

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Методические указания
к лабораторным работам
для студентов 4 курса

Направление 510500 «Химия»
Специальность 011000 «Химия»



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2005

Работа 1

Флотационное обогащение медно-сульфидной руды

Цель работы: знакомство с основным методом обогащения минерального сырья – методом пенной флотации.

Составители И. Н. Атманских,
С. С. Нохрин,
А. Р. Шарафутдинов

Краткая теория

Флотационное обогащение – это метод разделения руд и отделения их от пустой породы. При указанном методе разделение мелких твердых частиц величиной 0,1–2 мкм производят в смеси их с водой (пульпе), где одна часть не смачиваемых водой частиц при помощи воздушных пузырьков флотируется (всплывает) на поверхность пульпы, в так называемый пенный слой. Другая часть смоченных водой частиц остается в толще пульпы. Из пенного слоя частицы удаляются механически специальными устройствами.

Разделение минералов при флотации не зависит от плотности частиц. При флотации многих руд более тяжелые частицы всплывают (например, частицы сульфидов металлов), а более легкие частицы (например, частицы оксидов металлов) остаются в пульпе.

В зависимости от назначения различают несколько групп, или классов, флотационных реагентов.

Собиратели, или *коллекторы*, – вещества, способные делать частицы флотируемого вещества несмачиваемыми, а, следовательно, гидрофобными и способными прилипать к воздушным пузырькам. Наиболее распространенными собирателями являются олеиновая кислота, нафтеновые кислоты, ксантогенаты, дитиофосфаты (так называемые аэрофлоты) и др.

Пенообразователи, или *вспениватели*, – вещества, способствующие образованию прочной пены, т. е. оболочки газовых пу-

*Подготовлено при поддержке гранта № REC-005
Американского фонда гражданских исследований и развития
для независимых государств бывшего СССР (SRDF)*

зырьков, способной длительное время держаться на поверхности пульпы. В качестве пенообразователей чаще всего применяются эфирные масла, например сосновое масло, а также древесный и каменноугольный дегти, реже – некоторые спирты.

Регуляторы, или *контролирующие и нейтрализующие агенты*, – вещества, воздействующие на состав и pH среды, в которой протекает флотация, а также влияющие на растворение, осаждение, коагуляцию или пептизацию некоторых примесей с целью повышения эффективности процесса. К ним относятся известь, сода, серная кислота, ее соли и другие вещества.

Подавители, или *депрессоры*, – вещества, затрудняющие всплывание частиц путем увеличения гидрофильности их поверхности. В качестве подавителей применяются цианиды, сульфиды и другие соли щелочных металлов.

Порядок выполнения работы

1. На технических весах взвесить 150 г сухой измельченной медно-сульфидной руды. Навеску поместить в фарфоровый стакан и влить 400–450 см³ водопроводной воды для создания пульпы Т : Ж = 1 : 3, pH = 7. Содержимое в стакане тщательно перемешать стеклянной палочкой, на конец которой надета резиновая трубка. Приготовленную пульпу вылить в агитационную камеру 1 флотомашины (рис. 1) и затем эту камеру установить на машину так, чтобы верхний край камеры соответствовал риску, отмеченной на станине 2 машины.

При установке камеры необходимо проследить, чтобы отверстие камеры совпало с отверстием резиновой трубки на конусе блока импеллера 5. После этого камеру можно закрепить на станине 2.

Дросселирующий кран 3 воздуховода машины, служащий для подачи воздуха, не рекомендуется открывать полностью при работе.

Включение пеногона производится поворотом рукоятки 7 вниз на 90°. После включения необходимо проследить, чтобы пеногон не задевал за стенки камеры.

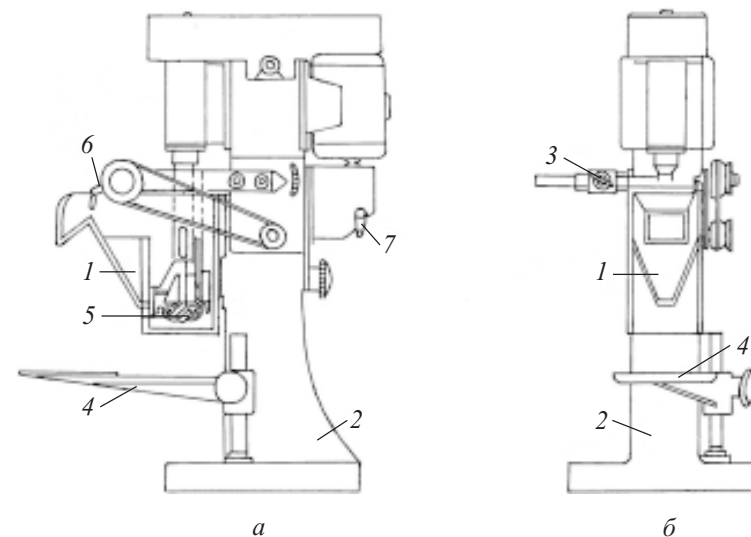


Рис. 1. Схема флотационной машины:

а – вид сбоку, б – вид спереди: 1 – камера, 2 – станина, 3 – кран воздуховода, 4 – подвижный столик, 5 – импеллер, 6 – лопатка пеногона, 7 – рукоятка привода пеногона

При работе машины в период флотации уровень пульпы в камере должен быть постоянным, для чего необходимо периодически добавлять небольшое количество воды.

2. Рассчитать количество флотореагентов, которое необходимо добавить к навеске руды, подвергающейся флотации, исходя из того, что расход коллектора – бутилового ксантогената – в промышленных условиях составляет 65 г на тонну. В настоящей работе используется 10%-ный раствор ксантогената калия. Расход пенообразователя – соснового масла – на флотационных фабриках обычно не превышает 40 г на тонну.

Перед подачей в машину реагентов следует полностью закрыть кран воздуховода и остановить пеногон поворотом рукоятки 7. Пипеткой добавить в пульпу необходимое количество флотореагентов согласно заданию (объем капли приблизительно 0,005 см³) и включить машину при закрытом кране воздуховода. На подвижный столик 4 установить пустой фарфоровый стакан для пенного продукта.

Работа 2

Гальваническое никелирование стальных образцов и определение средней скорости коррозии никелевых покрытий

Цель работы: получить никелевое покрытие, определить толщину и среднюю скорость коррозии покрытия.

Краткая теория

Гальванотехника изучает вопросы, связанные с нанесением металлических покрытий при пропускании через электролиты постоянного электрического тока. С количественной стороны явления электролиза подчиняются закону Фарадея, который можно записать уравнением

$$m = \text{Эв} \cdot I \cdot \tau, \quad (1)$$

где m – количество вещества, выделившегося на электроде при электролизе, г; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, ч; Эв – электрохимический эквивалент вещества, г/А · ч.

Выход по току (в %) любого гальванического покрытия вычисляют по формуле

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $m_{\text{практ}}$ – практический привес образца, г; $m_{\text{теор}}$ – теоретический привес образца, рассчитанный по закону Фарадея, г.

Для точного определения количества электричества, используемого в процессе гальванического осаждения металла из раствора, применяют кулонометры, которые включают последовательно в электрическую цепь. В настоящей работе для расчета $m_{\text{теор}}$ применяют медный кулонометр.

Порядок выполнения работы

1. Получить задание преподавателя по допустимой плотности тока в ваннах никелирования и кулонометра.

3. Провести флотацию медно-сульфидной руды по схеме:

- смешать пульпу с флотореагентами;
- провести агитацию в течение 3 мин (при закрытом кране воздуховода);
- открыть кран воздуховода и провести съём пены.

Пенный и промежуточный продукты, а также пустую породу (хвосты) отделить от воды на воронке Бюхнера, просушить в сушильном шкафу и затем взвесить на технических весах.

4. Определить степень обогащения руды в полученном концентрате. При расчете степени обогащения руды необходимо учесть следующее: исходя из многократных химических анализов исходного продукта было установлено, что в руде содержится 3 % сульфида меди. В процессе флотации этот сульфид распределяется следующим образом: в концентрат переходит 70 % сульфида меди, в промежуточный продукт – 25, а в хвостах остается лишь 5 %. Степень обогащения руды (C) определяется отношением содержания CuS (%) в полученном концентрате (B) к содержанию CuS (%) в навеске A :

$$C = \frac{B}{A}. \quad (1)$$

По результатам расчета оформить таблицу:

Наименование продукта	Вес, г	Содержание сульфида меди		Степень обогащения
		г	%	
Концентрат				
Промежуточный продукт				
Хвосты				

2. Собрать электрическую схему (рис. 2).

3. Подготовить стальной образец к никелированию:

1) образец обезжирить при помощи кусочка ваты, смоченного содовым порошком; обезжиривание производить многократным протиранием образца с обеих сторон; процесс считается законченным, если образец хорошо смачивается водой;

2) после обезжиривания стальной образец тщательно промыть водопроводной водой и затем протравить в соляной кислоте; травление (декапирование) производят в вытяжном шкафу несколько минут до удаления с поверхности следов ржавчины и появления светло-стальной поверхности;

3) промытый водой образец высушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах;

4) взвесить медный катод.

Взвешенные образцы установить в соответствующие ванны и (после проверки собранной схемы преподавателем) провести электролиз в течение 25–30 мин.

После осаждения никеля и меди катоды тщательно промыть водой, высушить и повторно взвесить на аналитических весах. Полученные данные по привесу катодов используют для расчета:

а) выхода по току

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{практ}}^{\text{Me}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Me}}} \cdot 100, \% \quad (3)$$

б) толщины покрытия

$$h = \frac{m}{d \cdot S} \cdot 10^4, \text{ мк}, \quad (4)$$

где m – вес осажденного металла, г; S – поверхность катода с двух сторон; d – плотность осажденного металла, г/см³ (плотность никеля 8,9 г/см³); \mathcal{E}_{Me} , \mathcal{E}_{Cu} – электрохимические эквиваленты осаждаемого металла и меди (1,098 г/А · ч и 1,186 г/А · ч соответственно).

4. Определить толщину никелевого покрытия с помощью толщинометра ЦНК-30. Перед измерением необходимо ознакомиться с инструкцией к использованию прибора:

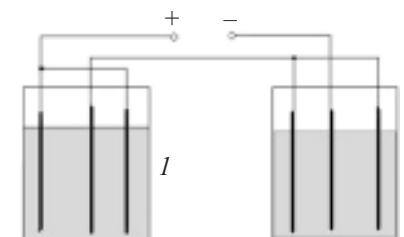


Рис. 2. Электрическая схема последовательного соединения гальванических ванн кулометра (1) и никелирования деталей (2)

1) проверить, заземлен ли корпус прибора;

2) включить электрическую вилку прибора в розетку «220 В» и тумблером «Сеть» включить прибор. Загорается красная лампочка (продолжительность прогрева – 20 мин);

3) настроить прибор к работе с никелевым покрытием нажав кнопку «Ni»;

4) подключить магазин сопротивлений КМС-6 к розетке включения сопротивлений на задней панели прибора;

5) перевести прибор в режим настройки нажатием красной клавиши «Настр.»;

6) установить на КМС-6 сопротивление, соответствующее нулевой отметке, и ручкой «Уст. 0» вывести стрелку индикатора на нулевую отметку шкалы;

7) выставив на КМС-6 значения сопротивления, проверить градуировку прибора (табл. 1);

8) переключить прибор в режим «Работа», для чего нажать черную клавишу на передней панели прибора;

9) перед измерением толщины покрытия произвести корректировку настройки толщинометра (для этого установить датчик толщинометра на стальную, не покрытую никелем пластинку и ручкой «Уст. 0» вывести стрелку индикатора на нулевую отметку шкалы);

10) установить датчик прибора на часть пластинки, покрытой никелем, и измерить толщину покрытия с двух сторон в нескольких точках верхней и нижней частей пластинки, вычислить среднее значение. Тумблером «Сеть» прибор выключить и извлечь вилку из сетевой розетки.

Таблица 1

Зависимость шкалы толщинометра ЦНК-30
от сопротивления, устанавливаемого на магазине КМС-6

Показание шкалы толщинометра, мк	Сопротивление КМС, Ом
0,0	0,0
5	580–590
10	1150–1200
15	1690–1700
20	2250–2300
25	2800–2820
30	3480–3500

5. Определить среднюю скорость коррозии никелевого покрытия с помощью измерителя скорости коррозии P5035.

Для измерения скорости коррозии никелевого покрытия на стальном образце разрезать его вдоль с целью получения двух одинаковых пластинок шириной по 5 и длиной 70–100 мм. Изготовленные пластинки вставить в пластмассовый держатель. Держатель с пластинками установить на поверхности небольшого стакана, в который необходимо налить 0,2 н соляной кислоты. Пластинки должны быть погружены в раствор кислоты не более чем на 5–6 мм. Расстояние между пластинками по ширине струбины – 8–10 мм. К подготовленному датчику подсоединить электроды, идущие от измерителя скорости коррозии. Третий электрод, оканчивающийся пружинным зажимом типа «крокодил», присоединить к проводу, идущему от зануления.

Измерение сопротивления поляризации произвести в следующем порядке:

- 1) включить красную кнопку «Вкл.»;
- 2) выбрать диапазон измерения 0,1; 1 или 10 и включить его;
- 3) выключить кнопку генератора измерительной схемы с индексом «∞»;
- 4) ручкой переменного сопротивления $R_{П}$ установить стрелку показывающего прибора на нуль;
- 5) включить питание магнитоуправляемых контактов с помощью кнопок «←» или «+»;

- 6) включить кнопку « E_H »;
- 7) при помощи лимбов «Грубо» и «Точно» установить на нуль стрелку показывающего прибора;
- 8) выключить кнопку « E_H »;
- 9) вращая лимб сопротивления поляризации $R_{П}$, установить стрелку показывающего прибора на нуль, после чего по лимбу подсчитать величину сопротивления поляризации с учетом выбранного поддиапазона измерения; в расчет принимают среднее значение из трех измерений; при определении сопротивления поляризации показания деления на большом лимбе от 0 до 9, деления между ними поделены на 10 единиц;
- 10) после окончания работы прибор P5035 выключить и разобрать все детали датчика.

Вычислить среднюю скорость коррозии в следующих единицах:

$$\text{а) в токовых } I_T = \frac{2 \cdot K_T}{R_{П} \cdot S}, \text{ А/см}^2; \quad (4)$$

$$\text{б) в весовых } I_B = \frac{2 \cdot K_B}{R_{П} \cdot S}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}; \quad (5)$$

$$\text{в) в линейных } I_L = \frac{2 \cdot K_L}{R_{П} \cdot S}, \text{ мм/г}; \quad (6)$$

где S – площадь электродов, см^2 ; $R_{П}$ – сопротивление поляризации, Ом/см^2 ; K_T – $2,0 \cdot 10^{-2}$ – токовый коэффициент, $\text{Ом} \cdot \text{А/см}^2$; K_B – $2,1 \cdot 10^2$ – весовой коэффициент, $\text{Ом} \cdot \text{г}$; K_L – $2,3 \cdot 10^2$ – линейный коэффициент, $\text{Ом} \cdot \text{мм/г}$.

6. Обработать результаты.

Провести необходимые расчеты, указанные в п. 3, и результаты отразить в таблице:

Плотность тока, А/см ²	Количество прошедшего электричества, А · ч	Привес катода, г	Толщина покрытия, мк		Выход по току, %
			по толщиномуетру	по привесу катода	

Работа 3

Электролиз расплава хлорида свинца

Цель работы: получить металлический свинец электролизом расплавленной эвтектики $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$ и определить выход металла по току.

Краткая теория

Электролиз расплавленных сред широко применяется в современной технике как единственный метод получения легких и щелочных металлов. Поскольку электролиз расплавов идет при отсутствии воды и при высокой температуре, он имеет ряд преимуществ перед электролизом растворов (отсутствие ограничений по плотности тока, диффузионных затруднений, перенапряжения и т. д.). При электролизе расплавов энергия электрического тока используется для расплавления электролита, электрохимического разложения вещества и компенсации тепловых потерь. Процессы выделения металлов осуществляются в широком интервале температур от 300 до 1400 °С. Нижний предел температуры ограничивается застыванием электролита, поэтому, чтобы электролиз проходил при более низких температурах, в качестве электролитов используют легкоплавкие эвтектические смеси.

В данной работе для изучения процесса электролиза расплавленных сред проводится электролиз смеси хлоридов свинца и натрия. Состав эвтектики определяется по диаграмме состояния системы $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$ (рис. 3).

Как видно из рисунка, смесь, содержащая 73 мол. % PbCl_2 и 27 мол. % NaCl , плавится при 410 °С, т. е. на 80° ниже температуры плавления чистого хлорида свинца.

Порядок выполнения работы

1. Включить печь с установленным в нее большим тиглем с электролитом и термопарой (рис. 4).

2. Рассчитать массу каждой соли заданного состава на суммарную навеску массой 50 г.

Расчет навески компонента A при заданном мольном отношении (мольной доле) производят по формуле

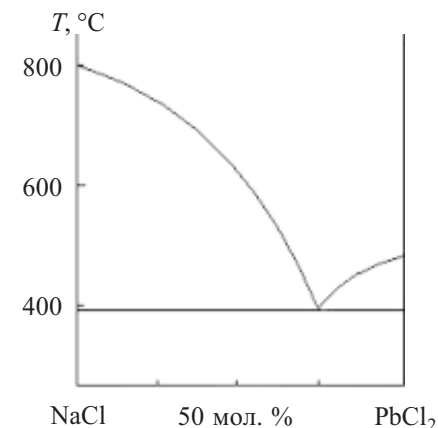


Рис. 3. Диаграмма состояния $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$

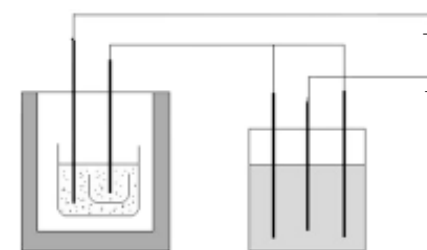


Рис. 4. Электрическая схема электролизной установки

$$m_A = \frac{m_{\text{общ}} \cdot n_A \cdot M_A}{M_A \cdot n_A + M_B \cdot n_B}, \quad (1)$$

где m_A – навеска компонента A , г; $m_{\text{общ}}$ – общая навеска обоих веществ, г; M_A – молекулярная масса вещества A ; M_B – молекулярная масса вещества B ; n_A – мольная доля компонента A ; n_B – мольная доля компонента B .

3. Взвесить на технических весах рассчитанное количество хлорида свинца и хлорида калия и перемешать в ступке.

4. После достижения температуры в печи 450–500 °С установить малый тигель в большой и засыпать приготовленную смесь солей.

5. После расплавления электролита опустить катод электролизера до дна малого тигля, а анод – в большой тигель. Уровень электролита должен быть не ниже верхнего края малого тигля.

6. Взвесить катод кулонометра на аналитических весах.

7. Собрать электрическую схему (правильность проверяется преподавателем).

8. Включить ток 0,5–1,5 А. Провести электролиз в течение 30–40 мин.

9. В ходе электролиза измеряют напряжение на электродах ванны (U , В).

10. По окончании опыта отключить ток, выключить печь, извлечь катод и анод, щипцами извлечь малый тигель из большого, содержимое тигля вылить в пустой холодный тигель. После остывания очистить «королек» свинца от электролита. Окончательную очистку свинца произвести кипячением его в дистиллированной воде. «Королек» свинца высушить фильтровальной бумагой и взвесить. Взвесить катод кулонометра. Электролит в большом тигле оставить для следующего опыта.

11. По результатам опыта рассчитать выход по току пользуясь формулами

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

$$m_{\text{теор}} = I \cdot t \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}} \quad (3)$$

и расходный коэффициент по формуле

$$\beta = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m_{\text{практ}}} \quad (4)$$

Результаты внести в таблицу:

Сила тока, А	t , °С	Длительность электролиза, мин	Получено свинца, г	Выход по току, %	Расход энергии на 1 кг свинца, кВт · ч/кг

Работа 4

Получение молибдата кальция

Цель работы: получить молибдат кальция, рассчитать энергию активации твердофазного взаимодействия триоксида молибдена с карбонатом кальция.

Краткая теория

Реакции твердофазного синтеза лежат в основе керамической технологии производства люминофоров, твердых электролитов, ферритов и сегнетоэлектриков. Характерной особенностью этих реакций является их стадийность. Стадию, имеющую наименьшую скорость, называют лимитирующей, поскольку она определяет скорость процесса в целом. В подавляющем большинстве твердофазных реакций лимитирующей является стадия диффузионного массопереноса – доставка наиболее подвижного компонента в зону реакции через слой образовавшегося продукта.

Процесс взаимодействия триоксида молибдена с карбонатом кальция начинается с возгонки триоксида молибдена и химического взаимодействия парообразной фазы триоксида молибдена с карбонатом кальция, затем происходит диффузия триоксида через нарастающий слой продукта реакции. Выделяющийся углекислый газ диффундирует через слой продукта навстречу триоксиду молибдена:



Лимитирующая стадия процесса – диффузия триоксида молибдена через молибдат кальция.

Порядок выполнения работы

1. Включить печь, нагреть ее до 650 °С.
2. Взвесить на аналитических весах карбонат кальция и триоксид молибдена в соотношении, заданном преподавателем. Общее количество смеси (2,0–3,0 г), тщательно растереть в фарфоровой ступке, часть смеси (не менее 0,1–0,15 г) перенести на чашечку торсионных весов и взвесить (рис. 5).

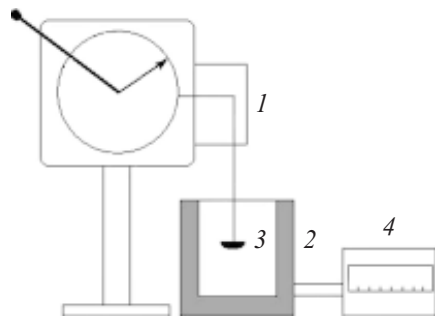


Рис. 5. Схема экспериментальной установки:

1 – весы, 2 – печь, 3 – чашечка с навеской, 4 – терморегулятор

$$E = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot 2,3 \cdot R \cdot \lg \left(\frac{k_1}{k_2} \right), \quad (3)$$

где E – энергия активации, кДж/моль; T_1, T_2 – температура опытов, К; R – газовая постоянная; k_1, k_2 – константы скоростей реакции, мин⁻¹.

9. Определить энергию активации реакции (1) графически ($E_{\text{граф}}$).

10. Внести результаты в таблицу:

T, K	$1/T \cdot 10^4$	k	$\lg k$	$E_{\text{анал}}$	$E_{\text{граф}}$

3. Рассчитать теоретический выход CO_2 для определения окончания процесса взаимодействия веществ и в дальнейшем для расчета степени превращения.

4. Поместить чашечку с навеской в печь. Записать начальное показание торсионных весов. В дальнейшем фиксировать показания весов при 650 и 700 °С через 1 мин, а при 750 °С – через 15–30 с. Каждый опыт необходимо проводить с новой навеской смеси.

5. По количеству выделившегося углекислого газа в каждый момент времени определить степень превращения. Оформить таблицу:

$t, \text{°C}$	Время, мин	Количество CO_2 , мг	Степень превращения, %

6. По результатам опыта построить графики зависимости степени превращения от времени взаимодействия компонентов.

7. Определить константы скорости процесса:

$$1 - 2/3 x - (1 - x)^{2/3} = k \cdot \tau, \quad (2)$$

где x – доля прореагировавшего вещества, г; k – константа скорости реакции, мин⁻¹; τ – время протекания реакции, мин.

8. Вычислить энергию активации взаимодействия компонентов ($E_{\text{анал}}$) по уравнению Аррениуса:

Работа 5 Пиролиз нефтепродуктов

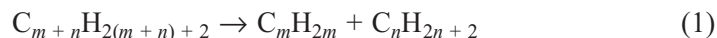
Цель работы: осуществить пиролиз нефтепродуктов и провести анализ пирогаза.

Краткая теория

Пиролиз – это превращение органических соединений с одновременной деструкцией их под действием высокой температуры.

Первичные реакции

Деструкция парафиновых углеводородов



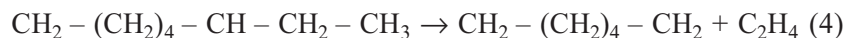
Дегидрирование



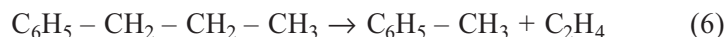
Изомеризация парафиновых углеводородов



Деалкилирование и дегидрирование нафтеновых углеводородов



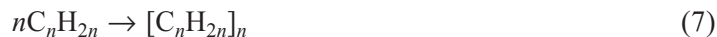
Деалкилирование ароматических углеводородов



Перераспределение водорода с образованием кокса

Вторичные реакции

Полимеризация олефинов



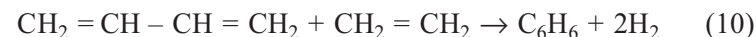
Деструктивная конденсация



Алкилирование ароматических углеводородов алкенами



Циклизация – взаимодействие олефинов с диенами



Образование кокса за счет крекинга конденсированных карбоциклических углеводородов

Реакции при пиролизе необратимы. Степень превращения исходных веществ и выход продуктов зависят от условий проведения процесса: температуры, давления и времени. Легкое сырье дает больший выход газа, чем тяжелое. Пиролиз керосина и более тяжелых фракций нефти дает несколько меньший выход газообразных олефинов и ароматических углеводородов и проходит с образованием кокса.

Порядок выполнения работы

1. Включить печь и установить температуру 600–650 °С.
2. Проверить установку для проведения пиролиза на герметичность (рис. 6). Для этого заполнить газометр 5 запорной жидкостью (насыщенным раствором хлорида натрия) и соединить все элементы установки. При закрытом кране бюретки 1 соединить реактор 2 с газометром 5 с помощью трехходового крана 6. Затем открыть кран 7. Если установка герметична, то через некоторое время запорная жидкость из газометра перестает вытекать. Закрыть кран 7 и снова заполнить газометр запорной жидкостью.
3. Налить в бюретку 1 керосин (2 мл).
4. После достижения температуры 600–650 °С в печи-реакторе провести процесс пиролиза, для чего открыть кран 7 и кран бюретки 1, установить скорость поступления сырья в реактор 1–2 капли в 5 с. После окончания процесса газовой выделения последовательно закрыть кран бюретки и кран 7.
5. Определить объем газа мерным цилиндром по количеству вытекшей из газометра жидкости, которую затем вылить в приемный сосуд газометра.
6. Включить хроматограф и самописец для прогрева.
7. Определить плотность пирогаза. Пикнометр присоединить к вакуум-наосу; через 5 мин, откачав воздух, не выключая насоса, закрыть кран пикнометра и отключить его от насоса. Выключить насос.

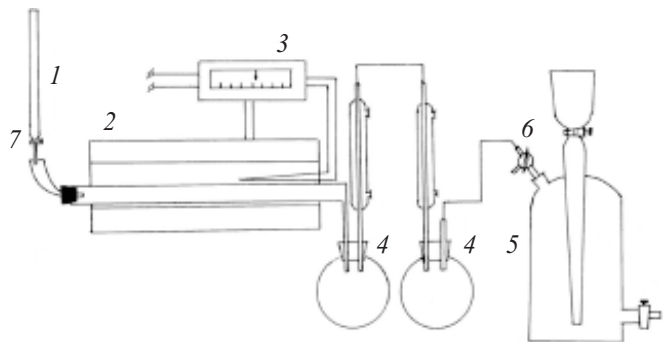


Рис. 6. Схема установки для проведения пиролиза:

1 – бюретка для сырья, 2 – реактор, 3 – терморегулятор, 4 – приемные колбы, 5 – газометр, 6 – трехходовой кран, 7 – кран

Пикнометр взвесить на аналитических весах. Затем его заполнить газом, подсоединив к газометру с помощью крана б. Отключить пикнометр и взвесить его на аналитических весах.

Повторить определение плотности. Для расчета принять среднее значение плотности.

Плотность пирогаза рассчитать по формулам:

Объем газа в пикнометре при нормальных условиях

$$V_0^{\text{П}} = \frac{V^{\text{П}} \cdot B \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} \text{ см}^3, \quad (11)$$

где $V^{\text{П}}$ – объем газа в пикнометре при комнатной температуре, см; B – барометрическое давление, мм рт. ст.; t – комнатная температура, °C.

Плотность пирогаза

$$\rho = \frac{a_1 - a}{V_0^{\text{П}}} \text{ г/см}^3, \quad (12)$$

где a – вес эвакуированного пикнометра, г; a_1 – вес пикнометра с газом, г.

Приведенный объем пирогаза V_0 рассчитывают по формуле:

$$V_0 = V_t \frac{(B - \epsilon) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} \text{ см}^3, \quad (13)$$

где V_t – объем газа при комнатной температуре, см³; ϵ – парциальное давление паров воды при t над насыщенным раствором хлорида натрия (см. табл. 2).

Таблица 2

Парциальное давление паров воды над насыщенным раствором хлорида натрия, мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ
12	7,9	16	10,3	20	13,2	24	16,9
13	8,5	17	11,0	21	14,1	25	17,9
14	9,1	18	11,7	22	15,0	26	19,0
15	9,7	19	12,4	23	15,9	27	20,2

М а с с а полученного сухого пирогаза

$$g = V_0 \cdot \rho, \text{ г.} \quad (14)$$

В ы х о д пирогаза от массы израсходованного сырья (керосина)

$$\frac{g}{V_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}}} \cdot 100, \%, \quad (15)$$

где $V_{\text{к}}$ – объем израсходованного керосина, см³; $\rho_{\text{к}}$ – плотность керосина (0,8 г/см³).

8. Выполнить анализ газа с использованием хроматографа. Установить ток детектора 150 мА ручкой. Открыть баллон с газом-носителем, вращая ручку редуктора по часовой стрелке и установить точное давление – 2 кгс/см² на манометре хроматографа.

С помощью пенного измерителя скорости на колонках (А и В на приборе) установить скорость газового потока равной 15–20 см³/мин.

Включить тумблером движение диаграммной ленты на потенциометре-самописце. Отобрать пробу газа (1,0 см³) шприцем, проколов резиновую трубку крана б. Ввести пробу в хроматограф через испаритель, проколов иглой шприца резиновую прокладку.

На диаграммной ленте потенциометра фиксируются сигналы детектора в виде пиков, площади которых соответствуют содержанию в пирогазе определенных компонентов. Первый пик после ввода пробы относится к этилену, второй – к пропилену. Опыт провести два раза.

9. Определить содержание этилена и пропилена в пирогазе по графику (рис. 7), предварительно рассчитав площадь пиков (S) для каждого компонента на хроматограмме (рис. 8).

10. Расшифровать хроматограммы и определить характеристики работы колонки и газовой фазы: время удерживания, теоретическое число тарелок, ВЭТТ, фактор разделения и коэффициент разделения двух соседних пиков (компонентов).

Время удерживания (в минутах) найти вычисляя расстояние от линии ввода пробы до максимума пика (см. рис. 8).

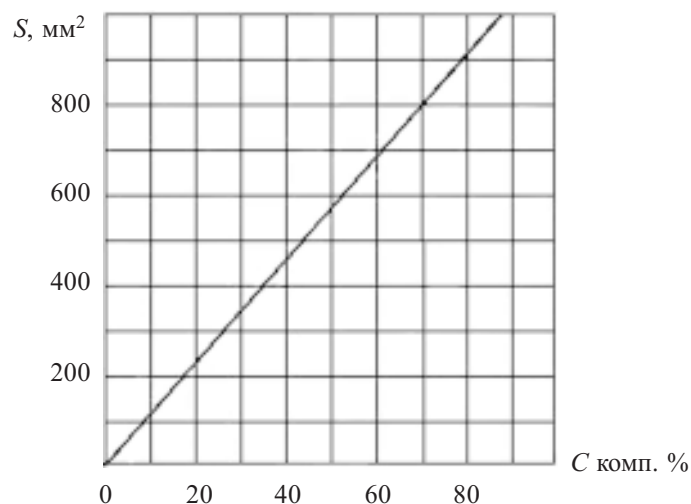


Рис. 7. Зависимость площади пика от содержания компонента

Затем пересчитать это расстояние на время, зная, что скорость движения диаграммной бумаги составляет 40 мм/мин.

Для определения числа теоретических тарелок (N) провести касательные в точках перегиба пика (эти точки лежат на уровне около 2/3 высоты пика) и построить равнобедренный треугольник:

$$N = 16 \left(\frac{X_i}{Y_i} \right)^2, \quad (16)$$

где X_i – расстояние от точки ввода пробы до максимума пика;

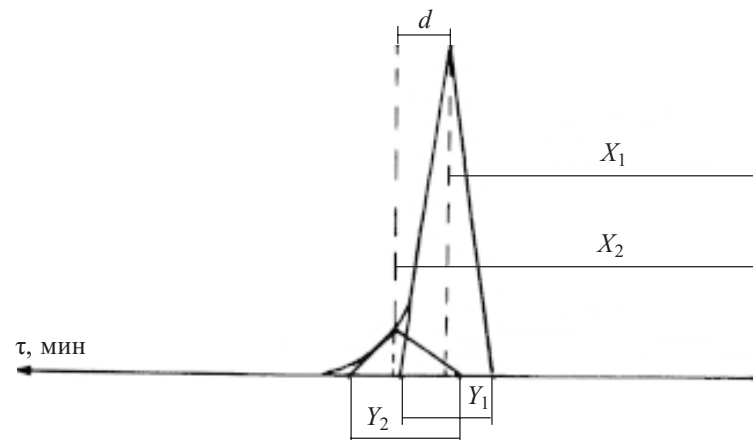


Рис. 8. Хроматограмма пирогаза

Y_i – величина отрезка нулевой линии, заключенной между двумя касательными.

Эффективность колонки рассчитать из уравнения

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L}{N}, \quad (17)$$

где L – длина хроматографической колонки, 150 см.

Селективность твердой фазы измеряется с помощью относительного удерживания или фактора разделения:

$$SF = \frac{X_1}{X_2}. \quad (18)$$

Фактор разделения зависит от температуры колонки. С увеличением температуры понижается время взаимодействия газовой и твердой фаз и ухудшается разделение. Истинное разделение двух соседних пиков характеризуется коэффициентом разделения R , который является мерой эффективности колонки и твердой фазы. Коэффициент разделения определить по формуле

$$R = \frac{d}{Y_1 + Y_2}. \quad (19)$$

Работа 6

Получение хлорида калия из сильвинита

Цель работы: освоить метод растворения и раздельной кристаллизации в процессе циклического выделения хлорида калия из сильвинита; определить массовую долю хлорида в исходной смеси и продуктах; рассчитать выход хлорида калия.

Краткая теория

Разделение хлоридов калия и натрия, содержащихся в сильвините, основано на различной растворимости этих солей в воде при разной температуре. Растворимость KCl при повышении температуры резко возрастает, в то время как растворимость $NaCl$ изменяется незначительно (рис. 9).

Разделение смеси солей проводят путем растворения сильвинита горячим раствором, насыщенным хлоридом натрия (маточный раствор), в результате чего хлорид калия переходит в раствор, а в осадке остается хлорид натрия. При охлаждении фильтра

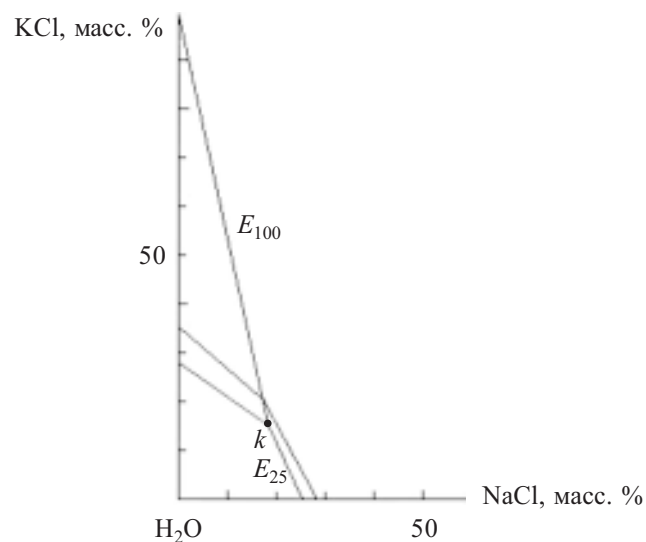


Рис. 9. Диаграмма растворимости в системе $KCl - NaCl - H_2O$

выделяют хлорид калия. При последующем нагревании оставшийся раствор становится снова ненасыщенным относительно хлорида калия, и цикл повторяют.

Порядок выполнения работы

1. Получить задание у преподавателя (количество маточного раствора и температура выщелачивания).

2. Рассчитать состав маточного раствора согласно примеру.

Пусть исходными величинами являются эвтонический раствор E (насыщенный по KCl и $NaCl$) при $100\text{ }^\circ C$ (масса 100 г) и сильвинит (с реальным содержанием хлорида калия $23,6\%$). Необходимо рассчитать массу KCl , выпадающего в осадок при охлаждении раствора от 100 до $25\text{ }^\circ C$ и массу сильвинита для возобновления цикла.

В соответствии с составом эвтонического раствора E (рис. 9) при $100\text{ }^\circ C$ в 100 г его содержится $16,9\text{ г}$ $NaCl$ и $21,6\text{ г}$ KCl ($16,9\text{ мас. \%}$ $NaCl$ и $21,6\text{ мас. \%}$ KCl). При охлаждении его до $25\text{ }^\circ C$ из него выделится в осадок KCl , а масса $NaCl$ и воды останутся без изменения. Состав маточного раствора определяется точкой K : $12,5\text{ г}$ KCl и $18,5\text{ г}$ $NaCl$. Количество раствора в точке K определяют по неизменному компоненту – хлориду натрия или воде. Так, $16,9\%$ $NaCl$, взятых в первоначальном растворе, составляют в маточном растворе $18,5\%$. Следовательно, количество маточного раствора (X) после кристаллизации

$$X = \frac{16,9\% \cdot 100\text{ г}}{18,5\%} = 91,35\text{ г.} \quad (1)$$

Так как изменение массы раствора, имеющего состав, соответствующий точке E , обусловлено осаждением хлорида калия, то теоретический выход (g) KCl

$$g = 100 - 91,35 = 8,65\text{ г.} \quad (2)$$

Таким образом, состав маточного раствора массой $91,35\text{ г}$ для вторичного цикла: $12,50\text{ г}$ KCl , $18,50\text{ г}$ $NaCl$ и $60,35\text{ мл}$ воды. Для возобновления цикла необходимо растворить в маточном растворе

при повышенной температуре такое же количество KCl (y) из сильвинита

$$y = \frac{8,65 \text{ г} \cdot 100 \text{ г}}{23,6 \text{ г}} = 34,60 \text{ г} \quad (3)$$

3. Приготовить маточный раствор. Вещества взвешивать на технических весах. Состав маточного раствора найти на диаграмме по пересечению луча кристаллизации при заданной температуре с изотермой при 25 °С (рис. 10). Найденный состав соответствует составу раствора, полученного после кристаллизации хлорида калия.

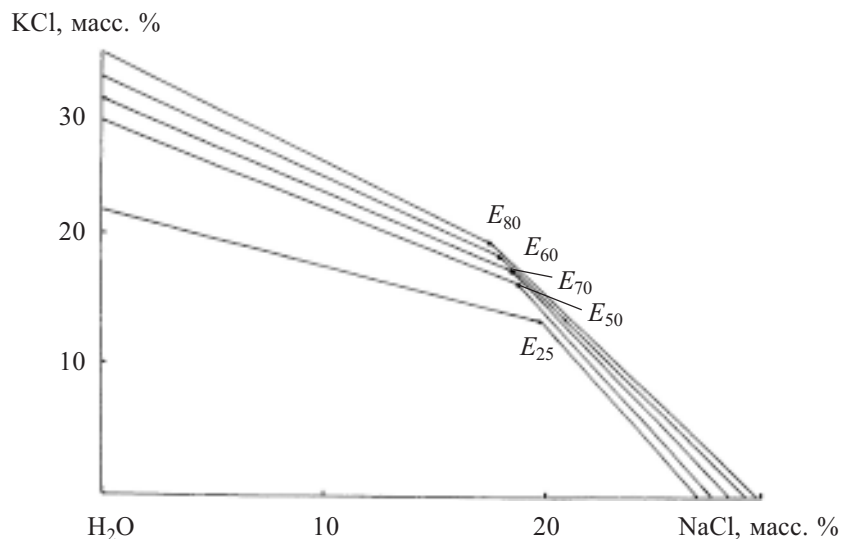


Рис. 10. Изотермы растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O

4. Поместить стакан с раствором в термостат и нагреть до температуры выщелачивания, заданной преподавателем.

5. Взвесить рассчитанное количество мелко растертого в чугунной ступке сильвинита, внести в стакан, провести выщелачивание в течение 15–20 мин при перемешивании мешалкой.

6. Отфильтровать раствор на воронке для горячего фильтрования.

7. Охладить фильтрат до 25 °С. Отделить выкристаллизовавшийся хлорид калия на воронке Бюхнера и взвесить его на технических весах.

8. Выполнить анализ продукта на содержание KCl. Для анализа взвесить на аналитических весах 1 г продукта (m) на стекле, перенести раствор в мерную колбу объемом 100 мл и довести дистиллированной водой до метки. Отобрать для анализа 10 мл раствора, перенести в стакан емкостью 100 мл, подкислить уксусной кислотой (10%-ный раствор, 1–2 мл), затем добавить 10 мл 10%-го раствора Na₃[Co(NO₂)₆] · 0,5H₂O. Раствор через два часа отфильтровать через предварительно взвешенный фильтр Шотта № 4. Осадок K₂Na[Co(NO₂)₆]·H₂O промыть малым количеством дистиллированной воды, высушить на фильтре при 100–120 °С, охладить и взвесить. Определить количество хлорида калия:

$$\text{KCl, \%} = \frac{0,1642 \cdot a \cdot 1000}{m}, \quad (4)$$

где 0,1642 – фактор пересчета; a – масса высушенного осадка, г; m – навеска пробы, взятой на анализ, г.

9. Определить выход хлорида калия.

Учебное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Методические указания к лабораторным работам
для студентов 4 курса

Направление 510500 «Химия»
Специальность 011000 «Химия»

Составители

Атманских Ирина Николаевна
Нохрин Сергей Семенович
Шарафутдинов Альберт Рашитович

Редактор и корректор М. А. Овечкина
Компьютерная верстка Н. В. Комардина

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе УрГУ

Лицензия ИД № 05974 от 03.10.2001. Темплан 2005 г., поз. 118.
Подписано в печать 21.07.2005. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 1,5. Усл. печ. л. 1,63. Тираж 150 экз. Заказ

Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.