

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Н.В. ЗАБОЛОТНАЯ

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ «ПРОИЗВОДСТВО СОДЫ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
государственного образовательного учреждения,
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2009

УДК 661.321(07)
ББК 35.20 я7
3 12

Рецензент

кандидат технических наук, доцент В.И. Федорченко

3 12 **Заболотная, Н.В.**
Общая химическая технология «Производство соды»: методические указания / Н.В.Заболотная.- Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009.- 33 с.

В методических указаниях изложены теоретические основы химического производства соды и содопродуктов. Экспериментальная часть представлена лабораторным практикумом, предназначенным для развития навыков исследования и анализа химико-технологических систем.

Методические указания написаны в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введено в действие с 27.03.2000 г. Госвузом России) и предназначены для студентов специальности 020101 «Химия»

ББК 35.20 я7

© Заболотная Н.В., 2009
© ГОУ ОГУ, 2009

Содержание

Введение	4
1 Теоретическая часть	5
1.1 Краткая характеристика соды и содопродуктов	5
1.2 Аммиачный способ производства соды	5
1.2.1 Химическая схема аммиачного способа производства соды	5
1.2.2 Физико-химические основы карбонизации аммиачно-соляного раствора.....	8
1.2.3 Технологическая схема производства соды	9
1.2.4 Основные направления развития аммиачно-содового производства	12
2 Экспериментальная часть	13
2.1 Лабораторная работа № 1. Аналитический контроль процесса получения кальцинированной соды из хлористого натрия аммиачным способом	13
2.1.1 Физико-химические основы производства	13
2.1.2 Анализ аммонизированного рассола	15
2.1.2.1 Определение хлор-иона в растворах, содержащих аммиак (Метод Мора)	15
2.1.2.2 Определение «прямого титра».....	16
2.1.3 Насыщение аммонизированного рассола диоксидом углерода	17
2.1.4 Анализ маточной жидкости.....	18
2.1.4.1 Определение общего аммиака.....	19
2.1.4.2 Определение диоксида углерода в растворе по методу Шайблера	20
2.1.5 Кальцинация гидрокарбоната натрия.....	22
2.1.5.1 Определение общей щелочности.....	23
2.1.5.2 Определение содержания NaHCO_3	23
2.2 Лабораторная работа № 2. Обжиг карбонатного сырья	24
2.2.1 Порядок выполнения работы	24
2.2.1.1 Анализ исходного сырья	25
2.2.1.2 Анализ обожженного продукта	26
2.3 Лабораторная работа № 3. Получение едкого натра каустификацией содового раствора	27
2.3.1 Характеристика процесса	27
2.3.2 Порядок выполнения работы	28
2.3.2.1 Анализ щелоков производства едкого натра	30
2.3.2.2 Определение общей щелочности	30
2.3.2.3 Определение содержания едкого натра	30
2.3.2.4 Определение содержания карбоната натрия	31
Список использованных источников	32
Приложение А Таблица А.1–Давление насыщенного водяного пара	33

Введение

Учебный курс «Общая химическая технология» входит в цикл общепрофессиональных дисциплин и представляет собой введение в химическую технологию, как науку. Целью курса является знакомство с химическим производством – сложной химико-технологической системой, а также рассмотрение общих проблем анализа и синтеза химических производств. В данные методические указания входит общее знакомство с основами химического производства соды и содопродуктов.

В настоящее время мировая потребность в соде составляет более 60 миллионов тонн. Огромный масштаб производства кальцинированной соды свидетельствует о большом значении этого продукта для народного хозяйства. Еще великий русский химик Д.А. Менделеев говорил: «Ныне нельзя себе представить развития промышленности без потребления соды». Действительно, трудно найти такую отрасль промышленности, где бы не применялась сода или приготовленные из нее продукты. Кальцинированная сода применяется в промышленности неорганических веществ, для получения остальных содопродуктов и ряда солей, в металлургии, в стекольной промышленности, для очистки нефтепродуктов, в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и многих других отраслях промышленности.

Теоретическая часть данных методических указаний включает основы химических процессов содопроизводства, физико-химические аспекты данного производства и организации химико-технологического процесса.

Экспериментальная часть представлена лабораторными работами по курсу технологии соды. Лабораторные работы являются обязательным разделом учебной дисциплины «Общая химическая технология» и предназначены для закрепления теоретического раздела и развития навыков исследования и анализа химико-технологического процесса

1 Теоретическая часть

1.1 Краткая характеристика соды и содопродуктов

Натриевые щелочи, называемые в промышленности содопродуктами, вырабатываются и потребляются в огромных количествах. К содопродуктам относятся кальцинированная сода (углекислый натрий) Na_2CO_3 , двууглекислая или питьевая сода (бикарбонат натрия) NaHCO_3 , кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тяжелая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и каустическая сода (едкий натр) NaOH .

В наибольших масштабах производится и применяется кальцинированная сода, являющаяся одним из важнейших химических продуктов и исходным материалом для многих производств.

Углекислый натрий — белый кристаллический порошок плотностью $2,53 \text{ г/см}^3$, температурой плавления $853 \text{ }^\circ\text{C}$, насыпной плотностью около $0,5 \text{ т/м}^3$. Водные растворы соды имеют сильно щелочную реакцию в результате гидролиза Na_2CO_3 .

Кальцинированная сода применяется в промышленности неорганических веществ, для получения остальных содопродуктов и ряда солей, в металлургии, в стекольной промышленности, для очистки нефтепродуктов, в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и многих других отраслях промышленности.

Основные потребители более сильного основания — едкого натра: алюминиевая, нефтеперерабатывающая, целлюлозно-бумажная, мыловаренная, лакокрасочная отрасли промышленности, производство искусственного шелка, промышленность органического синтеза.

Кальцинированная сода представляет собой соль сильного основания и слабой кислоты. Получение этого многотоннажного продукта химической промышленности служит примером крупного солевого производства, основанного на хемосорбционных процессах в системе жидкость — газ.

1.2 Аммиачный способ производства соды

1.2.1 Химическая схема аммиачного способа производства соды

Аммиачный способ производства соды является в настоящее время единственным промышленным способом. Практические основы его были разработаны в конце XIX в. бельгийским инженером Сольве, а теория процесса русским ученым П. П. Федотьевым.

Сырьем для производства соды служат известняк или мел, поваренная соль в виде насыщенного раствора и аммиак.

В различных стадиях аммиачно-содового производства протекает ряд

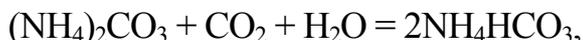
реакций: суммарная реакция



Реакция (1.1) имеет несколько стадий, протекающих при последовательном насыщении раствора NaCl аммиаком (аммонизация) и углекислым газом (карбонизация), которые можно упрощенно изобразить реакциями монокарбонизации:



бикарбонизации:



и обменного разложения:



Аммонизация рассола необходима для введения в него углекислого газа, не растворимого в насыщенном растворе NaCl. Дальнейшее поглощение CO₂ аммонизированным рассолом происходит в результате химического взаимодействия с растворенным аммиаком (хемосорбции).

Реакция (1.2) является основной стадией аммиачно-содового процесса, и выход продукта — бикарбоната натрия — определяется условиями ее равновесия.

Наименее растворимый бикарбонат натрия выпадает в осадок, который отфильтровывают и прокаливают (кальцинируют). При этом образуются конечные продукты — кальцинированная сода и углекислый газ, используемый для карбонизации:



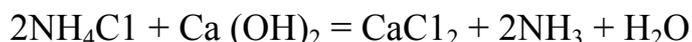
Таким образом, затраченная углекислота регенерируется. Потери CO₂ восполняются углекислотой, получаемой обжигом известняка:



Полученная при обжиге известь идет на приготовление известкового молока:



Известковое молоко необходимо для регенерации аммиака из маточного раствора (фильтровой жидкости), полученного после отделения бикарбоната. Регенерация производится дистилляцией фильтровой жидкости, смешанной с известковым молоком:



Регенерированный аммиак применяется для аммонизации солевого раствора, а образовавшийся раствор хлористого кальция является отходом содового производства.

Производство соды на содовых заводах расположено в двух основных цехах: цех кальцинированной соды и цех известково-обжигательных печей, обычно, обслуживающий, кроме содового производства, еще ряд цехов завода.

Известково-обжигательный цех входит в состав не только содовых заводов, но и других производств, где одним из видов сырья служит известь или углекислый газ. Такие цехи имеются на заводах, выпускающих хлорную известь, кальциевую селитру, карбид кальция, строительные материалы и др.

Реакция диссоциации известняка (1.3) обратимая эндотермическая. Тепловая энергия, требуемая для диссоциации, обеспечивается сжиганием угля, подаваемого в печь вместе с известняком.

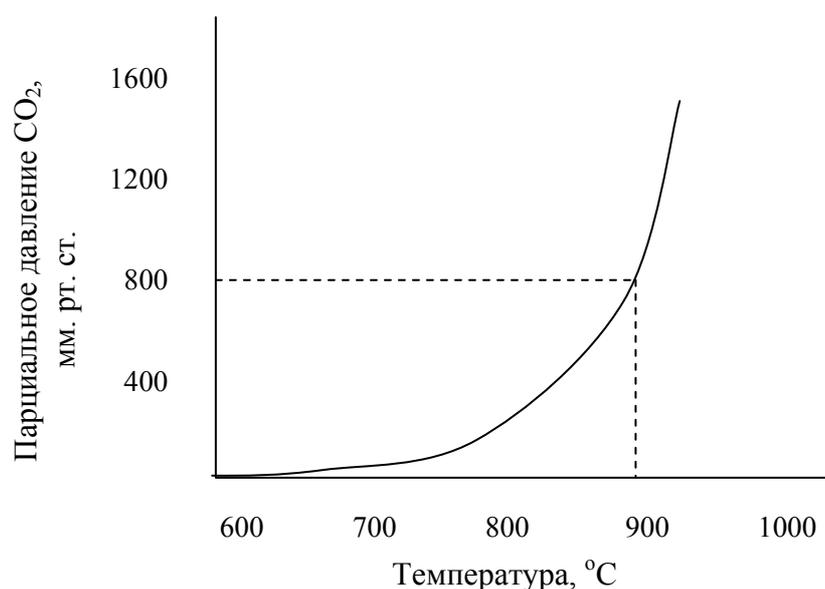


Рисунок 1.1– Зависимость равновесного давления CO₂ от температуры при диссоциации карбоната кальция

Основным фактором, определяющим равновесие и скорость диссоциации, является температура. Равновесное давление углекислого газа (давление диссоциации CaCO₃), определяющее константу равновесия

процесса, достигает 10^5 Па при $989\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 1.1). Ускорить диссоциацию можно повышением температуры и уменьшением размеров кусков известняка и топлива до оптимальных для развития поверхности контакта фаз (Г–Т). Чрезмерное измельчение известняка и угля повышает гидравлическое сопротивление шихты и способствует спеканию кусков. При повышении температуры выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$ образуются легкоплавкие силикаты и ферриты кальция и происходит слипание кусков шихты в крупные агрегаты, нарушающие нормальную работу печи.

Известняк обжигают в шахтных пересыпных печах с воздушным дутьем при температуре в зоне, обжига от $1100\text{ }^\circ\text{C}$ до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, применяя размеры кусков известняка в пределах от 40 до 120 мм и угля от 40 до 80 мм.

Содержание двуокиси углерода в печном газе не превышает 40% CO_2 , так как чистая углекислота, выделяющаяся при диссоциации известняка, разбавляется слабым газом, полученным при сгорании угля в воздушном дутье. Общее количество двуокиси углерода, получаемое в печах вместе с известью, необходимой для регенерации аммиака, значительно больше, чем требуется по материальному балансу для восполнения потерь CO_2 в аммиачно-содовом процессе. Поэтому часть печного газа используется для других целей или выпускается в атмосферу. Известковое молоко получают гашением извести водой и слабыми обратными растворами во вращающихся барабанах-гасителях. Полученное известковое молоко очищают от крупных частиц неразложившегося известняка и других примесей в дырчатом барабане, а от более мелких частиц — в классификаторах или гидроциклонах.

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии составляет 270 – 308 г/л в зависимости от качества извести и режима гашения.

1.2.2 Физико-химические основы карбонизации аммиачно-соляного раствора

Физико-химические основы карбонизации аммиачно-соляного раствора отражают сложность происходящих в производстве процессов. Центральной стадией содового производства является карбонизация аммонизированного рассола. Образование бикарбоната натрия при карбонизации происходит в результате сложных химических процессов. При карбонизации аммонизированного рассола протекают ионные реакции между растворенными веществами, находящимися в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами осажденной твердой фазы (NaHCO_3) и с газом.

Начальное и конечное состояния основного процесса, происходящего при карбонизации осаждения бикарбоната натрия, можно выразить реакцией



Равновесие реакции (1.4) и выход NaHCO_3 определяются условиями

растворимости в этой взаимной системе солей, которые были впервые изучены П. П. Федотьевым.

Для практического проведения процесса карбонизации важен выбор условий, при которых достигается максимальный выход осажденного NaHCO_3 с наименьшими потерями исходных реагентов NaCl и NH_4HCO_3 .

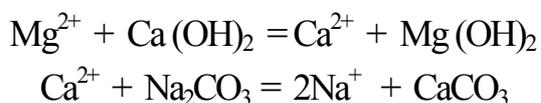
На содовых заводах подвергают карбонизации растворы, не насыщенные NaCl , и карбонизованные растворы содержат не более 270 г/л NaCl и около 90 г/л NH_3 (общее содержание аммиака). Поэтому практический выход NaHCO_3 (по NaCl) составляет обычно от 65 % до 75 % в зависимости от температуры, содержания NaCl в рассоле, степени насыщения его аммиаком и углекислотой и других факторов. Повысить U_{Na} можно увеличением содержания NaCl и NH_3 в аммонизированном рассоле, повышением концентрации CO_2 в газе, подаваемом на карбонизацию, снижением температуры в конце карбонизации и т. п.

Особенно большое значение имеет температурный режим в карбонизационной колонне. В средней части колонны, где идет формирование кристаллов NaHCO_3 , охлаждение не требуется, так как повышение температуры до от 40 °С до 50 °С (за счет экзотермичности реакций) способствует формированию крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов. В нижнюю часть колонны, где идет завершающий этап кристаллизации, необходимо понижать температуру для уменьшения растворимости NaHCO_3 и увеличения его выхода в результате дополнительного выделения кристаллов при охлаждении.

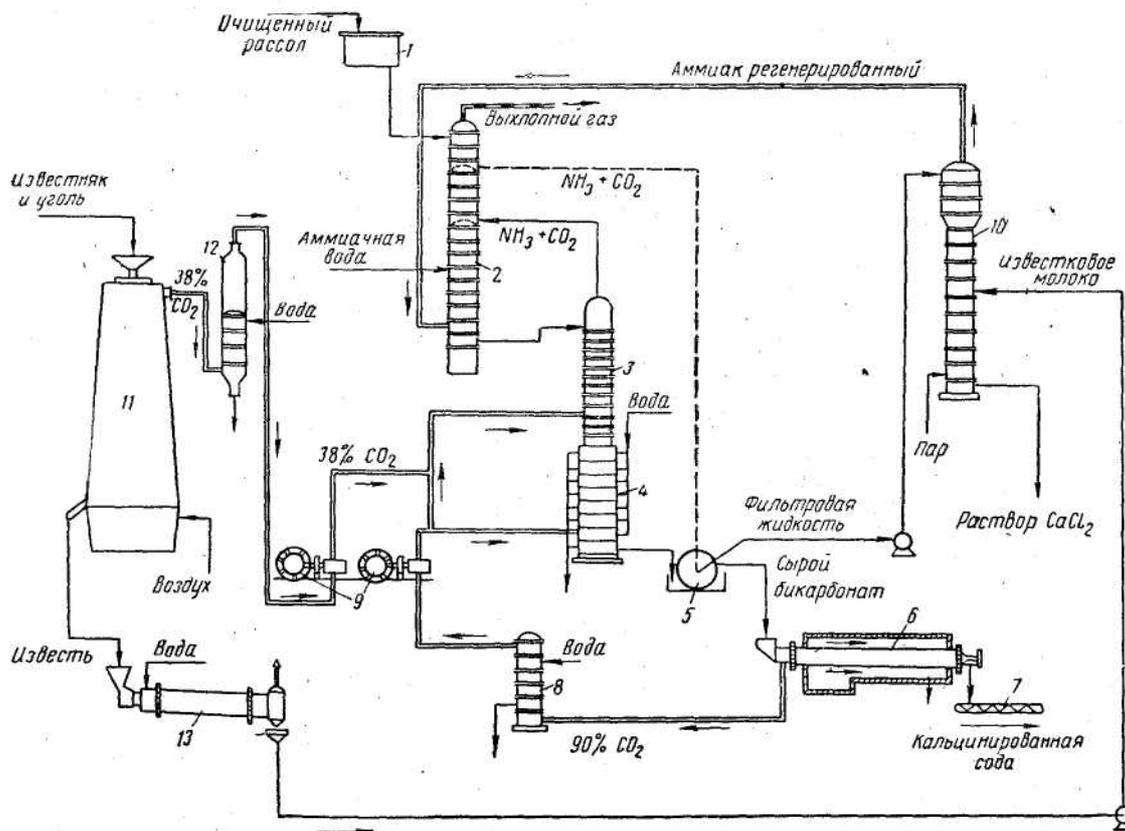
1.2.3 Технологическая схема производства соды

Схема производства соды в упрощенном виде представлена на рисунке 1.2. Производство соды начинается с добычи и очистки раствора поваренной соли (на схеме не показаны). Рассол, получаемый подземным выщелачиванием соляных пластов, или естественный рассол донасыщается в сатураторах каменной солью до концентрации 305 – 310 г/л NaCl .

Перед использованием в аммиачно-содовом производстве рассол очищают от солей кальция и магния, так как в противном случае эти соли будут выпадать в осадок при аммонизации и карбонизации рассола, забивая аппаратуру и нарушая нормальный ход процессов. Очистка от катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} производится осаждением примесей строго дозированными осадительными реактивами: суспензией соды в очищенном рассоле и известковым молоком (содово-известковый способ). Осаждение примесей происходит, например, согласно реакциям:



Осадки гидроксида магния и карбоната кальция отделяют в отстойниках-сгустителях непрерывного действия.



1 – напорный бак рассола; 2 – абсорбционная колонная; 3 – карбонизационная колонная; 4 – нижняя охлаждаемая часть колонны; 5 – барабанный вакуум-фильтр; 6 – печь кальцинации бикарбоната натрия; 7 – транспортер; 8, 12 – промыватели печного газа; 9 – компрессор; 10 – дистилляционная колонная; 11 – шахтная известково-обжигательная печь; 13 – гаситель извести.

Рисунок 1.2 – Схема производства соды по аммиачному способу

Очищенный и осветленный рассол из напорных баков (рисунок 1.2), расположенных на верхнем этаже многоэтажного цеха кальцинированной соды, самотеком поступает в абсорбционные колонны барботажного типа (абсорберы), где происходит насыщение рассола аммиаком и до некоторой степени углекислотой. Для этого используют регенерированный аммиак из дистиллеров, а также отходящие газы различных аппаратов цеха (карбонизационных колонн, абсорберов, фильтров), содержащие остатки аммиака и углекислого газа. Абсорбция ведется последовательно в нескольких абсорберах. После каждой ступени абсорбции тепло реакций отводится путем охлаждения раствора при помощи выносных оросительных холодильников (на схеме не показаны).

Для компенсации потерь аммиака в абсорберы вводится аммиачная вода (примерно 2,5 кг NH_3 на 1 т кальцинированной соды).

Из отделения абсорбции аммонизированный рассол подается в отделение карбонизации и распределяется по карбонизационным колоннам. Эти аппараты также представляют собой барботажные колпачковые колонны: в нижней части колонн расположены холодильники, в которых циркулирует холодная вода.

В нижнюю и среднюю части колонны компрессорами подается концентрированный углекислый газ из печей кальцинации соды и слабый печной газ известковых печей.

Бикарбонатная суспензия из колонны самотеком передается в отделение фильтрации. На барабанных вращающихся вакуум-фильтрах от маточного раствора (фильтровой жидкости) отделяется сырой бикарбонат, который транспортерами подается в печи кальцинации (сушилки). Они представляют собой вращающиеся барабанные печи с внешним обогревом топочными газами, полученными сжиганием газообразного или распыленного жидкого или твердого топлива. Топочные газы проходят прямококом с кальцинируемым бикарбонатом в кольцевом пространстве между огнеупорной футеровкой, в которой заключена печь, и ее стенками. Температура (внутри печи) составляет от 140 °С до 170 °С.

Сырой бикарбонат подается в загрузочную часть печи питателем, а готовая кальцинированная сода удаляется из разгрузочной части при помощи шнеков и транспортерами подается на упаковку.

Газы кальцинации, содержащие водяные пары и около 90 % CO_2 , в сухом газе удаляются с загрузочного конца печей и после охлаждения и промывки водой в промывателях компрессором подаются на карбонизацию.

Фильтровая жидкость с фильтров поступает в отделение регенерации аммиака. Это отделение состоит из теплообменников, в которых жидкость подогревается за счет тепла газов, выходящих из дистиллеров, в которых происходит разложение связанного аммиака (NH_4Cl). На орошение дистиллеров фильтровая жидкость подается в смеси с известковым молоком, полученным гашением извести в гасителях. В нижнюю часть дистиллеров подается водяной пар, служащий теплоносителем.

Из нижней части дистиллеров отводится раствор хлористого кальция в шламовые бассейны, расположенные за пределами завода. На 1 т кальцинированной соды сбрасывается до 9 м³ раствора CaCl_2 .

Газы дистилляции, содержащие аммиак, охлаждаются в ряде теплообменников (на схеме не показаны) и подаются в абсорберы.

Известь для получения известкового молока в гасителе и газ, содержащий от 35 % до 40 % CO_2 , производятся в известково-обжигательных печах. Печной газ очищают от пыли, охлаждают в промывателе и компрессором подают на карбонизацию.

Большинство процессов содового производства основано на массо- и теплообмене при непосредственном взаимодействии жидкостей и газов.

Поэтому основная аппаратура содовых заводов однотипна и представляет собой барботажные колонны, составленные из чугунных секций – царг. Царги, служащие низом (базой) и верхом колонн, полые или несут газораспределительные или брызгоотбойные устройства; средние же царги заключают в себе барботажные колпачковые тарелки (пассеты). Абсорберы, теплообменники, промыватели имеют обычно многоколпачковые тарелки для увеличения поверхности тепло- и массообмена. Аппараты, в которых циркулируют суспензии и выделяются осадки, – карбонизационные и дистилляционные колонны имеют одноколпачковые тарелки.

Примерные расходные коэффициенты на 1 т кальцинированной соды (95 % Na_2CO_3):

Очищенный рассол (310 г/л NaCl), м^3	5,0
Аммиачная вода (25% NH_3), кг.....	10,0
Известняк (100% CaCO_3), кг.....	1100
Пар на производство, дж.....	$5,24 \cdot 10^6$
Электроэнергия, квт-ч.....	40
Кокс, кг.....	90
Мазут, природный газ, кг.....	120
Вода, м^3	75

1.2.4 Основные направления развития аммиачно-содового производства

Основные направления развития аммиачно-содового производства сводятся к интенсификации производственных процессов, снижению расходных коэффициентов, повышению коэффициентов использования сырья, применению отходов производства.

Одним из важных направлений рационализации аммиачно-содового процесса является кооперирование содовых заводов с другими предприятиями, в частности с азотно-туковыми заводами, путем использования для производства соды отбросной двуокиси углерода производства синтетического аммиака (экспансерный газ). Это мероприятие, помимо значительной интенсификации процесса карбонизации и повышения коэффициента использования натрия, позволило бы использовать в известковых печах дешевые природные газы в качестве топлива, не опасаясь разбавления печного газа. На отопление природным газом переводятся на ряде заводов печи кальцинации бикарбоната и ферритные печи производства едкого натра.

Основные направления в использовании отходов содового производства – растворов CaCl_2 и мелких фракций мела и известняка, непригодных для обжига в шахтной печи:

- 1) производство хлористого кальция из отбросной дистиллерной жидкости;
- 2) производство азотных удобрений (хлористого аммония или других) из фильтровой жидкости;

3) обжиг мелких фракций карбонатного сырья в печах со взвешенным (кипящим) слоем.

Развитие отечественной содовой промышленности идет по линии совершенствования технологических процессов, внедрения новой, более интенсивной аппаратуры, полной механизации трудоемких процессов (в частности, укупорка, хранение и транспорт соды), автоматизации всех стадий аммиачно-содового процесса с переходом к созданию содовых заводов-автоматов. В особенно широком масштабе ведутся работы по комплексной автоматизации содового производства и управлению процессами при помощи электронных вычислительных машин.

2 Экспериментальная часть

2.1 Лабораторная работа № 1. Аналитический контроль процесса получения кальцинированной соды из хлористого натрия аммиачным способом

2.1.1 Физико-химические основы производства

При получении соды из поваренной соли аммиачным способом рассол, содержащий 305-310 г/л хлористого натрия, насыщают аммиаком до концентрации 85 г/л NH_3 . Полученный аммонизированный раствор подвергают карбонизации углекислым газом при температуре от 30 °С до 35 °С. Процессы, происходящие при получении кальцинированной соды, можно представить следующими уравнениями реакций.

Карбонизация аммонизированного рассола представлена следующим суммарным уравнением:



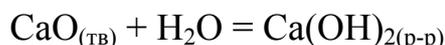
Осадок гидрокарбоната натрия белого цвета отделяют от маточного раствора на вакуум-фильтре и прокаливают в печах при оптимальных температурах от 200 °С до 250 °С, получая кальцинированную соду



Диоксид углерода, необходимый для карбонизации аммонизированного рассола, получают термическим разложением известняка или мела при температурах от 1100 °С до 1200 °С



Гашением водой образовавшейся извести (оксида кальция) получают известковое молоко



которое используется для регенерации аммиака из хлорида аммония, полученного по реакции (2.1), с последующим возвратом его в цикл



Процесс карбонизации аммиачно-солевого раствора является основной операцией в производстве соды. Равновесие реакции (2.1) определяется совместной растворимостью в водной системе $\text{NaCl}-\text{NH}_3-\text{CO}_2$ при определенной температуре. Для достижения максимального выхода гидрокарбоната натрия в твердую фазу по реакции (2.1) необходимо точное соблюдение норм технологического режима: концентрации компонентов и температуры. Наибольший выход NaHCO_3 достигается при температуре $32\text{ }^\circ\text{C}$ и равен 84% .

В производстве соды результаты анализов растворов выражают в специальных единицах – нормальных делениях (н.д.). Одно нормальное деление составляет $1/20$ часть концентрации выраженной в г-экв/л. Таким образом, если рассол содержит 307 г/л NaCl , то содержание (C_{NaCl}) в н.д. находят следующим образом:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{\text{NaCl}(\text{г/л})}{\text{Э}_{\text{NaCl}}} \cdot 20, \text{ т.е. } C_{\text{NaCl}} = \frac{307}{58,5} \cdot 20 = 105,$$

где Э_{NaCl} – грамм-эквивалент хлористого натрия.

Величины, характеризующие использование веществ – коэффициенты утилизации хлористого натрия (U_{NaCl}) и аммиака (U_{NH_3}) в процентах, определяют по данным анализа карбонизированного раствора, согласно формулам:

$$U_{\text{NaCl}} = \frac{[\text{NH}_{3\text{связ.}}]}{[\text{Cl}^-]},$$
$$U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_{3\text{связ.}}]}{[\text{NH}_{3\text{общ.}}]}.$$

А степень карбонизации рассола (К) в процентах на первой стадии карбонизации вычисляют как отношение концентрации диоксида углерода в частично карбонизированном растворе к общей щелочности в нормальных делениях:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{прямой} \cdot \text{титр}]} \cdot 100,$$

где в квадратных скобках указаны соответствующие концентрации определенных форм аммиака и ионов хлора.

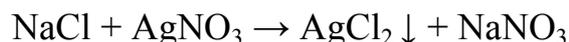
Цель работы. Провести карбонизацию аммиачно-солевого раствора, проследить изменение состава карбонизируемого раствора (прямой титр, связанный аммиак, диоксид углерода, хлор-ион) и степени карбонизации раствора во времени.

2.1.2 Анализ аммонизированного рассола

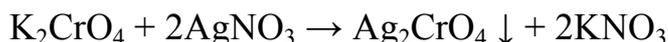
Полученный у лаборанта аммонизированный рассол, анализируют на содержание хлорид-иона и определяют прямой титр по нижеприведенным методикам. Затем рассол насыщают диоксидом углерода, а выпавший осадок высушивают. Далее проводятся анализы маточного раствора и кальцинированной соды по соответствующим методикам.

2.1.2.1 Определение хлор-иона в растворах, содержащих аммиак (Метод Мора)

Суть метода Мора заключается в том, что при титровании нейтральной или слабокислой пробы раствора азотнокислым серебром из раствора осаждается хлорид серебра согласно уравнению:



Образующийся осадок имеет белый цвет. Если к титрованному раствору (после того, как весь хлорид серебра будет осажден) прибавить несколько капель хромовокислого калия, то будет образовываться кирпичного цвета хромовокислое серебро по уравнению:



Ход анализа. Для анализа берут 5 см³ аммонизированного рассола, переносят его в мерную колбу на 100 см³ и доводят его до метки дистиллированной водой. После перемешивания отбирают 5 см³ раствора. К отобранной пробе по каплям прибавляют азотную кислоту, разбавленную до соотношения 1: 6, для нейтрализации раствора по фенолфталеину. Затем к раствору прибавляют несколько капель КОН (1:6) до щелочной реакции и раствор вновь нейтрализуют, но уже 0,1 н раствором уксусной кислоты до полного исчезновения окраски фенолфталеина. Добавив к раствору еще несколько капель уксусной кислоты и 3-4 капли хромовокислого калия, слабокислый раствор титруют 0,1 н раствором азотнокислого серебра. Концентрация ионов хлора будет равна:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V \cdot K \cdot 100 \cdot 0.1 \cdot 20}{d \cdot 5} = \frac{V \cdot K \cdot 40}{d},$$

где V – количество AgNO_3 , пошедшего на титрование, см^3 ;
 K – поправочный коэффициент для приведения нормальности раствора AgNO_3 к точно 0,1 н.;
 100 – объем мерной колбы, см^3 ;
 0,1 – нормальность раствора азотнокислого серебра, н.;
 20 – коэффициент перевода результата расчета из г-экв/л в нормальные деления;
 d – количество исходного раствора, см^3 ;
 5 – количество пробы для анализа, см^3 .

Концентрация хлористого натрия вычисляется по формуле:

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] \cdot \frac{58.5}{20},$$

где $[\text{Cl}^-]$ – концентрация иона хлора, н.д.;
 58,5 – г-экв хлористого натрия;
 20 – коэффициент для перевода нормального деления г/л.

2.1.2.2 Определение «прямого титра»

«Прямой титр» находят титрованием анализируемой пробы сильной кислотой в присутствии метилового оранжевого. При этом свободный (NH_4OH) и полусвязанный $[\text{NH}_4\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ аммиак нейтрализуется кислотой:



Ход анализа. Пипеткой отбирают 5 см^3 анализируемой жидкости, переносят в мерную колбу на 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и после тщательного перемешивания отбирают 10 см^3 в коническую колбу. Добавив 2-3 капли метилового оранжевого, титруют 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в розовую.

Содержание свободного и полусвязанного аммиака в растворе, г/л вычисляют по формуле:

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{V \cdot 0.0017 \cdot K \cdot 100 \cdot 1000}{5 \cdot 20} = V \cdot 1.7 \cdot K,$$

$$\text{или } G_{\text{NH}_3} = \frac{G_{\text{NH}_3} \cdot 20}{17}$$

где V – объем кислоты, пошедший на титрование, см^3 ;

0,0017 – масса аммиака, эквивалентная массе соляной кислоты, содержащейся в 1 см^3 0,1 н. раствора соляной кислоты;

K – поправочный коэффициент для приведения нормальности раствора соляной кислоты точно к 0,1 н.;

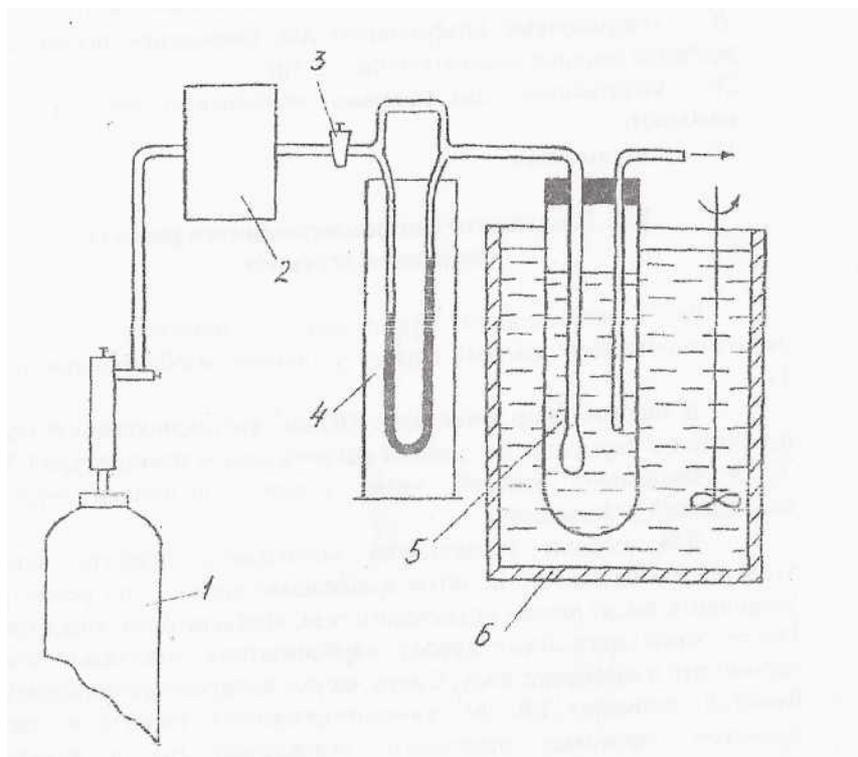
20 – коэффициент для перевода нормального деления в г/л и наоборот;

17 – г-эquiv. аммиака.

2.1.3 Насыщение аммонизированного рассола диоксидом углерода

Для карбонизации (насыщения диоксидом углерода) аммонизированного рассола служит установка, изображенная на рисунке 2.1.

В карбонизатор 5 наливают 100 см^3 дистиллированной воды и помещают в термостат 6 с заранее установленной температурой от $30 \text{ }^\circ\text{C}$ до $35 \text{ }^\circ\text{C}$ и закрывают пробкой, через которую пропущен барботер, подводящий углекислоту.



1 – уравнительный сосуд; 2 – компенсационная трубка; 3 – измерительная бюретка; 4 – трехходовой кран; 5 – реакционный сосуд; 6 – стакан.

Рисунок 2.1– Прибор для определения содержания диоксида углерода в растворе.

Для подачи углекислоты необходимо открыть вентиль углекислого баллона 1 и затем с помощью крана 3 по реометру 4 установить такой расход углекислого газа, чтобы не было уноса брызг. После этого открывают пробку карбонизатора, извлекают его из термостата и выливают воду. Сосуд насухо вытирают фильтровальной бумагой, заливают 100 см³ аммонизированного рассола и, закрыв крышкой, начинают пропускать углекислый газ и включают секундомер для отсчета времени карбонизации.

Так как слой рассола в карбонизаторе создает несколько иное гидравлическое сопротивление потоку газа, то расход его уменьшается. Поэтому краном 3 или вентилем углекислого баллона проводят тонкую регулировку расхода углекислоты.

Процесс карбонизации продолжается в течение 2,0 – 2,5 часов. Об окончании процесса карбонизации судят по постоянству прямого титра в растворе, который должен быть приблизительно 30 н.д. Для этого в ходе процесса карбонизации через каждые 15 минут (после двухчасовой карбонизации) из карбонизатора отбирают пробу для анализа. После окончания опыта в карбонизированном растворе определяют содержание хлор-иона, прямого и общего титра и СО₂. После появления осадка гидрокарбоната натрия отбор проб на анализ проводят с помощью пипетки, на кончик которой надевается насадка-фильтр.

Засасывание раствора для анализа в пипетку проводится с помощью резиновой груши или вакуум насоса. Закончив процесс карбонизации, перекрывают газовый кран 3 на углекислотной линии и вентиль углекислотного баллона 1. Карбонизатор извлекают из термостата и осадок гидрокарбоната натрия отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера в сухую приемную колбу. После этого маточную жидкость переливают в коническую колбу и оставляют для анализа, а осадок промывают 2-3 раза спиртом ($V=20$ см³), переносят в фарфоровую чашку, сушат на воздухе до постоянной массы, а затем проводят процесс кальцинации.

2.1.4 Анализ маточной жидкости

В маточной жидкости, которая находится в конической колбе для анализа, проводят определения «прямого титра», общего аммиака, хлор-иона и углекислоты.

Определение «прямого титра» и хлор-иона осуществляют по методикам, описанным в разделах 2.1.1.2. и 2.1.1.1.

В понятие общий аммиак входят все аммиачные соединения, содержащиеся в маточной жидкости: NH₄OH, NH₄HCO₃, (NH₄)₂CO₃, NH₂COONH₄, NH₄Cl.

2.1.4.1 Определение общего аммиака

Общий аммиак определяют формальдегидным методом, сущность которого заключается в следующем:

а) весь свободный и полусвязанный аммиак титрованием соляной кислоты с метиловым оранжевым переводят в связанное состояние (в виде NH_4Cl);

б) затем добавляют к раствору формалин, в результате реакции образуется гексаметилентетрамин (уротропин) и соляная кислота согласно уравнению



в) выделившуюся кислоту оттитровывают 0,1 н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания. Количество образовавшейся кислоты эквивалентно содержанию в растворе аммиака и по количеству израсходованной на титрование щелочи рассчитывают содержание аммиака в пробе, выражая его в нормальных делениях и в г/л.

Ход анализа. Пробу раствора после определения в ней свободного аммиака «прямым титрованием» соляной кислотой с метилоранжем, кипятят в течение 5 минут, для удаления угольной кислоты, при этом окраска изменится до оранжевой. После кипячения колбу с раствором охлаждают, приливают 10 см³ 40 % раствора формалина, 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1н раствором едкого натрия до появления устойчивой окраски.

Для проверки (достаточно ли было добавлено формалина) и, если окраска исчезнет, ее продолжают титровать раствором щелочи до появления розового окрашивания. В этом случае количество, пошедшее на титрование суммируют.

Содержание общего аммиака A , г/л, рассчитывают по формуле:

$$[\text{NH}_3]_{\text{общ}} = \frac{V \cdot N \cdot K \cdot c \cdot 20}{d \cdot l} = A ,$$

где V – объем едкого натрия, пошедшим на титрование, см³;

N и K – нормальность и поправочный коэффициент раствора едкого натрия;

d – объем аликвотной части разбавленного раствора, см³;

c – вместимость мерной колбы, см³;

l - объем пробы исходного раствора, см³.

$$[\text{NH}]_{\text{общ}} = \frac{A \cdot 17}{20} ,$$

где 17 – г-эkv. аммиака;

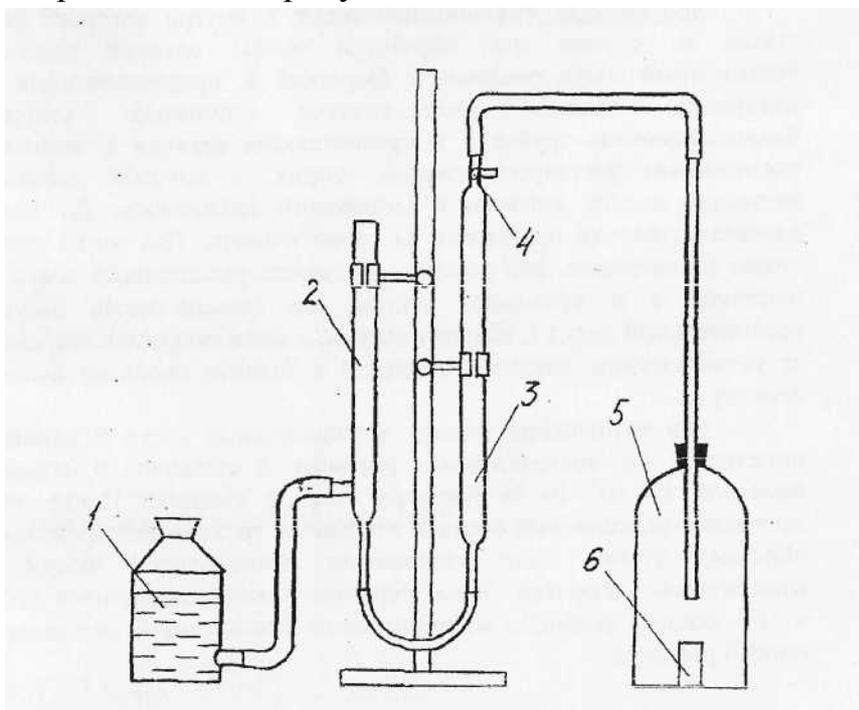
20 – коэффициент перевода нормального деления в г/л.

Связанный аммиак, эквивалентный количеству осажденного гидрокарбоната натрия, рассчитывается по разности между общим аммиаком $[\text{NH}_3]_{\text{общ.}}$ и «прямым титром» [ПТ]:

$$[\text{NH}_3]_{\text{связ.}} = [\text{NaHCO}_3]_{\text{осажд.}} = [\text{NH}_3]_{\text{общ.}} - [\text{ПТ}]$$

2.1.4.2 Определение диоксида углерода в растворе по методу Шайблера

При определении диоксида углерода этим методом навеску или определенный объем анализируемого раствора обрабатывают соляной кислотой и измеряют объем выделившегося диоксида углерода при помощи прибора, изображенного на рисунке 2.2.



1 – уравнильный сосуд; 2 – компенсационная трубка; 3 – измерительная бюретка; 4 – трехходовой кран; 5 – реакционный сосуд; 6 – стакан.

Рисунок 2.2 – Прибор для определения содержания диоксида углерода в растворе

Ход анализа. Реакционный сосуд 5, внутри которого впаян стакан 6, служит для обработки пробы соляной кислотой. Реакционный сосуд соединен с бюреткой 3, предназначенной для измерения объема выделившегося диоксида углерода. Компенсационная трубка 2 и уравнильная склянка 1 заполнены насыщенным раствором хлорида натрия, в который добавлено

несколько капель кислоты и метилового оранжевого. До начала анализа установку проверяют на герметичность. Для этого кран 4 ставят в положение, при котором соединяют реакционный сосуд 5 с бюреткой 3 и проверяют систему на герметичность (опуская уравнильный сосуд 1, создают вакуум, а затем, поднимая его, следят за установлением запорной жидкости в бюретке снова на нулевую отметку).

Для выполнения анализа в реакционный сосуд 5 наливают пипеткой 1 см³ анализируемого раствора. В стаканчик 6 наживают пипеткой 10 см³ 10 % раствора соляной кислоты. После этого закрывают реакционный сосуд 5, открывают трехходовой кран, таким образом, чтобы было соединение реакционного сосуда и измерительной бюретки. Затем переворачивают реакционный сосуд, чтобы кислота вылилась из внутреннего стаканчика и смешалась с пробой раствора.

Образующийся по реакциям (2.3) и (2.4) диоксид углерода переходит в измерительную бюретку.

После окончания реакции (прекращение выделения пузырьков), запорную жидкость в измерительной бюретке 3 и компенсационной трубке 2 вновь устанавливают при помощи уравнильного сосуда 1 на одном уровне и измеряют истинный объем газа в бюретке 3.

Объем выделившегося диоксида углерода V пересчитывают на объем сухого газа при $t=273$ К и $P=101325$ Па по формуле:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - p)}{101325 \cdot (273 + t)}, \quad (1)$$

где P и p – барометрическое давление и давление паров воды при измеряемой температуре, Па. (Значение давления паров воды над насыщенным раствором хлорида натрия при измеренной температуре берут из приложения А.1)

t – температура, °С.

Затем вычисляют содержание диоксида углерода G_{CO_2} , г/л (B), а затем пересчитывают на нормальные деления

$$G_{CO_2} = \frac{V_0 \cdot 100 \cdot 44}{22400 \cdot l} = B$$

$$G_{CO_2} = B \cdot 20 ,$$

где l – объем анализируемой жидкости, см³;

22400 – объем, занимаемый молекул углекислого газа при нормальных

условиях, см³;
44 – масса моля углекислого газа.

По данным анализа маточной жидкости рассчитывают:

1) коэффициент использования натрия U_{Na^+} , в процентах

$$U_{Na^+} = \frac{[NH_3]_{связ.}}{[Cl^-]} \cdot 100 ;$$

2) степень карбонизации системы K_C , в процентах

$$K_C = \frac{[CO_2]_{общ.} + 2[NH_3]_{связ.}}{[NH_3]_{общ.}} \cdot 100 .$$

После этого определяют расчетное значение связанного аммиака $[NH_3]_{связ.}^p$ при температуре равновесной системы, исходя из соотношения:

$$[NH_3]_{связ.}^p = 68 + 0.47 \cdot ([Cl^-] - 95) + 0.56 \cdot ([NH_3]_{общ.} - 92) + 0.57 \cdot (K_C - 190) - 0.14(t - 25)$$

Расчетное значение связанного аммиака сравнивают с определенным экспериментально. Затем рассчитывают ошибку определения.

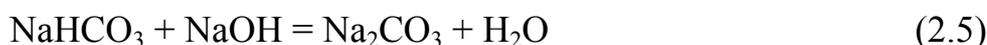
2.1.5 Кальцинация гидрокарбоната натрия

Процесс кальцинации полученного гидрокарбоната натрия проводят в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре от 200 °С до 250 °С в течение 2-3 часов. Полученную соду анализируют на содержание в ней карбоната и гидрокарбоната натрия. Разложение гидрокарбоната натрия проходит по реакции



Определение содержания Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ проводят по видоизмененному методу Винклера.

Раздельное определение содержания $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 заключается в нахождении общей щелочности раствора в водной пробе и переводе в другой пробе гидрокарбоната натрия в карбонат раствором $NaOH$ согласно уравнению реакции:



После чего карбонат натрия, образовавшийся по реакции (2.5) и ранее присутствующий в пробе, осаждают хлоридом бария.

Избыток NaOH, не прореагировавший по реакции (2.5), оттитровывают соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. По количеству связанного NaOH рассчитывают содержание в растворе гидрокарбоната натрия. Разность между общей щелочностью раствора и содержанием в нем гидрокарбоната натрия дает содержание Na_2CO_3 .

2.1.5.1 Определение общей щелочности

Общую щелочность определяют прямым титрованием навески соды серной или соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Ход анализа. Навеску соды 1-2 г, взвешенную на аналитических весах с точностью 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. После растворения навески объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и отбирают пипеткой для анализа 10 см³ раствора для определения общей щелочности. К пробе приливают 2-3 капли метилоранжа и титруют ее 0,1 н раствором HCl.

Общую щелочность, г-экв/г, рассчитывают по уравнению

$$[Na]_{\text{общ.}} = \frac{V \cdot K \cdot H \cdot c}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где V – объем 0,1 н. соляной кислоты, пошедшей на титрование, см³;

H и K – нормальность и поправочный коэффициент к ней раствора соляной кислоты;

c – объем мерной колбы, см³;

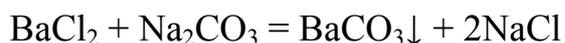
m – навеска соды, г;

V_1 – объем раствора, взятый на анализ из мерной колбы, см³;

1000 – переводной коэффициент для выражения концентрации раствора в г-экв/г.

2.1.5.2 Определение содержания NaHCO_3

Ход анализа. Из мерной колбы 100 см³ (см. раздел 2.1.4.1) отбирают пипеткой пробу раствора 25 см³ и добавляют к ней 10 см 0,1 н раствора NaOH для перевода гидрокарбоната натрия в карбонат натрия по реакции (2.5). Количество добавляемой щелочи должно быть избыточным по отношению к NaHCO_3 . Затем к пробе добавляют 10 см³ насыщенного раствора BaCl_2 , 3-4 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором соляной кислоты до исчезновения окраски. Хлористый барий взаимодействует по реакции:



и в присутствии соляной кислоты образующейся карбонат бария не титруется. Тогда количество кислоты, пошедшее на обратное титрование пробы, показывает, сколько NaOH не связывалось гидрокарбонатом натрия по реакции (2.5). Следовательно, количество NaOH, связавшееся с гидрокарбонатом натрия может быть вычислено по формуле:

$$[Na]_{\text{бук.}} = \frac{(V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot H \cdot c}{m \cdot 25 \cdot 100},$$

где V_1, V_2 – объемы растворов NaOH и HCl, соответственно, см³;

K_1, K_2 – поправочные коэффициенты для приведения нормальностей растворов к 0,1 н.;

H – 0,1 н растворы NaOH и HCl;

c – объем мерной колбы, см³;

m – навеска пробы, г.

По данным анализа процентное содержание углекислого натрия и бикарбоната натрия в соде рассчитывают из соотношения:

$$Na_2CO_3 = ([Na]_{\text{общ.}} - [Na]_{\text{бук.}}) \cdot 53 \cdot 100$$

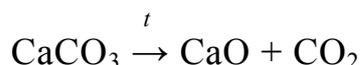
$$NaHCO_3 = [Na]_{\text{бук.}} \cdot 84 \cdot 100$$

2.2 Лабораторная работа № 2. Обжиг карбонатного сырья (мела или известняка)

2.2.1. Порядок выполнения работы

Цель работы. Проведение в лабораторных условиях процесса обжига мела или известняка, протекающего в отделении известково-обжигательных печей содовых заводов, контроль заводов, контроль состава сырья и готового продукта.

Характеристика процесса. Рассматриваемый процесс описывается реакцией:



Степень перехода карбоната кальция в оксид кальция определяется по результатам анализа готового продукта.

Для установлений зависимости степени перехода CaCO₃ в CaO от температуры, обжиг сырья проводится в трех муфельных печах

одновременно. В каждую печь помещают фарфоровый тигель с измельченным в ступке мелом или известняком в количестве 5-10 г. В каждой печи поддерживают заданную температуру обжига от 700 °С до 900 °С. Обжиг длится в течение 2,5 – 3 часов, считая от времени достижения заданной температуры. После этого печь выключают, тигель охлаждают в эксикаторе.

Для определения содержания CaCO₃ и CaO из тиглей берут навески. Параллельно с обжигом проводят анализ исходного сырья.

2.2.1.1. Анализ исходного сырья

В качестве исходного сырья для обжига могут быть использованы мел или известняк, отличающиеся содержанием основного вещества – карбоната кальция.

Тонкоизмельченную навеску (0,5 – 1,0 г) взятую с точностью 0,0002, помещают в фарфоровую чашечку и приливают избыточное количество титрованного раствора 1 н соляной кислоты. Избыток кислоты должен составлять 30-40 % от стехиометрической нормы, рассчитанной по реакции



После полного растворения извести избыток кислоты оттитровывают 1н раствором NaOH в присутствии метилоранжа. Если индикатор разрушается, то к раствору прибавляют еще несколько капель метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски в желтую.

По данным анализа рассчитывают общую щелочность, мг-экв/л

$$[\text{Общ.щел.}] = \frac{(V_1 \times K_1 - V_2 \times K_2) \times H}{m},$$

а затем содержание CaCO₃, в процентах

$$\text{CaCO}_3 = [\text{общ.щел.}] \times \frac{50}{1000} \times 100,$$

где V_1 и V_2 – объемы 1н растворов соляной кислоты и щелочи, см³;

K_1 и K_2 – поправочные коэффициенты для приведения нормальности растворов HCl и NaOH точно к 1н;

H – нормальность растворов кислоты и щелочи, 1н;

m – навеска карбоната кальция, г.

2.2.1.2 Анализ обожженного продукта

В обожженном продукте определяют общую щелочность и содержание CaCO_3 , а затем рассчитывают степень обжига.

Общую щелочность продукта определяют аналогично анализу сырья (см. раздел 2.2.1.1).

Определение содержания CaCO_3 осуществляют методом Шайблера, описанном в работе № 1 (см. раздел 2.1.3.2, рисунок 2.2).

Для этого навеску продукта массой 1 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, переносят во внешнюю часть реакционного сосуда 5, в которую предварительно налито 5-10 см³ дистиллированной воды с 2-3 каплями метилоранжа. В стаканчик 6, находящийся внутри реакционного сосуда наливают цилиндром 10-15 см соляной кислоты, разбавленной 1:1. После этого сосуд 5 плотно закрывают пробкой, а образовавшееся в нем избыточное давление сбрасывают в атмосферу трехходовым краном 4. Затем поворачивают кран 4 таким образом, чтобы с атмосферой была соединена газовая бюретка 3, и при помощи уравнительного сосуда 1 заполняют ее запорной жидкостью до нулевой отметки.

Кран 4 ставят в положение, при котором соединяют реакционный сосуд 5 с бюреткой 3 и проверяют систему на герметичность (опуская уравнительный сосуд 1, создают вакуум, а затем поднимая его, следят за установлением запорной жидкости в бюретке снова на нулевую отметку). Если система герметична, сосуд 5 осторожно наклоняют, давая возможность кислоте вылиться в пространство, где находится навеска. Наблюдают, чтобы кислота хорошо перемешивалась с пробой, периодически встряхивая сосуд 5. Раствор в сосуде должен иметь красный цвет, что указывает на избыток кислоты. После того, как выделение диоксида углерода прекратится, о чем судят по прекращению изменения уровня запорной жидкости в бюретке, при помощи уравнительного сосуда устанавливают запорную жидкость в бюретке 3 и компенсационной трубке 2 на водном уровне и измеряют объем выделившегося диоксида углерода. Объем, замеренный бюреткой, приводят к нормальным условиям, пользуясь уравнением (1).

Пересчет объема CO_2 в весовых единицах производят по соотношению:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{2 \times V_0}{22400} .$$

Таким образом, содержание CO_2 будет равно:

$$[\text{CO}_2] = \frac{X_{\text{CO}_2}}{m} \times 1000 ,$$

где m - навеска, г.

Содержание CaO в обожженной пробе может быть рассчитано так:

$$[CaO] = [Общ.щел.] - [CO_2] ,$$

степень обжига (λ), в процентах, будет равна:

$$\lambda = \frac{[CaO]}{[Общ.щел.]} \times 100 .$$

Зависимость степени обжига от температуры представляют графически.

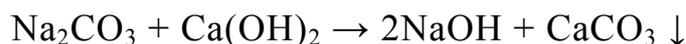
По данным анализа продукта обжига рассчитывают процентное содержание $CaCO_3$ и CaO в навесках, обожженных при различных температурах.

Все определения и расчеты при каждой заданной температуре проводят для трех параллельных проб.

2.3 Лабораторная работа № 3. Получение едкого натра каустификацией содового раствора

2.3.1 Характеристика процесса

Каустификация содового раствора – основная стадия известково-содового способа получения едкого натра. Для этого содовый раствор обрабатывают известью или известковым молоком. Едкий натр образуется в результате обменной реакции:



Условия равновесия этой реакции определяются 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, определяемой равновесными концентрациями реагирующих веществ:

$$K = \frac{[CaCO_3] \times [NaOH]^2}{[Ca(OH)_2] \times [Na_2CO_3]}$$

Так как концентрации карбоната и гидроксида кальция при наличии твердых фаз являются вполне определенными и практически их можно принять постоянными, то их значения можно ввести в константу равновесия. Тогда:

$$K = \frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]} = \frac{[Na^+]^2 \times [OH^-]^2}{[Na^+]^2 \times [CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$$

Но произведения растворимости карбоната и гидроксида кальция будут равны:

$$PP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \quad (2)$$

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

Разделив уравнение (3) на уравнение (2) получим:

$$\frac{PP_{Ca(OH)_2}}{PP_{CaCO_3}} = \frac{[Ca^{2+}] \times [OH^-]^2}{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \quad (4)$$

Следовательно,

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

Значение константы равновесия (K) уменьшается с повышением температуры, вследствие уменьшения растворимости гидроксида кальция. Так, при 20 °С $K = 2100$, а при 100 °С $K = 90$. На практике процесс ведут при повышенной температуре (80-100 °С) в связи с тем, что скорость реакции возрастает с повышением температуры. Кроме того, при температурах ниже 80 °С в процессе каустификации образуется тонкодисперсный осадок $CaCO_3$, который адсорбирует едкий натр и трудно отделяется от жидкости.

Итак, процесс каустификации ведут при температуре около 80 °С и концентрации раствора Na_2CO_3 равной 10-15 %. При этом степень превращения Na_2CO_3 в $NaOH$ достигает в среднем 90 %.

2.3.2 Порядок выполнения работы

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

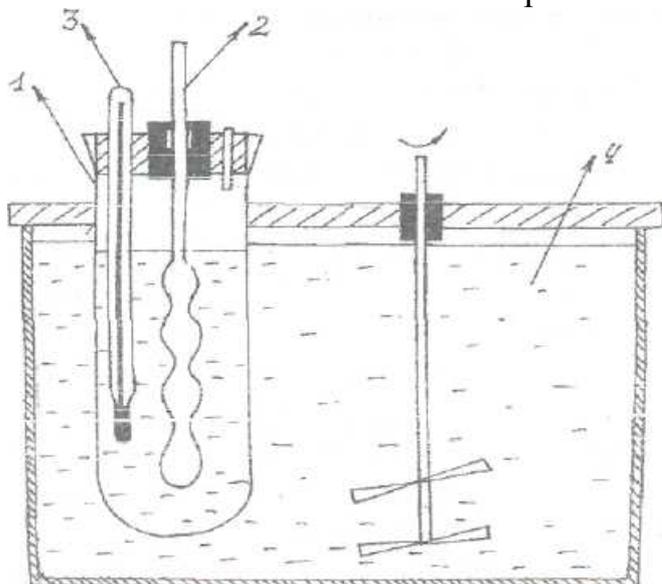
Каустификацию содового раствора осуществляют с помощью лабораторной установки, представленной на рисунке 2.3.

Лабораторная установка состоит из каустицера 1, погруженного в водяной термостат 4, отрегулированный на заданную температуру. В качестве каустицера используют стеклянный сосуд диаметром от 5 до 6 см, высотой от 25 до 30 см. Сосуд закрывается крышкой, в которой имеется отверстие для мешалки 2 и контрольного термометра 3. Частота вращения мешалки поддерживается в пределах от 50 до 60 об/мин. Третье отверстие предназначено для отбора проб жидкости.

Для проведения опыта готовят раствор соды, концентрация которого задается в

пределах от 5 % до 20 % масс. Концентрацию раствора контролируют аналитически, определяя общую щелочность по методике 2.1.4.1.

Количество извести для каустификации рассчитывают в соответствии с составом и количеством содового раствора. Необходимое количество CaO рассчитывают в избытке ~ 10 % от теоретического.



1 – каустицер; 2 – винтовая мешалка; 3 – термометр; 4 – водяной термостат с мешалкой.

Рисунок 2.3 – Схема установки для каустификации содового раствора

Для проведения опыта в каустицер наливают 300-400 см³ содового раствора. Пускают в ход мешалку и включают нагрев термостата. Когда температура в каустицере достигнет заданного значения (50-90 °С), в каустицер через отверстие в пробке (для отбора проб) загружают небольшими порциями известь, предварительно отвешенную. Каустификацию ведут 1,5-2 часа, отбирая через каждые 15 минут пробу жидкости на анализ. Известь предварительно прокалить в муфеле (1,5-2 часа при $t \approx 800$ °С).

Пробу отбирают пипеткой, содержимое которой переносят на фильтр и фильтрат анализируют на содержание Na₂CO₃ и NaOH. По полученным данным рассчитывают степень каустификации (А):

$$A = \frac{[OH^-]}{[Na_2CO_3 + NaOH]} \times 100 ,$$

где [OH⁻] – концентрация NaOH в растворе после каустификации, г-экв/л.

Результаты расчетов сводят в таблицу 2.1

Таблица 2.1 – Результаты расчетов

Общая концентрация (до каустификации), г-экв/л	Температура каустификации, °С	Время начала каустификации, мин	Состав раствора после каустификации, г-экв/л		Степень каустификации (А), %
			ОН ⁻	СО ₃ ²⁻	
1	2	3	4	5	6

2.3.2.1. Анализ щелоков производства едкого натра

В щелоках, получаемых при производстве NaOH, химическими способами, определяют общую щелочность, т.е. сумму карбонатной и каустической щелочности (Na₂CO₃ и NaOH) 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 ионов CO₃²⁻ хлоридом бария.

Метод осаждения карбоната хлоридом бария заключается в определении NaOH в пробе после осаждения Na₂CO₃ хлоридом бария; в другой пробе определяют общую щелочность.

2.3.2.2. Определение общей щелочности

Для определения общей щелочности 10 см³ анализируемой жидкости отбирают пипеткой в коническую колбу на 250 см³, добавляют 50 см³ воды, 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 1н раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую.

Объем HCl, пошедшей на титрование отвечает общей щелочности, т.е. сумме NaOH и Na₂CO₃.

2.3.2.3. Определение содержания едкого натрия

При прибавлении раствора BaCl₂ к щелочам, содержащим NaOH и Na₂CO₃, ион CO₃²⁻, осаждается с образованием нерастворимого карбоната бария по реакции:



При титровании этой пробы соляной кислотой в присутствии фенолфталеина можно найти содержание ионов OH⁻, эквивалентное

первоначальному содержанию NaOH в пробе.

Ход анализа. Пипеткой отбирают 10 см³ анализируемого раствора в коническую колбу, добавляют 50 см³ воды и избыток (30-40 см³) 10 % раствора BaCl₂. После осаждения карбоната бария к пробе добавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют 1н раствором HCl при осторожном перемешивании до исчезновения окраски.

Это титрование следует вести осторожно, не оставляя пробу на воздухе долгое время и сильно не взбалтывая по следующим причинам:

1) раствор, содержащий OH⁻ и Ba²⁺ поглощает диоксид углерода из воздуха, в результате чего может уменьшиться определяемое количество NaOH;

2) осадок карбоната бария может частично реагировать с соляной кислотой. Это взаимодействие несущественно в начале титрования, когда избыточный расход HCl компенсируется нейтрализацией выделяющимся диоксидом углерода эквивалентным количеством ионов OH⁻. Однако под конец титрования диоксид углерода может частично улетучиваться из раствора и взаимодействие BaCO₃ с HCl не компенсируется.

Объем HCl (см³) пошедший на титрование пробы, отвечает содержанию в ней едкого натра, г

$$G_{NaOH} = \frac{V \times K \times 0,04 \times 1000}{10},$$

где 0,04 – масса NaOH, эквивалентная массе кислоты, содержащейся в 1 см³ 1н раствора HCl;

V и *K* – объём и поправочный коэффициент 1 н раствора HCl.

2.3.2.4. Определение содержания карбоната натрия

Количество карбоната натрия в пробе вычисляют, как разность между общей щелочностью раствора – *a* (определенной по пункту 2.3.1.2.) и содержанием а нем едкого натра – *b* (определенным по пункту 2.3.1.3) по следующей формуле:

$$G_{Na_2CO_3} = \frac{(a - b) \times 0,053 \times 1000}{10},$$

где 0,053 - масса Na₂CO₃ эквивалентная масса кислоты, содержащейся в 1 см³ 1н раствора HCl.

Задания к работе:

1) исследовать зависимость степени каустификации от состава исходного раствора: А = 5, 10, 15, 20 %; температура 80 °С; время каустификации 1,5

часа;

2) исследовать зависимость степени каустификации от температуры: $A = 10 \%$; температура 40, 60, 80, 100 °С; время 1,5 часа. Рассчитать константу равновесия (K) и проследить изменение её в зависимости от температуры;

3) исследовать зависимость степени каустификации от времени: $A = 10 \%$; температура – 60 °С; время – 30, 45, 60, 90, 120 минут.

Список использованных источников

1 Шохин, И.Н. Технология соды / И.Н. Шохин, С.А.Крашенинников. – М.: Химия, 1955. – 356 с.

2 Шохин, И.Н. Технология соды / И.Н. Шохин, С.А.Крашенинников. – М.: Химия, 1975. – 236 с.

3 Позин, М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1980. – 258 с.

4 Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ / под ред. Н.С. Торочешникова. – Изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1976. – 344 с.

Приложение А

(справочное)

Таблица А.1 – Давление насыщенного водяного пара

Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление	
	кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.
10	1,23	9,21	20	2,33	17,54
11	1,31	9,84	21	2,49	18,65
12	1,40	10,52	22	2,64	19,83
13	1,49	11,23	23	2,81	21,07
14	1,58	11,99	24	2,99	22,38
15	1,68	12,79	25	3,17	23,76
16	1,81	13,63	26	3,36	25,21
17	1,93	14,53	27	3,56	26,74
18	2,07	15,48	28	3,75	28,35
19	2,20	16,48	29	3,97	30,04