru/article/33971/solyanaya-kislota>
4. <http://trotted.narod.ru/chemtech>
5. <http://knowledge.allbest.ru/chemistry>
6. https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g3_7_11.html
7. <http://ru.solverbook.com>
8. <https://ru.wikipedia.org/wiki>

Учебное издание

Калабаева Майра Касеновна
Пономаренко Оксана Ивановна
Саскаева Фатима Шарафиевна
Матвеева Илона Валерьевна

**Краткий курс по дисциплине
«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ,
ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ»**

Учебное пособие

Редактор Э. Сулейменова
Компьютерная верстка
и дизайн обложки Г. Калиевой

В оформлении обложки использованы фотографии с сайта
www.abstract_3.com

ИБ №11538

Подписано в печать 25.12.2017. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 9,75 п.л. Тираж 120 экз. Заказ №6511.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».