



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

Факультет природничих наук

Стельмах М.І., Микитин І.М., Хацевич О.М., Лясковська М.Р.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ТА ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З КУРСУ
«ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»

Івано-Франківськ, 2019

Рекомендовано до друку Вченою радою Факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол № 5 від 28 травня 2019 року)

Рецензенти:

Сиротинська І.Д., доцент кафедри біологічної та медичної хімії імені Г.О. Бабенка, ДВНЗ “Івано-Франківський національний медичний університет”, кандидат хімічних наук.

Курта Сергій Андрійович, професор кафедри хімії факультету природничих наук ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, доктор технічних наук

Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімічна технологія». Стельмах М.І., Микитин І.М., Хацевич О.М., Ляковська М.Р. / Факультет природничих наук; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – Івано-Франківськ, 2019. – 109 с.

Ці методичні вказівки призначені для студентів IV курсу усіх форм навчання факультету природничих наук спеціальності “Хімія” для виконання лабораторних робіт із розділів хімічної технології, що вивчаються у VIII семестрі згідно навчального плану спеціальності “Хімія”.

Методичні вказівки включають 7 розділів. У розділах розглянуті методики одержання суперфосфату, натрій гідроксиду каустифікацією содового розчину, твердого та рідкого мила, плівкоутворюючих речовин, визначення показників якості води та твердого палива,. Також у кожному розділі розглядаються загальні відомості та практичні завдання пов’язані з цими роботами. Усі розділи містять тестові завдання.

Методична розробка призначена для викладачів та студентів.

ЗМІСТ

Розділ 1. Одержання фосфатів на прикладі подвійного суперфосфату.....	4
Розділ 2. Одержання натрій гідроксиду з використанням содового розчину.	20
Розділ 3. Азотнокислий розклад фосфатів.....	34
Розділ 4. Визначення показників якості води.....	45
Розділ 5. Показники якості твердого палива.....	62
Розділ 6. Одержання плівкоутворюючих речовин.....	76
Розділ 7. Одержання твердого та рідкого мила.....	89
Список використаних джерел.....	104
Додатки.....	107

РОЗДІЛ 1

Одержання фосфатів на прикладі подвійного суперфосфату

Лабораторна робота № 1

1. **ТЕМА:** Одержання фосфатів на прикладі подвійного суперфосфату.
2. **МЕТА:** Одержати подвійний суперфосфат, визначити його вихід і вміст в ньому водорозчинного P_2O_5 .

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

- 3.1. Апатит або фосфорит, розчин фосфорної кислоти заданої концентрації, 0,1 н розчин NaOH, 0,1 н розчин трилону Б, лужна буферна суміш (буферну суміш готують розчиненням 67 г хімічно чистого хлориду амонію у невеликому об'ємі води, розчин відфільтровують і змішують з 570 см³ 25 %-вого розчину аміаку у мірній колбі ємністю 1 дм³ і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою), 10 %-вий розчин HCl, розчин Петермана (це розчин, який містить 173 г одноводної лимонної кислоти (158,17 г безводної кислоти) і 43 г аміачного азоту на 1 дм³ розчину), 50 %-вий розчин цитрату амонію (500 г лимонної кислоти розчиняють в 600 см³ 25 %-вого розчину аміаку. Одержаний розчин нейтралізують за метиловим червоним лимонною кислотою або аміаком, розбавляють до 1 дм³ дистильованою водою, перемішують і фільтрують), 25 %-вий розчин NH₃, магнезіальна суміш (розчиняють 70 г NH₄Cl, MgCl₂, H₂O у 200-250 см³ води, добавляють 250 см³ розчину гідроксиду натрію (10 %-вий), розбавляють водою до 1 дм³, перемішують і після 24-годинної витримки фільтрують), індикатори – диметиловий жовтий, кислотний хром синій, фенолфталеїн.
- 3.2. Установка для одержання подвійного суперфосфату (рис. 1), аналітична вага, муфельна піч, ексикатор з хлористим кальцієм, широкий бюкс, колби на 250 см³, мірні колби на 250 см³, фарфорова ступка, бюретка на

100 см³, беззольний фільтр, паперовий фільтр.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

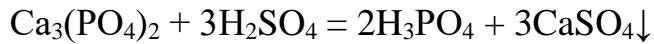
Фосфор, як азот і калій, необхідні для нормального розвитку рослин. Джерелом фосфору для рослин є фосфати ґрунту, головним чином фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Але для більшості ґрунтів фосфату кальцію недостатньо. Крім того, в зв'язку з його нерозчинністю у воді він практично недоступний для рослин. Тому внесення в ґрунт розчинних фосфатів, так званих фосфорних добрив, має надзвичайно велике значення для підвищення врожаю сільськогосподарських культур. Наводимо коротку характеристику найважливіших фосфорних добрив.

Складні і змішані фосфорні добрива містять не один, а два або і всі три необхідних для живлення рослин елементи, тобто азот, фосфор і калій. Найважливішими з них є так звані амофоси і азофоска. До амофосів належать дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Амофоси одержують нейтралізацією розчину фосфатної кислоти розчином амоніаку з наступним упарюванням і кристалізацією солі. Амофоси являють собою дуже цінне складне добриво, яке містить азот і фосфор.

Азофоска – це суміш гідрофосфату амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і нітрату калію KNO_3 її одержують кристалізацією з розчину суміші двох солей. Залежно від співвідношення вихідних речовин одержують різні сорти азофоски, які відрізняються між собою процентним вмістом азоту, фосфору і калію.

Сировиною для одержання подвійного суперфосфату служать апатити і фосфорити, які містять фосфор у вигляді нерозчинних твердих солей: трикальційфосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ або фторапатиту $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Апатитовий концентрат, одержаний після флотації апатито-нефелінової породи, містить 39-41 % P_2O_5 , фосфорити містять багато домішок і навіть після збагачення вміст P_2O_5 становить 20-30 %. Технологія фосфорних добрив полягає в переробці природних фосфатів, які містять нерозчинні, важко засвоювані рослинами солі фосфору, на добрива, які містять фосфор у водорозчинній

формі, легко доступній рослинам. Подвійний суперфосфат виробляють теж з фосфоритів або апатитів обробкою розведеної сульфатної кислоти. Однак кислоти при цьому беруть більше, щоб повністю витиснути з фосфату кальцію фосфатну кислоту:



Основними факторами, які впливають на швидкість процесу і ступінь розкладу фосфатів є концентрація і температура фосфорної кислоти, яку використовують для розкладу фосфатів.

При розкладі фосфату концентрованою фосфорною кислотою (48-55 % P_2O_5) на його поверхні утворюються пухкі плівки кальційфосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Активність іонів водню у розчині фосфорної кислоти висока і швидкість реакції велика. При збільшенні товщини плівки кристалів $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і затвердінні пульпи, швидкість реакцій падає і для більш повного розкладання фосфату необхідне тривале складське дозрівання.

Оптимальний вміст P_2O_5 у кислоті складає 53-55 %. Підвищення температури до 75-80 °С прискорює схоплювання і твердіння подвійного суперфосфату. При цьому збільшується ступінь розкладу фосфату і виділення газів, що містять у своєму складі фтор.

Навіть при дотриманні всіх оптимальних умов фосфати розкладаються в камерах і реакторах не більше ніж на 60-70 %. Тільки при тривалому визріванні ступінь розкладу збільшиться до 80 %. Майже повністю можна розкласти фосфати тільки при великих надлишках фосфорної кислоти (400-500 %), однак це значно погіршить фізичні властивості одержуваного суперфосфату і приведе до неможливості його використання.

Якість подвійного суперфосфату регламентує ГОСТ 16 306-80.

Загальний вміст P_2O_3 у суперфосфаті складається з водорозчинної форми $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та вільної фосфорної кислоти, цитратнорозчинної форми (CaHPO_4 і фосфати алюмінію та заліза) і нерозчинної форми (фосфат, що не розклався). Сума водо- і цитратнорозчинної форм являють собою засвоюваний вміст P_2O_5 у суперфосфаті.

При його отриманні, фосфорну сировину обробляють фосфорною кислотою, в результаті добриво містить більше фосфору в легкорозчинній формі і практично не містить гіпсу.

В залежності від типу обладнання, яке застосовують, і виду сировини розрізняють наступні промислові способи виробництва подвійного суперфосфату: камерний, камерно-поточний, безкамерний (поточний) і ретурний. При камерному способі виробництва подвійного суперфосфату фосфат змішується з концентрованою фосфорною кислотою (45-55 % P_2O_5) у змішувачі, звідки пульпа, що утворилася, надходить у циліндричну обертову суперфосфатну камеру безперервної дії. Камерний подвійний суперфосфат після тривалого дозрівання на складі (25 діб) нейтралізують, гранулюють і сушать. Великим недоліком камерного способу є необхідність складського вилежування і доробки продукту. Камерний спосіб характеризується порівняно низьким ступенем розкладу фосфату (не перевищує 80 %). Окрім значних затрат на спорудження громіздких складів, затрачається праця і енергія на періодичне перемішування продукту, при складському дозріванні в атмосферу виділяються токсичні фтористі гази, вловлювати які практично неможливо. Другий недолік способу полягає в необхідності застосування концентрованої фосфорної кислоти (упареної екстракційної або більш дорогої термічної). Камерно-поточний спосіб полягає в одержанні подвійного суперфосфату в камері безперервної дії, але без дозрівання на складі. Одержаний продукт безпосередньо після камери піддають амонізації, гранулюванню та сушці. Для досягнення необхідного ступеню розкладу в даному способі може бути використаний тільки тонкоподрібнений фосфорит. Останнє є недоліком даного способу.

У безкамерному або поточному способі фосфат змішується з не випареною екстракційною фосфорною кислотою (29-30 % P_2O_5). Частина одержаної пульпи розпилюється у розпилювальній сушарці. Висушений продукт змішується з другою частиною реакційної пульпи у грануляторі. Одержані при цьому гранули сушаться, а потім розсіюються. Недоліком

способу є невисокий ступінь розкладу фосфату і підвищення концентрації вільної P_2O_5 у готовому продукті (9-10 %). Для зменшення вільної кислотності гранули подвійного суперфосфату опудрюють крейдою. Такий продукт при навантажувально-розвантажувальних роботах сильно пилить, що не дозволяє здійснювати перевезення його без тари.

Ретурний спосіб виробництва подвійного суперфосфату полягає у взаємодії фосфатної сировини тонкого подрібнення з концентрованою (39 % P_2O_5) екстракційною фосфорною кислотою і наступною грануляцією одержаної пульпи разом з ретуром (висушені гранули готового продукту). Гранули сушать і розсіюють.

В основі виробництва подвійного суперфосфату покладено реакцію



За цим рівнянням на одиницю маси P_2O_5 в апатиті потрібно 2,33 масових одиниці P_2O_5 у кислоті. Отже норму фосфорної кислоти A , необхідну для розкладу g в.ч. апатитового концентрату можна визначити за формулою:

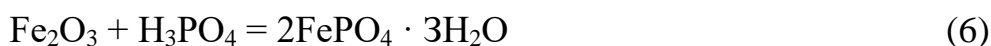
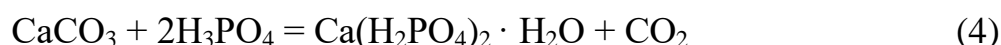
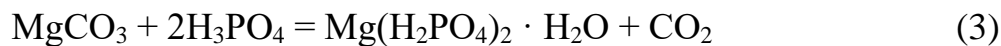
$$A = \frac{2,33 \cdot C_{P_2O_5(an)} \cdot g}{C_{P_2O_5(K)}} \quad (2)$$

де $C_{P_2O_5(an)}$ – вміст P_2O_5 в апатитовому концентраті, %;

$C_{P_2O_5(K)}$ – вміст P_2O_5 у фосфорній кислоті, %;

g – наважка апатитового концентрату, г.

Практично норму фосфорної кислоти беруть з надлишком 1-10 % (в залежності від завдання). При переробці фосфоритів, які містять значну кількість домішок карбонатів кальцію, магнію, оксидів заліза і алюмінію, протікають побічні реакції:



Тому розрахунок витрати фосфорної кислоти на розклад фосфориту (A)

проводиться з урахуванням рівнянь реакцій 3-6 за формулою:

$$A = \frac{\left(\frac{2a}{56} + \frac{2b}{40} + \frac{2c}{100} + \frac{2d}{102} - \frac{2e}{142}\right) \cdot g}{[H^+]}, \text{ г} \quad (7)$$

де a, b, c, d, e – вміст у фосфоритній муці відповідно $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ та P_2O_3 (%); 56, 40, 160, 102, 142 – відповідно відносна молекулярна маса вказаних компонентів;

g – задана кількість фосфоритної муки, г;

$[H^+]$ – концентрація першого іону водню у фосфорній кислоті, % (визначається титруванням лугом з індикатором диметиловим жовтим або бромкрезоловим зеленим і залежить від концентрації використовуваної фосфорної кислоти та її температури).

Так, для фосфорної кислоти, що містить 55 % P_2O_5 і температури 80 °С $[H^+] = 0,822$ %.

5. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

Для заданої кількості апатитового концентрату або фосфоритної муки відомого складу визначають необхідну кількість фосфорної кислоти за відповідними формулами. Для апатитового концентрату норму кислоти збільшують на 10 % у порівнянні з розрахованою за формулою (2). Перераховують масу кислоти в об'ємні одиниці, використовуючи довідникові значення густини кислоти при заданій концентрації. Після цього за допомогою мірного циліндра відміряють необхідний об'єм кислоти і вливають її у попередньо зважений фарфоровий стакан 3 (рис. 1). Зважують на технічній вазі задану кількість фосфату (25-30 г). Поміщають стакан з кислотою на водяну баню 6, включають електроплитку 5, електродвигун 1 і при перемішуванні підігрівають кислоту в стакані до температури 70-80 °С. Потім зважену кількість фосфату повільно всипають у стакан при постійній швидкості обертання мішалки і продовжують перемішувати на протязі 25-30 хв. Якщо

пульпа починає гуснути раніше вказаного часу, перемішування припиняють і стакан виймають з водяної бані, перш ніж пульпа встигла загуснути. Одержаний з фосфориту продукт має пухку структуру і легко подрібнюється, а одержаний з апатиту – являє собою тверду непористу масу. Після твердіння суперфосфату стакан із вмістом зважують на технічній вазі та по різниці між масами фарфорового стакана з подвійним суперфосфатом і порожнього стакана знаходять масу одержаного продукту.

Вихід суперфосфату B (мас. ч. суперфосфату на 1 мас. ч. фосфату) визначають за формулою:

$$B = \frac{M_{\text{суп.}}}{M_{\text{ф.}}} \quad (8)$$

де $M_{\text{суп.}}$ – маса одержаного суперфосфату, г; $M_{\text{ф.}}$ – маса фосфату, г.

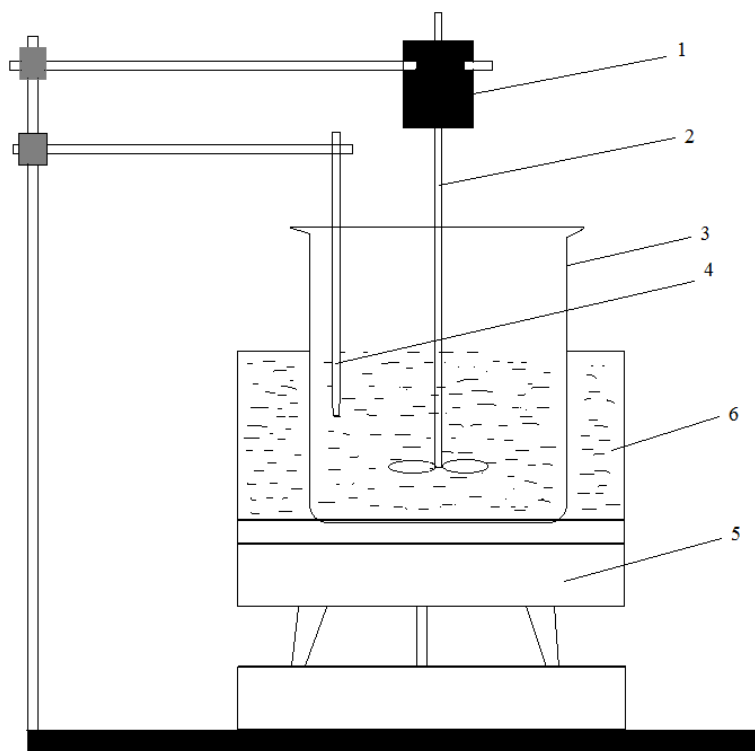


Рис. 2.1. Установа для одержання подвійного суперфосфату:

1 – електродвигун;

2 – мішалка;

3 – фарфоровий стакан;

4 – термометр;

5 – електроплитка;

6 – водяна баня.

У свіжоприготовленому продукті визначають вільну кислотність, вологу, загальну, засвоювану і водорозчинну P_2O_5 .

Визначення вільної кислотності.

Вільну кислотність визначають у розчині, одержаному при розчиненні 8-10 г суперфосфату у 200-250 см³ води. Суперфосфат обробляють водою у конічній колбі на 500 см³. Після збовтування на протязі 30 хв. розчин відфільтровують у іншу конічну колбу, промивають фільтр невеликою кількістю води і титрують розчин в колбі 0,1 н розчином NaOH у присутності диметилового жовтого. Вміст X (P₂O₅ віль.) в % розраховують за формулою:

$$X(P_2O_5 \text{ віль.}) = \frac{0,0071 \cdot 500 \cdot V}{g \cdot 50} \cdot 100 = \frac{7,1V}{g} \quad (9)$$

де 0,0071 – маса P₂O₅ еквівалентна масі NaOH, що міститься в 1 см³ 0,1 Н розчину NaOH, г;

V – об'єм 0,1 н розчину NaOH, що пішов на титрування, см³;

g – наважка суперфосфату, г.

Визначення вологи.

Наважку суперфосфату 16 г беруть з точністю 0,001 г в широкий бюкс (діаметром 35-50 і висотою 30 мм), попередньо висушений до постійної маси і зважений з точністю до 0,001 г. Відкритий бюкс з наважкою та його кришку ставлять у сушильну шафу і сушать на протязі 3 год. при 100-105 °С. Бюкс охолоджують у ексикаторі над хлористим кальцієм і зважують.

Вміст води X (H₂O в %) визначають за формулою:

$$X_{H_2O} = \frac{(g_1 - g_2)}{g} \cdot 100 \quad (10)$$

де g₁ і g₂ – маса бюкса з пробєю до і після висушування, г;

g – наважка проби, г.

Визначення водорозчинного P₂O₅ трилонометричним методом.

Цей метод заснований на визначенні у розчині (у водній витяжці з суперфосфату) іонів кальцію при допомозі титрованого розчину трилону Б.

Трилон Б – комплексна сполука, яка являє собою натрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. По цьому методу визначається водорозчинна форма P_2O_5 , зв'язана з іонами кальцію у вигляді $Ca(H_2PO_4)$.

Наважку суперфосфату 2,5 г висипають в колбу ємністю 250 см³, додають 100 см³ води і збовтують 30 хв., потім фільтрують через паперовий фільтр у мірну колбу на 250 см³ і промивними водами (що залишилися після промивки конічної колби, яка містила вихідний розчин, і осаду на фільтрі) доводять об'єм розчину до мітки. Розчин, що підлягає аналізу, наливають у бюретку і титрують ним 0,1 Н розчин трилону Б. Для цього 4-5 см³ титрованого розчину трилону Б (точно із бюретки) наливають у конічну колбу, додають 70-80 см³ дистильованої води, 10 см³ лужної буферної суміші і 0,5 см³ індикатора кислотного хрому синього і повільно титрують аналізованим розчином, енергійно струшуючи після добавки кожної краплі до переходу фіолетового забарвлення у малинове. Для кожного аналізу титрують три паралельні проби, перше титрування є орієнтовним, при якому грубо визначається об'єм аналізованого розчину, необхідний для зміни забарвлення індикатора.

Вміст СаО у розчині (ваг %) розраховують за формулою:

$$C_{CaO} = \frac{m \cdot v \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{v_1 \cdot g} \quad (11)$$

де v – об'єм 0,1 н розчину трилону Б, взятий для аналізу, см³;

m – коефіцієнт поправки до титру 0,1 н розчину трилону Б;

v_1 – об'єм аналізованого розчину, витрачений на титрування, см³;

g – наважка подвійного суперфосфату, г;

0,0028 – кількість СаО еквівалентна вмісту трилону Б в 1 см³ 0,1 н розчину, г.

Одержані результати перераховують на вміст у розчині P_2O_5 (ваг %), зв'язаного з СаО за формулою

$$C_{P_2O_5} = \frac{C_{CaO} \cdot 142}{56} \quad (12)$$

де C_{CaO} – вміст CaO у розчині, ваг %.

Визначення вмісту засвоюваного фосфору в суперфосфаті.

Для проведення аналізу на загальний вміст у суперфосфаті засвоюваного фосфору масу наважки 2-2,5 г, взяту з точністю до 0,0002 г, розтирають у фарфоровій ступці. Приливають 25 см³ дистильованої води, знову розтирають і відфільтровують рідину в мірну колбу на 250 см³, у яку попередньо наливають 6 см³ розчину соляної кислоти (10 %-вої).

Залишок у ступці ще три рази розтирають з водою, відстоюють і декантують рідину через фільтр у мірну колбу. Осад, що залишився після цих операцій, переносять на фільтр і промивають водою до тих пір, поки в колбі не збереться біля 200 см³ фільтрату. Розчин у мірній колбі, що містить водорозчинний оксид фосфору, доводять до мітки і ретельно перемішують (розчин 1).

Фільтр з осадом, що не розчинився, кладуть у мірну колбу на 250 см³, приливають 100 см³ розчину Петермана. Потім колбу щільно закривають корком і струшують до того часу, поки фільтр не розпадеться на окремі волокна. Потім вміст колби перемішують, після чого її охолоджують, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою, перемішують і фільтрують через фільтр у конічну колбу, відкидаючи перші мутні порції фільтрату. Одержаний розчин містить цитратнорозчинний оксид фосфору (розчин 2).

Загальний вміст засвоюваної фосфорної кислоти визначають, відбираючи по 50 см³ обох одержаних розчинів, які переносять в стакан, добавляючи біля 10 см³ розчину цитрату амонію (50 %-вого) і нейтралізують аміаком по фенолфталеїну. Для осадження фосфат-іонів при безперервному перемішуванні повільно приливають 25-35 см³ магнезійної суміші і 20 см³ аміаку (25 %-вого). Суміш перемішують на протязі 30 хв. і витримують 30-40 хв. (можна залишити на 4-16 год.), після чого осад переносять на беззольний фільтр, промивають 3-4 рази розчином аміаку (25 %-вим). Далі фільтр з осадом ставлять в попередньо прожарений і зважений тигель, висушують, обпалюють

за 700-800 °С до повного згоряння фільтру і прожарюють у муфельній печі за 1000-1050 °С до утворення білого осаду. Після прожарюванні тигель з осадом охолоджують в ексикаторі та зважують.

Масову долю засвоюваного фосфору визначають за формулою:

$$X_{P_2O_5} = \frac{0,638 \cdot m \cdot 500}{m_1 \cdot 100} \cdot 100 = 319 \frac{m}{m_1} \quad (13)$$

де 0,638 – коефіцієнт для перерахунку маси MgP_2O_5 на масу P_2O_5 ;

m – маса прожареного залишку MgP_2O_5 , г;

m_1 – маса наважки суперфосфату, г;

100 – загальний об'єм розчинів (першого і другого), взятий для аналізу cm^3 .

За результатами аналізу визначають ступінь розкладу фосфату і відношення засвоюваного P_2O_5 до загального вмісту P_2O_5 у продукті.

Ступінь розкладу фосфату K (в %) визначають за формулою:

$$K = 1 - \frac{B([P_2O_5(заг)] - [P_2O_5(засв)])}{[P_2O_5(фосф)]} \cdot 100$$

де $B = \frac{G_{сум}}{G}$ – вихід суперфосфату;

$[P_2O_5(заг.)]$ – загальний вміст P_2O_5 - у подвійному суперфосфаті, %;

$[P_2O_5(засв.)]$ – вміст засвоюваного P_2O_5 у подвійному суперфосфаті, %;

$[P_2O_5(фосф.)]$ – вміст P_2O_5 - у фосфаті, %.

Одержані результати оформляють у вигляді таблиць.

Маса наважки, г	Маса ортофосфорної кислоти, г	Об'єм H_3PO_4 , cm^3	Вихід суперфосфату		
			Теоретичний	Практичний	
				г	%

Характеристика одержаного суперфосфату.

Склад суперфосфату, %				Відношення $\frac{P_2O_5(\text{засв})}{P_2O_5(\text{заг})}$	Степінь розкладу, %
Волога	P ₂ O ₅ (віл)	P ₂ O ₅ (засв)	P ₂ O ₅ (заг)		

Тести

- Що служить сировиною для одержання подвійного суперфосфату:
 - апатити і фосфорити.
 - хлориди.
 - пісок.
 - фосфорні добрива.
- В чому полягає технологія фосфорних добрив:
 - в переробці природних фосфатів;
 - в переробці природних хлоридів;
 - в розкладі природних карбонатів;
 - в утилізації хлороводню.
- Основними факторами які впливають на швидкість процесу і ступінь розкладу фосфатів є:
 - концентрація і температура фосфорної і азотної кислоти;
 - температура кислоти;
 - концентрація азотної кислоти;
 - немає правильної відповіді.
- Що таке подвійний суперфосфат?
 - речовина, яка містить фосфор у вигляді добре розчинного дигідрофосфату кальцію;
 - це один з відходів металургійного виробництва;
 - це суміш гідрофосфату і хлориду амонію;
 - немає правильної відповіді.

5. Що таке простий суперфосфат?

- А) найпоширеніше фосфорне добриво
- Б) це один з відходів металургійного виробництва
- В) цінне концентроване фосфорне добриво
- Г) немає правильної відповіді.

6. Скільки часу повинен витримуватися на складі камерний подвійний суперфосфат:

- А) 50 діб;
- Б) 30 діб;
- В) 25 діб;
- Г) 45 діб.

7. Яка формула монокальцій фосфату:

- А) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- Б) $\text{Ca}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$;
- В) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;
- Г) $\text{Ca}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

8. Скільки домішок містять фосфорити після збагачення:

- А) 20-30 %
- Б) 4-12 %
- В) 67-78 %
- Г) 23-56 %

9. Недоліком камерного способу одержання подвійного суперфосфату є:

- А) необхідність складського вилежування і доробки продукту;
- Б) високий ступінь розкладу фосфату;
- В) застосування розведеної фосфорної кислоти;
- Г) немає правильної відповіді.

10. Скільки у промисловості є способів виробництва подвійного суперфосфату:

- А) 4;
- Б) 6;
- В) 9;

Г) 1.

Задачі

1. Обчислити вихід амоніаку, якщо відомо, що після взаємодії азоту об'ємом 2,24 л (н.у.) із воднем утворився амоніак об'ємом 4,0 л.

Дано:

$$V(\text{N}_2) = 2,24 \text{ л}$$

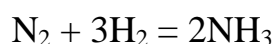
$$V(\text{NH}_3) = 4,0 \text{ л}$$

$$\eta(\text{NH}_3) - ?$$

Розв'язання:

1. Обчислимо об'єм амоніаку, який можна одержати з 2,24 л азоту.

Для цього проведемо розрахунки за рівнянням реакції:



За законом об'ємних відношень і рівнянням реакції

$$V_{\text{теор}}(\text{NH}_3) = 2 \cdot 2,24 \text{ л} = 4,48 \text{ л}$$

2. Розраховуємо вихід амоніаку:

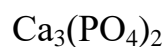
$$\eta = \frac{V(\text{практ.})}{V(\text{теор.})}$$

$$\eta = \frac{4 \text{ л}}{4,48 \text{ л}} = 0,89 \text{ або } 89\%$$

Відповідь: вихід амоніаку становить 89 %.

2. Визначить масову долю фосфору в простому і подвійному суперфосфаті.

Дано:



$$\omega(\text{P}) - ?$$

Розв'язання:

1. Обчислюємо молярну масу у простому і подвійному суперфосфаті:

$$M_r \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 40 \cdot 3 + 31 \cdot 2 + 16 \cdot 8 = 310 \text{ г/моль}$$

$$M_r \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 40 + 1 \cdot 4 + 31 \cdot 2 + 16 \cdot 8 = 234 \text{ г/моль}$$

2. Розраховуємо масову долю фосфору:

$$\omega = \frac{n \cdot Ar}{Mr}$$

$$\omega(\text{P}) = \frac{2 \cdot 31}{310} = 0,2 \text{ або } 20 \%$$

$$\omega(\text{P}) = \frac{2 \cdot 31}{234} = 0,265 \text{ або } 26,5 \%$$

Відповідь: $\omega(\text{P})$ у $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 20\%$, $\omega(\text{P})$ у $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 26,5\%$.

3. За час робочої зміни оператор установки виробництва подвійного суперфосфату подав у реактор $6,287 \cdot 10^4$ кг фосфату кальцію, а також водний розчин фосфорної кислоти масою $1,235 \cdot 10^5$ кг (масова частка фосфорної кислоти в розчині становить 70 %). Яка маса дигідрофосфату кальцію при цьому утворилася?

4. Фосфорне добриво преципітат добувають взаємодією карбонату кальцію з фосфорною кислотою. Яка маса вапняку з масовою часткою некарбонатних домішок 6,5 % потрібна для добування преципітату масою 5 т?

5. Визначити масу 68 %-вої H_2SO_4 (в тоннах), необхідну для розкладання природного фосфориту масою 125 т при отриманні простого суперфосфату, якщо вміст солі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в фосфориті становить 92 %.

Контрольні питання

1. Гомогенні і гетерогенні процеси. Їх суть, переваги і недоліки.
2. Способи збільшення визначальних величин швидкості реакції – рушійної сили ΔC , константи швидкості реакції K , та поверхні контактування реагуючих речовин F .
3. Хімізм процесу одержання подвійного суперфосфату. В чому полягає різниця між простим і подвійним суперфосфатом?
4. Від яких факторів залежить ступінь розкладу фосфату і швидкість процесу.
5. Які ви знаєте методи одержання подвійного суперфосфату?
6. Чому норма фосфорної кислоти при розкладі апатиту більша від стехіометричної?
7. Чому камерний спосіб одержання подвійного суперфосфату неекономічний?
8. За якими формулами розраховують норму фосфорної кислоти у випадку коли сировиною служить апатит або фосфорит?
9. Опишіть метод визначення вмісту засвоюваного фосфору в суперфосфаті.
10. З яких частин складається установка для одержання подвійного суперфосфату.

Література

1. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений – Л.: Химия, 1974.
2. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Учебное пособие для вузов (Под ред. проф. М.Е.Позина). – Л.: Химия, 1980.
3. Практикум по общей химической технологии. Под ред. И.П. Мухленова – М.: Высшая школа, 1973.
4. Тихвинский М.Ю., Волынский В.Е. Практикум по химической технологии. – М.: Просвещение, 1984. – 160 с.
5. Слета Л.А. 2002 задачи по химии / Л. А. Слета, Ю. В. Холин. – Х.: Фолио, 2003. – 685 с.

РОЗДІЛ 2

Одержання натрій гідроксиду з використанням содового розчину

Лабораторна робота № 2.

1. **ТЕМА:** Одержання натрій гідроксиду каустифікацією содового розчину.

2. **МЕТА:** Практично вивчити процес каустифікації содового розчину вапном на лабораторній установці і освоїти метод контролю складу рідин виробництва їдкого натру.

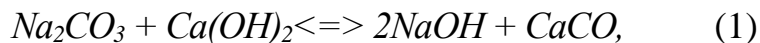
3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1 5-20 %-вий розчин соди, вапно негашене, 1 н розчин HCl 10 %-вий розчин $BaCl_2$, індикатори – метиловий оранжевий, фенолфталеїн.

3.2 Установка для каустифікації содового розчину (рис. 1), піпетка, колби конічні на 250 см³, бюретка.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Содовий розчин, що одержується декарбонізацією суспензії бікарбонату натрію змішують з вапном або вапняним молоком. Утворення їдкого натру в результаті обмінної взаємодії між карбонатом натрію і гідроксидом кальцію зворотне.



Умови рівноваги цієї реакції визначаються співвідношенням між розчинностями гідроксиду і карбонату кальцію або значеннями концентрацій іонів OH^- і CO_3^{2-} в розчині. Це видно з виразу константи рівноваги K , що визначається рівноважними концентраціями реагуючих речовин:

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

Так як концентрації $[CaCO_3]$ і $[Ca(OH)_2]$ при наявності твердих фаз є практично постійними, то їх значення можна ввести в константу рівноваги. Тоді

$$K \cdot \frac{[Ca(OH)_2]}{[CaCO_3]} = \frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]} = \frac{[Na^+]^2 \cdot [OH^-]^2}{[Na^+]^2 [CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K^1 \quad (3)$$

Виразивши концентрації $[OH^-]$ і $[CO_3^{2-}]$ через добуток розчинностей відповідних солей одержимо значення константи рівноваги в залежності від розчинності гідроксиду і карбонату кальцію. Добутки розчинності цих сполук визначають:

$$DP_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}] [OH^-]^2 \quad (4)$$

$$DP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

Розділивши рівняння (4) на рівняння (5) одержимо:

$$\frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K^1 = \frac{DP_{Ca(OH)_2}}{DP_{CaCO_3}} \quad (6)$$

В табл. (1) подані значення, що характеризують рівновагу даного процесу. Вони показують, що ступінь каустифікації зростає із зменшенням концентрації соди у вихідному розчині.

Із підвищенням температури значення константи рівноваги зменшується внаслідок зменшення розчинності гідроксиду кальцію. Так, якщо розраховувати значення K^1 при різних температурах, виходячи із розчинності гідроксиду і карбонату кальцію при повній електролітичній дисоціації і нехтуючи гідролізом $CaCO_3$, то при 20 °C $K^1 = 2100$, а при 100 °C $K^1 = 90$. Це вказує на можливість більш повного перетворення Na_2CO_3 в $NaOH$ за 15-20 °C. На практиці ж процес ведуть за підвищеної температури (80-100 °C).

Таблиця 1.

Значення константи рівноваги процесу каустифікації содового розчину

Загальна концен-трація (до каустифікації), г-екв/л	Концентрація після каустифікації, г-екв/л		$K' = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$	Ступінь каустифікації, А %
	OH^-	CO_3^{2-}		
1	2	3	4	5
5,375	4,340	0,518	36,4	80,7
5,125	4,220	0,408	39,3	82,3
4,900	4,095	0,403	41,7	83,6
3,842	3,444	0,199	59,6	89,6
3,073	2,903	0,085	99,1	94,5
2,045	1,982	0,032	124,9	96,9

Це пояснюється, з однієї сторони, тим що швидкість взаємодії між реагуючими речовинами зростає з підвищенням температури. З іншої сторони за температур нижче 80 °С у процесі каустифікації утворюється дрібнодисперсний осад карбонату кальцію, який адсорбує значну кількість їдкого натру і важко відділяється від рідини. Для одержання осаду, що легко відділяється від рідкої фази, потрібна більш висока температура.

На практиці каустифікацію ведуть із 2-3 н розчином Na_2CO_3 (приблизно 10-15 % мас) при 80 °С; при цьому досягають перетворення Na_2CO_3 в $NaOH$ – 90 % і одержують розчин, що містить 120 г/л Na_2CO_3 .

Швидкість процесу каустифікації залежить також від кількості взятого вапна і його властивостей, розмірів частинок, умов випалення вапняку і наявності домішок у вихідній сировині. Суть методу аналізу одержаних лугів полягає у визначенні загальної лужності (суми карбонатного та каустичного лугу ($Na_2CO_3 + NaOH$) та вмісту їдкого натру.

Загальну лужність визначають титруванням сильної кислоти в присутності індикатора – метилового оранжевого. Для окремого визначення їдкого натру та карбонату натрію при їх сумісній присутності застосовують два методи: титрування з двома індикаторами і осадження іону CO_3^{2-} хлоридом барію.

Метод титрування однієї і тієї ж проби лугу із двома індикаторами базується на зміні кольорів індикаторів – фенолфталеїну і метилового оранжевого в різних інтервалах значень рН. При титруванні проби соляною кислотою в присутності фенолфталеїну визначається їдкий натр і половина

карбонату натрію ($\text{NaOH} + 0,5\text{Na}_2\text{CO}_3$). Пробу дотитрують в присутності метилового оранжевого; вся витрачена на титрування кількість кислоти відповідає загальній лужності, тобто сумі $\text{NaOH} + 0,5\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Метод осадження карбонату хлоридом барію полягає у визначенні їдкого лугу в пробі після осадження Na_2CO_3 хлоридом барію. В іншій пробі визначають загальну лужність. Цей метод найбільш точний і разом з тим достатньо простий. Метод титрування з двома індикаторами доцільно застосовувати тоді, коли в їдкому натрі знаходиться дуже малий процент домішок соди.

5. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

Лабораторна установка для каустифікації содового розчину (рис. 2) складається із каустифікатора 1, зануреного у водяну баню 4. Як каустифікатор використовують скляний стакан, в який опущені мішалка 2 і термометр 3. Частота обертання мішалки близько 60 хв.^{-1} .

Для проведення досліду готують розчин соди, концентрацією в межах 5-20 % мас; концентрацію розчину контролюють аналітично.

Кількість вапна для каустифікації розраховують згідно зі складом і кількістю содового розчину та згідно характеристики вапна. Необхідну кількість CaO розраховують в надлишку 10 % від теоретичного, що знаходиться стехіометричним співвідношенням. Знайдену кількість CaO перераховують на вапно згідно вмісту CaO в ньому.

В залежності від завдання можна проводити досліди каустифікації з однією і тією ж концентрацією вихідного содового розчину при різних температурах, або при одній і тій же температурі, але при різних концентраціях Na_2CO_3 у вихідних розчинах, в останньому випадку в водяній бані поміщають декілька каустифікаторів. Після закінчення досліду зупиняють мішалку, виймають каустифікатори і після охолодження та відстоювання суспензії із кожного каустифікатора відбирають проби прозорої рідини для аналізу на вміст Na_2CO_3 та NaOH .

Для проведення аналізу в каустифікатор 1 наливають 300-400 см³ содового розчину. Пускають в хід мішалку і включають нагрів. Коли температура в каустифікаторі досягне заданої межі (50-90 °С) починають завантажувати невеликими порціями зважену кількість вапна.

Завантаження проводять рівними порціями через кожні 2-3 хв. Відмічають час початку досліду з моменту завантаження першої порції вапна. Каустифікацію ведуть на протязі 1,5-2 год., відбираючи через кожні 15 хв. проби рідини на аналіз. Проби відбирають піпеткою з широким кінцем, вміст якої переносять на фільтр; фільтрат аналізують на вміст Na_2CO_3 та $NaOH$.

Визначення загальної лужності.

Суму $NaOH + Na_2CO_3$ знаходять титруванням проби аналізованої рідини соляною кислотою в присутності метилового оранжевого. Для цього 10 см³ аналізованої рідини відбирають піпеткою в конічну колбу місткістю 250 см³, додають 50 см³ води, 2-3 краплі метилового оранжевого та титрують 1 н розчином HCl до переходу жовтого забарвлення в рожеве, об'єм HCl (a см³), що витрачено на титрування проби відповідає загальній лужності, тобто сумі $NaOH + Na_2CO_3$.

Визначення вмісту їдкого натру.

При додаванні розчину $BaCl_2$ до рідини, яка містить $NaOH$ і Na_2CO_3 іон CO_3^{2-} осаджується з утворенням нерозчинного карбонату барію за реакцією

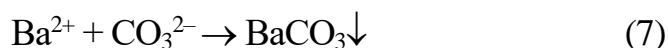
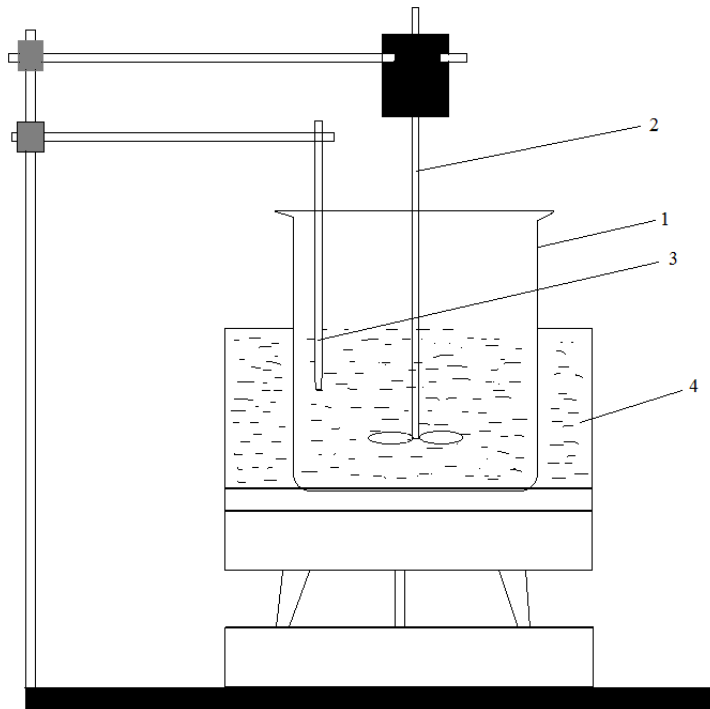


Рис. 3.1. Схема

установки для каустифікації розчину:



1 – каустифікатор;

2 – гвинтова мішалка;

3 – термометр;

4 – водяна баня

При титруванні осащеної проби соляною кислотою в присутності фенолфталеїну можна знайти вміст іонів OH^- , що еквівалентне початковому вмісту NaOH в пробі.

Для визначення їдкою натру 10 см^3 рідини, що аналізується, відбирають піпеткою в конічну колбу, додають 50 см^3 води і надлишок ($30\text{-}40 \text{ см}^3$) 10% -ного розчину BaCl_2 . Після осадження карбонату барію до проби прибавляють 3-4 краплі фенолфталеїну і зразу ж титрують 1 н розчином HCl при обережному перемішуванні. Це титрування потрібно проводити дуже обережно, не залишаючи довго розчин на повітрі і не перемішуючи його за таких причин:

- розчин, що містить іони OH^- і Ba^{2+} , поглинає з повітря CO_2 , в результаті чого може зменшитись кількість NaOH , що визначається;

- осад BaCO_3 може частково реагувати з соляною кислотою; ця взаємодія несуттєва на початку титрування, коли надлишкова витрата HCl компенсується нейтралізацією CO_2 , що виділився, але під кінець титрування CO_2 , може частково виділятися з розчину і взаємодія BaCO_3 з HCl не компенсується.

Об'єм HCl (в см³), що затрачений на титрування проби, відповідає вмісту в ній їдкого натру

$$G_{NaOH} = \frac{b \cdot 0,04 \cdot 1000}{10} \quad (8)$$

де G_{NaOH} – вміст NaOH в розчині, г/л;

0,04 – маса NaOH, що еквівалентна масі кислоти, яка міститься в 1 см³ 1 н HCl,

b – об'єм HCl, що затрачений на титрування проби, см³.

Визначення вмісту карбонату натрію.

Кількість карбонату натрію в пробі обчислюють як різницю між загальною лужністю розчину і вмістом в ньому їдкого натру, тобто вмісту в пробі Na₂CO₃ (відповідає $a-b$ см³ (1 н)):

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

де $G_{Na_2CO_3}$ – вміст Na₂CO₃ в розчині, г/л;

0,053 – маса Na₂CO₃, що еквівалентна масі кислоти, яка міститься в 1 см³ 1 н HCl.

Згідно одержаних аналітичних даних розраховують ступінь каустифікації A і будують криву залежності A від концентрації вихідного содового розчину або від температури.

Отримання гідроксиду натрію каустифікацією содового розчину

Для визначення загальної лужності 10 мл проби переносять у конічну колбу, додають 10 мл дистильованої води і 3-4 краплі індикатора фенолфталеїну і титрують розчином соляної кислоти до моменту знебарвлення рожевого забарвлення (не перетитрувати). Потім додають 3-4 краплі індикатора метилового-оранжевого і дотитровивають кислотою до переходу забарвлення із жовтого на рожеву. Загальна кількість кислоти, витрачений на титрування проби з фенолфталеїном і метиловим-оранжевим, відповідає загальній лужності і становить V 1 мл.

Для визначення карбонату натрію спочатку оцінюють зміст їдкою і вапняної луку шляхом осадження присутнього з ним карбонату натрію (Na_2CO_3) за допомогою хлориду барію. Для цього 10 мл проби переносять у конічну колбу, додають 10 мл дистильованої води і додають 30 мл 25 %-ного розчину хлориду барію (BaCl_2).

До пробі після осадження карбонату натрію додають 3-4 краплі фенолфталеїну і відразу негайно титрують розчином соляної кислоти при обережному помішуванні до знебарвлення рожевого забарвлення. Довге перебування пробі досліджуваного розчину на повітрі і інтенсивне перемішування ведуть до значного поглинання вуглекислого газу з повітря. Кількість кислоти, витрачений на титрування еквівалентно змістом їдкого натру і гідроксиду кальцію, становить V 2 мл.

Результати роботи оформляють у вигляді таблиці:

Час від початку каустифікації, хв	Температура каустифікації, $^{\circ}\text{C}$	Склад розчину, г/л				Ступінь каустифікації, А, %
		вихідного		кінцевого		
		Na_2CO_3	NaOH	Na_2CO_3	NaOH	

Тести

- Фосфоритне борошно – це ...
 - борошно з додаванням йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} ;
 - борошно з додаванням йонів Na^+ і K^+ ;
 - тонко розмелений фосфорит або апатит;
 - немає правильної відповіді.
- Азофоска це...
 - гідрофосфат амонію;
 - фосфоритне борошно;
 - суміш гідрофосфату амонію і нітрату калію;
 - нітрат калію.
- Амофос – це...
 - гідрофосфат амонію;

- Б) суміш гідрофосфату амонію і нітрату калію
- В) суміш дигідрофосфату амонію і нітрату калію;
- Г) нітрат калію.

4. Яка повинна бути температура в каустифікаторі?

- А) 50-90 °С;
- Б) 25-40 °С;
- В) 100 °С;
- Г) 110 °С.

5. Томасшлак – це...

- А) тонко розмелений фосфорит або апатит;
- Б) нітрат калію.
- В) суміш гідрофосфату амонію і нітрату калію
- Г) один з відходів металургійного виробництва.

6. Як розраховують кількість вапна для каустифікації:

- А) за складом і кількістю содового розчину та згідно характеристики вапна;
- Б) за складом одержаного NaOH;
- В) за кількістю соляної кислоти;
- Г) немає правильної відповіді.

7. Томасшлак утворюється:

- А) розкладом природних фосфатів хлоридною кислотою;
- Б) розкладом природних фосфатів сульфатною кислотою;
- В) розкладом природних фосфатів фосфатною кислотою;
- Г) при переробці чавуну з великим вмістом фосфору в технічне залізо томасівським способом.

8. Преципітат – це...

- А) нітрат калію.
- Б) тонко розмелений фосфорит або апатит;
- В) один з відходів металургійного виробництва;
- Г) дигідрат гідрофосфату кальцію.

9. Скільки см³ содового розчину наливають для проведення аналізу в каустифікатор:

А) 300-400 см³;

Б) 200-300см³;

В) 100-200 см³;

Г) 400-500 см³.

10. Преципітат одержують:

А) нейтралізацією розчину фосфатної кислоти розрахованою кількістю вапняного молока;

Б) розкладом природних фосфатів сульфатною кислотою;

В) розкладом природних фосфатів фосфатною кислотою;

Г) при переробці чавуну з великим вмістом фосфору в технічне залізо томасівським способом.

Задачі

1. Обчислити масову частку втрат магній гідроксиду за рахунок розчинності осаду Mg(OH)₂ масою 0,2 г при промиванні водою об'ємом 250см³. Визначити концентрацію амоніаку у промивній рідині, щоб втрати при промиванні осаду таким же об'ємом склали не більше 0,1 %.

Дано:

$$m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,2 \text{ г}$$

$$D_P(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ см}^3$$

$$M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58,32 \text{ г/моль}$$

$$V(\text{NH}_3(\text{p})) = 250 \text{ см}^3$$

$$K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$\omega(\text{Mg}(\text{OH})_2) - ?$$

$$c(\text{NH}_3(\text{p})) - ?$$

Р о з в ' я з а н н я:

Позначимо через x моль/дм³ розчинність

Mg(OH)₂. Тоді $[\text{Mg}^{2+}] = x$ моль/дм³,

а $[\text{OH}^-] = 2x$ моль/дм³. Підставляючи ці

значення у формулу добутку розчинності

Mg(OH)₂, маємо:

$$x \cdot (2x)^2 = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$x^3 = \frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{4}$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{6,02 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Отже, втрати при промиванні осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ водою за рахунок розчинності будуть складати:

$$c = \frac{5,31 \cdot 10^{-4} \cdot 58,32 \cdot 250}{1000} = 7,74 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

або

$$\omega = \frac{7,74 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2} = 3,87 \%$$

Якщо промивати осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розчином амоніаку, розчинність магній гідроксиду знижується внаслідок введення однойменних з осадом йонів OH^- . Знаючи, що втрати $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при промиванні цією промивною рідиною не повинні перевищувати 0,1 %, знаходимо розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в моль/дм³:

$$S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{0,2 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100 \cdot 58,32 \cdot 250} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Отже, $[\text{Mg}^{2+}] = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Використовуючи значення добутку розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$, визначаємо рівноважну концентрацію OH^- іонів:

$$6,0 \cdot 10^{-10} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,37 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,37 \cdot 10^{-5}}} = 6,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

На основі константи дисоціації $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

розраховуємо концентрацію NH_3 у розчині, у якому $[\text{OH}^-] = 6,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

Так як у водному розчині амоніаку $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, то з константи дисоціації виходить:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-3})^2}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \text{ моль/дм}^3$$

2. Розрахувати розчинність CaSO_4 у воді, в розчині KNO_3 з молярною концентрацією калій нітрату $0,01 \text{ моль/дм}^3$ і в розчині $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією магній нітрату $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:	Розв'язання:
$c(\text{KNO}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$	Позначимо розчинність CaSO_4 у воді через x
$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 2,37 \cdot 10^{-5}$	Так як CaSO_4 при розчиненні дає по одному
$c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$	йону Ca^{2+} і SO_4^{2-} , то
<hr/>	$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{CaSO}_4] = x$
$S(\text{CaSO}_4) - ?$	$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = 2,37 \cdot 10^{-5}$
	$x^2 = 2,37 \cdot 10^{-5};$
	$x = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-5}} = 4,868 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$

Знайдемо розчинність CaSO_4 у розчині KNO_3 з молярною концентрацією речовини $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Йонна сила розчину буде визначатися концентрацією і зарядами всіх присутніх у розчині йонів:

$$\mu = \frac{1}{2}([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2 + [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,004868 \cdot 2^2 + 0,004868 \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,01 + 0,01 + 0,0195 + 0,0195) = 0,0295.$$

Так як у таблиці немає йонної сили розчину, що дорівнює $0,0295$, то величину коефіцієнтів активності $f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}}$ знаходять методом інтерполяції:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,55 - 0,018 = 0,532 \text{ або приблизно } 0,53$$

$$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = x \cdot x \cdot 0,53^2 = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 \cdot 0,532 = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,53^2}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Знайдемо розчинність CaSO_4 у розчині $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією речовини $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

У цьому випадку йонна сила розчину становить:

$$\mu = \frac{1}{2}([\text{Mg}^{2+}] \cdot 2^2 + 2[\text{NO}_3^-] \cdot 1^2 + [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 4 + 2 \cdot 0,01 + 0,004868 \cdot 4 + 0,004868 \cdot 4) = 0,0495 \approx 0,05$$

Отже, $f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,45$.

$DP(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = x \cdot x \cdot 0,45^2 = 2,37 \cdot 10^{-5}$

$x^2 \cdot 0,45^2 = 2,37 \cdot 10^{-5}$

$$x = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,45^2}} = 1,082 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

З цих розрахунків випливає, що розчинність кальцій сульфату в розчинні калій нітрату ($c = 0,01$ моль/дм³) приблизно в 1,9 рази більша від розчинності у чистій воді, а розчинність CaSO₄ у розчині Mg(NO₃)₂ ($c = 0,01$ моль/дм³) приблизно в 2,2 рази більша, ніж у чистій воді.

3. Який об'єм розчину аргентум нітрату з масовою часткою AgNO₃ 2 % необхідно взяти для осадження йонів Cl⁻ із наважки CaCl₂·6H₂O масою 0,4382 г?

4. Обчислити втрату маси за рахунок розчинності осаду CaC₂O₄·H₂O, якщо до 20 см³ розчину CaCl₂ з молярною концентрацією речовини CaCl₂ 0,1 моль/дм³ додали 30 см³ розчину (NH₄)₂C₂O₄ з молярною концентрацією речовини амоній оксалату 0,1 моль/дм³.

5. Після відповідної обробки мінералу, що містить Сульфур, взятого масою 2,6248 г було отримано 0,3248 г BaSO₄. Розрахувати масову частку Сульфуру у досліджуваному мінералі.

Контрольні питання

1. Які ви знаєте формули для визначення швидкості реакцій гомогенних і гетерогенних процесів?
2. Які ви знаєте елементарні етапи хіміко-технологічного процесу і їх характерні особливості для гомогенних і гетерогенних процесів?
3. Які ви знаєте методи одержання їдкого натру?
4. В чому полягає суть вапняного методу одержання їдкого натру?
5. Як змінюється константа рівноваги реакції зі зміною температури?
6. На чому базується метод титрування однієї проби з двома індикаторами?
7. Як визначається вміст карбонату натрію в пробі?

8. Якими умовами визначається рівновага процесу каустифікації?
9. Як визначають загальну лужність содового розчину?
10. Яка методика визначення вмісту їдкого натру?

Література

1. Шокин Н.И., Крашенинников С.А. Технология соды – М.: Химия, 1975.
2. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ (Под ред. проф. М.Е.Позина) – Л.: Химия, 1980.
3. Практикум по общей химической технологии (Под ред. И.П. Мухленова) – М.: Высшая школа, 1973.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ – М.: Химия, 1970.

РОЗДІЛ 3

Азотнокислий розклад фосфатів

Лабораторна робота № 3.

1. **ТЕМА:** Виробництво добрив азотнокислим розкладом фосфатів.

2. **МЕТА:** Практичне вивчення процесу розкладу фосфатів нітратною кислотою.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1. Апатит чи фосфорит відомого складу, розчини нітратної кислоти різної концентрації (25-55 %).

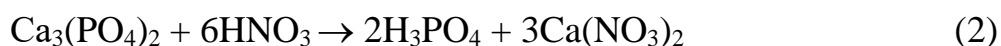
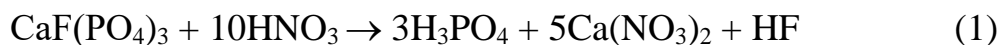
3.2. Установка для розкладу апатиту азотною кислотою (рис. 1), секундомір, лійка Бюхнера, колба Бунзена, мірна колба на 500 або 1000 см³.

4. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Для забезпечення сільського господарства азотно-фосфорними добривами перспективними є технології, що побудовані на основі фосфатної сировини, яка знаходиться в Україні. Переробка збіднених апатитів та фосфоритів (Стремигородське, Новополтавське, Ново-Амвросіївське родовища) зі вмістом P_2O_5 (3 – 10 мас. %) та кремнієвих сполук SiO_2 (30 – 40 мас. %) ускладнено при використанні методів кислотного розкладення. Актуальність збереження балансу живильних елементів у ґрунті робить необхідним залучення у виробництво мінеральних добрив фосфорних руд для отримання не тільки основного поживного компоненту фосфору, але й низки додаткових, таких як кальцій, калій, магній, залізо та інші. Застосування нітратної кислоти для розкладення збідненої сировини дозволяє використовувати не тільки її хімічну активність, але і аніон, з яким у добриво вводиться живильний

компонент, крім того домішки типу R_2O_3 менш розчиняються і виводяться зі шламом.

При розкладі фосфатів нітратною кислотою не відбувається кристалізації продуктів реакції, що полегшує проведення технологічного процесу. При стехіометричній нормі нітратної кислоти утворюється гомогенний розчин фосфатної кислоти і нітрату кальцію:



При меншій кількості нітратної кислоти розклад фосфату протікає неповністю. При цьому розчин містить нітрат кальцію, фосфатну кислоту, монокальційфосфат, а тверда фаза – фосфат, що не розклався.

Усі нормальні фосфати, за винятком фосфатів натрію, калію і амонію, у воді нерозчинні. Гідрофосфати за своєю розчинністю у воді займають проміжне місце між дигідрофосфатами і нормальними фосфатами. Але малорозчинні у воді гідрофосфати та нерозчинні нормальні фосфати легко розчиняються навіть у слабких органічних кислотах. Кількість взятої кислоти по відношенню до фосфату (норма кислоти) впливає як на швидкість, так і на повноту розкладу, а також на механізм процесу. Очевидно, при недостатчі кислоти в порівнянні з стехіометричним співвідношенням, процес протікає у дві стадії. Спочатку вся нітратна кислота витрачається на розклад еквівалентної кількості фосфату з утворенням фосфатної кислоти і нітрату кальцію. Потім фосфатна кислота взаємодіє з фосфатом, що не прореагував, утворюючи монокальційфосфат. Швидкість другої стадії залежить від концентрації утвореного розчину фосфорної (або вихідної азотної) кислоти. Найвищий ступінь та швидкість розкладу досягається при використанні 105-110 % кислоти від стехіометричної кількості. Ця кількість розраховується за вмістом оксиду кальцію в сировині. Тривалість розкладу апатитового концентрату на 98-100 %, в цих умовах, становить 1-2 год.

Швидкість розкладу фосфату азотною кислотою зростає зі збільшенням подрібнення фосфату та інтенсивності перемішування пульпи. Фосфатну сировину застосовують як правило стандартного подрібнення (у вигляді апатитового концентрату або фосфоритної муки). Процес здійснюється при інтенсивному перемішуванні, яке досягається за допомогою мішалки з частотою обертання 500 хв.

5. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

У фарфорову чашку зважують 50 г фосфату відомого складу і відміряють мірним циліндром необхідну кількість нітратної кислоти заданої концентрації. Кількість кислоти встановлюють для апатитового концентрату із розрахунку на оксид кальцію, що в ньому міститься, а для фосфату з врахуванням вмісту в ньому також оксиду магнію та полуторних оксидів.

Відміряну кількість кислоти наливають в реакційну ємність, яку витримують в термостаті протягом 15-20 хв при включеній мішалці для нагріву до потрібної температури. За цей час готують апатит, кислоту і реакційну ємність для наступного досліду. Коли кислота нагрілась, в реакційну ємність засипають зважену кількість фосфату одночасно включаючи мішалку і секундомір.

Розклад фосфату азотною кислотою проводять в реакційній ємності 1, що представляє собою трьохгорлу скляну колбу на 400-500 см³(рис. 1). Реакційна ємність має мішалку 2, зворотній холодильник 3. Нагрів проводять на водяній бані 4. Температуру контролюють термометром 5. В залежності від умов завдання, досліди проводять або з застосуванням кислоти різної концентрації, або різної норми кислоти, або за різних температур, або за різної тривалості процесу.

У кожному випадку всі інші умови дослідів зберігаються постійними. Наприклад, при дослідженні ступеня розкладу апатиту в залежності від концентрації азотної кислоти проводять 3-5 дослідів за 50 °С тривалістю

кожний 15-20 хв., застосовуючи в різних дослідах кислоти із вмістом 25, 30, 40, 50 і 55 % HNO_3 . При вивченні зміни ступеня розкладу фосфату з часом досліди проводять за температури 50 °С із застосуванням 45-50 %-вої HNO_3 (105 % від стехіометричної кількості) на протязі 10, 30, 60, 90 і 120 хв.

Після закінчення заданого часу реакційну масу швидко розбавляють у 2-3 рази дистильованою водою і переносять на велику лійку Бюхнера (діаметром 15-20 см) сполучену з колбою Бунзена. Фільтрацію пульпи проводять під вакуумом протягом короткого часу. Це необхідно для того, щоб якнайшвидше відділити рідку фазу від твердої і припинити взаємодію між кислотою та фосфатом. Практично можна знехтувати додатковим протіканням реакції в процесі розділення пульпи, якщо фільтрацію закінчувати на протязі 18-20 хв. Після закінчення фільтрації осад промивають теплою водою до нейтральної реакції по метиловому оранжевому.

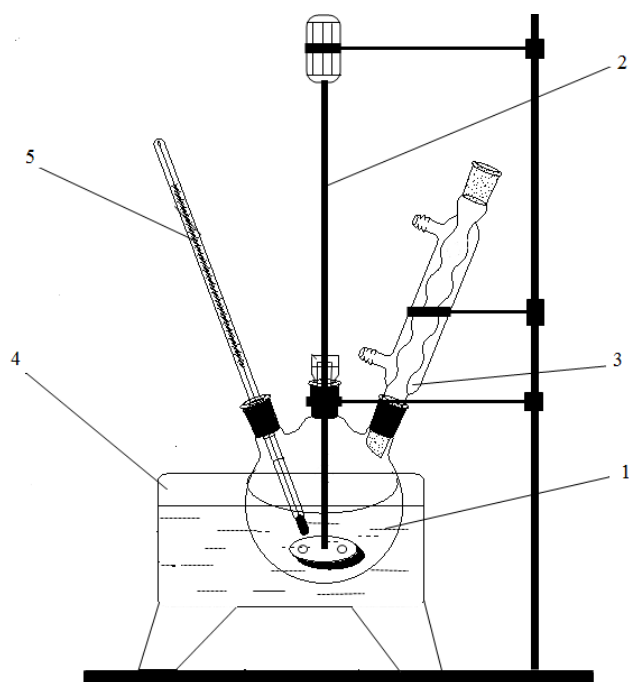


Рис. 4.1. Установа для розкладу апатиту азотною кислотою:

1 – трьохгорла колба;

2 – мішалка;

3 – зворотній холодильник;

4 – водяна баня;

5 – термометр;

Після цього фільтрат (розбавлений промивними водами) переносять в мірну колбу на 500 або 1000 cm^3 (в залежності від взятої наважки апатиту і кількості промивних вод). Розчин в колбі доводять до мітки водою. Потім відбирають з колби 2-3 проби розчину по 25-30 cm^3 для визначення вмісту HNO_3 , P_2O_5 , CaO .

5.1. Визначення вмісту вільної нітратної і фосфатної кислот у витяжці.

Метод ґрунтується на титруванні суміші нітратної і фосфатної кислот з двома індикаторами. Для аналізу беруть 5 см³ пульпи або відфільтрованої витяжки і переносять в мірну колбу місткістю 250 см³. Пробу в колбі розбавляють водою до мітки. Потім відбирають дві проби розбавленого розчину по 10-25 см³ і переносять їх в конічні колби, куди додають 50 см³ води. Після цього в першу колбу додають 2-3 краплі метилового оранжевого або бромкрезолового синього і титрують 0,1 н розчином *NaOH*. У другу колбу приливають 15 см³ 10 %-вого нейтралізованого розчину *K₂C₂O₄* (або відповідну кількість 4 %-вого розчину *Na₂C₂O₄*), додають 1-3 краплі фенолфталеїну і також титрують 0,1 н розчином *NaOH*. Вміст X_{HNO_3} і $X_{H_3PO_4}$ (в г/л) обчислюють за формулами:

$$X_{HNO_3} = \frac{0,063 \cdot 0,1 \cdot (2a - b) \cdot 1000 \cdot 250}{V \cdot 5} \quad (3)$$

$$X_{H_3PO_4} = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot (b - a) \cdot 1000 \cdot 250}{V \cdot 5} \quad (4)$$

де *a* і *b* – об'єми 0,1 н розчину *NaOH*, що пішли на титрування першої (в присутності метилового оранжевого або бромкрезолу синього) і другої (в присутності фенолфталеїну) проб;

V – об'єм проби взятої для аналізу.

Для знаходження вмісту нітратної і фосфатної витяжці (у мас. %) значення X_{HNO_3} і $X_{H_3PO_4}$ необхідно поділити на масу 1 дм³ витяжки і помножити на 100.

5.2. Визначення вмісту СаО трилонометричним методом.

Метод ґрунтується на визначенні у розчині іонів кальцію за допомогою титрованого розчину трилону Б. Трилон Б – комплексна сполука (натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти).

Наважку добрива 1-2 г кладуть в колбу ємністю 250 см³, додають 100 см³ води і збовтують 30 хв, потім фільтрують через паперовий фільтр у мірну

колбу на 250 см³ і промивними водами (що залишилися після промивки конічної колби, яка містила вихідний розчин, і осаду на фільтрі) доводять об'єм розчину до мітки. Розчин, що підлягає аналізу, наливають у бюретку і титрують ним 0,1 Н розчин трилону Б. Для цього 4-5 см³ титрованого розчину трилону Б (точно із бюретки) наливають у конічну колбу, додають 70-80 см³ дистильованої води, 10 см³ лужної буферної суміші і 0,5 см³ індикатора кислотного хрому синього і повільно титрують аналізованим розчином, енергійно струшуючи після добавки кожної краплі до переходу фіолетового забарвлення у малинове. Для кожного аналізу титрують три паралельні проби, перше титрування є орієнтовним, при якому грубо визначається об'єм аналізованого розчину, необхідний для зміни забарвлення індикатора.

За одержаними даними вираховують ступінь розкладу апатиту, %:

$$\text{за } P_2O_5 \quad K_{P_2O_5} = \frac{G_{P_2O_5} \cdot V}{0,01 \cdot B \cdot g \cdot 1000} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\text{за } CaO \quad K_{CaO} = \frac{G_{CaO} \cdot V}{0,01 \cdot C \cdot g \cdot 1000} \cdot 100 \quad (6)$$

де $G_{P_2O_5}$ і G_{CaO} – відповідно вміст P_2O_5 і CaO в одержаному розчині;

V – об'єм розчину (фільтрату і промводи), мл

B і C – вміст P_2O_5 і CaO у вихідному фосфаті;

g – наважка фосфату, г.

Аналогічним методом проводять досліди впливу температури або нормикислоти на ступінь і швидкість розкладу сировини і вираховують ступінь розкладу.

Результати роботи оформляють у вигляді таблиць:

Умови дослідів

№ досліду	Наважка фосфату, г	Склад фосфату, %				Азотна кислота				$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{хв}$
		P_2O_5	CaO	MgO	R_2O_3	Кількість, мл	% HNO_3	Густина, г/см^3	норма г на 100 г фосф		

Результати дослідів

№ досліду	Одержано азотнокисlotної витяжки, мл.	Склад розчину, г/л			Перейшло в розчин			Відношення $\frac{HNO_3}{H_3PO_4}$	Ступінь розкладу, %	
		P_2O_5	HNO_3	CaO	P_2O_5	HNO_3	CaO		$K_{P_2O_5}$	K_{CaO}

Тести:

- Чи є фосфорні добрива нерозчинні у воді?
 - так;
 - ні;
 - раніше були;
 - теоретично можливі.
- Що не відноситься до фосфорних добрив?
 - фосфат натрію однозаміщений;
 - амофос;
 - нітроамофоска;
 - нітрат калію.
- Чи є фосфорні добрива розчинні в розчині лимонної кислоти:
 - ні;
 - так;
 - теоретично можуть бути;
 - раніше були.
- За ступенем розчинності фосфорні добрива не поділяють на:
 - водорозчинні;
 - не розчинні у воді, але розчинні у цитратному розчині;
 - важкорозчинні;

Г) нерозчинні.

5. Фосфорні добрива, здебільшого...

А) мало впливають на зміну кислотно-основних властивостей ґрунту

Б) закисляють ґрунт;

В) немає правильної відповіді;

Г) сильно знижують кислотність ґрунту.

6. До важкорозчинних фосфорних добрив відноситься:

А) кісткове борошно;

Б) простий суперфосфат;

В) подвійний суперфосфат;

Г) амонізований суперфосфат.

7. Що не відноситься до фосфорних добрив?

А) моноамонійфосфат;

Б) немає правильної відповіді;

В) монокалійфосфат;

Г) апатит.

8. До важкорозчинних фосфорних добрив відноситься:

А) фосфоритне борошно;

Б) простий суперфосфат;

В) подвійний суперфосфат;

Г) амонізований суперфосфат.

9. До водорозчинних фосфорних добрив не відноситься:

А) преципітат;

Б) простий суперфосфат;

В) подвійний суперфосфат;

Г) амонізований суперфосфат.

10. До не розчинних у воді, але розчинних у цитратному розчині або слабких кислотах не відноситься:

А) преципітат;

Б) знефторений фосфат;

- В) плавлений фосфат;
 Г) амонізований суперфосфат.

Задачі

1. Описати приготування 200 мл 0,1 Н розчину хлороводневої кислоти з 5 %-ного розчину цієї кислоти, густина якого 1,02 г/см³.

Дано:

$$V(\text{HCl}) = 200 \text{ мл}$$

$$C_{\text{H}} = 0,1 \text{ Н}$$

$$\omega(\text{HCl}) = 5 \%$$

$$\rho(\text{HCl}) = 1,02 \text{ г/см}^3$$

Р о з в ' я з а н н я:

1. Розрахуємо масу наважки HCl, яка необхідна для приготування 200 мл 0,1 Н розчину HCl.

За рівнянням:

$$C_{\text{H}} = \frac{v_{\text{E}}}{V} = \frac{m_1}{M_{\text{E}}} = \frac{m_1}{M_1 \cdot E_1 \cdot V}, \text{ звідси}$$

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{H}} \cdot M(\text{HCl}) \cdot E(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ну}}$$

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 1 \cdot 0,2 = 0,73 \text{ г}$$

2. Розрахуємо, яку масу 5 %-вого розчину, що містить 0,73 г чистої HCl, треба взяти для приготування 200 мл 0,1 Н розчину:

100 розчину – 5 г HCl

x г розчину – 0,73 г HCl г.

$$x = m_{5\%} = \frac{100 \cdot 0,73}{5} = 14,6 \text{ г}$$

3. Розрахуємо об'єм 5 %-вого розчину, який потрібний для приготування 200 мл 0,1 Н розчину:

$$V_{5\%} = \frac{m_{5\%}}{\rho_{5\%}}$$

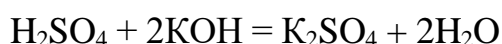
$$V = \frac{14,6}{1,02} = 14,3 \text{ мл}$$

Для приготування 200 мл 0,1 Н розчину HCl із 5 %-ного розчину необхідно: піпеткою (або циліндром) набрати 14,3 мл 5 %-ного розчину HCl, обережно через лійку перенести цей об'єм у мірну колбу на 200 мл і довести загальний об'єм розчину до 200 мл дистильованою водою.

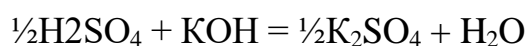
2. Чому дорівнює молярна маса еквівалента сірчаної кислоти при титруванні розчином KOH?

Р о з в ' я з а н н я:

При титруванні H₂SO₄ розчином KOH протікає реакція



Розділимо ліву і праву частини рівняння на 2



Очевидно, що $f_e(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. Тоді молярна маса еквівалента сірчаної кислоти дорівнює

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \times 98,07 = 49,035 \text{ г/моль}$$

Відповідь : 49,035 г/моль.

3. Визначити вміст нітратної і фосфорної кислоти у приготовленому розчині апатиту. Для аналізу ми взяли 150 мл проби. За присутності метилового оранжевого при титруванні пішло 10 мл 0,1 натрій гідроксиду і 17 мл натрій гідроксиду у присутності фенолфталеїну.

4. На титрування суміші натрій карбонату і калій карбонату загальною масою 0,4000 г було використано 22,00 см³ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквівалента речовини HCl 0,3000 моль/дм³. Розрахувати масові частки (%) Na₂CO₃ і K₂CO₃ у суміші.

5. Визначити молярну концентрацію еквівалента сульфатної кислоти в розчині, якщо на титрування 10 мл цього розчину пішло 12,4 мл розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією еквівалента 0,01 моль/л.

Контрольні питання

1. В чому полягає хімізм процесу азотнокислого розкладу?

2. Чому хіміки-технологи надають перевагу гомогенним процесам і до яких процесів відноситься азотнокислий розклад фосфатів?
3. Від яких факторів залежить ступінь розкладу фосфатів?
4. Які ви знаєте способи збільшення поверхні контактування реагуючих речовин?
5. Що таке комплексні добрива і які методи їх одержання?
6. Наведіть приклади комплексних добрив.
7. Напишіть реакцію синтезу комплексного добрива, який одержаний в результаті роботи.
8. Опишіть схематично установку для розкладу апатиту азотною кислотою.
9. Вкажіть галузі використання добрив.
10. Чому надмірне використання шкідливе для навколишнього середовища?

Література

1. Набиев М.Н. Азотнокислосе разложение фосфатов. ТІ – Ташкент, Изд. АН УзССР, 1976.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Ч.1 – Л.: Химия, 1974.
3. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ (Под ред. проф. М.Е.Позина) – Л.: Химия, 1980.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: 1993.
5. Глінка В.М. Неорганічна хімія. – К.:Вища школа, 1983. – 67 с.

РОЗДІЛ 4

Визначення показників якості води

Лабораторна робота № 4.

1. ТЕМА: Визначення рН, кислотності, лужності й жорсткості води .

2. МЕТА: Визначення фізичних і хімічних характеристик води.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

- 3.1.** Розчин соляної кислоти концентрацією 0,1 моль/л, індикатор метиловий оранжевий, конічні колби місткістю по 250 мл, бюретка на 100 мл, циліндр на 25 мл.
- 3.2.** Розчин трилону Б концентрацією 0,05 моль/л, буферний розчин, індикатор – хромоген синій або чорний, сульфід натрію, розчин солянокислого гідроксиламіну (1 %-вий), розчини хлориду цинку концентрацією 0,05 моль/л і сульфату магнію – 0,25 моль/л, конічні колби на 250 мл, бюретки на 100 мл, піпетки на 100 мл, циліндри мірні на 25 мл.
- 3.3.** Розчини перманганату калію концентрацією 0,002 моль/л, щавлевої кислоти – 0,05 моль/л, сульфатної кислоти – 2,5 моль/л, колби конічні на 250 мл, піпетки на 100 мл, бюретки градуйовані.
- 3.4.** Розчини нітрату срібла концентрацій 0,1; 0,05 або 0,02 моль/л, розчин хромату калію концентрацією 1 моль/л, конічні колби на 250 мл, піпетка на 100 мл, градуйована бюретка.
- 3.5.** Розчин гідроксиду натрію концентрацією 0,1 моль/л, розчин фенолфталеїну (1 %-ний), еталонний розчин? Колби на 250 мл, градуйована бюретка.
- 3.6.** 0,1 %-вий розчин поліакриламід, скляні мірні стакани, фарфорові чашки, піщана баня.
- 3.7.** 10 %-вий розчин гідроксиду амонію, 10 %-вий розчин сульфатної кислоти, хлороформ, н-гексан або петролейний ефір, оксид

алюмінію, універсальний індикаторний папір, ділительна лійка на 500-1000 мл, конічні колби на 250 мл, колба з притертим корком на 150 мл, колба Вюрца на 100 мл, низхідний холодильник, алонж, водяна баня, колонка (бюретка) на 50 мл.

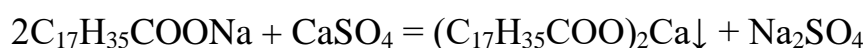
3.8 Кілька мензурок місткістю 25-50 мл; кольорові таблички для індикаторів; індикатори рН; бромкрезол пурпурний, бромотимол синій, фенол червоний, крезол червоний, тимол синій

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Твердість води визначають за кількістю солей кальцію і магнію в ній. Якщо вода містить значні кількості таких солей, то таку воду називають твердою, а коли цих солей зовсім немає, або вони містяться в незначних кількостях, то – м'якою.

Відрізняють тимчасову, або карбонатну, твердість води і сталу. Тимчасова твердість обумовлюється наявністю кислих карбонатів (гідрокарбонатів) кальцію і магнію: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а стала – наявністю сульфатів і хлоридів кальцію і магнію: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 і MgCl_2 . Загальна твердість води являє собою суму тимчасової і сталої твердості.

Тверда вода непридатна майже для всіх галузей виробництва. Так, наприклад, тверду воду не можна використовувати для прання білизни, миття шерсті і фарбування тканин, бо в ній мило втрачає свою мийну здатність. Це пояснюється тим, що розчинний у воді стеарат натрію $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, який становить головну складову частину мила, переходить у нерозчинний стеарат кальцію (або магнію), утворюючи так зване кальцієве (або магнієве) мило:



При цьому мильна піна утворюється тільки після повного осадження іонів кальцію і магнію, на що непродуктивно витрачається багато мила. Крім

того, утворюваний осад кальцієвого і магнієвого мила міцно осідає на волокнах тканин і забруднює їх, а при фарбуванні утворює плями.

Тверда вода непридатна і для цілого ряду інших виробництв: паперового, шкіряного, крохмального, спиртового тощо. Вона непридатна і для паросилового господарства, бо при кип'ятінні води утворюється накип, який погано проводить тепло, внаслідок чого збільшується витрата палива. Накип викликає інтенсивне руйнування стінок котлів, що може призвести до аварії.

Для приготування їжі тверду воду теж не вживають, бо в ній погано розварюються м'ясо і овочі. Для пиття вона теж непридатна.

Тимчасова твердість води - компонента загальної твердості води, що може бути усунена кип'ятінням. Пов'язана з наявністю розчинних солей Ca та Mg, зокрема $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

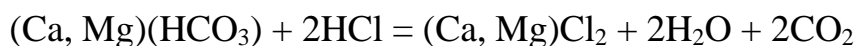
Твердість води найчастіше визначають титруванням розчином дивонатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти (комплексон III, трилон Б) у лужному середовищі в присутності індикатора хромоген чорний спеціальний або еріохром чорний. Користуючись іншим спеціальним індикатором – мурексидом, визначають кальцієву Т.в.; магнієву Т.в. розраховують за різницею між результатами цих двох визначень. Якщо вміст кальцію та магнію у воді було визначено іншими способами, загальну Т.в. можна вирахувати за формулою: $T = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, де T – загальна Т.в., ммоль/дм³; Ca^{2+} та Mg^{2+} – концентрація кальцію та магнію, ммоль/дм³.

5. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

5.1. Визначення тимчасової (карбонатної) твердості води

В конічну колбу відбирають 100 мл аналізованої води і титрують розчином соляної кислоти концентрацією 0,1 моль/л з індикатором – метиловим оранжевим до появи рожевого забарвлення.

Тимчасову твердість води (T_K) визначають титруванням проби досліджуваної води розчином соляної кислоти:



і розраховують згідно формули

$$T_K = \frac{V_1 \cdot C \cdot 1000}{V_2}$$

де T_K – тимчасова (карбонатна) твердість води, ммоль-екв/л;

V_1 – об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування, мл;

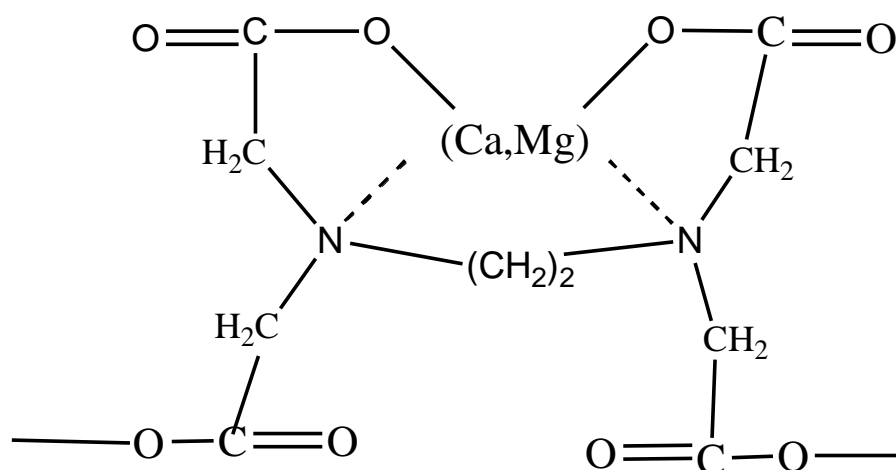
V_2 – об'єм води, взятий для аналізу, мл;

C – концентрація розчину соляної кислоти, моль/л.

5.2. Визначення загальної твердості води.

В конічну колбу вносять 100 мл досліджуваної води. Потім додають 5 мл буферного розчину, 5-7 крапель індикатора і зразу ж титрують при сильному збовтуванні розчином трилону Б до зміни забарвлення у еквівалентній точці.

Загальну твердість води визначають методом комплексометричного титрування, який ґрунтується на утворенні міцної сполуки трилону Б з іонами кальцію і магнію. Титрування води проводять в присутності індикаторів – хромогенів у слаболужному середовищі, яке створюють буферним розчином, що містить NH_4OH/NH_4Cl (аміачна суміш). При цьому іони Ca^{2+} і Mg^{2+} зв'язуються трилоном Б у комплексну сполуку:



Зміна забарвлення індикатора від червоно-фіолетового до синьо-фіолетового свідчить про повне зв'язування у воді трилоном Б іонів кальцію і магнію. Загальну твердість води розраховують за формулою (1):

$$T_3 = \frac{V_1 \cdot C \cdot 1000}{V_2}$$

де T_3 – загальна твердість води, ммоль-екв/л;

V_1 – об'єм трилону Б, який пішов на титрування проби води, мл;

C – концентрація трилону Б, моль-екв/л

V_2 – об'єм води, взятий для визначення, мл.

Якщо на титрування витрачено більше 10 мл розчину трилону Б то це вказує, що у відміряному об'ємі води сумарний вміст іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} більше 5 ммоль-екв/л. У таких випадках визначення слід повторити, взявши менший об'єм води і довівши його до 100 мл дистильованою водою.

Примітка. Визначенню загальної твердості мішають домішки іонів міді, цинку, марганцю і високий вміст карбонатних і гідрокарбонатних солей. Нечітка зміна забарвлення в еквівалентній точці вказує на присутність іонів цинку і міді. Для усунення впливу заважаючих речовин до відміряної для титрування проби води додають 1-2 мл розчину сульфиду натрію, після чого проводять титрування як показано вище. Якщо після добавки до відміряного об'єму води буферного розчину та індикатора розчин поступово знебарвлюється, набуваючи сірого кольору, то це вказує на присутність марганцю. Тоді до проби води перед внесенням реактивів слід додати 5 крапель розчину солянокислого гідроксиламіну і визначати твердість, як показано вище. Титрування набуває вкрай затяжного характеру, з постійним і нечітким забарвленням у еквівалентній точці, що спостерігається при високій лужності води. Для усунення лужності до проби води, відібраної для титрування, додають розчин соляної кислоти концентрацією 0,1 моль/л з наступним кип'ятінням або продуванням повітря протягом 5 хв. Після цього приливають буферний розчин, індикатор і визначають твердість.

В подальшому розраховують загальну твердість води за вище наведеною формулою (1).

5.3. Визначення окиснюваності води.

У конічну колбу відміряють піпеткою 100 мл досліджуваної води, додають 5 мл сульфатної кислоти та із бюретки приливають 10 мл розчину перманганату калію. Колбу закривають лійкою, суміш кип'ятять 10 хв., рахуючи з моменту закипання. Щоб не було інтенсивного кипіння, в колбу ставлять скляні капіляри. До гарячої зафарбованої рідини приливають із бюретки 10 мл розчину щавлевої кислоти, перемішують. Гарячий обезбарвлений розчин титрують розчином перманганату калію концентрацією 0,002 моль/л до появи слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає 2-3 хв.

Якщо при титруванні після введення в досліджувану воду щавлевої кислоти розхід розчину перманганату калію буде більше 5 мл, аналіз слід повторити з попереднім розбавленням досліджуваної води дистильованою. При цьому необхідно визначити окиснюваність дистильованої води, а також, врахувати кратність розбавлення.

Окиснювальність води визначається методом перманганатометрії. При цьому окиснюються тільки легкоокиснювані органічні домішки. Для одержання більш точних результатів використовують зворотне титрування надлишку перманганату калію. До прокип'яченої проби додають надлишок щавлевої кислоти, при цьому частина її окислюється перманганатом калію, що залишився, а решта щавлевої кислоти відтитровують перманганатом калію.

Окиснюваність води (в перерахунку на кисень) розраховують за формулою (2):

$$m_{(O_2)} = \frac{[V_1 - (V_2 + V_3)] \cdot C \cdot 158 \cdot 0,253 \cdot 1000}{V_4}$$

де V_1 – загальний об'єм перманганату калію, добавленого в пробу, мл;

V_2 – об'єм розчину перманганату калію, що йде на окиснення органічних речовин у воді, введеної у пробу для розбавлення досліджуваної води, мл;

V_3 – об'єм перманганату калію, який йде на окиснення 10 мл щавлевої кислоти, мл;

V_4 – об'єм досліджуваної води, мл;

C – концентрація перманганату калію, моль/л

158 – молярна маса перманганату калію, г/моль;

0,253 – коефіцієнт перерахунку окиснюваності води на кисень;

$m_{(O_2)}$ – окислюваність води, мг/л.

Приклад розрахунку.

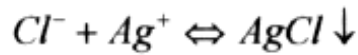
Досліджувана вода розбавлена в 10 разів (1 об'єм досліджуваної води і 9 об'ємів дистильованої води), окиснювальність одержаної суміші, обчислена за формулою (2), складає 8,4 мг/л O_2 . Окиснювальність дистильованої води рівна 0,4 мг/л O_2 . Отже окиснювальність досліджуваної води складає $8,4 - 0,4 \cdot 0,9 = 8,04$

Відповідь: 8,04 мг/л O_2 .

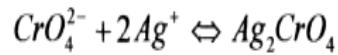
5.4. Визначення хлор-іону у воді.

Для аналізу відбирають 100 мл природної води або меншу кількість, доводячи її об'єм бідистилятом до 100 мл. Кислі або лужні проби нейтралізують їдким натром з концентрацією приблизно 1 моль/л або сірчаною кислотою з концентрацією приблизно 0,5 моль/л по фенолфталеїну так, щоб після нейтралізації розчин був безбарвним. Проби з рН 7-10 не потребують попередньої підготовки. Додають 1 мл розчину хромату калію ($C = 1$ моль/л) і титрують розчином нітрату срібла з відповідною концентрацією (0,1; 0,05 або 0,02 моль/л) до зміни кольору від лимонно-жовтого до оранжевого. Паралельно проводять холостий дослід з таким же об'ємом бідистиляту.

Титрометричне визначення хлоридів аргентометричним методом Мора ґрунтується на утворенні в нейтральному або слабкокислому середовищі (рН=7-10) малорозчинного осаду хлориду срібла



Для встановлення кінця титрування як індикатор використовують хромат калію, який з надлишком іонів срібла утворює червоний осад – хромат срібла:



Зміна забарвлення індикатора від малиново-жовтого до оранжево-жовтого свідчить про виділення хлориду срібла та утворення хромату срібла. Метод Мора застосовують для визначення хлоридів у воді при концентрації понад 2 мг/л. Без додаткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 400 мг/л. Залежно від концентрації хлоридів проби титрують 0,1; 0,05 або 0,02 моль/л робочими розчинами нітрату срібла. Титруванням розчином нітрату срібла визначають також броміди, йодиди та ціаніди; останні розкладають пероксидом водню в лужному середовищі.

Концентрацію хлорид-іонів, мг/л (C_x) або ммоль-екв/л (C_y), обчислюють за формулами:

$$C_x = \frac{(v_1 - v_0) \cdot C \cdot M \cdot 1000}{v}$$

$$C_y = \frac{(v_1 - v_2) \cdot C \cdot 1000}{v}$$

де v_1 і v_2 – об'єми робочого розчину $AgNO_3$, витрачені на титрування відповідно проби та холостого розчину, мл;

C – концентрація робочого розчину $AgNO_3$, моль/л;

v – об'єм проби, мл;

M – молярна маса еквіваленту Cl^- , $M(Cl^-) = 35,45$.

5.5. Визначення вмісту оксиду карбону (IV).

Вміст оксиду карбону (IV) визначають титруванням лугом у присутності індикатора – фенолфталеїну до появи забарвлення еталонного розчину (рожевого забарвлення).

В конічну колбу відміряють 200 мл досліджуваної води, додають 0,2 мл розчину фенолфталеїну і перемішують. Зрівнюють одержане забарвлення з контрольним розчином. Якщо воно більш інтенсивне, то вода не містить оксиду карбону (IV). Якщо вода не забарвилась або забарвлення слабше еталону, то розчин титрують розчином гідроксиду натрію до забарвлення контрольного розчину. Вміст оксиду карбону (IV) розраховують за формулою:

$$m_{(CO_2)} = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot 1000}{V_1}$$

де $m (CO_2)$ – вміст оксиду карбону (IV), мг/л;

V – об'єм розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування проби, мл;

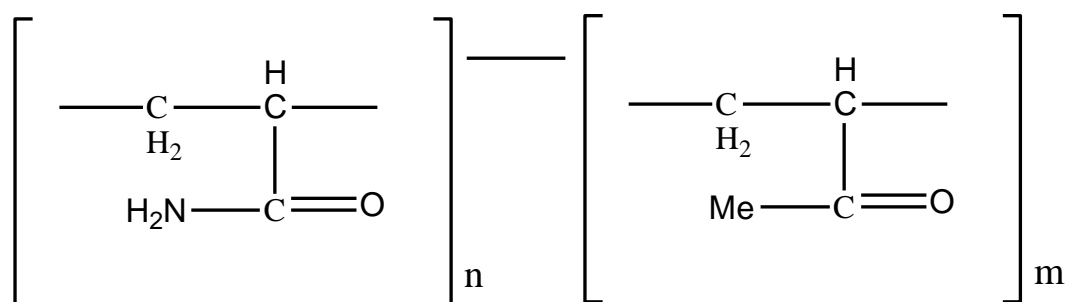
V_1 – об'єм води, взятої на аналіз, мл;

C – концентрація гідроксиду натрію, моль/л;

M – молекулярна маса оксиду вуглецю (IV), г/моль.

5.6. Визначення вмісту завислих речовин у воді.

Вміст завислих частинок у воді визначають шляхом обробки води флокулянтном – поліакриламідом (ПАА). Поліакриламід – співполімерполіакриламідів і солей акрилової кислоти (молекулярна маса $5,2 \cdot 10^6$ – $5,6 \cdot 10^6$).



Завислі частинки, які містяться у воді, сорбуються молекулами ПАА і зв'язуються з молекулами полімеру, утворюючи крупні пластівці. Флокулянт додають невеликими порціями (0,4 - 2,0 % від маси твердих частин).

Пробу води, яка містить шлаки (тверді речовини з розміром частин менше 10 мкм) збовтують і наливають по 250 мл у два скляні стакани. Потім в кожний стакан додають по 5-10 крапель розчину поліакриламід (0,1 %-вого) і перемішують скляною паличкою. Осадження завислих частинок закінчується через 2-3 хв. Освітлену воду в стаканах відділяють декантацією, а тверду частину переносять у попередньо зважені фарфорові чашки. Після цього їх висушують на піщаній бані до постійної маси, зважують (після охолодження) і розраховують вміст завислих частинок у воді (мг/л) за формулами:

$$m_x = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}; \quad m_y = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 1000}{V}; \quad m_z = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 1000}{V}$$

де m_x – вміст завислих частинок, мг/л;

m_y – вміст залишку після прожарювання, мг/л;

m_2 – втрати при прожарюванні, мг/л;

m_1 – маса чашки, мг;

m_2 – маса чашки з висушеним залишком, мг;

m_3 – маса чашки після прожарювання, мг;

V – об'єм проби води, мл.

5.7. Визначення вмісту нафтопродуктів.

Вміст нафтопродуктів у воді визначають ваговим методом, який полягає у багатократному екстрагуванні нафтопродуктів із води хлороформом і наступному хроматографічному відділенні їх від всіх інших домішок.

200-250 мл досліджуваної води поміщають у ділильну лійку ємністю 500-1000 мл, з допомогою універсального індикаторного паперу встановлюють

pH 7-8 шляхом добавки по краплях 10 %-вого розчину NH_4OH . Якщо досліджувана проба води має pH 8, її підкиснюють 10 %-вим розчином H_2SO_4 . Воду у лійці добре перемішують і додають 10 мл хлороформу. Розчин енергійно збовтують 2 хв, дають рідині добре розшаруватися. Екстракт фільтрують у суху колбу з притертим корком ємністю 100-150 мл. Операцію проводять ще раз і після розділення рідин шар хлороформу зливають у ту ж колбу. До води, що залишилася у ділільній лійці, по краплях додають 10 %-вий розчин H_2SO_4 до pH 3 (за універсальним індикаторним папером), потім додають 10 мл хлороформу, збовтують 2 хв. Після розшарування органічний шар зливають у ту ж колбу. Екстрагування повторюють ще раз, приєднуючи екстракти до попередніх трьох порцій. Потім із цієї рідини відганяють хлороформ на водяній бані при 60-70 °C. Залишок після відгонки хлороформу розчиняють у 3 мл н-гексану або петролейного ефіру і переносять розчин у колонку з оксидом алюмінію (об'єм оксиду алюмінію 50 мл, висота шару 30 мм). Колбочку промивають 2-3 рази (порціями по 2 мл) петролейним ефіром і пропускають одержаний розчин через колонку з Al_2O_3 , слідкуючи, щоб рівень розчину в колонці не опускався нижче верхнього шару оксиду алюмінію. Потім ще раз промивають колонку 1-2 мл н-гексану або петролейного ефіру. Швидкість проходження розчину в колонці залежить від типу нафтопродуктів, але тривалість повинна бути не більше 1 год. Розчин, що пройшов через шар Al_2O_3 збирають у доведеній до постійної маси колбочку на 100 мл. Потім відганяють петролейний ефір при 60-70 °C і колбочку доводять до постійної маси. Розраховують масу по різниці.

Вміст нафтопродуктів знаходять за формулою:

$$m_n = \frac{m \cdot 100}{V}$$

де m – маса нафтопродуктів у пробі, мг;

m_n – вміст нафтопродуктів, мг/л;

V – об'єм проби, л.

5.8. ВИЗНАЧЕННЯ ЖОРСТКОСТІ ВОДИ

Відміряти піпеткою вказаний викладачем об'єм досліджуваної води (50-100 мл) і перенести її в конічну колбу для титрування. Додати 2–3 краплини індикатора метилового оранжевого. В приготовлену раніше бюретку налити 0,1м титрований розчин соляної кислоти. Встановити рівень рідини на нульову поділку і по краплях приливати соляну кислоту в воду до зміни кольору розчину від жовтого до помаранчево-рожевого. Визначити об'єм витраченої на титрування HCl і записати його в таблицю. Титрування повторити ще два рази, кожного разу доливаючи в бюретку кислоту до нульової поділки і миючи колбу для титрування. Відхилення в об'ємі кислоти при титруванні не повинно перевищувати 0,05 мл.

Результати роботи і розрахунків записують у таблицю

Твердість води, ммолькв/л			Вміст, мг/л				
Загальна	тимчасова	постійна	CO ₂	Cl ₂	O ₂	завислі частинки	нафтопродукти

5.9. Визначення загальної кислотності води.

Визначення загальної кислотності. Влийте 50 мл досліджуваної води в колбу об'ємом 250 мл. Не трясіть колби, щоб уникнути втрат розчиненого у воді CO₂. Додайте у воду кілька крапель розчину фенолфталеїну. Титруйте вміст колби 0,02 М розчином натрію гідроксиду до появи стійкого забарвлення. Загальна кислотність CaCO₃ дорівнюватиме кількості мл розчину натрію гідроксиду, затраченому на титрування, помноженій на 20. Визначення вільної кислотності Влийте 50 мл досліджуваної води в колбу місткістю 250 мл Не трясіть й додайте в колбу кілька крапель розчину бромкрезолу зеленого – метилу червоного. Титруйте воду 0,02 моль розчином натрію гідроксиду, поки червоний колір не зміниться на світло-рожево-сірий з синім відтінком. Вільна кислотність (в CaCO₃) дорівнюватиме кількості розчину натрію гідроксиду, помноженій на 20 (в мілілітрах). Визначення лужності води. Лужність води – це здатність нейтралізувати кислоти. Вона залежить від розчинених у воді основ (лугів) і основних солей. Основами (лугами) найчастіше бувають гідроксиди

натрію, кальцію, магнію, основними солями – карбонати й бікарбонати цих металів.

Тести

1. Назвіть головні показники якості води:

- А) твердість, окиснюваність, вміст хлорид-іону, оксиду вуглецю і розчиненого кисню;
- Б) твердість, вміст карбонатів;
- В) пластичність;
- Г) немає правильної відповіді.

2. Яка існує твердість:

- А) постійна і тимчасова;
- Б) постійна;
- В) тимчасова;
- Г) немає правильної відповіді.

3. Чи можуть бути технологічні вимоги до якості води більш жорсткими, ніж вимоги до якості споживчої води?

- А) в деяких випадках можуть бути;
- Б) не можуть бути;
- В) завжди жорсткіші;
- Г) немає правильної відповіді.

4. Що таке окиснюваність?

- А) це один із показників ступеня забруднення води органічними домішками;
- Б) це сума тимчасової та постійної твердості;
- В) це забруднення води різними відходами;
- Г) немає правильної відповіді.

5. До показників якості води не входить:

- А) зольність.
- Б) твердість;
- В) рН;

Г) солоність.

6. До фізичних показників якості води не належить:

А) мінералізація;

Б) прозорість;

В) каламутність;

Г) кольоровість.

7. Що є джерелом кисню у воді?

А) атмосферне повітря і фітопланктон;

Б) колоїдні частинки;

В) нафтопродукти;

Г) немає правильної відповіді.

8. До хімічних показників якості води не належить:

А) мінералізація;

Б) рН;

В) окиснюваність;

Г) кольоровість.

9. До біологічних показників якості води не належить:

А) колі-індекс;

Б) рН;

В) вміст кишкової палички;

Г) вміст сапрофітних бактерій.

10. До вимог до якості вод, які використовуються для господарсько-питних і культурно-побутових потреб не належить:

А) мінералізація води — не більше 1000 мг/дм³;

Б) рН=6;

В) рН=6,5;

Г) рН=8,5.

Задачі

1. Обчисліть карбонатну твердість, знаючи, що на титрування 200 мл води витрачено 15 мл 0,08 н розчину соляної кислоти.

Дано:

$$V_1 (\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ мл}$$

$$V_2 (\text{HCl}) = 15 \text{ мл}$$

$$C_{\text{H}_2} = 0,08 \text{ н}$$

Г – ?

Розв'язання:

1. Згідно формули

$$V_1 \cdot C_{\text{H}_1} = V_2 \cdot C_{\text{H}_2}$$

$$200 \cdot C_{\text{H}_1} = 15 \cdot 0,08$$

$$C_{\text{H}_1} = \frac{V_2 \cdot C_{\text{H}_2}}{V_1}$$

$$C_{\text{H}_1} = \frac{15 \cdot 0,08}{200} = 0,006 \text{ моль/л}$$

2. Знаючи залежність між Г і C_{H} , обчислюємо твердість води:

$$Г = C_{\text{H}_1} \cdot 10^3 = 0,006 \cdot 10^3 = 6 \text{ ммоль/л.}$$

Твердість води можна обчислити також за формулою:

$$Г = \frac{m}{(M_{\text{екв.}} \cdot V)}$$

де m – маса речовини, що зумовлює твердість води, мг;

$M_{\text{екв}}$ – мольна маса еквівалентів речовини;

V – об'єм розчину, л.

2. Яку масу соди потрібно додати до 500 л води, щоб усунути її твердість, рівну 5 ммоль/л.

Дано:

$$V (\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ л}$$

$$Г = 5 \text{ ммоль/л}$$

$m (\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – ?

Розв'язання:

1. Обчислимо мольну масу еквівалентів соди:

$$M_{\text{екв}} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = f \cdot M$$

$$M_{\text{екв}} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53 \text{ г/моль,}$$

де M – мольна маса соди, г/моль.

Підставляючи числові значення у формулу, знаходимо масу соди, що необхідна для усунення твердості води:

$$m = Г \cdot M_{\text{екв.}} \cdot V$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5 \cdot 53 \cdot 500 = 132500 \text{ мг} = 132,5 \text{ г.}$$

3. Скільки соди Na_2CO_3 треба для того, щоб пом'якшити 1 м^3 води загальною твердістю $6,8 \text{ мг-екв}$?
4. Обчисліть загальну (ТЗ), карбонатну (ТК) і не карбонатну (ТН) твердість води: а) якщо на титрування 100 см^3 води витрачено $7,6 \text{ см}^3$ розчину комплексону III з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$; б) якщо на титрування 100 см^3 води витрачено $2,5 \text{ см}^3$ розчину HCl з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$.
5. Яку масу карбонату натрію необхідно додати до 1 м^3 води для усунення жорсткості.

Контрольні питання

1. Як використовується вода в хімічній промисловості?
2. Які Ви знаєте види води і їх коротка характеристика?
3. Як охарактеризувати фізичні і хімічні характеристики води?
4. В чому полягає промислова підготовка води?
5. Які ви знаєте методи пом'якшення води і їх суть?
6. Опишіть методику визначення карбонатної твердості води.
7. Опишіть методику визначення загальної твердості води. Вкажіть відмінності між загальною і карбонатною твердістю води.
8. Опишіть аналіз води за методом Мора. Для визначення присутності яких іонів використовується даний метод?
9. Яким чином проводять визначення нафтопродуктів у технічних водах?
10. Які типи аналізу технічних вод вам відомі? Для чого потрібно проводити технічний аналіз води?

Література

1. Тихвинская М.Ю., Вольынский В.С. Практикум по химической технологии – М: Просвещение, 1984.

2. Набиванець Б.Й., Сухан В.В. Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища – К.: Либідь, 1996
3. Практикум по общей химической технологии / Под ред. И.П. Мухленова. – М.: Высшая школа, 1973
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1970.

РОЗДІЛ 5

Показники якості твердого палива

Лабораторна робота № 5.

1. ТЕМА: Аналіз твердого палива.

2. МЕТА: Визначити основні характеристики твердого палива і зробити висновок про його склад і технічну цінність.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1. Буре або кам'яне вугілля, сушильна шафа, бюкси, аналітичні ваги, ексикатор.

3.2. Фарфоровий тигель, муфельна піч, аналітичні ваги, ексикатор, вугілля.

3.3. Фарфоровий тигель, муфельна піч, суміш Ешке, дистильована вода, хімічні стакани, фільтрувальний папір, BaCl_2 , метиловий оранжевий, HCl .

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Тверде паливо – горючі речовини, основною складовою частиною яких є вуглець. До твердого палива належать кам'яне вугілля, буре вугілля, горючі сланці, торф і деревина. Тверде паливо складається із горючої або органічної маси і баласту, до якого відносяться волога і мінеральні речовини, які після спалювання палива дають золу. Властивості палива значною мірою визначаються його хімічним складом – вмістом вуглецю, водню, кисню, азоту та сірки. Однакові кількості палива дають при спалюванні різну кількість теплоти. Тому для оцінки якості палива визначають його теплотворну здатність, тобто найбільшу кількість теплоти, що виділяється при повному згорянні 1 кг палива (найбільша теплотворна здатність у кам'яного вугілля). Будь-яке паливо складається з двох основних частин: горючої і негорючої

(баласт). Горюча частина складається з різних органічних сполук, до складу яких входять такі хімічні елементи: вуглець (C), водень (H), сірка (S), кисень (O), азот (N), а також ті неорганічні сполуки, що під час горіння палива, розкладаючись, утворюють леткі речовини. Склад твердого і рідкого палива визначається у відсотках за масою, газоподібного – у відсотках за об'ємом.

Переважно тверде паливо застосовують для отримання теплоти та інших видів енергії, які витрачаються на отримання механічної роботи. Крім того, з твердого палива при його відповідній обробці (перегонці) можна отримати понад 300 різних хімічних сполук. Велике значення має переробка бурого вугілля в цінні види рідкого палива – бензин і гас.

Технічний аналіз твердого палива разом з даними елементарного аналізу дає першу приблизну уяву про його склад і технічні цінності. Як правило, технічний аналіз зводиться до визначення вологості W , зольності A , виходу летких речовин V , вмісту сірки S і теплотворної здатності Q . Одержані дані відносяться до певного стану палива: робочого, повітряного або абсолютно сухого. Робочим називається таке паливо, яке не піддавалося підсушці. Дані технічного аналізу віднесені до такого палива, позначаються W^p, A^p, V^p і т.д.

Повітряно-сухим називається паливо, яке одержується в результаті підсушки лабораторної проби за 70-75 °C в сушильній шафі, а потім при кімнатній температурі на повітрі. У цьому випадку вологість палива буде визначатися його гігроскопічністю. Дані технічного аналізу при цьому означаються W^A, A^a, V^a т.д.

Абсолютно-сухим називається паливо, яке одержується в результаті підсушки лабораторної проби за 105 °C до постійної маси. Зольність і кількість летких розраховані на абсолютно сухе паливо, позначається відповідно, A^c, V^c .

В деяких випадках кількість летких речовин відносять до органічної маси палива (горюча частина палива) і позначають через V^r .

У даній роботі слід ознайомитися зі стандартними методами визначення вологи, золи, сірки і летких речовин у паливі, які здійснюються з попередньо

підготовленими середніми пробами твердого палива. Всі аналізи проводяться з двома наважками.

5. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

5.1. Волога і методика її визначення.

У вугіллі розрізняють зовнішню, гігроскопічну і хімічно зв'язану вологу. Зовнішня волога, як правило, покриває зерна вугілля у вигляді тонкої плівки і виділяється при приведенні палива до повітряно-сухого стану. Гігроскопічна волога поглинається вугіллям з навколишнього середовища і залежить від відносної вологості і температури середовища. Хімічно зв'язана волога входить в склад вугілля або у склад мінеральних домішок, що містяться у ньому, наприклад у вигляді кристалізаційної води, і називається внутрішньою або конституційною.

Кількість вологи у вугіллі коливається в дуже широких межах і у бурому вугіллі досягає 30-40 %. Наявність вологи знижує вміст корисних речовин палива і його теплотвірну здатність, збільшує непродуктивні витрати при транспортуванні, утруднює збагачення вугілля, а також значно змінює швидкість коксування і, отже, продуктивність коксових печей. Вологість палива може бути визначена прямим або побічним шляхом.

При визначенні вологості прямим ваговим методом наважку палива висушують в потоці інертного газу (як правило азоту) при 105-110 °С, а виділені пари води поглинають хлористим магнієм або сірчаною кислотою. При цьому газ пропускають через дві ємності (трубки) з поглиначем: основну, в якій поглинається основна частина вологи, і контрольну, в якій уловлюються залишки (сліди) вологи. За збільшенням маси поглинача розраховують вміст вологи у паливі за формулою:

$$W^a = \frac{G_1 + G_2}{G} \cdot 100$$

де G_1 – збільшення ваги основної трубки з хлористим магнієм, г;

G_2 – збільшення ваги контрольної трубки з хлористим магнієм, г

G – наважка палива, г.

Цей метод дає достатньо точні результати.

Пряме об'ємне визначення вмісту вологи здійснюється шляхом нагрівання наважки вугілля з толуолом, відгонкою парів води, які виділяються із вугілля разом з парами толуолу і заміром об'єму сконденсованої води.

Вологу бурого і кам'яного вугілля, антрацитів і горючих сланців визначають висушуванням наважки палива за 105-110 °С до постійної маси у сушильній шафі. Втрати в масі приймаються при цьому за вміст вологи в паливі. Для визначення вологості в попередньо зважений бюкс висотою 25-30 і діаметром 35-40 мм відважують на аналітичній вазі 1-2 г досліджуваного палива (з точністю до 0,01 г), розміри частинок якого не повинні перевищувати 0,21 мм (аналітична проба). Висота шару палива у стаканчику не повинна бути більша 5 мм. Наважку розрівнюють легким струшуванням і висушують в попередньо нагрітій сушильній шафі при 105-110 °С. При цьому кришка стаканчика повинна бути відкрита. Тривалість сушки для бурого вугілля 90 хв., антрацитів – 120 хв.; для інших видів палива - 50-60 хв. Після проходження вказаного часу стаканчик з наважкою палива виймають із шафи, щільно закривають кришкою, охолоджують спочатку на повітрі (2-3 хв.), а потім в ексікаторі до кімнатної температури і зважують. Потім повторно бюкс з наважкою ставлять в сушильну шафу, сушать ще 30 хв., охолоджують в ексікаторі і знову зважують. Висушування і зважування повторюють до постійної ваги. Відхилення не повинно складати 0,0002 г. Якщо при цьому спостерігається збільшення ваги в результаті окислення вугілля, то для розрахунку беруть передостанню вагу.

Відсотковий вміст вологи в досліджуваному паливі розраховують за формулою:

$$W = \frac{a-b}{a} \cdot 100$$

де a – наважка палива, г;

b – маса залишку після висушування, г.

Допустима розбіжність між двома паралельними визначеннями не більше 0,3 %. Розрахунок результатів аналізу ведуть з точністю до 0,01 %.

5. 2. Визначення вмісту золи

В попередньо зважений на аналітичній вазі фарфоровий тигель беруть наважку палива $1 \pm 0,1$ г і ставлять його в нагріту до 250-300 °С муфельну піч (можна і в холодну), температуру якої потім на протязі 1-1,5 год. піднімають до 800 ± 25 °С або 850 ± 25 °С. Утворений зольний залишок пропалюють при цій температурі на протязі 1-2 год., після чого тигель виймають із муфеля і охолоджують спочатку на повітрі на протязі 5 хв., а потім в ексікаторі до кімнатної температури. Охолоджений тигель зважують на аналітичній вазі з точністю до 0,0002 г.

Для одержання більш надійних результатів зольні залишки прожарюють (по 30 хв.) до тих пір, поки різниця між двома послідовними зважуваннями не буде менше 0,001 г. Якщо маса зросла, то використовують для розрахунку попереднє значення.

Мінеральні домішки, які утворюють золу, є ще більш шкідливим баластом в складі палива, ніж волога. Крім непродуктивних затрат при транспортуванні, перевантаженні і т.п., підвищена зольність вугілля сильно утруднює його використання як енергетичного палива і як хімічної сировини. Мінеральні домішки при згорянні палива змінюють свої початкові склад і властивості. Спалювання вугілля з високим вмістом золи зв'язане з частими чистками печей. При застосуванні високо зольного коксу у доменному процесі зростає не тільки розхід самого коксу, але і флюсів, які йдуть на шлакування золи. Форми і джерела золи у твердих горючих копалинах дуже різноманітні.

Зола, джерелом якої є сама материнська речовина рослин, з яких утворилося вугілля (так звана конституційна зола, хімічно зв'язана з вугіллям) і зола, джерелом якої служать пил, пісок і глина, занесені у вугілля вітрами і водою в процесі вуглеутворення (так звана наносна зола) утворюють золу відому під назвою "внутрішня зола" (точніше внутрішня зольна частина). Зола, яка входить у вугілля у вигляді прошарків і включень різних порід і зола, яка потрапила у вугілля у процесі його добування при розробці вугільного пласта, називається "зовнішньою золою".

Стандартний метод визначення золи у твердому паливі полягає в озоленні наважки аналізованого палива і наступного зольного залишку до постійної маси за 800 ± 25 °C для антрациту, бурого і кам'яного вугілля і за 850 ± 25 °C для сланців. Застосування більш високої температури при аналізі сланців пояснюється вмістом у мінеральній частині їх значної кількості карбонатів, повний розклад яких потребує більш високої температури.

Зольність палива визначають за формулою:

$$A^a = \frac{G_1 \cdot 100}{G}$$

де G_1 – маса зольного залишку, г;

G – наважка палива, г.

Перерахунок зольності на абсолютно сухе паливо – A^c (%) і робоче паливо A^p (%) проводять за формулами:

$$A^c = A^a \frac{100}{100 - W^a}$$

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}$$

де W^a – вміст вологи в досліджуваній аналітичній пробі;

W^p – вміст вологи в робочому паливі, %.

Допустимі розбіжності між результатами двох паралельних визначень – 0,2 % для палива, зольність якого менше 12 %; 0,3 % для палива зольність якого вища 25 %.

5.3. Сірка і методи її визначення.

Сірка міститься в кам'яному вугіллі, як правило, у вигляді сульфідів (FeS_2 і ін.), (сульфатів FeSO_4 та ін.) і складних органічних сполук. Відповідно сірку у вугіллі ділять на сульфідну (S_K) сульфатну (S_C) і органічну ($S_{орг}$).

Вміст сірки у вугіллі коливається в широких межах: від 0,1 до 10 %. Вміст сірки в донецькому вугіллі складає в середньому 0,5-4 %, у сибірських – десяті долі процента, у вугіллі підмосковського басейну доходить до 6 %, а у вугіллі деяких родовищ, наприклад Кизеловське – майже до 10 %.

Наявність сірки у паливі ускладнює його використання. По-перше, утворюються гази (H_2S , SO_2 і ін) отруюючи атмосферу при спалюванні і газифікації палива. Двохоксид і трьохоксид сірки в присутності вологи утворюють H_2SO_3 і H_2SO_4 , які руйнують металічні частини газоходів та інших апаратів. По-друге, ускладнюється технологія металургійних процесів. Сірка при доменному процесі переходить в чавун, погіршуючи його якість. Зниження вмісту сірки в коксі на 1 % дає економію палива на 10-20 % і підвищує продуктивність домни на 20-30 %. В ще більшій мірі шкідливий вплив сірки виявляється при здійсненні таких процесів, як спеціальне лиття, приготування електродів, виробництво активованого вугілля і т. п.

У зв'язку з цим характеристика палива з точки зору вмісту в ньому сірки набуває великого практичного значення. Найчастіше проводять визначення загальної сірки у вугіллі ($S_{заг}$). Суть методу полягає в тому, що наважку досліджуваного палива спалюють спільно з сумішшю оксиду магнію і карбонату натрію (суміш Ешке: 2 в.ч. MgO і 1 в.ч безводного Na_2CO_3). При цьому сірка зв'язується у формі сульфатів магнію і натрію. У сульфат натрію переходить при цьому і сульфатна сірка, яка міститься у вугіллі. При вилуговуванні сплаву водою утворені сульфати розчиняються. Потім визначають вміст сірки ваговим методом осаджуючи її у вигляді сульфату барію хлоридом барію. Цей метод використовується при визначенні сірки в бурому і кам'яному вугіллі, антрацитах, горючих сланцях і торфі.

У попередньо зважений на аналітичній вазі фарфоровий тигель діаметром 38,5-46,5 мм і висотою 28,5-36,0 мм беруть наважку палива у кількості $1 \pm 0,1$ г. Точність зважування 0,0002 г. У тигель з наважкою палива додають 2 г суміші Ешке і після ретельного переміщування покривають вміст тигля ще 1 г суміші. Наважку суміші беруть з точністю до 0,1 г. Тигель ставлять в холодну муфельну піч, яку поступово (на протязі 1-2 год.) розігрівають до 800 ± 25 °С і прожарюють при цій температурі не менше 2-х годин. Потім тигель виймають із печі, охолоджують, вміст його переносять в стакан ємністю 300 см³, ретельно обмиваючи стінки тигля гарячою дистильованою водою, потім додають 100-150 см³ гарячої дистильованої води і нагрівають до кипіння. Якщо на поверхню води спливають незгорілі частинки палива, то визначення необхідно повторити знову.

Вміст стакана декантують через фільтр у другий стакан ємністю 500-600 см³, залишок в стакані ретельно три рази промивають гарячою дистильованою водою і переносять на фільтр, на якому промивають струменем гарячої води із промивалки, каламутячи осад. Далі осаджують сульфат розчином хлориду барію у присутності метилового оранжевого і трьох крапель HCl до слабкої реакції.

Процентний вміст загальної сірки в досліджуваному паливі розраховують за формулою:

$$S_{\text{заг}} = \frac{G_1 \cdot 0,1373 \cdot 100}{G}$$

де G – наважка вугілля, г;

G_1 – маса сульфату барію, г;

0,1373 – коефіцієнт для перерахунку маси $BaSO_4$ на масу сірки.

Як правило в одержувану масу сульфату барію вносять поправку на вміст сірки в застосовуваних реактивах.

5.4. Леткі речовини і методика визначення їх виходу

Леткими речовинами називаються паро- і газоподібні продукти, які утворюються при нагріванні палива без доступу повітря. Вихід летких речовин в значній мірі залежить від умов, при яких проводять визначення. Велике значення має температура, швидкість нагрівання, розмір кусків палива, конструктивне оформлення процесу термічного розкладу досліджуваного палива і т.п. Тому вихід летких повинен визначатися в строго визначених умовах. Вихід летких V для різних видів палива коливається в широких межах (від 6 до 50 % і навіть вище).

Суть методу визначення виходу летких речовин у вугіллі і відходах його збагачення полягає в нагріванні наважки палива у фарфоровому тиглі при 850 ± 25 °C на протязі 7 хв. з наступним встановленням втрати в масі. Наважку вугілля в 1 г з відомою вологістю (W^a) зважують з точністю до $\pm 0,01$ г у фарфоровому тиглі висотою 40 і діаметром 30 мм. Тигель з наважкою ставлять в електричну піч таким чином, щоб дно його розміщалося від поду печі на 10-20 мм. Для цього користуються жаротривкою підставкою, в найпростішому випадку виготовленою із фарфорової трубки, або підвішують тигель на кільці із вогнетривкого дроту, прикріпленого до кришки шахтної або муфельної печі.

Піч попередньо розігрівають до 850 ± 25 °C. Коливання температури печі на протязі останніх 4 хв нагрівання не повинно перевищувати ± 25 °C (в іншому випадку дослідження повторюють).

Перед тим, як ставити в піч, тигель закривають кришкою, яка не перешкоджає виходу летких із тигля, так як лежить на ньому вільно. Вихід летких продуктів із печі забезпечується отворами або виїмками в кришці. Для вимірювання, температури користуються термopарою, гарячий кінець якої повинен знаходитися на відстані 10-20 мм від верху печі.

Після нагрівання на протязі 7 хв. тигель, закритий кришкою, виймають із печі і охолоджують спочатку на протязі не більше 5 хв. на повітрі, потім в ексикаторі до кімнатної температури. Охолоджений тигель з вмістом в ньому твердого залишку зважують (всі зважування проводять з точністю до 0,0002 г).

Вихід летких речовин в пробі палива визначають за формулами, %

$$V^a = \frac{G_1 \cdot 100}{G} - W^a$$

(при вмісті двооксиду вуглецю карбонатів у пробі менше 2%),

де G – наважка палива, г;

G_1 – втрата в масі тигля з наважкою палива, г

W^a – вміст вологи в досліджуваній пробі, %.

На умовну горючу масу палива

$$V^r = V^a = \frac{100}{100 - W^a - A^a}$$

де A^a - зольність досліджуваної дробки палива, %.

Тести

1. Що таке органічна маса палива?

А) це дуже складний по складу продукт глибокого перетворення рослинного матеріалу, який включає вуглець, водень, кисень, азот і сірку;

Б) це один із показників ступеня забруднення води органічними домішками;

В) речовини, що виникли прямо або непрямо з живої речовини або продуктів їх життєдіяльності; присутні в атмосфері, поверхневих і підземних водах, осадах, ґрунтах і гірських породах;

Г) немає правильної відповіді.

2. Що входить у склад мінеральних домішок палива?

А) карбонати, силікати, фосфати, сульфідні;

Б) сірка, горюча частина палива;

В) кисень, водень;

Г) горюча частина палива.

3. Що таке робоче паливо?

А) горючі природні або штучні тверді, рідкі або газоподібні речовини;

Б) це таке паливо, яке не піддавалося підсушці;

В) це паливо, що є альтернативою (заміною) відповідним традиційним видам палива і яке виробляється (видобувається) з нетрадиційних джерел та видів енергетичної сировини;

Г) речовина, яка використовується в ядерних реакторах для здійснення ланцюгової ядерної реакції поділу.

4. Що таке повітряно-сухе паливо?

А) це паливо, яке одержується в результаті підсушки лабораторної проби за 70-75 °С в сушильній шафі, а потім при кімнатній температурі на повітрі;

Б) нове паливо або неопромінене паливо, включаючи паливо, виготовлене із спроможних до ділення (тих, що діляться) матеріалів, які отримано шляхом переробки раніше опроміненого палива;

В) ядерне паливо, опромінене в активній зоні реактора та остаточно з неї вилучене;

Г) ядерне паливо, що видалено з реактору після опромінювання, яке більш не придатне для використання в даній формі внаслідок збіднення матеріалу

5. Що таке абсолютно-сухе паливо?

А) це паливо, яке одержується в результаті підсушки лабораторної проби за 105 °С до постійної маси;

Б) горючі природні або штучні тверді, рідкі або газоподібні речовини;

В) органічні матеріали, як-от деревина, відходи та спирти, які використовуються для виробництва енергії;

Г) поновлюване джерело енергії, на відміну від інших природних ресурсів, таких як нафта, вугілля й ядерне паливо.

6. Яка кількість вологи може досягати у бурому вугіллі?

А) 20-30 %;

Б) 30-40 %;

В) 12-20 %;

Г) 68-70 %.

7. Який вміст сірки може бути у вугіллі?

А) до 5 %;

Б) до 10 %;

В) 25 %;

Г) немає правильної відповіді.

8. Що таке леткі речовини палива?

А) це паро- і газоподібні продукти, які утворюються при нагріванні палива без доступу повітря;

Б) вид матерії, яка характеризується масою та складається з елементарних частинок;

В) гелій і його сполуки, що виділяються з твердого палива;

Г) немає правильної відповіді.

9. Назвіть види звязаної вологи?

А) зовнішня, гігроскопічна, хімічно звязана;

Б) внутрішня, звязана;

В) внутрішня, гігроскопічна, хімічно звязана;

Г) немає правильної відповіді.

10. Що таке паливо?

А) горючі природні або штучні тверді, рідкі або газоподібні речовини, які при спалюванні слугують джерелом теплової енергії

Б) осаду на деталях двигуна і паливної апаратури;

В) це форма збереженої сонячної енергії;

Г) це поновлюване джерело енергії, на відміну від інших природних ресурсів, таких як нафта і вугілля.

Задачі

1. У кімнаті при температурі 20 °С відносна вологість повітря 20 %. Скільки води треба додатково випаровувати для збільшення вологості до 50 %, якщо об'єм кімнати 40 м³?

Дано:

$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Р о з в ' я з а н н я:

1. Згідно до визначення відносної вологості

$$\varphi_1 = 20 \%$$

$$\varphi_2 = 50 \%$$

$$V = 40 \text{ м}^3$$

$$\rho_{\text{н}} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$$

$$\Delta m - ?$$

$$\varphi_1 = \frac{\rho_1}{\rho_{\text{н}}}, \text{ и } \varphi_2 = \frac{\rho_2}{\rho_{\text{н}}}, \text{ де } \rho_1 \text{ і } \rho_2 - \text{ густина повітря}$$

в кімнаті до та після випаровування води відповідно.

Використовуючи визначення густини та умови задачі:

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{m_1 + m}{V} = \frac{m_1}{V} + \frac{m}{V} = \rho_1 + \frac{m}{V} \Rightarrow m = (\rho_2 - \rho_1)V$$

Виразивши густини через вологість, отримаємо

$$\Delta m = (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot \rho_{\text{н}} \cdot V$$

$$\text{Тоді } \Delta m = (0,5 - 0,2) \cdot 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \cdot 40 \text{ м}^3 = 0,2 \text{ кг.}$$

2. Визначити величину вологовмісту для стану повітря з температурою 60 °С і відносною вологістю 50 % і барометричним тиском 745 мм рт. ст. (99.36 кПа).

Дано:

$$t = 60 \text{ °С}$$

$$\varphi = 50 \%$$

$$P_6 = 745 \text{ мм.рт.ст. (99,36 кПа)}$$

$$d - ? \quad I_{\text{пр.}} - ?$$

Р о з в ' я з а н н я:

Записуємо формулу для визначення вологовмісту

$$d = 622 \cdot \frac{P_{\text{н}}}{P_6 - P_{\text{н}}} \cdot P_{\text{н}}$$

$P_{\text{н}}$ знаходимо з формули

$$\varphi = \frac{P_{\text{н}}}{P_{\text{н}}} \cdot 100\%$$

$$P_{\text{н}} = \frac{\varphi \cdot P_{\text{н}}}{100 \%}$$

$P_{\text{н}}$ знаходимо з таблиці вологого повітря при $t = 60 \text{ °С}$ та $\varphi = 100\%$.

$$P_{\text{н}} = 19,9 \text{ кПа,}$$

$$P_{\text{н}} = \frac{(50 \cdot 19,9)}{100} = 9,95 \text{ кПа}$$

$$d = 662 \cdot \frac{9,95}{99,36 - 9,95} = 69,91 \text{ г/кг сух. пов.}$$

$$I_{\text{пр.}} = 1,0 \cdot t + 0,001d \cdot (2500 + 1,97 \cdot t),$$

$$I_{\text{пр.}} = 60 + 0,001 \cdot 68,42 \cdot (2500 + 1,97 \cdot 60) = 242,22 \text{ кДж/кг сух. пов.}$$

3. Температура повітря ввечері була 18 °С, а відносна вологість 65 %. Вночі температура знизилася до 4 °С. Чи випала вночі роса? Якщо так, то скільки водяної пари сконденсувалося з 1 м³ повітря?

4. Психрометр показує наступні параметри: $t_m = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_c = 350 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначити параметри повітря.
5. Визначити величину вологовмісту та приведенної ентальпії для стану повітря з температурою $100 \text{ }^\circ\text{C}$ і відносною вологістю 15 %.

Контрольні питання

1. Для чого проводять технічний аналіз палива?
2. Які основні показники твердого палива визначають?
3. Що таке робоче, повітряне-сухе і абсолютно сухе паливо?
4. Які види палива Ви знаєте, їх коротка характеристика і значення в народному господарстві?
5. Які види вологи Ви знаєте, як вона впливає на якість палива і які методи її визначення?
6. Як впливає зола на якість палива і які методи її визначення?
7. Яке значення має сірка у паливі і які методи її визначення?
8. Як визначають процентний вміст загальної сірки в досліджуваному паливі.
9. Від чого залежить вихід летких печовин під час згоряння палива. Опишіть метод визначення виходу летких речовин.
10. Як і для чого важливо проводити визначення вмісту золи у твердому паливі?

Література

1. Практикум по общей химической технологии / Под ред. И.П.Мухленоваю – М.: Высшая школа, 1973.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1970.
3. Глінка В.М. Неорганічна хімія. – К.: Вища школа, 1983. – 667 с.
4. Базель Я.Р. Практичний курс аналітичної хімії: навч. посіб. / Я.Р. Базель, О.Г. Воронич, Ж.О. Кормош. – Л.: Вежа, 2004. – Ч. 1. – 260 с.

РОЗДІЛ 6

Одержання плівкоутворюючих речовин

Лабораторна робота № 6.

1. **ТЕМА:** Виготовлення плівкоутворюючих речовин.

2. **МЕТА:** Отримати смолу із фталевого ангідриду та гліцерину і проаналізувати її.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1 Скляний стакан (200-250 см³), скляна паличка, азбестова сітка, термометр, металічний лист; пробірка з пробкою, в яку вставлена скляна трубочка; конічна колба (250 см³); колба із зворотним холодильником, водяна баня.

3.2 Фталевий ангідрид, гліцерин, спирт, бензол, фенолфталеїн, 0,1 н спиртовий розчин КОН, суміш спирту і бензолу (1:1); 0,2 н розчин HCl.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Плівкоутворюючі агенти (плівкоутворювачі, покриття, глазурувачі) - це речовини, які наносяться у вигляді плівки або тонкого шару (глянцю) на поверхню харчових продуктів. Такі плівки є своєрідним бар'єром для проникнення крізь них низькомолекулярних речовин, внаслідок чого захищають харчові продукти від висихання, зменшення ваги, втрат вітамінних та ароматних компонентів, негативного впливу оточувального середовища (процесів окиснення, дії мікроорганізмів тощо). Крім того, ці покриття надають продукції приємного естетичного вигляду. Молекули плівкоутворювачів зв'язуються з поверхнею харчового продукту за допомогою адсорбційних або хімічних взаємодій з утворенням як слабких фізичних, так і міцних хімічних зв'язків відповідно. Хімічному зв'язуванню сприяють реакційноздатні полярні функціональні групи матеріалу поверхні і плівкоутворювача на зразок гідроксильних, карбоксильних та інших. Як плівкоутворювачі найчастіше

використовують згущувачі та желеутворювачі.

Утворення плівки із вихідного розчину – це процеси переходу лінійних молекул у трьохмірні (просторові) структури, які в більшості випадків проходять в присутності каталізаторів. Просторові полімери утворюються зв'язуванням (“зшиванням”) лінійних довгих ланцюгів, об'єднаних один з одним хімічними зв'язками у вигляді поперечних містків із атомів або груп атомів. В таких полімерах як правило містки коротші в багато раз від основних ланцюгів. Сполуки з трьохмірною структурою різко відрізняються за властивостями від лінійних і розгалужених полімерів, а за великої кількості містків є твердими, неплавкими і не розчинними в різних розчинниках, стійкими до зовнішнього впливу (температура, світло).

Отже, отримання плівкоутворювача в результаті реакції полімеризації або поліконденсації в більшості випадків є рідко фазний гомогенний процес, що здійснюється в обігріваних реакторах змішування. Використання плівкоутворювачів являє собою складний багатофазний процес, в результаті якого рідка фаза плівкоутворювача перетворюється в гомогенну тверду фазу – при відсутності додаткових компонентів – або в тверду масу із декількох фаз, якщо до плівкоутворювача додати інші інгредієнти – фарби, наповнювачі, пластифікатори. До таких речовин належать висихаючі масла, ефіри целюлози, синтетичні та натуральні каучуки, білки (клеї, желатин, казеїн), штучні та природні смоли, продукти переробки нафти, асфальти, пеки, каучук. Одними з найпоширеніших плівкоутворюючих речовин є лаки, тобто розчини високомолекулярних сполук в тому чи іншому розчиннику (спирт, ацетон, бензол, ксилол, скіпі дар, дихлоретан). Розчинник після нанесення плівки повинен легко і швидко випаровуватися. Залежно від природи плівкоутворювача, а також розчинника розрізняють смоляні або спиртові лаки, целюлозні та масляні. Плівкоутворюючі речовини використовують деколи в чистому вигляді, але частіше у вигляді фарб та емалей. Масляними фарбами називаються розтерті на оліфах суспензії різних мінеральних або органічних барвників (пігментів). Лаковими фарбами, або емалями, називаються пігменти,

розтерті в лаках.

Придатність тих чи інших плівкоутворювачів для використання в різних умовах експлуатації виробів встановлюють на основі їх фізичних та хімічних властивостей. З фізичних властивостей найчастіше визначають колір, вологість, густина, в'язкість, розчинність, швидкість висихання, температура пом'якшення і коефіцієнт рефракції. Із хімічних властивостей найважливіше значення мають кислотне число, число омилення, ефірне число.

Гліфталеві смоли – продукти поліконденсації трьохатомного спирту – гліцерину, фталевого ангідриду і рослинних олій (тригліцеридів жирних кислот); в пентафталевих алкідах гліцерин замінений на чотирьохатомний спирт – пентаеритрит; в етрифталевих – на п'ятиатомний спирт – етрол; в ксифталевих – на шестиатомний спирт – ксиліт. Гліфталеві та пентафталеві смоли отримують в результаті конденсації фталевої кислоти (або ангідриду) і багатоатомних спиртів: гліцерину, етиленгліколю та ін. Процес утворення смоли проходить через дві стадії: 1) утворення складних ефірів і 2) полімеризація і конденсація ефірів з утворенням високополімерних сполук (поліефірні смоли). Реакції між фталевим ангідридом і гліцерином спочатку приводить до утворення кислих ефірів. Ці ефіри містять і спиртові і кислотні групи, тому здатні до наступної реакції етерифікації з утворенням лінійних макромолекул (за температури не більше 180 °С)



При більш високій температурі уже на покритій лаком поверхні поліконденсація приводить до просторових структур.

5. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

Технологічний процес отримання гліфталевої смоли лінійної будови складається із сплавлення фталевого ангідриду з гліцерином за 110-130 °С, етерифікація до утворення моноефіору і поліконденсація за 150-160 °С. Стадія хімічних реакцій етерифікації і поліконденсації з утворенням лінійних

полімерів відбувається в реакторі, що обігривається, в розплаві реагентів, а потім в розплаві низькомолекулярних полімерних продуктів реакції. Цей гомогенний процес ускладнений гетерогенною стадією підведення реагентів – розчинення твердого фталевого ангідриду в гліцерині. Кінцева стадія – затвердіння отриманої смоли відбувається в приймачах. Реактор оснащений мішалкою та обігривається високо киплячим органічним теплоносієм.

Лаки, отримані розчиненням гліфталевої смоли, в органічному розчиннику після нанесення на металічну поверхню і термообробки утворюють тверді полімерні плівки просторової структури. Гліфталеві і пентафталеві смоли рідко використовують в чистому вигляді для отримання лаків, тому що вони погано розчиняються в розчинниках і дають крихкі та недостатньо стійкі до корозії плівки. Тому для покриттів використовують гліфталеві і пентафталеві смоли в різних композиціях, тобто модифіковані жирними кислотами рослинних масел, смоляними кислотами каніфолі. Такі покриття в результаті сумісної поліетерифікації і поліконденсації компонентів добре розчинні в органічних розчинниках, сумісні з пластифікаторами і маслами, тому дають порівняно міцну і еластичну плівку.

В скляний стакан ємністю 150-200 см³ поміщають 23 г гліцерину. Стакан ставлять на азбестову сітку, підвішують термометр так, щоб він був занурений в рідину, і нагрівають до 120-130 °С. Потім при безперервному перемішуванні (мішалкою або скляною паличкою вручну) завантажують в стакан протягом 20-30 хв. окремими порціями 55,5 г фталевого ангідриду. Після цього температуру піднімають до температури 150 °С і ведуть процес при цій температурі. Поступово неоднорідна суміш перетворюється в однорідну масу. Через 1,5-2 год. вся маса перетворюється у густий сироп, що твердне при охолодженні (при подальшому нагріванні протягом 1,5-2 год. ця маса перетворюється в тверду смолу). Процес припиняється в момент початку желетинізації.

Через кожні 30 хв. з реакційної маси відбирають пробу для визначення кислотного числа. Кінець процесу визначають за затвердінням смоли в

холодному стані. Для цього через 1-1,5 год. від початку досліду кожні 10 хв. відбирають із суміші скляною паличкою краплю смоли і переносять її на холодну поверхню. Якщо проба смоли швидко твердне при охолодженні, утворюючи гладку намистину, відбір проб припиняють і нагрівання ведуть ще 30 хв. Після чого смолу в гарячому стані виливають на металічну поверхню. Отриману після охолодження тверду склоподібну смолу, розчинну в різних розчинниках, аналізують на кислотне число, гідроксильне число і температуру пом'якшення.

Основну масу смоли збирають, зважують і розчиняють в спирто-бензольній суміші для отримання лаку. Розчинення проводять в колбі, оснащій зворотним холодильником, при незначному нагріванні на водяній бані протягом 1 год. Для отримання лаку беруть 30 г смоли і 70 г спирто-бензольної суміші (50 г спирту і 20 г бензолу). Потім визначають час висихання приготовленого лаку.

5.1. Визначення кислотного числа.

Для визначення кислотного числа беруть дві паралельні наважки досліджуваної речовини (1,5-2 г). Наважки переносять у конічні колби ємністю 250 см³, куди приливають по 25 см³ спирту і бензолу. Вміст колб добре перемішують до повного розчинення, після чого додають кілька крапель фенолфталеїну і титрують проби 0,1 н спиртовим розчином КОН до рожевого забарвлення. Одночасно проводять холостий дослід.

Кислотним числом називається кількість мг КОН, яка необхідна для нейтралізації жирних або смоляних кислот, що містяться в 1 г масла чи смоли. Вільні жирні кислоти в смолах появляються в результаті розкладу гліцерину під впливом різних факторів. Присутність вільних жирних кислот обумовлює зниження здатності плівкоутворюючих речовин до висихання. Кислотне число коливається в широкому діапазоні (від 2-3 до 170-190). Результати аналізу розраховують за формулою

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

де А – кислотне число, V_1 – кількість розчину КОН, витрачений на титрування смоли, см^3 ; V_2 – кількість розчину КОН, витрачений на титрування в холостому досліді, см^3 ; Т – титр спиртового розчину КОН; g – наважка смоли, г.

5.2. Визначення вмісту гідроксильних груп.

Визначення вмісту гідроксильних груп ґрунтується на кількісній етерифікації гідроксильних груп фенолів і спиртів оцтовим ангідритом в присутності піридину. Оцтову кислоту, що при цьому виділяється, відтитровують їдким натром в присутності фенолфталеїну. Для визначення в конічну колбу з притертою пробкою вносять 0,2-0,4 г смоли і 5 см^3 суміші, що складається із 3 мас. ч. оцтового ангідриду і 22 мас. ч. піридину. Колбу, закриту корком притерти, нагрівають 30 хв. на водяній бані. При охолодженні в колбу доливають 1 см^3 дистильованої води так, щоб вона тонкою плівкою стікала по стінках колби. Потім утворену оцтову кислоту відтитровують 0,5 н розчином їдкого натру в присутності фенолфталеїну. Паралельно проводять холостий дослід з такою ж кількістю ацетилюючої суміші. Вміст гідроксильних груп у смолі визначають за формулою:

$$B = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

де В – гідроксильне число, V_1 – кількість розчину NaOH, витрачений на титрування контрольної проби, см^3 ; V_2 – кількість розчину NaOH, витрачений на титрування в досліджуваному розчині, см^3 ; g – наважка смоли, г.

5.3. Визначення числа омилення

Числом омилення називається кількість мг NaOH, яка нейтралізує всі кислоти, що містяться в 1 г смоли у вільному і зв'язаному вигляді. Для визначення числа омилення наважку 1,5-2 г смоли переносять в конічну колбу

(250 см³) і розчиняють в 100-150 см³ суміші рівних об'ємів спирту і бензолу. Спирто-бензолну суміш попередньо нейтралізують. Після розчинення смоли в колбу вливають 25 см³ 0,2 н спиртового розчину КОН, суміш кип'ятять в колбі із зворотним холодильником на водяній бані протягом 30 хв. Після охолодження титрують 0,2 н розчином НСІ в присутності фенолфталеїну до обезбарвлення. Число омилення смоли визначають за формулою:

$$B = \frac{(25 - V) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

де V – кількість 0,2 н НСІ, витрачена на титрування, см³; T – титр лугу;
g – наважка смоли, г.

5.4. Визначення швидкості висихання лаків.

Для визначення швидкості висихання лаку використовують в ролі основи (підкладки) скляну пластинку розміром 90x120 мм і 2-3 мм товщини. Пластинка попередньо добре миється і висушується. На пластинкою наливають піпеткою деяку кількість лаку (1-3 см³ або 10-40 крапель) і коливаючи пластинкою, розподіляють його тонким рівномірним шаром по всій поверхні. Потім пластинку встановлюють під кутом 45° для стікання надлишку лаку. Після цього ставлять її в горизонтальному положенні, так щоб на неї не потрапляв порох і прямі сонячні промені. Другий зразок готують аналогічно і ставлять для висихання у сушильну шафу при підвищеній температурі. Засікають час нанесення шару лаку і час висихання плівки. Повним висихання плівки вважається тоді, коли при натисканні пальцем поверхні не залишається відбитку.

Тести

1. Виберіть неправильну відповідь. До плівкоутворюючих речовин належить:
А) немає правильної відповіді;
Б) рослинні олії;
В) ефіри целюлози;

Г) полімеризаційні синтетичні смоли.

2. Виберіть неправильну відповідь. Розчинники для плівкоутворюючих речовин бувають:

А) хороші;

Б) погані;

В) хороші і погані;

Г) немає правильної відповіді.

3. Що таке кислотне число?

А) показник, що характеризує вміст у досліджуваній речовині вільних кислот;

Б) маса наважки досліджуваної речовини;

В) різниця між числом омилення та ефірним числом;

Г) немає правильної відповіді.

4. Що таке число омилення?

а) показник, що характеризує вміст у досліджуваній речовині кислот та естерів (складних ефірів).

б) різниця між числом омилення та ефірним числом;

а) це характеристика стандартного розчину, приготованого з точної наважки речовини;

г) це характеристика розчину, що має більш «фізіологічний» склад (ближчий до складу плазми («рідкої частини») крові), ніж ізотонічний розчин натрію хлориду.

5. До компонентів лакофарбових матеріалів не належить:

А) азофос;

Б) розчинник;

В) сикатив;

Г) пластифікатор.

6. Для покращення механічних властивостей полімерних покриттів, головним чином еластичності, у лакофарбову композицію вводять ...

А) пластифікатори;

Б) сикативи;

В) пігменти;

Г) немає правильної відповіді.

7. Для прискорення процесу твердіння покриттів (масляних лаків і масляних емалей) служать каталізатори, які називаються...

А) пластифікатори;

Б) сикативи;

В) пігменти;

Г) немає правильної відповіді.

8. Що таке фарба?

А) речовина для забарвлювання предметів у той чи інший колір;

Б) це стандартний розчин, приготований з точної наважки речовини;

В) це дисперсія сикативів;

Г) немає правильної відповіді.

9. Суспензія пігментів або їх суміші з наповнювачами у плівкоутворюючій речовині, що утворює після затвердіння тверду однорідну плівку це...

А) шпаклівка;

Б) ґрунтовка;

В) емаль;

Г) лак.

10. Розчин плівкоутворюючих речовин у органічних розчинниках або у воді, який утворює після затвердіння тверду прозору однорідну плівку це...

А) шпаклівка;

Б) лак;

В) емаль;

Г) немає правильної відповіді.

Задачі

1. При нітруванні гомологу бензену масою 5,3 г утворилась суміш мононітропохідних загальною масою 4,53 г. Визначте молекулярну формулу гомологу бензену, якщо вихід реакції нітрування дорівнює 60 %.

Дано:

$$m(C_nH_{2n-6}) = 5,3 \text{ г}$$

$$m_{\text{практ.}}(C_nH_{2n-7}NO_2) = 4,53 \text{ г}$$

$$\omega(C_nH_{2n-7}NO_2) = 60 \%$$

Формула – ?

Розв'язання:

1. Загальна молекулярна формула гомологів бензену: C_nH_{2n-6} . При нітруванні атоми Гідрогену (один або декілька) заміщуються на $-NO_2$.

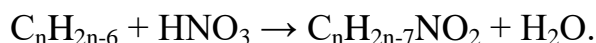
Загальна молекулярна формула суміші ізомерних мононітропохідних бензену: $C_nH_{2n-7}NO_2$.

2. Обчислюємо теоретичну масу суміші мононітропохідних:

$$m_{\text{теор.}} = \frac{m_{\text{практ.}} \cdot 100 \%}{\omega}$$

$$m_{\text{теор.}}(C_nH_{2n-7}NO_2) = \frac{4,53 \cdot 100 \%}{60} = 7,55$$

3. Складаємо молекулярне рівняння реакції утворення суміші мононітропохідних бензену:



Згідно рівнянню реакції $\nu(C_nH_{2n-6}) = \nu(C_nH_{2n-7}NO_2) = 0,1$ моль.

4. Кількість речовини дорівнює:

$$\nu = \frac{m}{M}$$

Молярна маса гомологів бензену C_nH_{2n-6} дорівнює:

$$M(C_nH_{2n-6}) = n \cdot M(C) + 2n \cdot M(H) - 6 = (12n + 2n - 6) = (14n - 6) \text{ г/моль.}$$

Молярна маса мононітропохідних бензену $C_nH_{2n-7}NO_2$ дорівнює:

$$M(C_nH_{2n-7}NO_2) = n \cdot M(C) + 2n \cdot M(H) - 7 + M(N) + 2n \cdot M(O) = (12n + 2n - 7 + 14 + 2 \cdot 16) = (14n + 39) \text{ г/моль.}$$

Отже, $\nu(C_nH_{2n-6}) = \nu(C_nH_{2n-7}NO_2)$ або

$$\frac{m(C_nH_{2n-6})}{M(C_nH_{2n-6})} = \frac{m(C_nH_{2n-7}NO_2)}{M(C_nH_{2n-7}NO_2)}$$

$$\text{Знаходимо значення } n: 5,3 \cdot (14n + 39) = 7,55 \cdot (14n - 6)$$

$$74,2n + 206,7 = 105,7n - 45,3$$

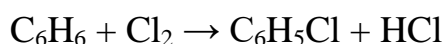
$$252 = 31,5n$$

$$n = 252/31,5 = 8.$$

2. 1) Розрахувати який об'єм хлору (н.д.) потрібний для добування 450 г. хлорбензену з бензену. 2) Розрахувати скільки бензену можна теоретично добути з 134,4 л ацетилену. 3) Віднайти масову частку виходу бензену якщо із ацетилену об'ємом 25 л одержано 16 г бензену. 4) Вказати який об'єм бензену (густина $0,8 \text{ г/см}^3$) утвориться із ацетилену об'ємом речовини 33,6 л (н.у.)

Р о з в ' я з а н н я:

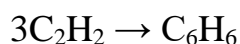
1) Складаємо рівня реакції:



Обчислюємо об'єм хлору:

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{450 \cdot 22,4}{112,5} = 89,61 \text{ л}$$

2) Складаємо рівня реакції:

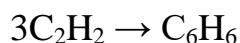


$$M_r(\text{C}_6\text{H}_6) = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 6 = 78$$

Розраховуємо масу бензену:

$$m_{\text{теор.}}(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{134,4 \cdot 78}{(3 \cdot 22,4)} = 156 \text{ г}$$

3) Складаємо рівня реакції:



Знаходимо $m_{\text{теор.}}$ бензену:

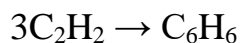
$$m_{\text{теор.}}(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{25 \cdot 78}{(3 \cdot 22,4)} = 29,02 \text{ г}$$

звідси

$$\omega = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{16}{29,02} \cdot 100 \% = 55,13 \%$$

4) Складаємо рівня реакції:



Знаходимо $m_{\text{теор.}}$ бензену:

$$m_{\text{теор.}} (C_6H_6) = \frac{33,6 \cdot 78}{(3 \cdot 22,4)} = 39 \text{ г}$$

Обчислюємо об'єм бензену:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V (C_6H_6) = \frac{39}{0,8} = 48,75 \text{ мл}$$

3. Визначити кількість жирних кислот в пальмоядровій олії у % (в перерахунку на миристинову кислоту), якщо КЧ олії = 3,2 мг КОН/г.
4. Під час омилення етилацетату добули етанол масою 20,7 г. Визначте масу складного ефіру, який вступив у реакцію.
5. У результаті каталітичного гідрування 55 г етаналу утворився спирт. Обчисліть, яка маса спирту була добута.

Контрольні питання

1. Які речовини відносять до плівкоутворюючих?
2. Якими фізико-механічними властивостями повинна володіти плівка?
3. Яким чином відбувається процес утворення плівки з вихідного розчину?
4. Які речовини є вихідними матеріалами, які використовуються для отримання лакофарбових покриттів?
5. У якому вигляді найчастіше утворюються плівкоутворюючі речовини. Чи можливе їх одержання у чистому вигляді?
6. На основі яких показників встановлюють придатність тих чи інших плівкоутворювачів для використання в різних умовах експлуатації виробів?
7. Опишіть стадії процесу утворення смоли.
8. Що називається кислотним числом? Яким чином проводять його визначення?
9. На чому ґрунтується визначення вмісту гідроксильних груп плівок?
10. Яким чином визначають швидкість висихання лаків?

Література

1. Практикум по общей химической технологии / Под ред. И.П.Мухленова. – М.: Высшая школа, 1973.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1970.
3. Слета Л.О. 1001 задача з хімії з відповідями, вказівками розв'язаннями / Л. О. Слета, А. В.Чорний, Ю. В. Холин. – Х.: Ранок, 2001. – 395 с.
4. Слета Л.А. 2002 задачі по хімії / Л. А. Слета, Ю. В. Холин. – Х.: Фолио, 2003. – 685 с.

РОЗДІЛ 7

Одержання твердого та рідкого мила

Лабораторна робота № 7

1. **ТЕМА:** Виготовлення твердого та рідкого мила.

2. **МЕТА:** Вивчити метод одержання твердого та рідкого мила.

3. РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

3.1. скляний стакан (200-250 см³);

3.2. скляна паличка;

3.3. фарфорові чашки;

3.4. термометр;б

3.5. конічна колба (250 см³);

3.6. водяна баня;

3.7. рослинна олія (касторова, оливкова) – 100 мл;

3.8. тваринний жир – 500 г;

3.9. луг (KOH, NaOH);

3.10. 20 % розчин NaCl;

3.11. розчини KOH, NaOH;

3.12. ефірні олії;

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Мила – це солі вищих карбонових кислот. У виробництві й побуті милами називають суміші водорозчинних (як правило, натрієвих) солей стеаринової, пальмітинової, олеїнової та деяких інших кислот, які містять добавки, що виявляють мийну дію. До мила часто відносять солі, добуті з жирозамінників – синтетичних жирних і нафтових кислот, каніфолі тощо.

Мила бувають тверді, м'які й рідкі. їх застосовують у побуті як мийний засіб і в багатьох галузях промисловості, особливо у текстильній як змочувачі,

емульгатори, стабілізатори колоїдно-дисперсних систем, у машинобудуванні як компонент мастильно-охолоджуючих рідин під час обробки металів різанням і тиском, у нафтовій промисловості як знижувач твердості під час буріння, як флотореагенти при флотаційному збагаченні руд багатьох корисних копалин, для виготовлення піноматеріалів та на багатьох інших виробництвах. До мила належать також нерозчинні у воді солі вищих карбонових кислот та лужно-земельних або перехідних металів (Ca, Al, Co, Pb, Zn та ін.). Такі мила називають «металічними». Вони використовуються як загусники пластичних мастил, тобто речовини, що прискорюють процес висихання олій з утворенням твердої плівки.

Легенда свідчить, що латинське слово лат. *sapo* (мило) походить від назви гори Сапо в древньому Римі, де відбувалися жертвоприношення богам. Тваринний жир, що виділяється при спалюванні жертви, накопичувався і змішувався з деревною золою багаття. Отримана маса змивалася дощем в глинистий ґрунт берега річки Тібр, де жителі прали білизну і, природно, спостережливість людини не упустила того факту, що завдяки цій суміші одяг відпирався набагато легше.

Тверде мило було винайдене у 1170 році і походить від латинського *sapo* (суміш жиру і попелу).

Центрами виготовлення мила на Близькому Сході на VIII ст. були мануфактури міст Наблус, Фес, Дамаск, Алеппо. На основі привезеної з Сирії технології виробництва Алеппського мила на основі оливкової олії перша французька мануфактура з виробництва аналогічного мила була згадана 1370 року біля Марселя, хоча мило виготовляли тут ще з IX ст. На 1430 аналогічна мануфактура була закладена в Тулоні, згодом у Ліоні, що стали визнаними центрами виробництва мила у Європі. Ще одним значним центром виробництва мила було Іспанія. На XVII ст. марсельський склад мила перебував під наглядом короля Людовика XIV, який запросив до Версалю найкращих миловарів, парфюмерів. В ході реформи короля 1688 інтендант фінансів Кольбер закріпив назву Марсельського мила за милом на

основі оливкової олії та ввів основи контролю його якості. На 1709 в Марселі існувало до 30 великих мануфактур з виробництва мила. Перші цехи миловарів існували в Празі (1464), Львові (1445), де на утримання міста йшли зокрема прибутки крамів, буд, лав миловарів та двох лазень .

Створення милоподібної напіврідкої речовини "сапо" дало можливість жінкам використати її не лише для прання, але й для косметичних цілей: укладки волосся, фарбування. Проте ефект був недовготривалим, бо після потрапляння на цю суміш води, утворювалася густа піна і фарба легко змивалась. Пізніше римляни стали використовувати для варіння жири та природну соду, без золи. Таку суміш змішували і тримали на вогні до повного випаровування води, в результаті чого виходили тверді шматки мила. Але мило виявилось таке жорстке, що його використовували тільки для прання.

Мило – розчинна у воді мийна речовина; як хімічний продукт являє собою відносно складне з'єднання жирних кислот з лугами, а за своєю будовою відноситься до класу солей. Випускається в твердому стані, рідкому, а також у вигляді порошку і гранул.

У твердій воді мило втрачає свою мийну дію, тому що утворюються нерозчинні магнієві та кальцієві солі вищих карбонових кислот. У зв'язку з цим широко розвивається виробництво синтетичних мийних засобів. Вони мають добру мийну дію і не втрачають її у твердій воді. До ефективних синтетичних мийних засобів належать алкілсульфати. Це натрієві солі моноестерів сульфатної кислоти з вищими спиртами $RO-SO_2ONa$, де R – насичений вуглеводневий радикал. Молекули цих солей містять 12-14 атомів карбону (вуглецю) і мають дуже добрі мийні властивості. Кальцієві та магнієві солі їх розчинні у воді, а тому такі мийні засоби миють і у твердій воді. Вони входять до складу поширених пральних порошоків.

Мило і синтетичні мийні засоби належать до так званих поверхнево-активних речовин (ПАР). Їхнє широке застосування часто пов'язують із забрудненням водойм, докільля фосфатами, які у водоймах перетворюються на речовини, що живлять мікроорганізми. Вони починають швидко

розмножуватись. А це спричинює заболочення водойм. Через це сучасні мийні засоби повинні хімічно чи біологічно розкладатися на нешкідливі речовини, що не забруднюють стоки. Серед хімікатів, що ми використовуємо в побуті перше місце займають миючі засоби. Найважливішим із миючих засобів досі залишається мило. Милами є солі вищих жирних кислот, що містять іони лужних металів – перш за все, стеарат, пальмітат і олеат натрію, тобто натрієві солі стеаринової, пальмітинової і олеїнової кислот. Ці жирні кислоти поширені в природі. Вони є головною складовою частиною багатьох жирів рослинного і тваринного походження. Але в жирах вони містяться не у вільному стані, а у вигляді складних ефірів з трьохатомним спиртом – пропантріолом (гліцерином). Взагалі жири – це складні ефіри жирних кислот і гліцерину. Дуже давно люди навчилися розщеплювати жири шляхом кипіння з розчинами лугів.

В миловарній промисловості як сировину використовують не тваринні, а рослинні олії та жири. Залежно від використаного жиру, отримуємо різні мила. Із багатьох жирів і олій утворюються не тверді, а рідкі мила, які нерідко важко відділити відсолюванням. Але із оливкової і касторової олій отримують дуже тверді мила. Тому миловари повинні добре знати властивості жирів, що отримувати з них мила високої якості. Необхідно постійно перевіряти та враховувати якість жирів. Жири, що дають дуже м'які мила застосовують тільки в суміші з іншими жирами.

В даний час для приготування мила широко використовують синтетичні жирні кислоти. Порівняння формул насиченого вуглеводня (алкану) і жирної кислоти показує, що жирна кислота утворюється з алкану в результаті приєднання до нього двох атомів кисню. Тому хіміки намагаються отримати синтетичні жирні кислоти окисляючи алкани киснем повітря за певних умов. В промисловості окисляють алкани, що входять до складу середньої за температурою плавлення фракції парафіну, тобто містять від 12 до 20 атомів Карбону в молекулі. Через розплавлений парафін за температури 110 °C довго продувають повітря. При цьому каталізатором служить калію перманганат,

присутність якого покращує склад продуктів окиснення.

Миловаріння в домашніх умовах – це не тільки мистецтво і задоволення, а й реальна можливість заробити «на хліб насущний», а заробіток на виробництві мила ручної роботи – сучасний, гарний, чистий і ароматний бізнес. Ручне виробництво мила приваблює тим, що при невеликих інвестиціях, які окупаються протягом перших 4-5 місяців роботи, дає дуже непогані результати. Рентабельність цього бізнесу в домашніх умовах становить близько 40-50 %, що зовсім непогано. При цьому заробіток буде залежати тільки від майстра. У що це йому «виллється» і піде мова в статті. Виготовляти мило в домашніх умовах можна кількома способами. Відрізняються вони матеріалом, який використовується при цьому, а також процесом виготовлення. Мило можна варити з основи, тобто готового промислового мила. Для цього найчастіше купується мило дитяче, так як воно не містить, або містить незначну кількість добавок, ароматизаторів, барвників. Можна варити мило і з прозорої або матової промислової мильної основи без кольору і запаху. Така основа купується в спеціалізованих магазинах, яких на просторах Інтернету зараз дуже багато.

5. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

5.1. Для виготовлення *твердого мила* беруть 200 г каустичної соди, розчиняють у 800 мл води, доводять розчин до 25 °С і вливають його в розплавлене і охолоджене до 50 °С сало (сало має бути несолене і беруть 1,28 кг на вказану кількість води і соди). Отриману рідку суміш ретельно розмішують, поки вся маса не стане абсолютно однорідною, після чого розливають у дерев'яні ящечки, добре огорнуті повстю, і ставлять у тепле сухе місце. Після 4-5 днів маса твердне і мило готове.

Якщо хочуть мати більш пінисте мило, то до вказаної кількості води додають ще 40 г очищеного поташу або беруть сала на 200 г менше і додають таку ж кількість кокосової олії.

5.2. Для виготовлення *рідкого мила* розчиняють в 200 г води таку ж кількість неочищеного їдкого калію, доводять розчин до 25 °С і ретельно змішують з 800 г несоленого сала, попередньо розтопленого й охолодженого до 50 °С. Отриману рідку суміш ретельно розмішують, поки вся маса не стане абсолютно однорідною, після чого розливають у посуду.

5.3. *Ядрове мило* високої якості готують шляхом омилення 70 г гов'яжого жиру і 30 г свинного сала розчином NaOH. При нагріванні на водяній бані жир розплавлюється, при енергійному перемішуванні малими порціями додамо до нього нагрітий розчин 25 г NaOH в 30 мл води. (Бути обережними при нагріванні лугу, надіти захисні окуляри!)

Отриману суміш при безперервному перемішуванні скляною паличкою нагрівають 30 хв. На киплячій водяній бані, додаючи гарячу воду, по мірі википання. Потім прилиємо 100 мл 20 %-го розчину NaCl і знову нагріємо суміш до повного відділення мила, в розчині солі мило практично не розчиняється. Тому при висолюванні мило відділяється від розчину і спливає. Дамо масі охолотитися, шар мила, що виділився на поверхні збирають. При необхідності мило відтискають між фільтрувальними паперами або за допомогою бинта. Цю операцію проводять обережно, щоб на руки не попадав розчин лугу, краще дослід проводити в гумових рукавичках. Потім промиємо мило малою кількістю холодної води і додамо до нього невелику кількість пахучих речовин (ефірні олії). Після цього мило обгортають цупкою тканиною і добре розминають. В кінці дещо підігріємо масу і пресуванням надамо їй форми звичайного твердого мила. Водяний шар, який залишається після відсолювання мила, поряд із сіллю містить гліцерин, що утворюється при омиленні жиру. Розчин цей можна випарити, а отже збагатити його гліцерином. Гліцерин найкраще відділяється від солі перегонкою при зменшенні тиску.

5.4. Для отримання *туалетного мила* сире ядрове мило подрібнюють, а потім змішують з духами, з фарбуючи ми речовинами, дезінфікуючими добавками, наповнювачами.



Рецепт приготування мила в домашніх умовах: “ДОМАШНЄ”

- мильна основа – 120 г;
- оліят – 1-3 столові ложки;
- гліцерин;
- вітамін Е;
- молоко;
- ефірні олії (за бажанням) – 10 крапель;
- трав’яний відвар;
- наповнювач (кориця, кава, глина, ...)

Приготування: На плиті зробіть водяну баню. Дитяче мило або основу натираємо на тертці, потім додаємо в каструлю базові оливи і підігріваємо хвилин десять на водяній бані. Масла можна брати оливкові, виноградні кісточки, авокадо, гвоздики, лляна, кедрова та ін. Зазвичай береться на порцію мила на 120 г 2-3 ч. ложки масла. Можна додати гліцерину і кілька крапель вітаміну Е. Тепер натерте мило поміщаємо в каструлю до ефірних масел,

починаємо плавити і ретельно помішуємо. Не поспішаючи вливаємо гаряче молоко, трохи менше обсягу стружки, можна взяти трав'яний відвар ромашки, м'яти, чебрецю, меліси, календули або лаванди, або воду, сік, особливо добре підійде морквяний свіжовіджатий, можна навіть влити компоту. На маленькому вогні продовжуємо заважати.

Хвилин за двадцять мило отримає вид жирної сметани. Після того, як зняли каструлю з водяної бані можете додати до десяти крапель ефірного масла або масел, їх виберіть за власним бажанням. В принципі мило після цього вже готове, але можна зробити його більш ексклюзивним. Мило можна зробити зі скрабуючим ефектом, для цього додайте в нього насіння, кориці, мигдальної муки, меленої кави або сушених трав і можна додати ще харчових барвників, але не рослинних, так як вони можуть порушити структуру мила. Скрабові компоненти обов'язково подрібніть до стану борошна. Харчові барвники можна додавати в будь-якій кількості, зазвичай беруть чайну ложку.

Глина відома своїми прекрасними косметичними якостями, але також це прекрасний наповнювач для мила. Глина буває різних кольорів, можете взяти будь-яку і розбавити її водою, поки не вийде консистенція каші. Потім додайте мильну основу в рівних пропорціях. Особливо підійде для приготування мила блакитна глина, мило з неї виходить чудове – срібного кольору!

Тепер слід розлити мило по формах, підійдуть маленькі кухонні блюдця, невеликі банки з широкими отворами, щоб після застигання мила його було легко дістати. Або ви можете придбати спеціальні формочки для мила, також підійдуть і силіконові формочки, які є в будь-якому відділі посуду.

Мило розлито, і його можна ставити в холодильник, як мінімум години на три. Форми для мила краще змастити олією. Після закінчення часу слід виймати затверділе мило з формочок, мило іноді погано виймається, тому щоб дістати його опустіть форми на кілька секунд в окріп і після цього мило легко відійде. Залишилося тільки просушити мило і все, воно готове. Як ви бачите в приготуванні мила немає нічого складного, навпаки це можна навіть назвати творчістю.



Рецепт приготування туалетного мила в домашніх умовах: “Лимонне”

- Мильна основа – 250 г;
- Сік лимона і вода (1×1) – 300 г;
- Олія жожоба і оливкова, вітамін Е – 2 столові ложки;
- Ефірні олії (за бажанням) – 10 крапель;
- Кориця і ванілін – по 10 г.

Приготування: Підігріти сік апельсину. У процесі приготування мильної основи, додавати апельсиновий сік. У розтоплене мило додати ваніль, корицю й ефірні олії. Перемішати. Якщо на апельсиновому соку, мильна основа не буде плавитися, то додайте небагато цукру і збільшіть температуру.

Зі складом домашнього мила можна експериментувати, додавати будь-які інгредієнти на ваш смак.

5.5. Мила можна готувати з розчином КОН. Отримані калієві солі жирних кислот, на відміну від натрієвих, є *рідкими милами*. Рідке мило готують шляхом варіння 100 г рослинного чи тваринного жиру з розчином 30 г КОН в 40 мл води. Обладнання використовується те саме, що і при виготовленні ядрового мила. Можна відмовитися від висолювання і після омилення просто дати масі охолотитися. При цьому ми отримаємо в'язку суміш рідкого мила, води, а деколи і непрореагованих вихідних речовин, яку в промисловості називають клеєвим милом. В продаж воно йде, як дешевий миючий засіб.

Тести

1. У твердій воді мило втрачає свою мийну дію, тому що...

- А) утворюються нерозчинні магнієві та кальцієві солі вищих карбонових кислот;
- Б) утворюються нерозчинні калієві солі вищих карбонових кислот;
- В) утворюються нерозчинні хлоридні солі вищих карбонових кислот;
- Г) утворюються нерозчинні цирконієві солі вищих карбонових кислот.

2. Що таке «омилення жиру»:

- А) взаємодія з лугами;
- Б) взаємодія з солями;
- В) взаємодія з кислотами;
- Г) немає правильної відповіді.

3. Що таке мило?

- А) розчинна у воді мийна речовина; як хімічний продукт являє собою відносно складне з'єднання жирних кислот з лугами, а за своєю будовою відноситься до класу солей;
- Б) другорядний продукт при виробництві целюлози;
- В) речовина, яка одержується при розділенні сумішей твердих дрібних частинок;
- Г) немає правильної відповіді.

4. Що таке жири?

- А) велика група органічних сполук, які, з фізичного погляду, мають меншу від одиниці питому вагу і, як правило, розчинні в неполярних органічних розчинниках;
- Б) другорядний продукт при виробництві целюлози;
- В) барвники;
- Г) немає правильної відповіді.

5. Що таке олія?

- А) речовина рослинного походження;
- Б) другорядний продукт при виробництві целюлози;

В) дезінфікуючий засіб для предметів особистої гігієни;

Г) немає правильної відповіді.

6. Який вітамін додають в домашнє мило?

А) вітамін Е;

Б) вітамін С;

В) вітамін А;

Г) вітамін Д.

7. Що означає «сапо»?

А) мило;

Б) вітамін;

В) олія;

Г) жир.

8. Виберіть неправильну відповідь. Додатково в складі мила можуть бути...

А) наповнювачі;

Б) барвники;

В) ароматизатори;

Г) немає правильної відповіді.

9. Виберіть правильну відповідь. Одним з методів одержання мила є нейтралізація жирних (природних і синтетичних), смоляних і нафтових кислот

А) кальцинованою содою;

Б) хлоридною кислотою;

В) нітратною кислотою;

Г) немає правильної відповіді.

10. Масла, які не реагують з лужним розчином, тобто не омиляються у милі це...

А) пережир;

Б) олеат натрію;

В) пальміат натрію;

Г) оксалат натрію.

Задачі

1. Свіжоприготовлена суміш етанолу та етанової кислоти прореагувала з 420 г розчину питної соди з масовою часткою речовини 10 %. Газ, що при цьому виділився, займає об'єм у 2,4 раза менший, ніж такий же газ, що утворився при повному спалюванні такої ж за складом і масою суміші. Об'єм газів вимірювали за однакових умов. Визначте масові частки речовин (%) у вихідній суміші.

Дано:

$$m_{\text{р-ну}}(\text{NaHCO}_3) = 420 \text{ г}$$

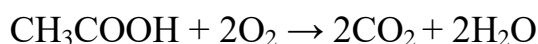
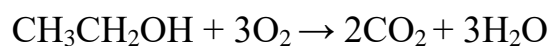
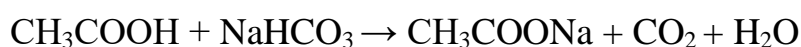
$$\omega(\text{NaHCO}_3) = 10 \%$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = ?$$

Р о з в ' я з а н н я:

Записуємо рівняння реакції



Визначаємо кількість питної соди в 420 г розчину

$$m(\text{NaHCO}_3) = 420 \cdot 0,1 = 42 \text{ г}$$

Обчислюємо кількість речовини питної соди:

$$v = \frac{m}{M}$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 23 + 1 + 12 + 16 \cdot 3 = 84 \text{ г/моль}$$

$$v(\text{NaHCO}_3) = \frac{42}{84} = 0,5 \text{ моль}$$

$$v(\text{NaHCO}_3) : v(\text{CO}_2) : v(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 : 1 : 1.$$

$$v(\text{CO}_2) = 0,5 \text{ моль}, v(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \text{ моль}.$$

Визначаємо об'єм газу, що утворився при взаємодії оцтової кислоти з питною содою.

$$V = v \cdot V_m$$

$$V(\text{CO}_2) = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л}.$$

Визначаємо об'єм газу, що утворений при спалюванні суміші етанолу та етанової кислоти та його кількість:

$$V_1(\text{CO}_2) = 11,2 \cdot 2,4 = 26,88 \text{ л}, \nu_1(\text{CO}_2) = 26,88 : 22,4 = 1,2 \text{ моль}$$

Визначаємо масу оцтової кислоти:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \cdot 60 = 30 \text{ г.}$$

Визначаємо кількість вуглекислого газу, що утворюється при спалюванні оцтової кислоти:

$$\nu_2(\text{CO}_2) : \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 : 1$$

$$\nu_2(\text{CO}_2) = 1 \text{ моль.}$$

Визначаємо кількість вуглекислого газу, що утворюється при спалюванні етанолу:

$$\nu_3(\text{CO}_2) = \nu_1(\text{CO}_2) - \nu_2(\text{CO}_2) = 1,2 - 1 = 0,2 \text{ моль.}$$

Визначаємо кількість етанолу, що пішов на спалювання:

$$\nu_3(\text{CO}_2) : \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2 : 1, \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \text{ моль.}$$

Визначаємо масу етанолу:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \cdot 46 = 4,6 \text{ г.}$$

Визначаємо масу суміші:

$$m(\text{суміші}) = m(\text{CH}_3\text{COOH}) + m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$m(\text{суміші}) = 30 + 4,6 = 34,6 \text{ г.}$$

Визначаємо масові частки етанолу і етанової кислоти в суміші:

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{4,6}{34,6} = 13\%; \omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100 - 13 = 87\%.$$

2. В результаті пропускання алкenu через надлишок розчину калій перманганату маса осаду, що випав, виявилась у 2,07 раза більшою, ніж маса алкenu. Встановіть формулу алкenu.

Розв'язання:

Окиснення алкенів водним розчином калій перманганату описується загальним рівнянням:



З трьох молів алкану (масою $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) утворюється два молі осаду MnO_2 (масою $2 \cdot 87 = 174$ г). За умовою задачі $42n \cdot 2,07 = 174$, звідки $n = 2$. Шуканий алкен – етилен C_2H_4 .

3. Внаслідок гідролізу жиру масою 44,33 г добули гліцерин масою 5,06 г і насичену одноосновну карбонову кислоту. Визначте формулу жиру.

4. Стеарат калію – важливий компонент рідкого мила. Розрахуйте масу гідроскиду калію і тристеарату, які потрібні для добування стеарату калію масою 805 кг. Масова частка виходу продукту становить 80 % через виробничі витрати.

5. Як можна добути мило з жиру, який являє собою три гліцерид стеаринової кислоти? Який інший продукт утвориться при цьому? Складіть рівняння реакції.

Контрольні питання

1. Які ви знаєте ПАР, яка основна мета їх застосування?
2. Намалюйте схематичну молекулу поверхнево активної речовини. Що зумовлює її поверхневу активність?
3. Що таке мило?
4. Вкажіть відмінності у виготовленні рідкого і твердого мила?
5. Опишіть методику синтезу мильної основи?
6. Для чого використовують ефірні олії при виготовленні мила?
7. Гліцерин, як побічний продукт при виготовленні мила.
8. Опишіть рецепт приготування туалетного мила в домашніх умовах.
9. Чим виготовлення мила у домашніх умовах відрізняється від виробництва?
10. Що таке клеєве мило і які шляхи його використання?

Література

1. <http://shkolyar.in.ua/spoluki/mylo>
2. Тихвинский М.Ю., Волынский В.Е. Практикум по химической технологии. – М: Просвещение, 1984.
3. Березан О. Збірник задач з хімії / О. Березан. – Тернопіль. Підручники і посібники, 2003. – 320 с.
4. Серода И. П. Конкурсные задачи по химии: поступающим в вузы / И.П.Серода. – К.: Вища школа, 1979. – 180 с.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кутепов А.М. Общая химическая технология / А.М Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г.Беренгартен. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.
2. Основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Е. Горштейн, Е.С. Тумаркина. – М.: Высш. шк., 1991. – 463с.
3. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов / под ред. В.И. Ксензенко. – М.: Химия, 2001.- 328 с.
4. Бесков В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
5. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев и др. – Химия, 1992. – 432 с.
6. Яворський В.Т. Загальна хімічна технологія: підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
7. Общая химическая технология: учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности химико-технол. профиля. / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. - М.: ИКЦ Академкнига, 2004.-528 с.
- 8.Общая химическая технология / под ред. А.Г. Амелина. – М.: Химия, 1977. – 400с.
8. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений – Л.:Химия, 1974.
9. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Учебное пособие для вузов (Под ред. проф. М.Е.Позина – Л.: Химия, 1980.
10. Практикум по общей химической технологии. Под ред. И.П. Мухленова – М.: Высшая школа, 1973.
11. Тихвинский М.Ю., Волынский В.Е. Практикум по химической технологии. – М: Просвещение, 1984.
12. Шокин Н.И., Крашенинников С.А. Технология соды – М.: Химия, 1975.

13. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ (Под ред. проф. М.Е.Позина). – Л.: Химия, 1980.
14. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ - М.: Химия, 1970.
15. Набиев М.Н. Азотнокислородное разложение фосфатов. Т1 - Ташкент, Изд. АН УзССР, 1976.
16. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Ч.1 – Л.: Химия, 1974.
17. Набиванець Б.Й., Сухан В.В. Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища – К.: Либідь, 1996
18. Ласло П. Логика органического синтеза в 2-х томах / П. Ласло – М.: Мир, 1998. – 230 с.
19. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2009. – 728 с.
20. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист – М.: Мир, 1996. – 464 с
21. Марч Дж. Органическая химия. В 4-х томах / Дж. Марч – М.: Мир, 1987, 1988. – 864 с.
22. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Дж. Ли – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
23. Загальна хімічна технологія: навчально-методичний посібник / В.П. Беженар, О.М. Хацевич – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. – 203 с.
24. Иванов С.В. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси / С.В. Иванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. – К.: НАУ-друк, 2010. – 280 с.
25. Касаткин А.Н. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Касаткин. – М.-Л.: Химия, 1973. – 752 с.
26. Химическая технология неорганических веществ: В 2^х кн. Кн. 1. Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.

27. Астрелін І.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва. – К.: Вища школа, 1992. – 399 с.
28. Бретшнайдер С. Общие основы химической технологии / С. Бретшнайдер. – Л.: Химия, 1977. – 503с.
29. Соколов Р.С. Химическая технология / Р.С. Соколов. Т.2. – М.: Гуманитар. Издат. центр Владос, 2003. – 447 с.
30. Вольфкович С.И. Общая химическая технология: у 2 т. / С.И. Вольфкович, А.П. Егоров, Д.А. Энштейн. – М.: Госуд. научно-техн. издательство химич. литературы, 1953.
31. Александров В. Общаяхимическаятехнология / В. Александров, Б. Кондауров, А. Артемов. – М. : Academia, 2005. – 336 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1. Правила техніки безпеки

Основні правила техніки безпеки під час виконання лабораторних робіт:

1. При виконанні лабораторних робіт потрібно користуватися методичними посібниками, точно виконуючи вказівки які в них наведені. Будь-яке відхилення від методики чи порядку аналізу можливо тільки з дозволу викладача.

2. До виконання лабораторних робіт студенти допускаються тільки при наявності захисного одягу – халату.

3. Працюючи з хімічними реактивами, необхідно уникати попадання реактивів на руки.

4. Забороняється куштувати хімічні речовини на смак. Нюхати їх можна, тільки направляючи до себе пари або газу рухом руки, а не вдихаючи запах на повні легені.

5. Для роботи можна використовувати тільки реактиви, які знаходяться в хімічному посуді, на яких є етикетки з назвами реактивів.

6. Об'єми кислот та лугів, а також інших отруйних рідин дозволяється вимірювати тільки з допомогою мірного циліндру, піпетка з гумовою грушею.

7. Забороняється нахилитися над посудиною в яку наливається рідина чи в якій вона нагрівається (кипить), так як бризки рідини можуть попасти на обличчя та в очі. Забороняється нагрівати рідину в герметично закритому посуді.

8. Всі роботи пов'язані з виділенням летючої речовини, випаровуванням та кип'ятінням розчину, які містять кислоту та аміак, роботи з органічними розчинниками, а також спалювання досліджених речовин виконують тільки в витяжній шафі при ввімкненій тязі та опущеним захисним екраном.

9. Забороняється працювати з легкозаймистими речовинами, які знаходяться близько до відкритих електронагрівальних пристроїв.

10. При переміщенні колб та хімічних стаканів з гарячими рідинами потрібно бути особливо уважним.

11. Працювати слід стоячи. Працювати в лабораторії одному забороняється.

12. При роботі з електроприладами суворо дотримуватись всіх правил, які приведені при описанні приладу. Переносити чи ремонтувати обладнання, яке знаходиться під напругою, забороняється.

13. Категорично забороняється залишати діючі прилади включеними без догляду.

14. При виконанні робіт підвищеної небезпеки (можливість самозгорання, зриву, розбризкування гарячих та агресивних рідин) надівають захисний козирок з оргскла, захисні окуляри або встановлюють захисний екран.

15. При роботі зі скляним посудом, збиранні та розбиранні приборів та їх деталей зі скла дотримуються наступних мір застереження:

- скляні трубки вставляють в пробки чи в резинові трубки, попередньо змочивши їх водою, гліцерином або вазеліновим маслом;

- при закритті пробкою судини, який обернений рушником, тримають за верхню частину горла як можна ближче до пробірки.

16. Залишки розчинника, концентрованих кислот та луги, а також інших їдких рідин зливають в каналізацію тільки після нейтралізації та знешкодження.

17. В випадку займання горючих рідин або інших речовин при нагріванні прилади вимикають, посудину з вогнебезпечними рідинами видаляють від вогню та приймають міри по ліквідації пожежу.

18. В лабораторії необхідно підтримувати чистоту. Після закінчення роботи вимикають електроприлади, ретельно миють використаний посуд, прибирають робоче місце, миють руки з милом та закривають водопровідні крані.

Додаток 2. Відповіді до тестів

Розділ 2. Одержання фосфатів на прикладі подвійного суперфосфату

1. а), 2. б), 3. б), 4. а), 5. а), 6. в), 7. г), 8. а), 9. а), 10. а).

Розділ 3. Одержання натрій гідроксиду з використанням содового розчину

1. в), 2. в), 3. а), 4. а), 5. г), 6. а), 7. г), 8. г), 9. а), 10. а).

Розділ 4. Азотнокислий розклад фосфатів

1. а), 2. г), 3. б), 4. г), 5. а), 6. а), 7. г), 8. а), 9. а), 10. г).

Розділ 5. Визначення показників якості води

1. а), 2. а), 3. а), 4. а), 5. а), 6. а), 7. а), 8. г), 9. б), 10. б).

Розділ 6. Показники якості твердого палива

1. а), 2. а), 3. б), 4. а), 5. а), 6. б), 7. б), 8. а), 9. а), 10. а).

Розділ 7. Одержання плівкоутворюючих речовин

1. а), 2. г), 3. а), 4. а), 5. а), 6. б), 7. б), 8. а), 9. б), 10. б).

Розділ 8. Одержання твердого та рідкого мила

1. а), 2. а), 3. а), 4. а), 5. а), 6. а), 7. а), 8. г), 9. а), 10. а).