

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля**

Кафедра хімічної інженерії та екології

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних занять з дисципліни

«Теоретичні основи хімічних технологій»

(для здобувачів вищої освіти за спеціальністю

161- Хімічні технології та інженерія)

ЗАТВЕРДЖЕНО

на засідання кафедри
хімічної інженерії та екології
Протокол № 10 від 14.04.2021 р.

Сєвєродонецьк 2021

УДК 66.01(075.04)

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Теоретичні основи хімічних технологій» (для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Уклад.: О. В. Золотарьова. – Сєвєродонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2021. - 17 с.

Методичне видання спрямоване на формування у здобувачів вищої освіти практичних навичок необхідних для обґрунтування оптимальних технологічних параметрів на підставі вивчення загальних закономірностей протікання основних процесів хімічної технології неорганічних речовин, фізико-хімічних положень про хімічну і фазову рівновагу в газоподібних, рідких і гетерогенних системах, кінетики в гомогенних, гетерогенних і каталітичних багатокомпонентних системах.

Укладач:

О. В. Золотарьова, к. пед. н.

Рецензент:

Є. І. Зубцов, к.т.н., доц.

Лабораторна робота № 1

АНАЛІЗ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

1.1 Мета роботи

Освоїти метод аналізу азотної кислоти.

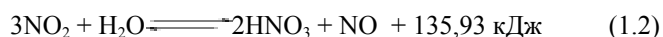
1.2 Вказівки з підготовки до лабораторної роботи

До початку виконання лабораторної роботи студент повинен вивчити способи виробництва азотної кислоти, фізико-хімічні властивості концентрованої і розбавленої азотної кислоти, освоїти методи визначення масової частки азотної кислоти і оксидів азоту, знати правила техніки безпеки при роботі з їдкими речовинами.

1.3 Основні положення

Сучасні способи одержання азотної кислоти засновані на окисленні аміаку киснем до оксиду азоту в присутності каталізатора. Отриману суміш азоту NO окислюють в діоксид азоту NO₂, який взаємодіючи з водою, дає кінцевий продукт – азотну кислоту.

Основні реакції, з яких складається хімічний процес переходу оксиду азоту в азотну кислоту, наступні:

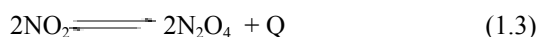


Процес окислення NO в NO₂ супроводжується зменшенням об'єму, отже, збільшення тиску буде полегшувати цей процес. Більшість відомих реакцій прискорюється з підвищенням температури. Однак, дана реакція є винятком з цього загального правила: вона прискорюється при зниженні температури.

Реакція окислення NO в NO₂ є зворотною. Застосовуючи закон дії мас, можна написати рівняння для константи рівноваги

$$K = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

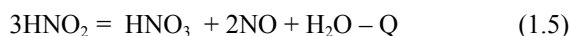
Крім основної реакції окислення NO в NO₂ в газовій фазі мають місце ще дві реакції. Перша реакція (полімеризація) протікає за рівнянням:



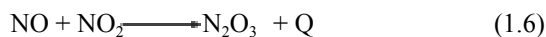
Швидкість цієї реакції велика, рівновага встановлюється миттєво. При взаємодії з водою утворюється азотна та азотиста кислоти:



Надалі нестійка азотиста кислота розкладається на азотну кислоту і оксид азоту:



Друга реакція – утворення N₂O₃



Швидкість цієї реакції практично миттєва. N₂O₃ – сполука нестійка і при звичайних умовах присутня в нітрозних газах в незначних кількостях.

Як видно з рівняння (1.2) при абсорбції NO₂ водою чи розбавленою азотною кислотою виділяється NO. При поглинанні одного моля NO₂ знову утворюється 1/3 моля NO, що після повторного окислення, абсорбції дає 1/3 • 1/3 моля NO.

Таким чином, всього потрібно окислити

$$1 + 1/3 + 1/9 + 1/27 + \dots = 1,5 \text{ моля NO}$$

Отже, абсорбційна зона повинна бути розрахована на окислення полуторної кількості NO.

Реакція поглинання NO₂ азотною кислотою є зворотною і положення рівноваги залежить від концентрації азотної кислоти, тиску і температури.

При зниженні температури і підвищенні тиску рівновага реакції:

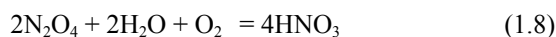


зсувається в бік утворення HNO₃. Чим вище концентрація HNO₃ при інших рівних умовах, тим менша частина NO₂, що знаходиться в газі, може прореагувати.

При атмосферному тиску не вдається отримати кислоту концентрацією вище 50-55%(мас.). При тиску $6,078 \cdot 10^5 \div 7,09 \cdot 10^5$ Па одержують кислоту з вмістом HNO₃ 60-62%(мас.).

Процес абсорбції зазвичай проводять при $t = 15-20^\circ\text{C}$. Концентровану азотну кислоту одержують зі слабкої шляхом її перегонки з суміші з сірчаною кислотою.

Останнім часом з'явився більш досконалий метод одержання концентрованої азотної кислоти безпосередньо з оксидів азоту – так званий метод прямого синтезу концентрованої азотної кислоти. За цим способом концентровану кислоту отримують шляхом взаємодії рідкого діоксиду азоту з водою (або слабкою азотною кислотою) в присутності кисню під тиском близько $50,65 \cdot 10^5$ Па за сумарним рівнянням:



При цьому одержують кислоту концентрацією 98%(мас.).

1.4 Обладнання, прилади та матеріали

Аналітичні ваги ВЛА-200. Стакан місткістю 100-150 мл. Бюретка. Піпетка на 10, 20 мл. Конічні колби на 250 мл, 500 мл. Мірна колба на 1 л. Мірний циліндр на 100 мл.

1.5 Визначення масової частки азотної кислоти

1.5.1 Реактиви та розчини

Натрію гідроксид за ГОСТ 4328-77, 1 н розчин. Метиловий оранжевий за ГОСТ 10816-69, 0,2%(мас.) спиртовий розчин індикатора готують наступним чином: 0,12 г метилового оранжевого розчиняють при нагріванні в 100 мл етилового спирту. Сірчана кислота за ГОСТ 4204-77 або соляна кислота за ГОСТ 3118-72 1 н розчин.

Спирт етиловий ректифікаційний технічний за ГОСТ18300-72. Вода дистильована за ГОСТ 6709-72.

1.5.2 Проведення аналізу

Близько 5 г кислоти зважують з похибкою не більше 0,001 г в стаканчику з дистильованою водою. Після зважування кислоту кількісно переносять у конічну колбу на 250 мл, додають надлишок 1 н розчину їдкого лугу (50 мл), кілька крапель метилового оранжевого і відтитровують надлишок лугу розчином сірчаної або соляної кислоти. Визначення проводять не менше двох разів. Розбіжності в аналізі не повинні перевищувати 0,1%

1.5.3 Обробка результатів

Масову частку азотної кислоти (X) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 0,063 \cdot 100}{G}, \% (\text{мас.})$$

де а – кількість 1 н лугу, взятого для аналізу, мл;

K_1 – коефіцієнт нормальності лугу;
 b – кількість кислоти, витраченої на титрування, мл;
 K_2 – коефіцієнт нормальності кислоти;
 G – наважка аналізованої кислоти, г.

1.6 Визначення масової частки оксидів азоту

1.6.1 Реактиви та розчини

Калій марганцевокислий за ГОСТ 20490-75, 0,1 н розчин.

Кислота сірчана за ГОСТ 4204-77, розбавлена 1: 4.

Кислота метафосфорна за ГОСТ 841-76.

Вода дистильована за ГОСТ 6709-72.

Залізо сірчаноокисле закисне за ГОСТ 4148-76, 0,1 н розчин готують наступним чином: 28 г даного реагенту, зваженого з похибкою 0,01 г, розчиняють в 400 мл сірчаної кислоти в мірній колбі місткістю 1 л, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують.

Титр приготованого розчину встановлюють за марганцевокислим калієм наступним чином: у конічну колбу місткістю 250 мл відбирають за допомогою піпетки 20 мл розчин закисного сірчаноокислого заліза, доливають 3 мл фосфорної кислоти, яка пов'язує іони Fe^{3+} в безбарвний комплекс, що сприяє більш чіткому переходу забарвлення в точці еквівалентності, і титрують розчином марганцевокислого калію до рожевого забарвлення, не зникаючого протягом 30 с. Поправочний коефіцієнт розчину закисного сірчаноокислого заліза (K) обчислюють за формулою:

$$K = \frac{V}{20},$$

де V – об'єм точно 0,1 н розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування, мл;

20 – об'єм 0,1 н розчину закисного сірчаноокислого заліза, взятого для титрування, мл.

1.6.2 Проведення аналізу

Близько 5 г кислоти зважують з похибкою не більше 0,01 г в стаканчику з водою. Після зважування розчин кислоти переносять в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл, в яку попередньо внесено 10 мл розчину марганцевокислого калію, 10 мл розчину сірчаної кислоти і 100-150 мл води. Вміст колби ретельно перемішують і потім відтитровують розчином марганцевокислого калію до рожевого забарвлення.

1.6.3 Обробка результатів

Масову частку оксидів азоту (X_2) розраховують за формулою:

$$X_2 = \frac{(V - V_1 \cdot K) \cdot 0,0046 \cdot 100}{G_1}, \quad \text{%(мас.)}$$

де V – сумарний об'єм точно 0,1 н розчину марганцевокислого калію, взятого для аналізу, мл;

V_1 – сумарний об'єм 0,1 н розчину сірчаноокислого закисного заліза, витраченого на титрування, мл;

0,0046 – маса чотириоксиду азоту, що відповідає 1 мл точно 0,1 н розчину марганцевокислого калію, г;

K – поправочний коефіцієнт для проведення концентрації розчину сірчаноокислого закисного заліза до точно 0,1 н $KMnO_4$;

G_1 – маса наважки, г.

За результат аналізу приймається середнє арифметичне двох визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,5%.

1.7 Вказівки з оформлення звіту

Звіт повинен містити: мету роботи, методику виконання аналізів, висновки о відповідності азотної кислоти ГОСТу.

1.8 Питання для самоперевірки

1. Способи одержання концентрованої і розбавленої азотної кислоти.
2. Сутність методів визначення масової частки азотної кислоти і оксидів азоту.
3. Вимоги ГОСТ 4461-77 на азотну кислоту.

Література: [1, с. 196, 207, 222, 248], [2, с. 44-64], [6].

Лабораторна робота № 2

АНАЛІЗ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ

2.1 Мета роботи

Засвоїти методику аналізу нітрозних газів у виробництві азотної кислоти.

2.2 Вказівки з підготовки до лабораторної роботи

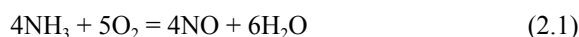
Перед виконанням роботи необхідно ознайомитися з методами одержання в лабораторних умовах нітрозних газів і методами їх аналізу.

2.3 Основні положення

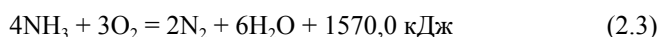
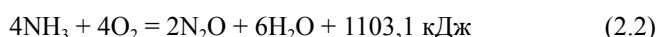
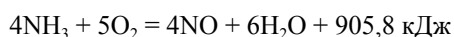
Технологічний процес виробництва азотної кислоти контактним окисленням аміаку складається з двох основних стадій:

- одержання оксиду азоту;
- переробка оксиду азоту в азотну кислоту.

Окислення аміаку протікає за наступним рівнянням:



Дослідження показують, що в залежності від каталізатора і умов протікання процесу можна отримати оксид азоту, елементарний азот, а іноді і закис азоту за наступними реакціями



Термодинамічні розрахунки зміни вільної енергії показують, що всі три основні реакції можуть практично протікати до кінця. Таким чином, склад кінцевих продуктів визначається вибірковою здатністю каталізатора. Каталізатор з платинового сплаву є на сьогоднішній день найкращим для селективного окислення аміаку в оксид азоту (можна досягти окислення 99% аміаку до оксиду азоту).

Реакція окислення аміаку на платині починається при 145°C.

Подальше підвищення температури збільшує вихід оксиду азоту і одночасно прискорює реакцію. У температурному інтервалі від 750 до 900°C вихід оксиду азоту досягає 96-98%. Збільшення температури від 650 до 750°C збільшує швидкість реакції в два рази.

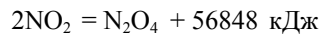
На вихід оксиду азоту дуже впливає склад вихідної газової суміші. Теоретично на окислення одного моля аміаку до оксиду азоту потрібно 1,25 моля кисню. Для підвищення виходу NO потрібен надлишок кисню відносно теоретичної кількості. Практично для максимального виходу оксиду азоту співвідношення об'ємів кисню і аміаку має становити не менше 1,8-2,0 об'ємів кисню на один об'єм аміаку. Це досягається в тому випадку, якщо в аміачно-повітряній суміші міститься 9,0-9,5%(об.) аміаку.

Нітрозні гази, отримані контактним окисленням аміаку, містять в основному оксид азоту, який надалі окислюють до вищих оксидів. Послідовне утворення з оксиду азоту вищих оксидів азоту протікає за рівняннями:

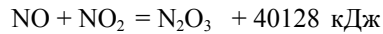




З пониженням температури і підвищенням тиску газу реакції зміщуються вправо. Під час реакції окислення оксиду азоту при температурі нижче 200°C і тиску ($0,13 \cdot 10^5$ Па) газ поступово забарвлюється в червоно-бурий колір, властивий діоксиду азоту. Це забарвлення в міру утворення діоксиду азоту посилюється, а потім при подальшому охолодженні газу знову слабшає, що пов'язано з процесом полімеризації діоксиду азоту:

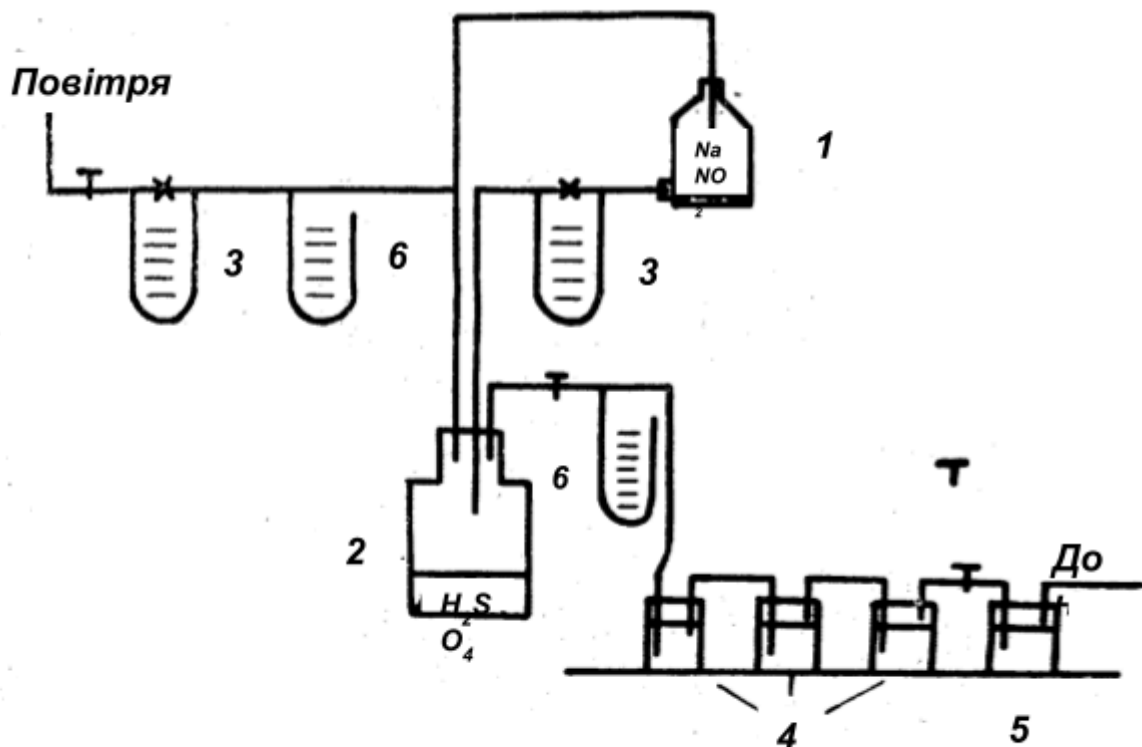


В суміші із оксиду і діоксиду азоту, разом з чотириоксидом, утворюється триоксид азоту



2.4 Опис установки

В лабораторних умовах оксиди азоту одержують шляхом взаємодії нітриту натрію з сірчаною кислотою на установці, наведений на рис. 2.1.



Нітрит натрію подається з напірного бутля (1) в реакційний посуд (2) з сірчаною кислотою. Утворені оксиди азоту ($\text{NO} + \text{NO}_2$) з реакційного посуду видувуються повітрям, що подається повітродувкою. Витрата повітря і витрата NaNO_2 вимірюється реометр (3). Нітрозний газ надходить в барботер (4 і 5), де відбувається поглинання виділених газів. В барботерах (4) поглинається діоксид азоту 20%-ним розчином KI , а в барботері 5 поглинається NO , куди заливається 100 мл 3%-ного розчину перексиду водню. Барботер (5) після заповнення перексидом водню евакуюється насосом Камовського до 26657 Па (200 мм рт. ст.). Кількість розчину KI , що заливається, повинна бути такою, щоб кінець барботажної трубки був занурений у розчин на 2-3 см. Барботер (5) після відбору проб від'єднується від установки і періодично струшується протягом 1-1,5 години.

2.5 Проведення аналізу

Концентрацію діоксиду азоту визначають шляхом титрування всього об'єму KI , залитого в барботер (4) 0,01 н розчином тіосульфату натрію, а концентрацію оксиду азоту – титруванням перексиду водню 0,1 н розчином луку в присутності метилового оранжевого.

2.6 Обробка результатів

Концентрацію NO і NO₂ розраховують за формулами:

$$\% \text{NO} = \frac{V_{\text{NO}} \cdot 100}{V_{\text{п}} + V_{\text{NO}} + V_{\text{NO}_2}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 22,4 \cdot 100}{V_{\text{п}} + V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 22,4 + V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 22,4}$$

$$\% \text{NO}_2 = \frac{V_{\text{NO}_2} \cdot 100}{V_{\text{п}} + V_{\text{NO}} + V_{\text{NO}_2}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 22,4 \cdot 100}{V_{\text{п}} + V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 22,4 + V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot 22,4}$$

$$V_{\text{п}} = \frac{(V_5 - V_{\text{H}_2\text{O}_2}) \cdot (P_1 - P_2) \cdot t_{273}}{(t_{273} + t) \cdot 1,013 \cdot 10^5}$$

де $V_{\text{п}}$ – об'єм повітря, приведеного до нормальних умов;

V_5 – об'єм барботера 5;

P_1 – атмосферний тиск;

P_2 – тиск водяної пари при температурі досліджу.

2.7 Вказівки з оформлення звіту

Звіт повинен містити: мету роботи, методику виконання аналізів, ескіз установки і її опис, висновок про вміст оксидів азотів в нітрозних газах.

Питання для самоперевірки

1. Способи одержання оксидів азоту.
2. Роль каталізаторів при окисленні аміаку.
3. Сутність методів визначення NO і NO₂ в нітрозних газах.
4. Основні газові закони.

Література: [1, с. 270-320], [3, с. 145-152].

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ СІРЧИСТОГО АНГІДРИДУ

3.1 Мета роботи

Освоїти лабораторний метод визначення сірчистого ангідриду.

3.2 Вказівки з підготовки до лабораторної роботи

Перед виконанням лабораторної роботи студент повинен ознайомитися з сутністю йодометричного методу визначення сірчистого ангідриду.

Студент зобов'язаний працювати в захисних окулярах і вивчити правила роботи з сірчаною кислотою і сірчистим.

3.3 Основні положення

Першою стадією виробництва сірчаної кислоти з будь-якого виду сировини є процес отримання сірчистого газу. У більшості випадків його отримують шляхом випалу різних видів сірковмісної сировини. Останнім часом все ширше розвивається виробництво сірчаної кислоти на базі відхідних газів, що містять сірчистий газ. Сірчистий газ SO₂ (діоксид сірки) – безбарвний, з різким, подразливим запахом. Температура кипіння (зрідження) діоксиду сірки при нормальному тиску становить 10,1°C, критична температура – 157 °C, критичний тиск – 78 · 10⁸ Н/м². Рідкий діоксид сірки замерзає при -73 °C.

Об'єм 1 кг/моль становить 21,9 Н/м³. Зазвичай в газах сірчано-кислотних заводів міститься не більше 10-15%(об.) SO₂, відхиленням цієї величини від об'єму кілограм - молекули ідеального газу нехтують; в розрахунках приймають, що 1 кг/моль SO₂ дорівнює 22,4 Н/м³. У зрідженому стані SO₂ представляє собою транспортабельний товарний продукт. Ступінь використання SO₂ в сучасних сірчано-кислотних установках становить 97%.

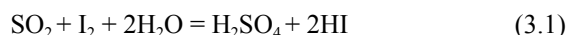
Випалювальні гази, що поступають в систему, зазвичай містять 7-9%(об.) SO₂.

Вміст SO₂ у випалювальному газі залежить від виду сировини, конструкції печі та режиму випалу сировини. Наприклад, теоретичний вміст SO₂ при випалі сірки становить 21% (об.), при випалі колчедану в повітрі – 16,22% (об.), при випалі H₂S – 13,08 %(об.). Вміст сірчистого газу в випалювальному газі після печей, а також після контактних апаратів контролюється.

Сірчистий газ визначають йодометричним і ацидометричним методами. Йодометричний метод полягає в тому, що SO₂ окислюється до SO₃ йодом. Ацидометричний метод, або метод нейтралізації, полягає в поглинанні SO₂ розчином пероксиду водню і титруванні сірчаної кислоти лугом.

Для аналізу складу газу на вміст SO₂ в промисловості застосовуються газоаналізатори різних типів.

При пропусканні через розчину йоду сірчистий ангідрид окислюється до сірчаної кислоти:



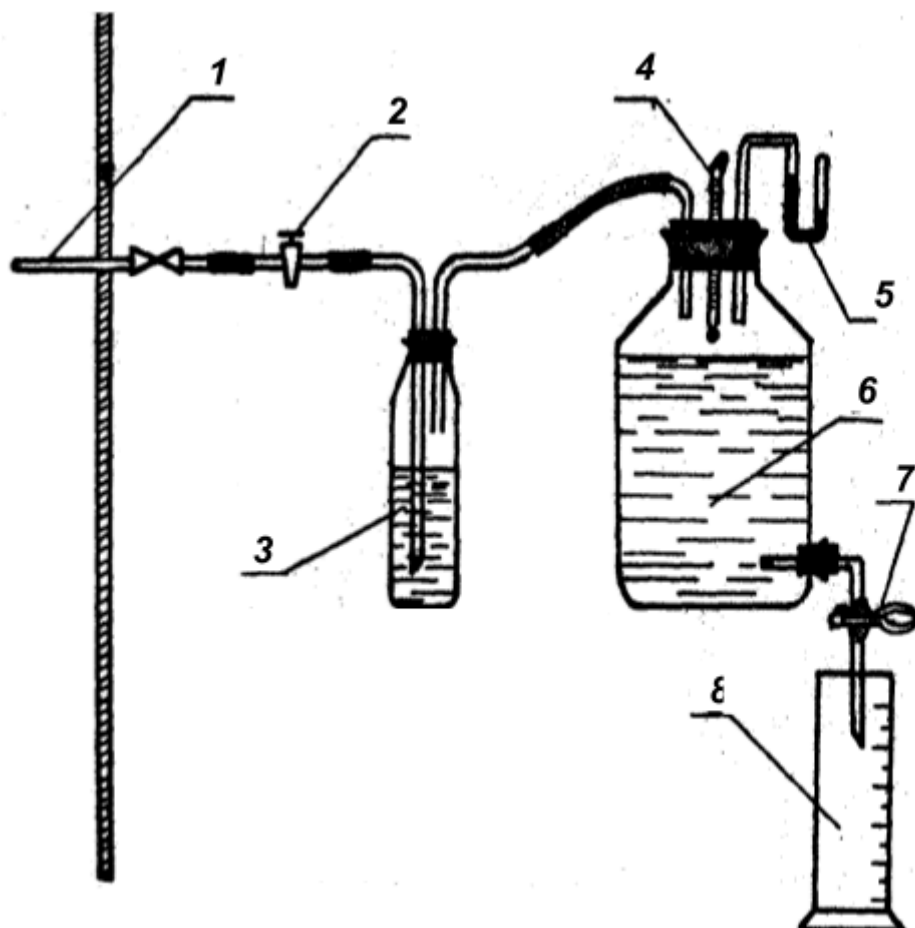
За кількістю взятого йоду і кількості газу, пропущеного через нього, визначають вміст сірчистого ангідриду.

3.4 Обладнання, прилади, матеріали

Йод за ГОСТ 4159-64, 0,1 н розчин. Крохмаль за ГОСТ 10163-76, 1%-ний розчин. Вода дистильована за ГОСТ 6709-72. Сірчана кислота за ГОСТ 4204-66. Сірчистий натрій за ГОСТ 2053-66, 50%-ний розчин. Піпетка на 10 мл, мірний циліндр на 250 мл. Установка для визначення сірчистого ангідриду.

3.5 Порядок виконання роботи

Перед початком роботи трубку 1 (рис. 3.1) промивають аналізованих газом. Для цього відключають поглинювальний посуд 3, аспіратор 6 заповнюють водою і приєднують його безпосередньо до крана 2. Відкривають кран 2 і затискач 7, спускають приблизно 500 мл води, потім закривають кран і затискач. Аспіратор заповнюють до пробки водою, в поглинювальний посуд 3 наливають дистильовану воду в кількості 2 / 3 об'єму посуду, 2-3 мл розчину крохмалю і додають за допомогою піпетки кілька крапель 0,1 н розчину йоду до появи слабо-блакитного забарвлення. Поглинювальний посуд і аспіратор щільно закривають пробками; посуд приєднують до штучера.



Для
деякий час і

кщо вода через

Під нижню трубку аспіратора підставляють пустий мірний циліндр і відкривають кран 2 так, щоб через поглинальний посуд 3 проходило 2-3 бульбашки газу за секунду. Газ пропускають до тих пір, поки синє забарвлення розчину стане слабко-блакитним, після чого кран 2 закривають.

Після того як вода із аспіратора припиняє витікати, закривають затискач 7 і відмічають об'єм води, що витікає із аспіратора, температуру газу, розрідження в аспіраторі і барометричний тиск.

Об'єм пропущеного газу дорівнює об'єму води, що витікає із аспіратора, плюс об'єм SO₂, поглиненого в склянці.

3.6 Обробка результатів

Вміст сірчистого ангідриду в газі розраховують за формулою

$$SO_2 = \frac{10 \cdot 1,095 \cdot 100}{V_0 + 1,095 \cdot 10}, \%(\text{об.})$$

де V₀ – об'єм газу, що поступає в аспіратор, приведений до нормальних умов, мл;

10 – об'єм точно 0,1 н. розчину йоду, взятого для аналізу, мл; 1 мл 0,1 н. розчину йоду відповідає 0,095 мл SO₂.

Об'єм газу приводять до нормальних умов за формулою

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - h - g)}{760 \cdot (273 + t)},$$

де V₀ – об'єм води, що витікає із аспіратора, мл;

P – барометричний тиск, Н/м²;

h – розрідження в аспіраторі, Н/м²;

g – тиск водяної пари при температурі досліджу, Н/м²;

t – температура газу в аспіраторі, °C.

Формула приведення газу до нормальних умов може бути спрощена:

$$V_0 = V \cdot K,$$

де K – коефіцієнт приведення об'єму газу до нормальних умов.

Знаючи барометричний тиск, температуру газу в аспіраторі і розрідження, значення K можна розрахувати за номограмою або за формулою:

$$K = \frac{273 \cdot (P - h - g)}{760 \cdot (273 + t)}$$

3.7 Вказівки з оформлення звіту

Звіт повинен містити: мету роботи, методику виконання аналізів, ескіз установки і її опис, висновок про якість сірчистого газу як сировини для одержання сірчаної кислоти.

3.8 Питання для самоперевірки

1. Сутність йодометричного методу визначення SO₂.
2. Сировина для одержання SO₂.
3. Які існують газові закони?
4. Дати визначення поняттю «нормальні умова»

Література: [5, с. 11], [4, с. 420], [6, с. 46].

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ СІРКИ В КОЛЧЕДАНІ

4.1 Мета роботи

Практичне засвоєння методу визначення сірки в колчедані.

4.2 Вказівки з підготовки до лабораторної роботи

До початку занять студент повинен вивчити з літератури методи визначення вмісту сірки в колчедані. При аналізі коксівних колчеданів випал наважки потрібно проводити у дві стадії: протягом 5 хвилин при 450-500°C, а потім до закінчення виділення SO₂ при 750-800°C.

4.3 Основні положення

У сірчаному колчедані, що є основним видом сировини для сірчано-кислотного виробництва, визначають переважно вміст вологи і сірки. Найбільш швидким і досить точним є експресний метод, що полягає у визначенні сульфідної сірки випалом наважки колчедану в потоці повітря.

Так, при згорянні колчедану реакція протікає з утворенням оксиду заліза



або з утворенням закису-оксиду заліза:



Кількість тепла, що виділяється при згорянні колчедану, можна визначити за формулою

$$Q = 126 \cdot g_{\text{S(вих.)}}, \text{ кДж/кг}$$

Повільне окислення колчедану починається вже при 170-260°C. Температура займання різних сортів колчедану залежить від ступеня його подрібнення (чим тонше подрібнений колчедан, тим менше температура займання) і коливається в межах 375-420°C. Із збільшенням вмісту кисню в газовій суміші температура займання колчедану підвищується.

Теплота горіння колчедану в основному витрачається на нагрівання утворених газів і огарка, тому температуру згоряння колчедану і температуру випалювального газу можна визначити з рівняння (при температурі газу, що надходить в піч, рівній 0°C)

$$t_1 = \frac{Q}{V_{\text{газ}} \cdot C_{\text{газ}} + g_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}},$$

де Q – теплота згоряння колчедану, кДж / кг;

V_{газ} – об'єм випалювального газу, що утворився при згорянні 1 кг колчедану, м³;

C_{газ} – середня теплоємність випалювального газу в інтервалі від 0°C до t₁, кДж / м³ · град;

g_{O₂} – кількість огарка, що утворюється при згорянні 1 кг колчедану, кг;

C_{O₂} – теплоємність огарка, кДж / м³ · град;

Чим вище температура згоряння в печі, тим більше вміст SO₂ в газі, проте сильне підвищення температури в печах призводить до руйнування футерування і спікання колчедану.

Швидкість згоряння колчедану залежить від швидкості розкладання піриту на сірку і FeS та окислення сірки і FeS в SO₂.

Зі збільшенням вмісту кисню в газовій суміші, підвищенням температури і зменшенням розміру кусків колчедану швидкість його згоряння збільшується.

Суттєво позначається на швидкості згоряння мінералогічний склад і спікання колчедану, що спостерігається в механічних печах при температурі вище 900°C. У нових печах КШ спікання колчедану в повітрі можна обчислити за формулою

$$C_{O_2} = 21 - 1,296 C_{SO_2}$$

Кількість і склад огарка залежать від складу сировини і повноти її згоряння. Фактичний вихід огарка можна визначити за формулою

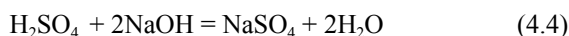
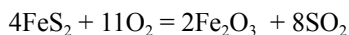
$$X = \frac{g_{s(\text{теор})} - (1 - \varphi) \cdot g_{s(\text{факт})}}{g_{s(\text{теор})} - (1 - \varphi) \cdot g_{s(\text{огарок})}}$$

Сірка в огарку міститься у вигляді сполук з залізом або з міддю.

За результатами аналізу огарку можна зробити висновок про досконалість процесу випалу сірковмісної сировини.

При виконанні роботи пробу колчедану розкладають термічним шляхом. При розкладанні утворюється сірчистий ангідрид, який поглинають розчином пероксиду водню. Утворену при поглинанні сірчану кислоту титрують розчином їдкого лугу.

При цьому протікають наступні реакції



4.4 Обладнання, прилади, матеріали

Установка для визначення сірки.

Реометр зі шкалою для регулювання швидкості повітря. Реометр наповнюють до нульової відмітки водою, підфарбованою індикатором, і приєднують до відповідного отвору кварцовою трубкою.

Сірчаний колчедан за ГОСТ 444-75.

Фарфорові човники № 2 за ГОСТ 9147-73. Човники попередньо прожарюють при 850-900°C протягом однієї години.

Натр їдкий за ГОСТ 4328-66, 0,15 н розчин.

Спирт етиловий ректифікований технічний за ГОСТ 18300-72.

Феноловий червоний (індикатор) за ГОСТ 4599-73, 0,1%-ний водно-спиртовий розчин.

Пероксид водню за ГОСТ 10929-64, 1,5%-ний розчин.

4.5 Опис установки

Установка для визначення сірки в колчедані (рис.4.1) складається із трубчастої електропечі 2 для випалу проби, колонки 8, наповненою хлоридом кальцію і їдким натром для очищення повітря від домішок CO₂ і вологи, поглинювального посуду 9 для поглинання утвореного сірчистого ангідриду, бюретки 11, реометра 16 для вимірювання швидкості повітря і вакуум-насоса. Титрований розчин їдкого натру поміщають в склянку 10, розчин пероксиду водню – в склянку 12 з темного скла, відпрацьований розчин – у склянку 15.

У піч вставлена трубка (фарфорова або кварцова), діаметр якої 18-20 мм, а довжина залежить від розміру печі. Кінці трубки повинні виступати з печі не менше ніж на 150 мм з кожного боку. Трубка з одного кінця закрита гумовою пробкою з двома отворами. В один отвір вставлена гільза (трубка) для термопари, в інший – скляний трійник, який служить для введення повітря в піч. Усередині трійника проходить трубка, через яку утворений газ відводиться в поглинювальний посуд. Кінець трійника за допомогою гумової пробки щільно приєднаний до трубки. Другий кінець трубки 1 служить для введення човника з наважкою проби, але під час випалу цей кінець закритий гумовою пробкою.

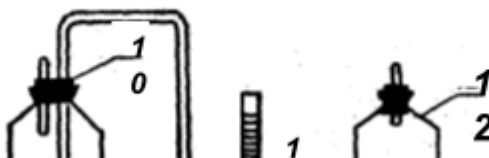


Рисунок 4.1 – Схема лабораторної установки

Поглинювальний посуд представляє собою циліндричну воронку зі скляною пористою перегородкою.

Діаметр воронки 45-50 мм, висота від перегородки до верхнього краю 200 мм. Поглинювальний посуд закритий гумовими пробками з отворами.

У верхню гумову пробку вставлені бризкоуловлювач, трубка для подачі розчину пероксиду водню, трубка для подачі розчину їдкого натру і трубка для відсмоктування відпрацьованого розчину. Кінець трубки для подачі розчину їдкого натру зігнутий для утворення гідравлічного затвора.

У нижню гумову пробку вставлена труба для входу газу в поглинювальний посуд і трубка з краном для переведення промивної рідини з нижньої частини поглинювального посуду в верхню.

4.6 Порядок проведення роботи

Збирають прилад, як показано на рис. 4.1. Для очищення повітря від домішок CO_2 і вологи наповнюють колонку 8 у нижній частині безводним хлоридом кальцію, а у верхній – кусочками їдкого натру. Трубчасту піч нагрівають до 800°C . Температуру в печі регулюють за допомогою реостата 4.

У поглинювальний посуд 9 наливають із склянки 12 приблизно 30 мл 1,5%-ного розчину пероксиду водню і нейтралізують його 0,15 н розчином їдкого натру в присутності індикатора метилового червоного. Бюретку 11 наповнюють 0,15 н розчином їдкого натру до нульової відмітки. Перевіряють герметичність установки. Для цього нижній отвір колонки 8 щільно закривають і включають вакуум-насос. Якщо в поглинювальному посуді 9 спочатку проскакують бульбашки повітря, а потім їх виділення припиняється, то це вказує на герметичність установки. Крани 13 і 14 мають бути закритими.

Близько 0,2 г висушеного, тонко подрібненого в агатовій або в фарфоровій ступці колчедану, зважують з точністю до 0,0002 г у фарфоровому човнику. Човник з наважкою проби за допомогою сталевого прутка вставляють у фарфорову трубку 1, розташовану і нагріту до 800°C піч так, щоб кінець трубки 6 знаходився над серединою човника. Фарфорову трубку закривають пробкою і спалюють наважку в потоці сухого і очищеного повітря, що пропускається зі швидкістю 0,5-0,8 л/хв. Утворений сірчистий ангідрид по трубках 6 і 7 разом з повітрям засмоктується в поглинювальний посуд 9 і окислюється в ньому розчином пероксиду водню до сірчаної кислоти, яку відтитровують розчином їдкого натру. Титрування проводять безперервно протягом всього часу випалу колчедану до припинення зміни кольору індикатора від червоного до жовтого, що вказує на кінець виділення сірчистого ангідриду.

По закінченню випалу вимикають насос, трубку 1 виймають із печі і кладуть на азбест для охолодження. Потім трубку промивають, для чого її відкритий кінець опускають у склянку, що містить 30 мл дистильованої води, нейтральною за метиловим червоним. Воду засмоктують через гумову трубку 7 в нижню частину поглинювального посуду 9. Щоб перевести воду в поглинювальний посуд, відкривають кран 14. Трубку промивають ще раз. Розчин в поглинювальному посуді стає кислим, і тому з бюретки 11 додають по краплях розчин їдкого натрію до появи жовтого забарвлення. Відзначають об'єм розчину їдкого натру, витраченого на титрування, потім закривають крани 14 і 17, відкривають кран 13 і переводять відтитрований розчин в склянку 15.

4.7 Обробка результатів

Вміст сірки розраховують за формулою

$$S = \frac{100 \cdot a}{q} \cdot 0,002405, \quad \% (\text{мас.}),$$

де a – об'єм 0,15 н. розчину (точно) їдкою натру, витраченого на титрування, мл; 1 мл NaOH відповідає 0,002405 г сірки.

Після виконання експериментальних і розрахункових робіт студент повинен розрахувати кількість аналізованого колчедану, необхідного для одержання 1 т моногідрату сірчаної кислоти.

4.8 Вказівки з оформлення звіту

Звіт повинен містити: мету роботи, методику виконання аналізів, ескіз установки і її опис, висновок про якість колчедану відповідно вимогам ГОСТ 444-75.

4.9 Питання для самоперевірки

1. Від чого залежить вміст сірчаного ангідриду в випалювальному газі?
2. Які печі застосовуються для випалу колчедану?
3. Сутність методу визначення сірчаного ангідриду.
4. Від яких факторів залежить концентрація SO_2 у випалювальному газі.

Література: [5, с. 5], [6, с. 17].

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Атрощенко В.И. и др. Курс технологии связанного азота. – М.: Химия, 1969. – 384 с.

2. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Под ред. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 368 с.
3. Практикум по общей химической технологии / Под ред. И.П. Мухленова. – М.: Высш. шк., 1973. – 423 с.
4. Амелин А.Г. Производство серной кислоты. – М.: Химия, 1967. – 427 с.
5. Позин М.Е., Копылов Е.А., Тумаренко Е.С., Бельченко Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. – М.: Химия, 1968. – 378 с.
6. Костин Н.В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. – М.: Изд-во МГУ, 1966. – 145 с.

Лабораторна робота № 1	Аналіз азотної кислоти.....	3
Лабораторна робота № 2	Аналіз нітрозних газів.....	9
Лабораторна робота № 3	Визначення сірчистого ангідриду	12
Лабораторна робота № 4	Визначення сірки в колчедані.....	18
	Перелік посилань.....	25

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних занять з дисципліни

«Теоретичні основи хімічних технологій»

(для здобувачів вищої освіти

за спеціальністю 161– Хімічні технології та інженерія)

Укладач:

О. В. ЗОЛОТАРЬОВА

Оригінал-макет

О. В. Золотарьова

Підписано до друку _____

Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір друкар. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. 7,2. Облік. - вид. арк. _____

Тираж _____ екз. Вид. № _____. Замов. № _____. Ціна договірна.

**Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля**

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

Адреса університету: просп. Центральний, 59-А

м. Сєверодонецьк, 93400, Україна

e-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com.

