

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра технологии неорганических веществ  
и общей химической технологии**

# **ТЕХНОЛОГИЯ СОДОВЫХ ПРОДУКТОВ**

**Методические указания и лабораторные работы  
к лабораторному практикуму по одноименному курсу  
для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий»  
специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных  
удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения**

Минск 2011

УДК 661.33(075.8)

ББК 35.20я73

Т38

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета.

Составитель

*Г. Ф. Пинаев*

Рецензент

доктор технических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки Республики Беларусь,  
профессор кафедры химической технологии  
вяжущих материалов БГТУ *М. И. Кузьменков*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2011 год. Поз. 56.

Для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения.

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2011

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящие методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Технология содовых продуктов» разработаны для студентов, обучающихся по специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей». Лабораторный практикум предназначен для закрепления материала лекционного курса и рассчитан на 34 аудиторных часа лабораторных занятий за семестр.

В данном издании приведены описания, методики химических анализов и методические указания по выполнению пяти лабораторных работ, содержание которых охватывает основные стадии и способы производства содовых продуктов – кальцинированной, каустической и бикарбонатной соды.

В лабораторной работе № 1 изучаются методы контроля производства соды и едкого натра на основе применения химических анализов. Особенностью данной работы является использование компьютерного расчета с целью учета химических равновесий при проведении анализов содовых продуктов объемным методом, т. е. при ацидиметрическом титровании растворов содовых продуктов с применением кислотно-основных индикаторов.

В лабораторной работе № 2 изучаются методы предварительной очистки сырого рассола, используемого в производстве соды. Особенностью работы состоит в использовании закономерностей коллоидной химии при осуществлении производства соды.

В лабораторной работе № 3 рассматривается технологический процесс карбонизации аммиачно-солевого раствора, являющийся ключевым в технологии содовых продуктов.

В лабораторной работе № 4 изучается каустификация содового раствора – ключевая стадия получения едкого натра по известковому методу.

В лабораторной работе № 5 рассматривается технологический процесс декарбонизации бикарбоната натрия, являющийся ключевым для производства пищевой соды.

При написании данных методических указаний были использованы методические разработки, представленные в учебных пособиях [1, 2] (основная литература).

## **ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

Порядок выполнения лабораторных работ следующий:

1) получение допуска к выполнению конкретной лабораторной работы; для получения допуска студент должен продемонстрировать знание теории и оптимальной технологии изучаемого процесса, а также знание методики выполняемой работы, методов химического анализа в связи с данной работой, а также способов обработки полученных результатов;

2) получение конкретного задания по работе и его выполнение; результаты работы следует, по возможности, сразу же обрабатывать, чтобы в случае получения сомнительных результатов иметь возможность повторить опыты;

3) оформление отчета, который должен содержать:

- краткие сведения о теории и технологии изучаемого процесса;
- информацию о полученном задании (задача работы);
- описание методики и хода выполнения работы;
- описания методов анализа по работе;
- первичные результаты работы;
- обработанные результаты работы (в виде графиков, уравнений) и их обсуждение;
- краткие выводы по работе;
- заключение;

4) представление работы к защите, задачей которой является демонстрация понимания студентом задач и методик выполнения отдельных операций работы, соответствия полученных результатов теории и/или практике, понимания научных основ изученного технологического процесса.

Во время защиты работы студенту задается ряд теоретических вопросов, на которые требуется дать аргументированные ответы.

Отчет о работе рекомендуется оформлять один на бригаду (2–3 человека) на компьютере и распечатывать на бумаге формата А4 с выделением отдельных заданий для каждого студента.

В конце семестра отчеты сдаются преподавателю и могут быть использованы при подготовке к экзамену по изучаемой дисциплине.

# Лабораторная работа № 1

## КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ И ЕДКОГО НАТРА

*Цель работы* – практическое изучение методов контроля состава материалов содового производства: сырьевых материалов, промежуточных и конечных продуктов производства соды и едкого натра.

### 1.1. Характеристика методов анализа

Материалы в производстве кальцинированной соды, каустической соды (едкого натра), карбонатной соды (сода, натрия углекислого), бикарбонатной соды (натрия бикарбоната, натрия двууглекислого) анализируют на содержание хлорид-иона, ионов магния и кальция, на общий и прямой титр, связанный аммиак<sup>1</sup>, на содержание диоксида углерода. В извести определяют содержание активного оксида кальция, а также непрореагировавший избыток оксида кальция.

Для определения NaOH используют метод *титрования* соляной кислотой в присутствии фенолфталеина после предварительного осаждения  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона в виде  $\text{BaCO}_3$ ; для определения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  пробы титруют соляной кислотой с применением двух индикаторов.

Для определения общего содержания аммиака в жидкости (общий титр) применяют в основном три метода. Метод *отгонки* заключается в вытеснении аммиака из жидкости действием сильного основания с последующей отгонкой аммиака и поглощением кислотой. Метод *обратного титрования* состоит в прибавлении к анализируемому раствору избытка сильного основания, отгонке аммиака и обратном титровании кислотой непрореагировавшего избытка раствора щелочи. *Формальдегидный* метод заключается в

---

<sup>1</sup> На содовых заводах общим титром называют общее содержание аммиака в жидкости, прямым титром – содержание свободного и полусвязанного аммиака, т. е. содержание в растворе  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и углеаммонийных солей. Связанным аммиаком называют аммиак, находящийся в растворе в виде аммонийных солей сильных кислот ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

непосредственном определении связанного аммиака титрованием пробы (после определения прямого титра) раствором едкого натра в присутствии формалина.

## 1.2. Прямое определение содовых веществ

### 1.2.1. Характеристика методов анализа

Состав щелоков и методы их анализа зависят от способов производства едкого натра. В щелоках, получаемых при производстве NaOH химическими способами, определяют общую щелочность, т. е. сумму карбонатной и каустической щелочи ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), и содержание едкого натра.

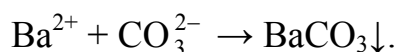
Общую щелочность находят титрованием сильной кислотой в присутствии индикатора – метилового оранжевого. Для отдельного определения едкого натра и карбоната натрия при их совместном присутствии применяют два метода: *титрование с двумя индикаторами* и *осаждение иона  $\text{CO}_3^{2-}$  хлоридом бария*.

Метод титрования одной и той же пробы щелока с двумя индикаторами основан на изменении цвета индикаторов – фенолфталеина и метилового оранжевого – в различных интервалах значений pH. При титровании пробы соляной кислотой в присутствии фенолфталеина определяется едкий натр и половина карбоната натрия ( $\text{NaOH} + 0,5\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Пробу дотитровывают в присутствии метилового оранжевого, причем все израсходованное количество кислоты отвечает общей щелочности, т. е. сумме  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Метод определения NaOH в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  основан на предварительном осаждении карбонат-иона хлоридом бария и последующем титровании NaOH соляной кислотой в пробе после осаждения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  хлоридом бария; в другой пробе определяют общую щелочность. Этот метод наиболее точен и вместе с тем он достаточно прост.

*Определение общей щелочности.* Сумму  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  находят титрованием пробы анализируемой жидкости соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Для этого 10 мл анализируемой жидкости отбирают пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 1 н. раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую.

Объем HCl ( $a$ , мл), пошедший на титрование пробы, отвечает общей щелочности, т. е. сумме NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

*Определение содержания едкого натра.* При прибавлении раствора BaCl<sub>2</sub> к жидкости, содержащей NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ион CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> осаждается с образованием нерастворимого карбоната бария по реакции



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

Для определения едкого натра 10 мл анализируемой жидкости отбирают пипеткой в коническую колбу, добавляют 50 мл воды и избыток (30–40 мл) 10%-ного раствора BaCl<sub>2</sub>. После осаждения карбоната бария к пробе добавляют 3–4 капли фенолфталеина и тотчас же титруют 1 н. раствором HCl при осторожном перемешивании.

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

1) раствор, содержащий ионы OH<sup>-</sup> и Ba<sup>2+</sup>, поглощает из воздуха двуокись углерода, в результате чего может уменьшиться определяемое количество NaOH;

2) осадок BaCO<sub>3</sub> может частично реагировать с соляной кислотой; это взаимодействие несущественно в начале титрования, когда избыточный расход HCl компенсируется нейтрализацией выделяющейся двуокисью углерода эквивалентного количества ионов OH<sup>-</sup>, однако под конец титрования двуокись углерода может частично улетучиваться из раствора и взаимодействие BaCO<sub>3</sub> с HCl не компенсируется.

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

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{b \cdot 0,04 \cdot 1000}{10},$$

где  $G_{\text{NaOH}}$  – содержание NaOH в растворе, г/л; 0,04 – масса NaOH, эквивалентная массе кислоты, содержащейся в 1 мл 1 н. HCl.

*Определение содержания карбоната натрия.* Количество карбоната натрия в пробе вычисляют как разность между общей щелочностью раствора и содержанием в нем едкого натра, т. е. содержание в пробе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> отвечает ( $a - b$ ) мл 1 н. HCl:

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

где  $G_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе, г/л; 0,053 – масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , эквивалентная массе кислоты, содержащейся в 1 мл 1 н.  $\text{HCl}$ .

В ходе выполнения работы следует помнить:

1) при анализе концентрированного щелочного раствора (например, технического каустика) необходимо предварительно разбавить анализируемый раствор, для чего 50 мл анализируемого щелока взвешивают в бюксе или в мерной колбе вместимостью 50 мл и взвешенный продукт переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, затем в мерной колбе разбавляют раствор и доводят до метки дистиллированной водой; при расчете учитывают разбавление;

2) при анализе слабых, разбавленных щелоков (промывные воды) титруют пробы 1 н. раствором  $\text{HCl}$ .

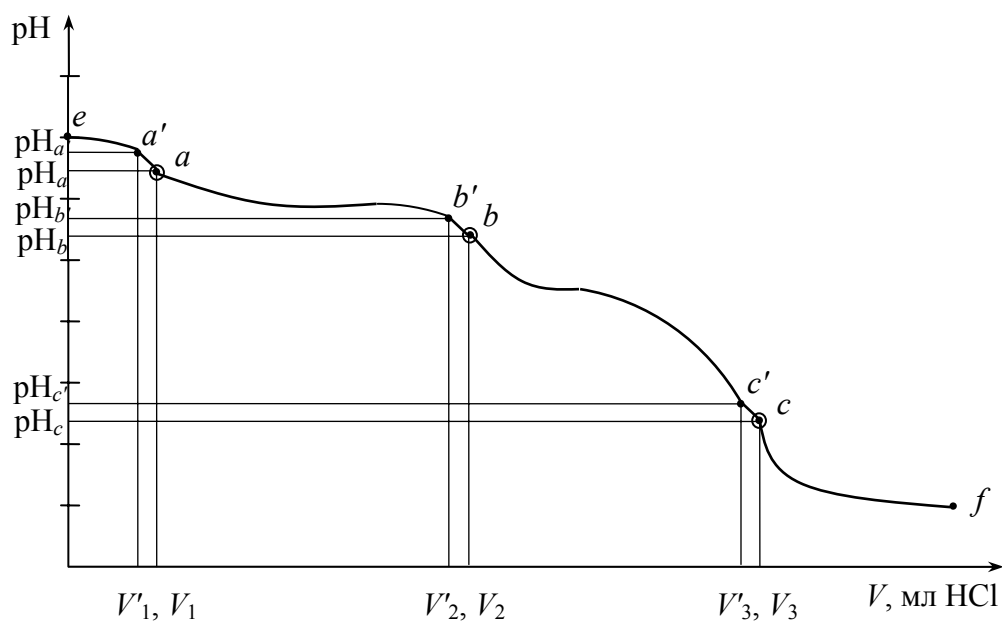
### **1.2.2. Определение качества содовых продуктов и сырьевых материалов ацидиметрическим титрованием с компьютерным расчетом равновесий**

*Характеристика метода.* Содовые вещества, т. е.  $\text{NaOH}$  (каустическая сода, натр едкий, натрия гидроксид),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода, сода карбонатная, сода стиральная, натрий углекислый, натрий углекислый средний) и  $\text{NaHCO}_3$  (сода бикарбонатная, натрия бикарбонат, сода пищевая, натрий двууглекислый, натрий углекислый кислый) в производстве содовых продуктов встречаются в сырье (при переработке отложений или рассолов природной соды), в промежуточных материалах (твердых и жидких) производств содовых продуктов (карбонизированный рассол, бикарбонатная суспензия, фильтровая жидкость, жидкость декарбонизатора, соли выпарки, бикарбонатный кристаллизат) и в продуктах содовых производств (обычно при совместном присутствии). Их определение имеет большое значение для управления технологическими процессами и определения качества продукции и сырьевых материалов.

Одним из методов анализа таких материалов является *ацидиметрия*, т. е. измерение количества титрованного раствора сильной кислоты (обычно соляной) при нейтрализации навески или аликвотного объема пробы содового материала до заданной величины  $\text{pH}$ , контролируемой с помощью потенциометра ( $\text{pH}$ -метр)

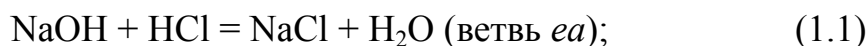


или кислотно-основных индикаторов (например, фенолфталеина или метилового оранжевого). Научной (теоретической или экспериментальной) основой такого анализа является *кривая титрования*, представляющая зависимость показателя кислотности раствора pH от объема добавленного титра. На рисунке схематически показана зависимость показателя pH раствора, содержащего смесь NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, от количества добавленного раствора HCl.



Кривая титрования смеси NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> соляной кислотой

Как следует из рисунка, процесс титрования описывается кривой *ea b c f*. В процессе титрования pH уменьшается «волнами», для которых важное значение имеют «точки эквивалентности» – точки *a*, *b* и *c*, отвечающие смене состояний титруемого раствора по мере добавления кислоты к титруемому раствору: ветвь *ea* – растворы NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaCl, ветвь *ab* – растворы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> + NaCl, ветвь *bc* – растворы NaHCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaCl и ветвь *cf* – растворы H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaCl – вследствие последовательного протекания следующих реакций:



Если в точках  $a$ ,  $b$  и  $c$  заранее известны рН (на основе предварительного расчета или предварительных экспериментальных определений), а титрование ведется по рН-метру, то регистрация объемов  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  титранта позволяет найти последовательно концентрации  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в анализируемом растворе на основе закона эквивалентов:

$$c_i V_i = c_0 V_0, \quad (1.5)$$

где  $c_i$  и  $c_0$  – концентрация анализируемого раствора и титранта, моль-экв/л;  $V_i$  и  $V_0$  – объем анализируемого раствора и титранта, мл.

В тех случаях, когда для регистрации точки эквивалентности применяются кислотно-основные индикаторы, их переходы окраски протекают при значениях рН, отличных от рН в точках  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и отвечают, например, соответственно точкам  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$ , характеризуемым значениями рН, равными  $\text{pH}_{a'}$ ,  $\text{pH}_{b'}$  и  $\text{pH}_{c'}$  при соответствующих расходах титранта  $V'_1$ ,  $V'_2$  и  $V'_3$ , отличающихся от правильных значений  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  на величины  $\delta V_1$ ,  $\delta V_2$  и  $\delta V_3$ , называемые *индикаторными поправками*, знание которых необходимо для отыскания правильных значений объемов титранта согласно следующим формулам:

$$V_1 = V'_1 - \delta V_1, \quad V_2 = V'_2 - \delta V_2, \quad V_3 = V'_3 - \delta V_3. \quad (1.6)$$

*Ход определения.* Навеску пробы анализируемого материала массой около 1 г (взвешивание осуществляется на электронных весах с точностью 0,0001–0,0002 г) растворяют в 50–70 мл дистиллированной воды, в случае необходимости – при подогревании (если в пробе отсутствуют бикарбонаты), переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки, отбирают аликвотный объем 10 мл и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют требуемый индикатор со значением рН перехода окраски в щелочной области (например, фенолфталеин) и титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания окраски индикатора. Измеренный расход кислоты на титрование отвечает объему  $V'_1$ , если в пробе содержится  $\text{NaOH}$ , но не содержится  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , или объему  $V'_2$ , если в пробе содержатся  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Данному расходу титранта отвечает массовое количество (г) титруемого вещества в аликвотной пробе:

$$m_{\text{NaOH}} = c_0(V'_1 - \delta V_1) \cdot 40 \cdot 10^{-3}; \quad (1.7)$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_0(V'_2 - \delta V_2) \cdot 106 \cdot 10^{-3}. \quad (1.8)$$

При совместном присутствии в пробе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  вначале титруют аликвотный объем пробы по фенолфталеину ( $V'_2$ , см. рисунок на с. 9), а затем по метиловому оранжевому ( $V'_3$ ), после чего рассчитывают требуемое.

*Расчеты содержаний компонентов в пробе.* Сумма молей  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в аликвотном объеме:

$$n_{\text{NaOH}} + n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_0(V'_2 - \delta V_2). \quad (1.9)$$

Сумма молей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в аликвотном объеме:

$$2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{NaHCO}_3} = c_0(V'_3 - \delta V_3). \quad (1.10)$$

Заметим, что по двум уравнениям (1.9) и (1.10) нельзя определить три величины  $n_{\text{NaOH}}$ ,  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  и  $n_{\text{NaHCO}_3}$ , но в этом нет необходимости, так как  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaHCO}_3$  несовместимы в одном растворе вследствие реакции



Отсюда следует, что в пробе могут присутствовать либо  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , либо  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ .

В первом случае  $n_{\text{NaHCO}_3} = 0$ , поэтому получаем:

$$m_{\text{NaOH}} = c_0(V'_1 - \delta V_1) \cdot 40; \quad (1.12)$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_0[(V'_3 - \delta V_3) - (V'_1 - \delta V_1)] \cdot 106 / 2. \quad (1.13)$$

Во втором случае  $n_{\text{NaOH}} = 0$  и получаем:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_0(V'_2 - \delta V_2) \cdot 106; \quad (1.14)$$

$$m_{\text{NaHCO}_3} = c_0[(V'_3 - \delta V_3) - 2(V'_2 - \delta V_2)] \cdot 84. \quad (1.15)$$

Расчеты массово-долевых содержаний компонентов пробы проводят по формуле

$$w_i = \frac{m_i V_p}{m_n V_a} \cdot 100, \quad (1.16)$$

где  $w_i$  – массово-долевое содержание  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHCO}_3$  ( $i = 1, 2, 3$  соответственно);  $m_i$  – масса  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHCO}_3$ , рассчитанная согласно формулам (1.12)–(1.15), г;  $m_n$  – масса навески, г;  $V_a$  – аликвотный объем (взятый на титрование), мл;  $V_p$  – объем разбавления (объем мерной колбы, в которой растворялась проба), мл.

*Выполнение работы.* Выполнение работы состоит в осуществлении следующих операций (стадий работы):

1) теоретический расчет кривой титрования и индикаторных поправок;

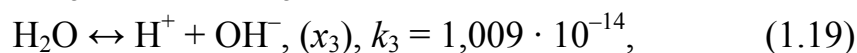
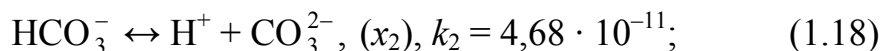
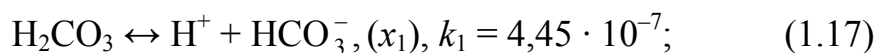
2) подготовка эталонных образцов и растворов для экспериментального определения индикаторных поправок при ацидиметрическом титровании содовых продуктов;

3) экспериментальное определение рН в области перехода окраски индикатора и индикаторных поправок при ацидиметрическом титровании содовых продуктов;

4) проведение титрований, анализ пробы содового материала по методу ацидиметрического титрования;

5) обработка результатов титрований и оформление отчета.

*Стадия 1.* Расчет кривой титрования в заданной ветви кривой (рисунок, см. с. 9) заключается в расчете равновесий реакций последовательной депротонизации угольной кислоты и воды:



где  $x_1, x_2, x_3$  – молярные пробеги реакций (1.17)–(1.19) соответственно.

Уравнения материального баланса концентраций реагентов («специй») имеют следующий вид:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = a - x_1; \quad [\text{HCO}_3^-] = b + x_1 - x_2; \quad (1.20)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c + x_2; \quad [\text{OH}^-] = d + x_3; \quad [\text{H}^+] = h + x_1 + x_2 + x_3; \quad (1.21)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

где  $a, b, c, d, h$  – начальные молярные концентрации реагентов  $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  соответственно;  $[\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{OH}^-], [\text{H}^+]$  – молярные концентрации «специй» в конкретном растворе.

Система алгебраических уравнений сложного кислотно-основного равновесия:

$$(h + x_1 + x_2 + x_3)(b + x_1 - x_2) - k_1(a - x_1) = 0; \quad (1.22)$$

$$(h + x_1 + x_2 + x_3)(c + x_2) - k_2(b + x_1 - x_2) = 0; \quad (1.23)$$

$$(h + x_1 + x_2 + x_3)(d + x_3) - k_3 = 0. \quad (1.24)$$

В результате расчета определяются равновесные значения молярных пробегов реакций  $x_1, x_2, x_3$ , подставляя которые в формулы (1.20) и (1.21), получаем равновесные концентрации специй и рас-

четное значение рН. Выполняя расчеты для ряда значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $h$  и получив отвечающее им значение рН, строим по точным данным заданную ветвь кривой титрования, аналогичную представленной на рисунке (см. с. 9), а по ней и по полученным на стадии 3 рН перехода окраски индикатора для заданных индикаторов индикаторные поправки.

Все расчеты можно выполнить в программной среде Matlab или Maple, а для построения кривой титрования использовать программу Compass. Пример программы расчета кривой титрования приведен в приложении.

*Стадия 2.* Готовят эталонные растворы содовых веществ путем отбора заданных навесок химически чистых реактивов в мерные колбы, их растворения и разведения дистиллированной водой до метки. Заполняют бюретки раствором титранта (HCl) заданной концентрации, отбирают аликвотные объемы в колбы для титрования, готовят растворы индикаторов и дозируют (по числу капель) в аликвотные объемы эталонных растворов и в холостые пробы (дистиллированная вода плюс индикатор).

*Стадия 3.* Проводят титрование эталонных проб и сравнивают затраченные объемы титранта с расчетным. Экспериментально определяют индикаторные поправки с холостой пробой и в данных образцах с использованием заданных индикаторов (например, фенолфталеина или метилового оранжевого), отсчитывая точный объем титранта и замеряя рН в точке перехода окраски индикатора.

*Стадия 4.* Готовят для титрования аликвотный объем анализируемой пробы и проводят титрование с двумя индикаторами, фиксируя объемы титранта до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода окраски метилового оранжевого в розовую.

*Стадия 5.* С учетом теоретических и экспериментальных значений обосновывают индикаторные поправки и, учитывая их, по формулам (1.7) и (1.8) рассчитывают количества содовых веществ. Оформляют отчет.

### **1.3. Оборудование, посуда и материалы для выполнения работы**

Пипетки для отбора проб вместимостью 1, 5, 10, 15, 25, 50, 100 мл (по заданию).

Колбы мерные вместимостью 100, 250, 500, 1000 мл (по заданию).

Колбы конические вместимостью 250 мл.  
Бюретка для титрования вместимостью 25 мл.  
рН-метр лабораторный.  
Стандарт-титры или титрованные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  
 $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  (по заданию).  
Натрий углекислый, натрий двууглекислый (реактивы).  
Образец содового материала.  
Индикаторы кислотно-основные (растворы):  
– метиловый оранжевый (водный раствор);  
– фенолфталеин (1%-ный раствор в этаноле).

#### **1.4. Вопросы для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 1**

1. Перечень содовых продуктов и характеристика их составов.
  2. Методы отдельного определения содовых продуктов.
  3. Методы определения содовых продуктов при их совместном присутствии.
  4. Химические превращения содовых продуктов в водной среде и способы их математического описания:
    - стехиометрия процессов;
    - равновесие процессов.
  5. Анализ кривых титрования содовых продуктов соляной кислотой.
  6. Методы расчета индикаторных поправок при ацидиметрическом титровании содовых продуктов.
  7. Методика ацидиметрического анализа содовых продуктов.
- При подготовке к коллоквиуму использовать источник [1] из основной литературы.

## **Лабораторная работа № 2** **ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА** **СЫРОГО РАССОЛА**

*Цель работы* – практическое изучение известково-содового метода очистки рассола поваренной соли для производства соды.

### **2.1. Характеристика процесса**

Сырой рассол содержит примеси солей кальция и магния. Если их предварительно не удалить, то при поглощении аммиака и диоксида углерода из рассола будут выпадать в осадок плохо растворимые соединения  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , что приведет к засорению аппаратуры, трубопроводов и загрязнению готовой продукции – соды. Чтобы избежать этого, на содовых заводах сырой рассол очищают от примесей известково-содовым способом.

Для удаления солей кальция используют соду, а солей магния – известковое молоко или  $\text{NaOH}$ . При этом ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осаждаются в виде  $\text{CaCO}_3$ , а ионы  $\text{Mg}^{2+}$  – в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , растворимость которых в концентрированном рассоле (310 г/л  $\text{NaCl}$ ) и при избытке соответствующих осадителей весьма мала (табл. 2.1).

Таблица 2.1

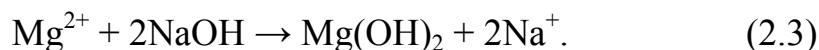
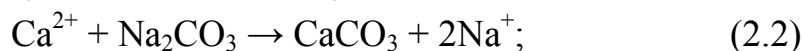
**Растворимость  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в рассоле  
в присутствии различного количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$**

Содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3$		Растворимость $\text{CaCO}_3$ , мг/л	Содержание $\text{NaOH}$ <sup>2</sup>		Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , мг/л
г/л	н. д. <sup>3</sup>		г/л	н. д.	
0,00	0,00	59,30	0,00	0,000	9,0
0,26	0,10	9,00	0,05	0,025	1,5
0,40	0,15	6,00	0,10	0,050	1,4
0,53	0,20	5,00	0,20	0,100	0,0
0,66	0,25	4,75	–	–	–
0,80	0,30	4,25	–	–	–

<sup>2</sup> Количество  $\text{NaOH}$  эквивалентно количеству добавляемого известкового молока.

<sup>3</sup> н. д. – «нормальные деления» – единица концентрации, равная 1/20 моль-экв/л и традиционно используемая в технологии содовых продуктов.

Для химического осаждения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из сырого рассола применяют известковое молоко, т. е. суспензию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , растворы соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaOH}$  в воде или в рассоле. Химизм процессов описывается следующими уравнениями реакций:



Для получения  $\text{NaOH}$  можно использовать реакцию каустификации:



При очистке рассола от ионов  $\text{Mg}^{2+}$  известковым молоком по реакции (2.1) в раствор переходят ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому при расчете количества соды, требуемой для очистки рассола, следует учитывать не только количество ионов кальция, которое содержится в сыром рассоле, но и вновь поступающее в процессе очистки, эквивалентное исходному количеству ионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

Различают два вида осаждения твердых частиц из суспензии – *свободное* и *совместное*. При свободном осаждении каждая частица оседает со скоростью, зависящей от ее размера и плотности. Поэтому при свободном осаждении не наблюдается четкой границы между осветленной жидкостью и суспензией. Так как в составе суспензии обычно находятся очень мелкие частицы, осветляемая жидкость долгое время остается мутной.

Быстрое оседание мелких частиц возможно лишь при совместном (консолидированном) осаждении, когда отдельные частицы – мелкие и крупные – объединяются в агрегаты – хлопья – и оседают с одинаковой скоростью, что дает четкую границу осветленной части суспензии. Скорость оседания хлопьев может изменяться в широких пределах – от 1 до 4 м/ч – в зависимости от условий осаждения.

У дна отстойника плотность суспензии увеличивается, скорость осаждения резко замедляется, и процесс консолидированного осаждения переходит в процесс уплотнения шлама. Уплотнение шлама связано с разрушением хлопьев под действием силы тяжести или медленно движущейся мешалки и образованием более плотной упаковки осевших частиц.

Процесс образования хлопьев зависит от агрегативной устойчивости суспензии, на которую, в свою очередь, влияет ряд фак-



торов, в частности знак и величина заряда частиц суспензии. Исследование суспензий после уплотнения осадка показало, что суспензия  $Mg(OH)_2$  в рассоле имеет положительный заряд, а  $CaCO_3$  – небольшой отрицательный заряд. Разноименность знаков заряда способствует образованию хлопьев, т. е. флокуляции осадка.

Консолидированное осаждение сопровождается изменениями микроструктуры осадков  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ . Первично выпадающий осадок имеет аморфную структуру, постепенно переходящую в кристаллическую. Размеры отдельных кристаллов  $CaCO_3$  достигают 5–10 мкм, в то время как частицы  $Mg(OH)_2$  составляют всего лишь несколько сотых долей микрометра. Чем мельче частицы, тем легче протекает их агрегирование. Относительно крупные частицы  $CaCO_3$  легче агрегируются в присутствии тонкодисперсного осадка  $Mg(OH)_2$ , который, адсорбируясь на поверхности  $CaCO_3$ , играет роль флокулянта. При определенном сочетании веществ различной степени дисперсности можно достичь высоких скоростей осаждения. Оптимальными свойствами с точки зрения их осаждения обладают суспензии, у которых большая часть микрохлопьев  $Mg(OH)_2$  соединена в агрегаты с микрокристаллами  $CaCO_3$ . Для получения таких суспензий необходимо соблюдать определенные условия осаждения.

Так как осадки  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ , образующиеся при рассолоочистке, несут заряды противоположного знака, совместное их присутствие и взаимодействие должно ускорять агрегирование и осаждение осадка (табл. 2.2).

Таблица 2.2

**Влияние соотношения  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$   
на скорость осаждения и степень уплотнения осадка**

$Ca^{2+} : Mg^{2+}$	Содержание в суспензии, н. д.		Скорость осаждения, мм/мин	Объем шлама, % от начального, через		
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$		2 ч	3 ч	24 ч
–	0,0	2,0	0,70	62,7	35,7	0,6
9	0,2	1,8	25,60	3,0	1,8	1,0
3	0,5	1,5	15,58	3,0	2,0	1,4
1	1,0	1,0	5,50	4,7	4,0	2,6
1 : 3	1,5	0,5	2,98	11,7	10,0	4,2
1 : 9	1,8	0,2	2,40	15,8	12,7	5,7
0	2,0	0,0	1,04	47,8	26,8	10,7

Из табл. 2.2 видно, что для получения высоких скоростей осаждения содержание ионов  $Ca^{2+}$  в сыром рассоле должно быть

в 3–9 раз больше содержания ионов  $Mg^{2+}$ . При этом достигается и высокая степень уплотнения осадка, что снижает потери очищенного рассола с удаляемым шламом. При увеличении содержания в рассоле солей магния образующиеся хлопья становятся более прочными и труднее разрушаются, поэтому объем шлама, образованного данными хлопьями, увеличивается. В связи с этим применение  $Ca(OH)_2$  при очистке рассолов, богатых магнием, имеет преимущество, так как при очистке от  $Mg^{2+}$  ионы  $Ca^{2+}$  из извести переходят в конечном результате в  $CaCO_3$ , увеличивая тем самым соотношение  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$  в суспензии.

Повышение температуры очищаемого рассола ускоряет процессы ионного обмена и дегидратации и сокращает продолжительность периода инкубации. С повышением температуры уменьшается вязкость рассола, увеличивается скорость осаждения и уплотнения суспензии. Однако чрезмерное возрастание или колебания температуры рассола могут нарушить процесс консолидированного осаждения. Кроме того, для последующей стадии производства – абсорбции аммиака – повышение температуры нежелательно. Поэтому при очистке температуру рассола поддерживают в пределах 12–20°C. Чем больше в рассоле солей магния, тем медленнее протекает осаждение. Поэтому при большом содержании  $Mg^{2+}$  очистку рассола ведут при температуре около 20°C, а при малом – при 12°C.

Интенсивность перемешивания первично образующейся суспензии влияет на кинетику осаждения. При увеличении скорости перемешивания уменьшается толщина адгезионного слоя жидкости у поверхности твердого тела, что ускоряет ионный обмен между жидкой и твердой фазами, а также увеличивает скорость дегидратации, сокращая тем самым период индукции. Продолжительность перемешивания осадительных реагентов с рассолом должна обеспечить равномерное распределение их в объеме очищаемого рассола. К началу образования хлопьев перемешивание должно быть закончено, иначе нарушается процесс образования хлопьев и консолидированное осаждение. Как показывает опыт рассолоочистки на содовых заводах, струйное перемешивание, достигаемое за счет кинетической энергии поступающей в реактор смеси, является вполне достаточным.

Последовательность введения осадительных реагентов в сырой рассол также существенно влияет на кинетику осаждения солей и уплотнения шлама, особенно при известково-содовой очист-

ке рассола. Для консолидированного осаждения хлопьев необходимо одновременное осаждение  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$ , т. е. скорость образования цементирующего коагулянта –  $Mg(OH)_2$  – должна быть не ниже скорости образования  $CaCO_3$ .

При использовании для очистки рассола от  $Mg^{2+}$  извести, растворимость которой мала, скорость осаждения  $Mg(OH)_2$  будет зависеть от скорости растворения  $Ca(OH)_2$ , находящегося в известковой суспензии. Чтобы не задерживать образования  $Mg(OH)_2$  вследствие медленного растворения  $Ca(OH)_2$  при очистке рассолов с малым содержанием магния, осадительные реагенты полезно предварительно смешать и нагреть. При этом в результате каустификации соды по реакции (2.4) в растворе повышается концентрация ионов  $OH^-$ , а также увеличиваются скорость и степень осаждения  $Mg(OH)_2$ . Раздельное введение реагентов, особенно в рассолы, бедные магнием, может нарушить консолидированность осаждения. При высоком содержании  $Mg^{2+}$  (условие  $Ca^{2+} > Mg^{2+}$  сохраняется), когда обеспечивается образование достаточного количества  $Mg(OH)_2$ , реагенты можно вводить в рассол последовательно: сначала известь, затем соду.

Для сокращения периода инкубации центров кристаллизации, увеличения скоростей осаждения и уплотнения шлама следует применять по возможности высококонцентрированные растворы осадителей, так как это позволяет снизить степень гидратации исходной суспензии, а следовательно, и ее агрегативную устойчивость. Однако применение концентрированного известкового молока и раствора соды затрудняет точность их дозирования. Чтобы избежать этого и в то же время не вводить лишнюю воду с осадительными реагентами, их разбавляют очищенным рассолом. Концентрированный раствор соды разбавляют до содержания 22–25 н. д.  $Na_2CO_2$ , а известковое молоко – до содержания 60–75 н. д. активного  $CaO$ .

Введение в суспензию готовых свежесозаженных кристаллов – затравки, или кристаллической подкладки – ускоряет осаждение шлама и сокращает период инкубации. Введение твердой фазы, обладающей поверхностной энергией, способствует кристаллизации на поверхности введенных кристаллов новых количеств  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ . Это влияние тем сильнее, чем больше сходство кристаллических структур затравки и осаждаемых соединений.

Действие затравки определяется относительным количеством вводимых кристаллов. При увеличении дозы затравки до определенного предела повышается и скорость осаждения. Превышение этого предела нарушает консолидированное осаждение. На практи-

ке роль затравки может выполнять оседающий в отстойнике шлам. Для этого суспензию вводят в отстойник ниже границы раздела осветленной части рассола и оседающего шлама. Объем вводимой суспензии должен быть таким, чтобы скорость вертикального подъема суспензии в отстойнике была равна скорости осаждения. При этом граница осветленного рассола будет поддерживаться на определенной высоте. В целом, при непрерывном процессе шлам будет удаляться со дна отстойника, а осветленный рассол – вытекать из отстойника сверху. Таким образом, вводимая суспензия будет проходить через слой осадка (фильтрующий слой), играющего роль затравки. За время прохождения через этот слой и будут протекать кристаллизация и агрегирование осадка в хлопья.

Необходимое количество затравки, или толщина фильтрующего слоя, зависит от температуры и определяется опытным путем: чем ниже температура, тем меньше должна быть масса затравки. Снижение температуры увеличивает степень пересыщения раствора и способствует выделению  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхности присутствующей твердой фазы. Склонность к образованию пересыщенных растворов особенно характерна для  $\text{CaCO}_3$ , пересыщенные метастабильные растворы которого содержат до 200–300 мг/л ионов кальция, причем равновесное состояние устанавливается в рассоле очень медленно. Введение затравки и интенсивное перемешивание снижают степень пересыщения. Гидроксид магния способствует образованию пересыщенных растворов  $\text{CaCO}_3$ , так как, адсорбируясь на поверхности части карбоната кальция, он тормозит его выделение из раствора в осадок.

При осуществлении предварительной каустификации содового раствора дополнительно для каустифицированного содового раствора вводятся следующие ограничения:  $\text{OH}^-$  – 5,0–5,5 н. д.;  $\text{CO}_3^{2-}$  (общего  $\text{CO}_2$ ) – 18–19 н. д.

Содержание ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в каустифицированном содовом растворе характеризует степень каустификации соды в смешанном растворе.

Для получения очищенного рассола с минимальным содержанием ионов кальция и магния в очищенном рассоле необходимо иметь некоторый избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который регламентируется содержанием ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  (см. табл. 2.1, с. 15).

Для поддержания зимой необходимой температуры осветляемого рассола предусматривается нагревание вводимого в рассол

содового раствора до 85–90°C; в летнее время достаточно тепла, выделяющегося при растворение соды или при получении ее в декарбонаторе.

При соблюдении норм на 1 м<sup>3</sup> сырого рассола в зависимости от содержания в нем солей кальция и магния расходуют 1,7–2,7 л известкового молока (содержание активного СаО 220 н. д.) или 0,8–1,0 кг 85%-ной извести, а также в среднем 4–6 кг кальцинированной соды. Потери рассола со шламом составляют примерно 5% от общего количества очищаемого рассола. Расход очищенного рассола, содержащего 310 г/л NaCl, равен в среднем 5,08 м<sup>3</sup>/т соды. Содовый раствор разбавляют очищенным рассолом и конденсатом.

Для получения рассола высокого качества при минимальных затратах реагентов и максимальной производительности отделения необходимо соблюдать нормы технологического режима, приведенные в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Нормы технологического режима при получении рассола**

Показатель	Оптимальные параметры
Содовый раствор, разбавленный очищенным рассолом: общая щелочность, н. д. содержание хлоридов, н. д.	22–25 92–94
Известковое молоко разбавленное: содержание СаО <sub>акт</sub> , н. д.	60–80
Сырой рассол из резервуара: плотность (отн.) содержание, н. д., не более Са <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup> , не менее	1,2 2,0 0,5 1,7 1,5
Рассол из реактора: содержание, н. д. ОН <sup>-</sup> СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,05–0,10 0,20–0,30
Очищенный рассол из резервуара: плотность (отн.) содержание, н. д., не более Са <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,199–1,2000 0,05 0,05 0,25–0,30

Показатель	Оптимальные параметры
NaOH	0,07–0,08
Cl <sup>-</sup>	104–106
температура, °С	12–22
прозрачность, мг/л, не более	35
Шлам из отстойника:	
общая щелочность, н. д.	100–130
плотность (отн.)	1,6–1,8

## 2.2. Методы определения содержания ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>

### 2.2.1. Трилонометрический метод определения суммарного содержания ионов кальция и магния

*Сущность метода.* Метод основан на том, что ионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> образуют с индикатором эриохромом черным Т и другими комплексные соединения красной окраски, которая исчезает и превращается в синюю после связывания свободных ионов в устойчивые комплексные соединения с комплексоном – трилоном Б (этилендиаминтетраацетат натрия).

*Приготовление реактивов.* 0,1 н. раствор трилона Б готовят, растворяя 18,62 г его в 300–400 мл дистиллированной воды, затем отфильтровывая раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляя его дистиллированной водой до метки. Титр полученного раствора проверяют в тех же условиях, что и при анализе, но используя раствор известного титра по СаО, или 0,1 н. раствор ZnCl<sub>2</sub>, или 0,1 н. раствор MgSO<sub>4</sub>.

Для приготовления буферной смеси растворяют 67 г NH<sub>4</sub>Cl в 200–250 мл воды и отфильтровывают раствор от нерастворимых примесей в мерную колбу вместимостью 1 л. Затем добавляют в колбу 570 мл 25%-ного раствора NH<sub>4</sub>OH, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор индикатора кислотного хрома темно-синего готовят растворением 0,1 г индикатора в 2 мл буферного раствора и разбавлением дистиллированной водой до 20 мл. Раствор индикатора пригоден в течение не более 10 дней и должен храниться в темной склянке.

*Порядок выполнения анализа.* В коническую колбу на 250 мл бюреткой отмеряют 10–15 мл раствора трилона Б известного тит-

ра, добавляют туда же 70–80 мл дистиллированной воды, 10 мл буферной смеси и 0,5 мл индикатора кислотного хрома темно-синего. Затем содержание колбы титруют из бюретки анализируемым раствором до перехода окраски из синей в малиновую. Титровать следует медленно при непрерывном и энергичном взбалтывании раствора. Для получения более точного результата необходимо оттитровать три параллельные пробы. В первой пробе ориентировочно устанавливают необходимый объем анализируемого раствора. В двух других пробах под конец титрования, когда расходуют последний миллилитр анализируемого раствора, добавляют его строго по каплям, взбалтывая каждый раз содержимое колбы в течение 20–30 с и проверяя окраску раствора. В эквивалентной точке окраска раствора фиолетового оттенка резко переходит в малиновую.

Суммарное содержание  $\text{CaO} + \text{MgO}$  в анализируемом веществе в расчете на оксид кальция ( $x_{\text{CaO}}$ , %) вычисляют по формуле

$$x_{\text{CaO}} = \frac{V \cdot 0,0028 \cdot 250}{ag} \cdot 100,$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора трилона Б, взятый для титрования, мл; 0,0028 – масса  $\text{CaO}$ , г, эквивалентная массе трилона Б, содержащегося в 1 мл 0,1 н. раствора трилона Б;  $a$  – объем анализируемого раствора, пошедший на титрование 0,1 н. раствора трилона Б, мл;  $g$  – навеска, г.

### **2.2.2. Комплексометрический метод определения содержания кальция в присутствии магния**

*Сущность метода.* В основе метода лежит реакция взаимодействия кальция и магния с двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Последняя образует с солями щелочноземельных металлов хорошо растворимые в воде бесцветные внутрикислотные соединения.

Кальций определяют комплексометрическим методом в присутствии флуорексона. Точность метода составляет 2 отн. % при содержании  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  1–5% («абсолютных») и 0,5–0,8 отн. % при содержании 20–50% («абсолютных»).

#### *Реактивы*

Кали едкое – 20%-ный раствор.

0,05 н. раствор ЭДТА (трилона Б) получают при растворении 7,445 г соли в небольшом количестве воды с последующей фильт-

рацией и доведением объема раствора до 1 л. Установка титра – по стандартному раствору на CaO, MgO.

Триэтаноламин (ТЭА) или гидрохлорид триэтанолamina – 25%-ный раствор. Если раствор ТЭА сильно окрашен, его можно очистить, обработав активированным углем.

Для приготовления аммиачного буферного раствора с pH = 10,5 растворяют 67 г NH<sub>4</sub>Cl в 200 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, к раствору добавляют 570 мл 25%-ного раствора NH<sub>4</sub>OH, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают.

Флуорексон, тимолфталейн или крезолфталексон (индикаторы) – растирают в ступке сухую смесь индикатора с нитратом натрия (1 : 100).

*Приготовление пробы для титрования.* В аликвотном объеме пробы для титрования при определении содержания Ca<sup>2+</sup> комплексонометрическим методом должно содержаться 0,05–0,5 ммоль или 2–20 мг Ca<sup>2+</sup>, что отвечает 1–10 мл неочищенного рассола, которые надо отобрать пипеткой во взвешенный на точных весах (±0,01 г) стеклянный стаканчик.

*Определение содержания кальция.* Для титрования аликвотный объем переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100–150 мл воды, 5–10 мл ТЭА (в зависимости от содержания полуторных оксидов в анализируемом образце), 10–20 мл 20%-ного раствора KOH и на кончике шпателя индикатор флуорексон. В присутствии Ca<sup>2+</sup> раствор обретает желто-зеленую флуоресценцию. Титруют сразу раствором ЭДТА при энергичном перемешивании магнитной мешалкой до появления устойчивой, не исчезающей в течение 5 мин розовой окраски при наблюдении в отраженном свете на черном фоне. Если объем меньше 5 мл, то следует пользоваться микробюреткой. Перед титрованием пробы необходимо установить объем раствора ЭДТА, идущий на титрование «холостой пробы» – раствор, содержащий соответствующие реактивы без аликвотного объема.

Содержание  $x_{CaO}$ , %, рассчитывают по формуле

$$x_{CaO} = \frac{(V_{обр} - V_{х.п})T_{CaO} \cdot 250 \cdot 250}{Vg \cdot 1000 \cdot 25} \cdot 100,$$

где  $V_{обр}$  и  $V_{х.п}$  – объемы раствора ЭДТА, пошедшие на титрование образца и холостой пробы, мл;  $T_{CaO}$  – титр раствора ЭДТА по CaO, мг/мл (титр 0,05 н. раствора по Ca – 0,0014 мг/мл);  $V$  – аликвотный объем, мл;  $g$  – навеска вещества, г.



## 2.3. Ход работы

### 2.3.1. Основные операции работы

1. Приготовление неочищенного рассола.
2. Анализ неочищенного рассола.
3. Расчет количества реагентов-осадителей.
4. Проведение осаждения примесей из неочищенного рассола.
5. Отделение очищенного рассола от осажденного шлама.
6. Анализ очищенного рассола на удаляемые примеси.

### 2.3.2. Методики (способы и условия) проведения операций работы

*Операция 1.* Приготовление неочищенного рассола может быть (по заданию преподавателя) осуществлено разными способами:

1) путем растворения неочищенной пищевой каменной соли в водопроводной воде;

2) путем растворения химически чистой поваренной соли в дистиллированной воде с последующим добавлением контролируемых навесок солей  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  или продуктов их обезвоживания.

В обоих случаях готовят заданное количество рассола, например 150 мл или иное с концентрацией  $NaCl$  310 г/л, предварительно сделав расчет масс соли и воды.

По первому варианту после смешения навесок соли и воды полученному рассолу дают отстояться в течение 5–10 мин, отбирают 1 мл осветленного рассола во взвешенный стеклянный стакан и ведут определение согласно п. 2.2.2. Если расход трилона Б на титрование меньше 1 мл, берут на титрование 10 мл неочищенного рассола.

При выборе второго варианта приготовления неочищенного рассола после растворения  $NaCl$  в дистиллированной воде в полученный раствор вносят предварительно рассчитанные навески «загрязнений» рассола –  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  или их заменителей в количестве, необходимом для получения заданных содержаний  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в «сыром» рассоле (например, 3 н. д. по  $Mg^{2+}$  и 2 н. д.  $Ca^{2+}$ ), после чего делают анализ согласно п. 2.2.2.

*Операция 2.* Анализ неочищенного рассола делают на примеси  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в рассоле по одной из методик, приведенных в п. 2.2.

*Операция 3.* После анализа неочищенного рассола на ионы магния и кальция появляется возможность расчета расхода реа-

гентов для осаждения указанных ионов –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Расчет проводят по реакциям (2.1)–(2.4) на основе законов стехиометрии, известных из ранее изученных курсов.

*Операция 4.* Осаждение примесей проводят путем внесения расчетного количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , последующего интенсивного перемешивания суспензии в течение 10 мин, внесения соды, умеренного перемешивания в течение 10 мин и последующего отстаивания шлама в течение 20 мин. Последовательность добавления извести и соды может быть иной по заданию преподавателя.

*Операция 5.* Отделение очищенного рассола от осажденного шлама может производиться либо по методу отстаивания, либо по методу фильтрования.

При выборе метода отстаивания суспензию рассол – шлам помещают в делительную воронку и оставляют в штативе в течение времени, достаточного для полного осветления слоя рассола над осадком шлама, после чего производят спуск шлама через кран в нижней части делительной воронки.

При выборе метода фильтрования фильтрацию осуществляют на лабораторной установке через бумажный фильтр «белая лента».

*Операция 6.* Анализ очищенного рассола осуществляют аналогично операции 2.

## **2.4. Материалы и оборудование для выполнения работы**

Поваренная соль каменная пищевая – 1 упаковка.

Натрий хлористый квалификации «ч.», «ч. д. а.» или «х. ч.» – 1 упаковка.

Кальций хлористый шестиводный или безводный – 1 упаковка.

Магний хлористый шестиводный – 1 упаковка.

Стакан стеклянный лабораторный вместимостью 400 мл – 1 шт.

Колба коническая стеклянная вместимостью 250 мл – 3 шт.

Пипетки для отбора проб вместимостью 1, 5, 15 мл.

Колбы мерные вместимостью 100, 250, 500 мл.

Бюретка для титрования.

Мешалка лабораторная электрическая.

Трилон Б, 0,1 н. или 0,2 н. раствор.

Индикаторы – согласно методикам анализа (эриохром черный Т, кислотный хром синий, флуорексон).

## 2.5. Вопросы для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 2

1. Объяснить необходимость предварительной очистки рассола.
2. Химические реакции, протекающие при очистке рассола.
3. Роль порядка смешения реагентов при очистке рассола.
4. Объяснить необходимость избытка осадительных реагентов.
5. Почему для очистки рассола содовый раствор и известковое молоко разбавляют очищенным рассолом?
6. Почему содовый рассол разбавляют не только очищенным рассолом, но и конденсатом?
7. На основании уравнений химических реакций, протекающих при очистке рассола, рассчитайте теоретический расход извести и соды на очистку  $1 \text{ м}^3$  сырого рассола, содержащего 1,45 н. д.  $\text{Ca}^{2+}$  и 0,2 н. д.  $\text{Mg}^{2+}$ .

При подготовке к коллоквиуму использовать источники [1, 2] из основной литературы.

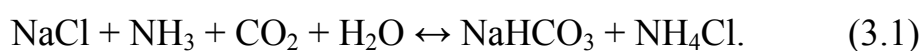
## **Лабораторная работа № 3**

# **КАРБОНИЗАЦИЯ АММИАЧНО-СОЛЕВОГО РАСТВОРА**

*Цель работы* – изучение процесса карбонизации аммиачно-солевого раствора.

### **3.1. Метод карбонизации в производстве соды**

При получении соды из поваренной соли аммиачным способом рассол, содержащий 305–310 г/л NaCl, насыщают аммиаком до концентрации ~85 г/л NH<sub>3</sub>. Полученный аммонизированный рассол подвергают карбонизации в барботажных карбонизационных колоннах, в которых газ, содержащий до 45–50 об. % CO<sub>2</sub>, барботируют через столб жидкости, подаваемой сверху колонн. Для карбонизации используют газ из печей обжига известняка (печной газ). Процессы, происходящие при карбонизации аммонизированного рассола, можно представить суммарным уравнением



Бикарбонат натрия, выпадающий в осадок, отделяют от маточного раствора на вакуум-фильтрах и прокаливают в печах, получая кальцинированную соду:



Процесс карбонизации аммиачно-солевого раствора является основной, центральной операцией в производстве соды, и от условий проведения карбонизации зависят выход и качество продукции.

Эта реакция равновесная, и ее ход зависит от совместной растворимости в системе NaCl – NH<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при данной температуре и составе исходного аммонизированного рассола. Равновесие в конечной системе после карбонизации было впервые изучено П. П. Федотьевым, рассмотревшим эту систему как взаимную систему солей: NaCl – NaHCO<sub>3</sub> – NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> – NH<sub>4</sub>Cl – H<sub>2</sub>O. Для практического проведения процесса карбонизации важен выбор условий достижения максимального выхода осажденного NaHCO<sub>3</sub> с наименьшими потерями исходных реагентов NaCl и NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. Величины, характеризующие использование исходных веществ, – коэффициенты утили-

зации натрия  $U_{\text{NaCl}}$  и аммония  $U_{\text{NN}_3}$ , %, определяют по данным анализа карбонизированного раствора согласно следующим формулам:

$$U_{\text{NaCl}} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]} \cdot 100; \quad U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot 100. \quad (3.3)$$

В этих формулах величины, заключенные в скобки, отвечают общему содержанию данного иона в карбонизированном растворе (г-экв/л или н. д.). Величины  $U_{\text{NaCl}}$  и  $U_{\text{NN}_3}$  соответствуют степени превращения  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в осадок  $\text{NaHCO}_3$ . Коэффициенты утилизации можно определить, располагая данными анализа конечного раствора после карбонизации на содержание хлора, общего аммиака и полусвязанного аммиака (прямой титр), по следующим формулам:

$$U_{\text{NaCl}} = \frac{[\text{Na}_{3 \text{ связ}}]}{[\text{Cl}^-]}; \quad U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_{3 \text{ связ}}]}{[\text{NH}_{3 \text{ общ}}]}. \quad (3.4)$$

Условия, при которых  $U_{\text{NaCl}}$  и  $U_{\text{NN}_3}$  максимальны, можно определить по диаграммам растворимости. С повышением температуры  $U_{\text{NaCl}}$  возрастает, а  $U_{\text{NN}_3}$  почти не изменяется. Наибольший теоретический выход  $\text{NaHCO}_3$  ( $U_{\text{NaCl}}$ ) достигается при  $32^\circ\text{C}$  и равен 84%.

Практические коэффициенты утилизации всегда меньше теоретических прежде всего по той причине, что составы карбонизированных растворов в производственных условиях не достигают равновесия. На содовых заводах подвергают карбонизации растворы, не насыщенные  $\text{NaCl}$ , и карбонизированные растворы содержат не более 270 г/л  $\text{NaCl}$  и ~90 г/л  $\text{NH}_3$  (общее содержание аммиака). Поэтому в производстве степень использования натрия обычно составляет 65–75%, а степень использования аммиака – 68–72% в зависимости от температуры, содержания хлорида натрия в рассоле, степени насыщения его аммиаком и углекислым газом, а также других факторов.

Помимо состава исходного аммонизированного рассола и его температуры на реакцию образования бикарбоната натрия влияет содержание двуокиси углерода в жидкости колонн.

Максимальный выход  $\text{NaHCO}_3$  мог бы быть достигнут при степени карбонизации раствора, равной 200%, когда содержание  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в растворе соответствовало бы их стехиометрическому соотношению в бикарбонате аммония, т. е. при полной «бикарбонизации» раствора.

Однако отношение  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$ , соответствующее полной би-карбонизации раствора, практически не достигается, и в карбонизированном растворе наряду с бикарбонатом аммония всегда содержится некоторое количество карбоната аммония.

Степень карбонизации раствора ( $K$ , %) вычисляют как отношение  $[\text{CO}_2]$ , н. д., в карбонизированном растворе к его общей щелочности, н. д.:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{Прямой титр}]} \cdot 100.$$

Скорость процесса карбонизации зависит от температуры процесса, концентрации  $\text{CO}_2$  в газе, подаваемом в колонны, а также от состава карбонизированного раствора. С увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в газе растет движущая сила абсорбции  $\text{CO}_2$  раствором и соответственно увеличивается скорость абсорбции.

Влияние температуры на скорость процессов, протекающих в карбонизационной колонне, сложно и неоднозначно; поскольку суммарная скорость процесса карбонизации лимитируется в основном скоростью растворения двуокиси углерода в рассоле и скоростью кристаллизации бикарбоната натрия, повышение температуры замедляет карбонизацию и выпадение кристаллов.

Некоторое замедление кристаллизации в начальной стадии выпадения  $\text{NaHCO}_3$  является благоприятным для образования достаточно крупных и хорошо отфильтровываемых кристаллов. Поэтому вверху осадительной колонны поддерживают температуру около  $60^\circ\text{C}$ . Внизу же колонны, где требуется ускорение кристаллизации и выделение из раствора последних порций бикарбоната натрия, при помощи специальных холодильников, расположенных внутри колонны, понижают температуру до  $22\text{--}25^\circ\text{C}$ .

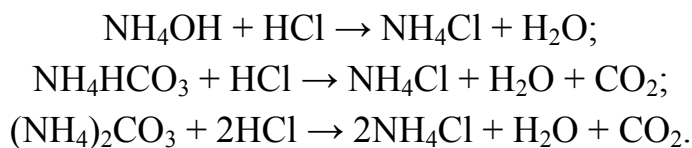
Ход процесса карбонизации можно проследить по изменению состава карбонизируемого раствора (прямой титр, связанный аммиак,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ) и степени карбонизации раствора во времени или по высоте карбонизационных колонн.

## **3.2. Методы определения содержания аммиака**

### **3.2.1. Определение прямого титра**

*Сущность метода.* Прямой титр находят титрованием пробы анализируемой жидкости сильной кислотой в присутствии мети-

лового оранжевого. При этом свободный и полусвязанный аммиак нейтрализуют кислотой:



*Порядок выполнения работы.* Для анализа 10 мл анализируемой жидкости отбирают пипеткой в заранее приготовленную коническую колбу с 40–50 мл дистиллированной воды и 2–3 каплями метилового оранжевого и титруют 0,1 или 1 н. раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую.

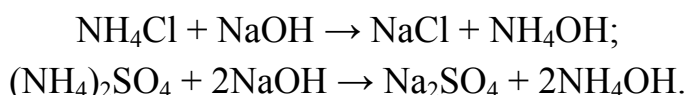
Содержание свободного и полусвязанного аммиака ( $G_{\text{NH}_3, \text{пр}}$ , г/л) в растворе вычисляют по формуле

$$G_{\text{NH}_3, \text{пр}} = \frac{V \cdot 0,017N \cdot 1000}{10},$$

где  $V$  – объем кислоты, пошедшей на титрование, мл; 0,017 – масса  $\text{NH}_3$ , эквивалентная массе кислоты, содержащейся в 1 мл 1 н. раствора кислоты, г;  $N$  – нормальность раствора.

### 3.2.2. Определение общего содержания аммиака по методу обратного титрования

*Сущность метода.* Метод обратного титрования заключается в обработке пробы раствора, в которой перед этим определялся прямой титр, избытком титрованного раствора сильного основания, например NaOH, в результате чего связанный аммиак переходит в свободный согласно следующим реакциям:



После отгонки свободного аммиака из раствора кипячением непрореагировавший избыток сильного основания титруют кислотой.

*Порядок выполнения работы.* Нейтральный раствор, полученный после предыдущего определения прямого титра (из 10 мл анализируемого раствора), разбавляют дистиллированной водой до ~100 мл и прибавляют 50 мл титрованного 1 н. раствора NaOH. После этого раствор кипятят до исчезновения запаха аммиака и затем оттитровывают избыток раствора едкого натра 1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого.

Содержание  $G_{\text{NH}_3 \text{ общ}}$ , г/л, составляет

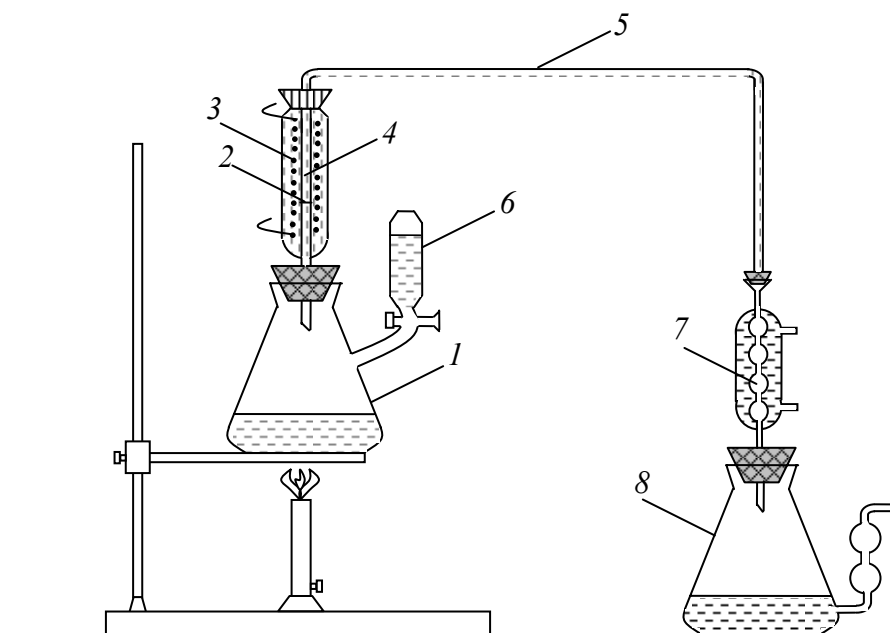
$$G_{\text{NH}_3 \text{ общ}} = \frac{(50 - V) \cdot 0,017 \cdot 1000}{10},$$

где  $V$  – объем 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , пошедшего на титрование, мл.

### 3.2.3. Определение общего содержания аммиака по методу отгонки

*Сущность метода.* Метод отгонки аммиака применяют для определения малой концентрации аммиака в анализируемом растворе, например при анализе жидкости из дистиллера. В этом случае пробы кипятят с концентрированным раствором едкой щелочи и поглощают отгоняемый аммиак титрованным раствором кислоты. После отгонки избыток кислоты в приемнике оттитровывают раствором щелочи.

*Порядок выполнения работы.* Лабораторная установка для определения общего содержания аммиака методом отгонки представлена на рисунке.



Лабораторная установка для определения общего содержания аммиака методом отгонки:  
1 – колба для отгонки; 2 – металлическая решетка;  
3 – электронагревательная спираль; 4 – металлическая трубка;  
5 – отводная металлическая трубка;  
6 – воронка; 7 – холодильник; 8 – приемник



В круглодонную колбу 1 наливают 100 мл анализируемого раствора при помощи пипетки или мерной колбы, соединяют колбу посредством подогревателя и отводной трубки 5 с водяным холодильником 7; конец внутренней трубки холодильника помещают в приемник 8 с 40 мл 0,1 н. раствора HCl и 2–3 каплями метилового оранжевого.

К пробе анализируемого раствора, находящегося в колбе 1, добавляют 20–30 мл 30%-ного раствора NaOH, быстро закрывают колбу пробкой, пропускают охлаждающую воду в водяную рубашку холодильника и включают обогрев под колбой 1. Кипячение раствора продолжают до тех пор, пока примерно две трети его не будут отогнаны в приемник.

По окончании отгонки отсоединяют приемник от холодильника, обмывают его дистиллированной водой над приемником и титруют избыток кислоты в содержимом конической колбы 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание  $G_{\text{NH}_3, \text{общ}}$ , г/л, составляет

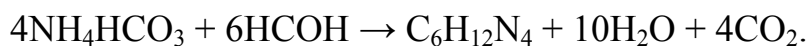
$$G_{\text{NH}_3, \text{общ}} = 0,017(40 - V),$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл.

#### **3.2.4. Определение содержания связанного аммиака**

Содержание связанного аммиака вычисляют как разность между общим содержанием аммиака в растворе и содержанием суммы свободного и полусвязанного аммиака.

*Определение содержания аммонийного азота формальдегидным методом.* При взаимодействии формальдегида с солью аммония образуется гексаметилентетрамин (соединение аммиака с формальдегидом) и выделяется соответствующая кислота:



Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Химизм процесса указывает на недопустимость содержания в реагентах в качестве примесей кислот или соединений, реагирующих с образующейся кислотой, например карбонатов. В первом случае получились бы завышенные результаты, во втором – заниженные. Во избежание этого применяют растворы соли и фор-

мальдегида, предварительно нейтрализованные раствором HCl для вытеснения CO<sub>2</sub>, а затем раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

*Порядок выполнения работы.* В предварительно взвешенный на аналитических весах бюкс берут ~5–10 г соли или раствора (рассола). Навеску смывают через воронку в мерную колбу вместимостью 250 мл, ополаскивают бюкс и воронку дистиллированной водой и доводят объем раствора в колбе водой до метки. Затем раствор перемешивают и оставляют стоять на время, в течение которого готовят раствор формальдегида.

40%-ный раствор формальдегида, называемый формалином, нейтрализуют, так как в нем могут содержаться примеси, например муравьиная кислота. Для этого 50 мл формалина переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют к раствору несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют раствором щелочи до появления розовой окраски.

Из приготовленного раствора соли отбирают 25 мл и переносят их в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют в колбу несколько капель фенолфталеина и (если реакция кислая) оттитровывают присутствующую в соли кислоту 0,1 н. раствором NaOH.

К нейтрализованному раствору соли прибавляют 10 мл ранее нейтрализованного раствора формальдегида и дополнительно 2–3 капли фенолфталеина. После 1–2 мин перемешивания оттитровывают выделившуюся кислоту 0,5 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски.

Содержание NH<sub>4</sub>Cl ( $x_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ , %) во взятой соли вычисляют по формуле

$$x_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{a \cdot 0,02673 \cdot 10}{g} \cdot 100,$$

где  $a$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл; 0,02673 – масса NH<sub>4</sub>Cl, эквивалентная массе NaOH, содержащейся в 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г;  $g$  – навеска соли, г.

Содержание аммонийного азота ( $x_{\text{N}_2}$ , %) в солях вычисляют по формуле

$$x_{\text{N}_2} = \frac{a \cdot 0,007 \cdot 10}{g} \cdot 100.$$

Результаты определений записывают в следующей форме.

Наименование соли	Взято соли, г	Объем раствора, мл	Объем пробы, мл	Степень разбавления	Израсходовано раствора NaOH, мл	Титр NaOH	В пересчете на 0,5 н. раствор NaOH, мл	Содержание соли в техническом продукте, %	Содержание азота в техническом продукте, %

### 3.3. Порядок выполнения работы

*Основные стадии работы.* В данной работе в качестве продукта взаимодействия  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  на первой стадии карбонизации используют кристаллический бикарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , а процесс образования  $\text{NaHCO}_3$  представляется следующим уравнением реакции обменного разложения:



С учетом реакции (3.4) работа состоит из шести стадий.

*Стадия 1.* Выбирают объем рассола  $\text{NaCl}$  для проведения процесса, например 150 мл (или иной по заданию преподавателя).

*Стадия 2.* Используя данные о содержании  $\text{NaCl}$  в таком рассоле, например 308 н. д. (или иное по заданию преподавателя), рассчитывают навески  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  для приготовления рассола. На электронных весах взвешивают необходимые навески с точностью не ниже  $\pm 0,1$  г и готовят исходный рассол, используя дистиллированную воду и химический реактив  $\text{NaCl}$  квалификации «ч.» или «ч. д. а.», проводят растворение в химическом стакане вместимостью 250–400 мл при подогреве на электроплитке или на водяной бане до 50–60°C.

*Стадия 3.* По рассчитанной на стадии 2 навеске  $\text{NaCl}$  с использованием рекомендаций, полученных при анализе диаграммы П. П. Федотьева, рассчитывают навеску  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  реактивной квалификации (например, «ч. д. а.»).

*Стадия 4.* Проводят осаждение  $\text{NaHCO}_3$  из приготовленного на стадии 2 рассола при добавлении малыми порциями

$\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в подогретый рассол при одновременном охлаждении рассола на водяной бане или в термостате до 25–30°C и интенсивном перемешивании на протяжении 25–35 мин, после чего продолжают перемешивание в течение 35–55 мин при температуре 20–25°C.

С момента начала карбонизации (добавления  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) отбирают через определенные промежутки времени (15–20 мин) пробы жидкости на анализ. В жидкости определяют общий и прямой титр (методы анализа см. выше). Карбонизацию продолжают 1,5–2,0 ч, либо в течение заданного периода времени, либо до тех пор, пока состав раствора будет примерно соответствовать составу жидкости, выходящей из карбонизационной колонны, т. е. прямой титр ~25 н. д., общий титр ~96 н. д.

Температуру в карбонизаторе в зависимости от задания либо поддерживают постоянной, либо изменяют в течение опыта в соответствии с условиями работы производственной карбонизационной колонны; в последнем случае первые 3–4 ч поддерживают температуру 50–60°C, а затем постепенно снижают до 25–30°C.

*Стадия 5.* Осадок  $\text{NaHCO}_3$  отфильтровывают под вакуумом, промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, обезвоживают спиртом, также насыщенным бикарбонатом натрия, сушат на воздухе до постоянной массы и определяют массу сухого осадка. Если по заданию требуется охарактеризовать влияние температуры процесса на качество получаемого осадка, в этом случае промытый водой и спиртом и высушенный на воздухе осадок подвергают ситовому анализу.

*Стадия 6.* По полученным аналитическим данным строят график изменения во времени прямого титра и связанного аммиака, а также вычисляют основные показатели процесса – выход продукта  $U'_{\text{NaCl}}$  (по массе осадка, в процентах от теоретически возможного), степень карбонизации, коэффициенты утилизации  $U_{\text{NaCl}}$  и  $U_{\text{NH}_3}$ .

Выход  $\text{NaHCO}_3$ , %, рассчитывают по формуле

$$U'_{\text{NaCl}} = \frac{G \cdot 58,5}{g \cdot 84} \cdot 100,$$

где  $G$  – масса сухого осадка  $\text{NaHCO}_3$ , г;  $g$  – масса  $\text{NaCl}$  в исходном растворе, г.

Найденное значение  $U'_{\text{NaCl}}$  сопоставляют с коэффициентом утилизации  $U_{\text{NaCl}}$ , найденным по аналитическим данным.

Форма записи результатов показана ниже.

Время от начала карбонизации, $\tau$ , мин	Содержание $\text{CO}_2$ в газе, подаваемом на карбонизацию, об. %	Состав раствора					Степень карбонизации, $K$ , %	Коэффициенты утилизации		Выход $\text{NaHCO}_3$ , $U'_{\text{NaCl}}$ , %
		Аммиак			$\text{CO}_2$	$\text{Cl}^-$		$U_{\text{NaCl}}$ , %	$U_{\text{NH}_3}$ , %	
		общий титр	прямой титр	связанный						
0,0										
1,0										
2,0										
...										

*Методические указания.* В задание может быть включено определение зависимостей относительного выхода  $\text{NaHCO}_3$  от начальной концентрации  $\text{NaCl}$  в рассоле, соотношения  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 : \text{NaCl}$  от температуры.

### 3.4. Лабораторное оборудование и материалы к работе

Шпатель.

Стаканчики пластмассовые для солей – 3 шт.

Фильтровальная установка (воронка, фильтр, штатив, приемная колба вместимостью 250–500 мл).

Реакторная установка (стакан лабораторный вместимостью 400–600 мл, мешалка лабораторная электрическая, штатив лабораторный, плитка электрическая с регулируемым нагревом).

Натрий хлористый квалификации «ч.», «ч. д. а.» или «х. ч.» – 1 упаковка.

Аммония бикарбонат квалификации «ч.», «ч. д. а.» или «х. ч.» – 1 упаковка.

Титрованные растворы:  $\text{HCl}$  – 0,1 н., 1 н.;  $\text{NaOH}$  – 0,1 н.; трилона Б – 0,1 н., 0,4 н.

Формалин – 20%-ный или 40%-ный раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый, фенолфталеин.

### 3.5. Вопросы и задачи для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 3

1. Какую роль выполняет аммиак в производстве соды?
2. От чего зависит растворимость аммиака в рассоле?
3. Изменяется ли концентрация NaCl при аммонизации рассола?
4. Зачем в процессе аммонизации следует охлаждать рассол?
5. Какую роль играет CO<sub>2</sub> при получении аммонизированного рассола?
6. Почему нельзя охлаждать газы дистилляции ниже 55°C?
7. Начертите и объясните типовую схему отделения аммонизации.
8. Напишите химические реакции, протекающие при карбонизации аммонизированного рассола.
9. Что понимают под степенью карбонизации рассола и системы и как их рассчитывают?
10. Поясните применяемые в содовом производстве понятия: связанный NH<sub>3</sub>, общий NH<sub>3</sub>, связанный CO<sub>2</sub>.
11. От чего зависит величина  $U_{Na}$ ? Какова теоретически возможная величина  $U_{Na}$  и наблюдаемая в производстве?
12. Почему необходимо стремиться к высокой степени использования диоксида углерода в процессе карбонизации?
13. От чего зависит качество кристаллов NaHCO<sub>3</sub>?
14. Чем определяется температурный режим в осадительной колонне? Укажите нормы температурного режима.
15. Какое значение имеет предварительная карбонизация и как ее осуществляют?
16. Объясните необходимость промывки колонны.
17. Какую роль играет первый промыватель газа колонн?
18. Укажите, что приводит к выдуванию аммиака при карбонизации, и перечислите меры борьбы с выдуванием.
19. Объясните необходимость в осадительной колонне двух вводов газа.
20. Каковы устройство и принцип работы осадительной колонны?
21. Что влияет на производительность осадительной колонны?
22. Поясните устройство и режим работы ПГКЛ-1.
23. Почему в процессе карбонизации изменяется концентрация ионов Cl<sup>-</sup>?

24. Укажите нормированное содержание в жидкости, покидающей колонну, ионов  $\text{Cl}^-$ , общего аммиака, связанных аммиака и диоксида углерода, а также прямой титр.

25. Что приводит к повышению температуры и концентрации  $\text{CO}_2$  в газе на выходе из колонны?

26. Что вызывает повышение давления газа на входе в колонну?

27. Объясните причины, вызывающие образование мелкокристаллического осадка гидрокарбоната натрия в колонне.

28. Как можно обнаружить течь в трубах холодильников колонны?

29. От чего зависит качество и продолжительность промывки КЛПК?

30. Как (в процентах) изменится объем жидкости в процессе карбонизации, если начальная концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  90 н. д., а конечная – 96 н. д.?

31. Рассчитайте степень карбонизации суспензии, если в результате анализа в жидкости установлено содержание: связанного  $\text{CO}_2$  – 35 н. д.; общего  $\text{NH}_3$  – 95 н. д.; прямой титр – 25 н. д.

32. Рассчитайте  $U_{\text{Na}}$ , если в выходящей из колонны жидкости содержание связанного аммиака составляет 70 н. д., а ионов  $\text{Cl}^-$  – 97 н. д.

33. Рассчитайте степень использования  $\text{CO}_2$  в колонне, если средняя концентрация  $\text{CO}_2$  в поступающем в колонну газе равна 52 об. %, а в выходящем газе – 10 об. %.

34. Рассчитайте расход рассола на производство 1 т стандартной 98%-ной соды, если концентрация  $\text{NaCl}$  в исходном рассоле 104 н. д. и величина  $U_{\text{Na}}$  составляет 70%.

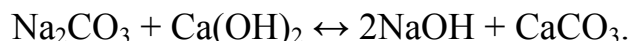
При подготовке к коллоквиуму использовать источники [1, 2] из основной литературы.

## **Лабораторная работа № 4** **ПОЛУЧЕНИЕ ЕДКОГО НАТРА** **КАУСТИФИКАЦИЕЙ СОДОВОГО РАСТВОРА**

*Цель работы* – практическое изучение процесса каустификации содового раствора известью на лабораторной установке.

### **4.1. Характеристика процесса**

Каустификация содового раствора – основная операция так называемого известкового способа получения едкого натра. Содовый раствор, получаемый обычно декарбонизацией суспензии бикарбоната натрия, обрабатывают известью или известковым молоком. Образование едкого натра в результате обменного взаимодействия между карбонатом натрия и гидроксидом кальция обратимо:



Условия равновесия этой реакции определяются соотношением между растворимостями гидроксида и карбоната кальция или значениями концентраций ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе. Это видно из выражения для константы равновесия  $K$ , определяемой равновесными активностями (концентрациями) реагирующих веществ:

$$K = \frac{[\text{CaCO}_3][\text{NaOH}]^2}{[\text{Ca}(\text{OH})_2][\text{Na}_2\text{CO}_3]}. \quad (4.1)$$

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

$$K \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{CaCO}_3]} = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{Na}^+]^2[\text{OH}^-]^2}{[\text{Na}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = K'. \quad (4.2)$$

Выразив  $[\text{OH}^-]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$  через произведения растворимостей соответствующих солей, получим значение константы равновесия в зависимости от растворимости гидроксида и карбоната кальция.



Произведения растворимостей этих соединений составляют:

$$\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2; \quad (4.3)$$

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]. \quad (4.4)$$

Разделив уравнение (4.3) на уравнение (4.4), получим

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = K' = \frac{\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2}}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}.$$

В таблице представлены данные, характеризующие рассматриваемое равновесие. Они показывают, что степень каустификации растет с уменьшением концентрации соды в исходном растворе.

#### Значения $K'$ процесса каустификации содового раствора

Общая концентрация (до каустификации), г-экв/л	Концентрация после каустификации, г-мол/л		$K' = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$	Степень каустификации $A$ , %
	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$		
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

С повышением температуры значение константы равновесия уменьшается вследствие уменьшения растворимости гидроксида кальция. Так, если рассчитать значение  $K'$  при различных температурах, исходя из растворимости гидроксида и карбоната кальция при полной электролитической диссоциации и пренебрегая гидролизом  $\text{CaCO}_3$ , то при  $20^\circ\text{C}$   $K'$  составит 2100, а при  $100^\circ\text{C}$  – 90. Это указывает на возможность более полного превращения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaOH}$  при  $15\text{--}20^\circ\text{C}$ . Однако на практике процесс ведут при повышенной температуре ( $80\text{--}100^\circ\text{C}$ ).

Объясняется это, с одной стороны, тем, что скорость взаимодействия между реагирующими веществами возрастает с повышением температуры. С другой стороны, при температурах ниже  $80^\circ\text{C}$  в процессе каустификации образуется тонкодисперсный осадок карбоната кальция, который адсорбирует значительное коли-

чество едкого натра и трудно отделяется от жидкости. Для получения осадка, легко отделяющегося от жидкой фазы, требуется более высокая температура.

На практике каустификацию ведут с 2–3 н. раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (примерно 10–15 мас. %) при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ , при этом достигают превращения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaOH}$  в среднем на 90% и получают щелок, содержащий 100–120 г/л  $\text{NaOH}$ .

Скорость процесса каустификации зависит также от количества применяемой извести и ее свойств, размеров частиц, условий обжига известняка и наличия примесей в исходных материалах.

## 4.2. Порядок выполнения работы

Лабораторная установка для каустификации содового раствора (рисунок) состоит из каустицера *1*, погруженного в водяной термостат *4*, обогреваемый электроспиралью. Температура в термостате устанавливается и регулируется при помощи терморегулятора, например ртутно-толуолового с ртутно-кварцевым реле.

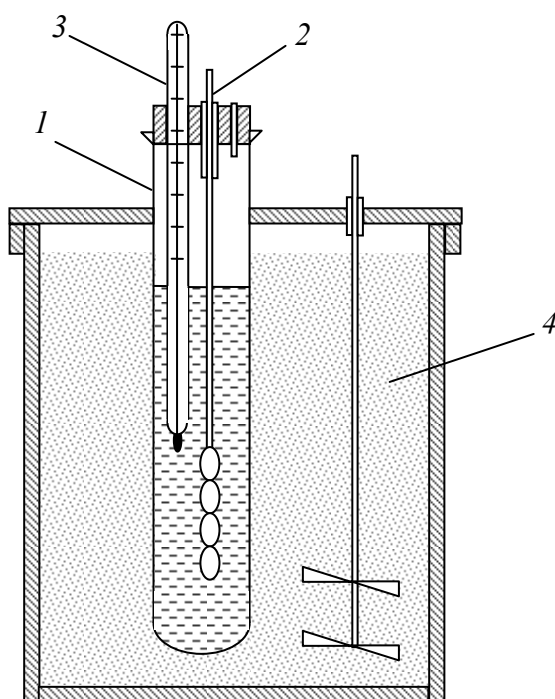


Схема установки для каустификации раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  
*1* – каустицер; *2* – винтовая мешалка; *3* – термометр;  
*4* – водяной термостат

В качестве каустицера служит стеклянный цилиндр диаметром 5–6 см, высотой 25–30 см. Цилиндр закрыт пробкой, в которую пропущены винтовая мешалка 2 и термометр 3. Частота вращения мешалки около  $60 \text{ мин}^{-1}$ . В пробке каустицера имеется отверстие диаметром 8–10 мм для отбора проб жидкости.

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

Количество извести для каустификации находят в соответствии с составом и количеством содового раствора и с характеристикой извести. Необходимое количество CaO рассчитывают в избытке  $\sim 10\%$  от теоретического, находимого из стехиометрического соотношения. Найденное количество CaO пересчитывают на имеющуюся известь с содержанием CaO, предварительно установленным аналитически.

Для проведения опыта в каустицер 1 наливают 300–400 мл содового раствора. Пускают в ход мешалку и включают нагрев термостата 4. Когда температура в каустицере достигнет заданного предела ( $50\text{--}90^\circ\text{C}$ ), в цилиндр через отверстие для отбора проб в пробке начинают загружать небольшими порциями отвешенное количество извести. Загрузку проводят равными порциями через каждые 2–3 мин. Отмечают время начала опыта с момента загрузки первой порции извести. Каустификацию ведут в течение 1,5–2,0 ч, отбирая каждые 15 мин пробы жидкости на анализ. Пробы отбирают пипеткой с широким концом, содержимое которой переносят на фильтр. Фильтрат анализируют на содержание NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В зависимости от задания либо проводят опыты по каустификации с одной и той же концентрацией исходного содового раствора при разных температурах, либо при одной и той же температуре, но при различной концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходных растворах. В последнем случае в термостат одновременно помещают несколько цилиндров-каустицеров. После окончания опыта останавливают мешалку и удаляют цилиндры-каустицеры из термостата. После охлаждения и отстаивания суспензий из каждого каустицера отбирают пробы прозрачной жидкости для анализа на содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH (методы анализа см. п. 1.2.1).

По полученным аналитическим данным рассчитывают степень каустификации  $A$  и строят кривую зависимости  $A$  от концентрации исходного содового раствора или от температуры.

Результаты работы оформляют следующим образом.

Время от начала каустификации, мин	Температура каустификации, °С	Состав раствора, г/л				Степень каустификации $A$ , %
		исходного		конечного		
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	

### 4.3. Методы анализа

#### 4.3.1. Химический анализ извести

##### *Определение суммарного содержания активных CaO и MgO в кальцевой извести*

Навеску массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл. Наливают 150 мл дистиллированной воды, закрывают стеклянной воронкой или часовым стеклом и нагревают 5–7 мин до температуры кипения. Раствор охлаждают до температуры 20–30°C, промывают стенки колбы и стеклянную воронку (или часовое стекло) кипящей дистиллированной водой, добавляют 2–3 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют при постоянном взбалтывании 1 н. раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора. Титрование считают законченным, если в течение 8 мин при периодическом взбалтывании раствор остается бесцветным. Титрование следует проводить медленно, добавляя кислоту по каплям.

Содержание суммы активных CaO и MgO ( $A$ , %) для негашеной извести вычисляют по формуле

$$A = \frac{VT_{\text{CaO}}}{Q} \cdot 100,$$

где  $V$  – объем раствора 1 н. соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;  $T_{\text{CaO}}$  – титр 1 н. раствора соляной кислоты;  $Q$  – масса навески извести, г.

Титр 1 н. раствора соляной кислоты определяют следующим методом: навеску углекислого натрия массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют дистиллированной водой до 80–100 мл. Полученный раствор титруют устанавливаемым 1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого (0,1%-ный раствор) до перехода желтой окраски индикатора в оранжево-розовую. Титр 1 н. раствора соляной кислоты, выраженный в граммах CaO ( $T_{\text{CaO}}$ ), вычисляют по формуле

$$T_{\text{CaO}} = \frac{Q \cdot 0,2804}{V \cdot 0,053},$$

где  $Q$  – масса навески углекислого натрия, г; 0,2804 – количество СаО, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора соляной кислоты, г;  $V$  – объем 1 н. раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл; 0,053 – количество натрия углекислого, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора соляной кислоты, г.

Содержание суммы активных СаО и MgO ( $X$ , %) для гидратной извести вычисляют по формуле

$$X = \frac{VT_{\text{СаО}}}{Q(100 - W)} \cdot 100,$$

где  $W$  – влажность гидратной извести, %.

**Определение содержания активного СаО при содержании в извести MgO не более 5%. Реактивы и растворы**

Трилон Б, 0,1 н. раствор.

Аммиачно-буферный раствор.

Индикатор кислотный хром темно-синий.

Натр едкий или гидроксид калия, 20%-ный раствор.

Индикатор мурексид.

Раствор сахара (10 г сахара растворяют в 100 мл дистиллированной воды).

Фенолфталеин, 1%-ный раствор (1 г растворяют в 100 мл спирта).

Титрованный раствор HCl, 1 н. раствор.

Для установления титра 0,1 н. раствора трилона Б из бюретки спускают 20 мл 0,1 н. титрованного раствора сернокислого магния, приготовленного из фиксаля, в коническую колбу емкостью 250–300 мл. Разбавляют раствор до 100 мл водой, нагревают до 60–70°C, приливают 10 мл аммиачного буферного раствора и 5–7 капель индикатора хром темно-синего, затем титруют 0,1 н. раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до перехода красного окрашивания раствора в устойчиво сине-сиреневое или в синее с зеленоватым оттенком. Титрование повторяют до получения сходных результатов.

Поправка к титру 0,1 н. раствора трилона Б:

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

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование 20 мл 0,1 н. раствора магния сернокислого, мл.

Для приготовления аммиачно-буферного раствора 67,5 г химически чистого хлорида аммония растворяют в 200 мл дистилли-

рованной воды, фильтруют, прибавляют 570 мл 25%-ного раствора аммиака, разбавляют до 1 л водой и хорошо перемешивают.

Для приготовления раствора индикатора хрома темно-синего 0,5 г его растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора и разводят этиловым спиртом до 100 мл.

Сухую смесь индикатора мурексида готовят, перемешивая 1 г мурексида с 99 г безводного хлорида натрия или хлорида калия. Смешение проводят в ступке путем тщательного растирания пес-тиком. Индикаторную смесь помещают в баночку с притертой пробкой и хранят в темном месте.

*Проведение анализа.* Для определения содержания активного оксида кальция сахаратным способом 0,20–0,25 г извести помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 50 мл 10%-ного раствора сахара и энергично взбалтывают в течение 15 мин. Для улучшения перемешивания в колбу предварительно помещают несколько стеклянных бус. Затем прибавляют 2–3 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 1 н. раствором со-ляной кислоты. Титрование проводят по каплям до первого исчез-новения розового окрашивания.

Количество активного оксида кальция, %, определяют по формуле

$$\text{CaO}_{\text{акт}} = \frac{V \cdot 2,804 \cdot k}{G},$$

где  $V$  – объем 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , израсходованный на титрование, мл; 2,804 – количество  $\text{CaO}$ , соответствующее 1 мл 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , умноженное на 100, г;  $k$  – поправка к титру 1 н. раствора  $\text{HCl}$ ;  $G$  – навеска, г.

**Определение содержания  $\text{CaO}$  комплексонометрическим методом.** Навеску образца 0,5–1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, разлагают при нагревании в стеклянном стакане вместимостью 200 мл смесью 25 мл концентрированной соляной кислоты с 10 мл раствора азотной кислоты (1 : 1). Содержимое стакана кипятят 30 мин, затем разбавляют раствор горячей водой до 60–80 мл, перемешивают и после отстаивания отфильтровывают нераствори-мый остаток через беззольный фильтр, промывая осадок подогре-той водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 200–250 мл и доводят до метки водой.

В коническую колбу вместимостью 500 мл отбирают 10 мл основного раствора, прибавляют 250–300 мл дистиллированной воды, 5 мл триэтаноламина, 15–20 мл сульфосалициловой кисло-

ты, 20–25 мл 20%-ного раствора гидроксида калия, на кончике шпателя флуорексон и сразу после прибавления реактивов быстро титруют кальций раствором трилона Б до исчезновения флуоресценции при наблюдении в отраженном свете или на черном фоне. В конце титрования флуоресценция исчезает и на глазах возникает вновь. Титровать следует до окончательного исчезновения ее при тщательном перемешивании. Одновременно проводят титрование «холостой» пробы.

Содержание СаО ( $X$ , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{V'_{\text{тр. Б}} \cdot 0,0014 \cdot 100 \cdot V}{GV_a},$$

где  $V'_{\text{тр. Б}} = V_{\text{тр. Б}} - V_{\text{тр. Б}}(\text{«холостой» пробы})$ ;  $V_{\text{тр. Б}}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;  $V_{\text{тр. Б}}(\text{«холостой» пробы})$  – объем трилона Б, пошедший на титрование «холостой» пробы, мл; 0,0014 – титр точно 0,05 н. раствора трилона Б по СаО, г/мл;  $V$  – общий объем основного раствора, мл;  $G$  – навеска анализируемого вещества, г;  $V_a$  – аликвотная часть, мл.

#### **4.3.2. Определение содержания NaOH**

Определение содержания NaOH проводят согласно п. 1.2.1.3.

#### **4.3.3. Методические указания**

Известь для каустификации рекомендуется специально готовить прокаливанием карбоната кальция в муфеле при  $\sim 1000^\circ\text{C}$ .

При выполнении работы необходимо определить зависимость степени каустификации от концентрации соды в исходном растворе, которую рекомендуется изменять в пределах 5–20%. Другим вариантом может служить изучение и графическое изображение зависимости степени каустификации от времени при различных температурах.

### **4.4. Материалы и оборудование для выполнения работы**

Реакторная установка согласно рисунку или комплект: стакан лабораторный термостойкий вместимостью 400–600 мл, мешалка лабораторная электрическая, штатив лабораторный, электрическая плитка с регулируемым нагревом.

Фильтровальная установка (воронка Бюхнера, колба Бунзена, фильтр из фильтроткани, вакуум-насос).

Пипетки стеклянные вместимостью 1, 5, 10, 25 мл.

Колбы мерные вместимостью 100, 150, 500 мл.

Колбы конические вместимостью 250 мл.

Титрованные растворы: HCl – 1 н., 0,1 н.; трилон Б – 0,05 н., 0,4 н., 1 н.

Хлорид бария, 10%-ный раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый; фенолфталеин; кислотный хром темно-синий; флуорексон.

Раствор аммиачный буферный, pH = 10,5.

Кислота сульфосалициловая, 20%-ный раствор.

Калий едкий, 20%-ный раствор.

Триэтаноламин, водный раствор (1 : 3).

#### **4.5. Вопросы и задачи для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 4**

1. Объясните, почему реакция (4.1) является равновесной?
2. Что такое степень каустификации содового раствора?
3. Почему каустификация содового раствора проводится при повышенных температурах?
4. Чем определяется концентрация «нормального» содового раствора?
5. Как обосновывается оптимальная концентрация соды в реакции каустификации?
6. Технологическая схема отделения каустификации.
7. Число стадий каустификации и особенности дозировки реагентов на стадиях каустификации.
8. Условия получения хорошо осаждаемого карбонатного шлама.
9. Конструкция и режим работы многоярусного промывателя шлама.
10. Поведение каустического щелока при упарке.
11. Схема отделения упаривания каустического щелока.
12. Назначение и схема отделения плавленого каустика.
13. Рассчитайте выход NaOH (в пересчете на 100%) при равновесной степени каустификации  $\eta$ , равной 86%.

При подготовке к коллоквиуму использовать источники [1, 2] из основной литературы.

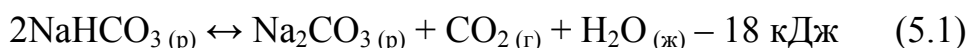


## Лабораторная работа № 5 ДЕКАРБОНИЗАЦИЯ БИКАРБОНАТА НАТРИЯ

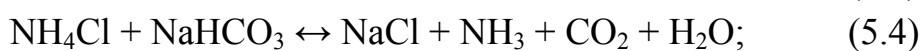
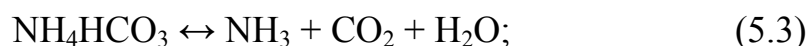
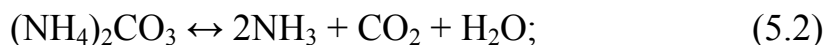
*Цель работы* – практическое изучение процесса декарбонизации («мокрой кальцинации») бикарбоната натрия.

### 5.1. Физико-химические основы получения содового раствора разложением технического гидрокарбоната натрия в растворе

Одновременно с основной реакцией



при нагревании суспензии  $2\text{NaHCO}_3$  до  $95\text{--}100^\circ\text{C}$  протекают побочные реакции, связанные с наличием в техническом гидрокарбонате ряда примесей:



При декарбонизации в газовую фазу выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  – компоненты, необходимые для получения соды. Поэтому парогазовая смесь, выходящая из декарбонатора, направляется в коллектор газа содовых печей производства кальцинированной соды.

Разложение гидрокарбоната до конца не протекает, так как реакция (5.1) является обратимой.

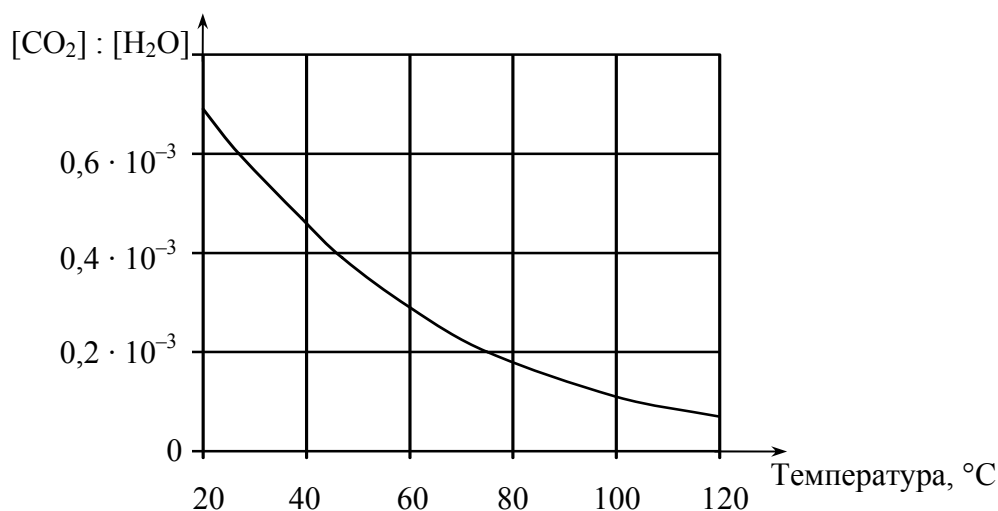
В интервале температур  $95\text{--}105^\circ\text{C}$ , характерном для процесса декарбонизации, равновесный состав раствора в процессе декарбонизации может быть рассчитан по эмпирическому уравнению

$$\frac{x^2}{1-x} = 26\,600 \frac{c_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} (185-t)}{c_{\text{Na общ}}^{1,29}}, \quad (5.6)$$

где  $x$  – доля натрия, находящегося в виде  $\text{NaHCO}_3$ , моль  $\text{NaHCO}_3$  на моль общей щелочности;  $(1-x)$  – степень превращения (декарбонизации) гидрокарбоната натрия в соду, %;  $c_{\text{CO}_2}$  – растворимость  $\text{CO}_2$  в воде, моль  $\text{CO}_2$  на моль  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $t^\circ\text{C}$  и

парциальном давлении  $\text{CO}_2$  98 кПа ( $1 \text{ кгс/см}^2$ );  $p_{\text{CO}_2}$  – парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе,  $\text{кгс/см}^2$ ;  $t$  – температура раствора,  $^\circ\text{C}$ ;  $c_{\text{Na общ}}$  – общее содержание натрия в растворе (общая щелочность), н. д.

Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , равном 98 кПа ( $1 \text{ кгс/см}^2$ ), показана на рисунке.



Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при парциальном давлении, равном 98 кПа ( $1 \text{ кгс/см}^2$ ), и различной температуре

Так, при  $105^\circ\text{C}$ , когда растворимость  $\text{CO}_2$  составляет 0,0001 моль/моль  $\text{H}_2\text{O}$ , для парциального давления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе 0,98 кПа ( $0,01 \text{ кгс/см}^2$ ) и общего содержания натрия в растворе 105 н. д. по уравнению (5.6) получают  $x$ , равное 0,07. При этом степень превращения гидрокарбоната натрия в соду (или степень декарбонизации)  $(1 - x)$  составит 0,93.

В условиях производства степень превращения колеблется обычно в пределах 0,85–0,88, дальнейшее ее повышение необязательно, поскольку сопряжено с увеличением продолжительности процесса разложения и энергетических затрат.

Из уравнения (5.6) также следует, что повышение общей щелочности раствора при прочих равных условиях ведет к возрастанию равновесной степени превращения гидрокарбоната натрия в карбонат.

В условиях производства необходимо достигать высокой скорости разложения  $\text{NaHCO}_3$ . Исследования кинетики реакции (5.2) показали, что скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$  при данной общей

щелочности раствора не зависит от скорости диффузионных процессов, протекающих в жидкой фазе (например, от интенсивности перемешивания системы), и определяется только температурой и содержанием в растворе  $\text{NaHCO}_3$ .

В общем виде при данной общей щелочности раствора и температуре скорость реакции разложения  $\text{NaHCO}_3$  можно определить из уравнения

$$v = kc^2, \quad (5.7)$$

где  $v$  – скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$ ;  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $c$  – содержание  $\text{NaHCO}_3$  в растворе в данный момент времени.

Из уравнения (6.7) видно, что реакция разложения  $\text{NaHCO}_3$  является реакцией второго порядка.

Влияние температуры на скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$  и значение энергии активации, равное  $171,8$  кДж/моль, свидетельствуют об определяющей роли в этом процессе скорости химической реакции. Поэтому при аппаратурном оформлении процесса разложения должно быть обеспечено достаточное время пребывания раствора в декарбонаторе. С этой точки зрения наиболее пригодным аппаратом будет колонна барботажного типа с колпачковыми тарелками или колонна с затопленной насадкой. В качестве теплоносителя при декарбонизации применяют острый водяной пар, который, снижая парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, способствует десорбции  $\text{CO}_2$  из жидкости и разложению  $\text{NaHCO}_3$ .

## **5.2. Методы аналитического контроля процесса**

Методы аналитического контроля процесса аналогичны рассмотренным в лабораторной работе № 1.

## **5.3. Ход работы**

### **5.3.1. Основные операции работы**

1. Приготовление бикарбонатной суспензии.
2. Проведение декарбонизации бикарбонатной суспензии (с периодическим отбором пробы раствора на анализ).
3. Анализ проб раствора бикарбонатной суспензии.

4. Построение графика зависимости *время – степень декарбонизации*.

5. Обсуждение результатов и оформление отчета.

### **5.3.2. Методика выполнения операций работы**

*Операция 1.* Бикарбонатная суспензия состава, заданного преподавателем, готовится по навескам бикарбоната натрия кристаллического (пищевая сода) и воды, взятым с использованием электронных весов с точностью 0,001 г, в термостойком стакане вместимостью 400 мл.

*Операция 2.* Приготовленную суспензию в термостойком стакане помещают на электроплитку и нагревают до начала выделения пузырьков CO<sub>2</sub> и далее в течение заданного интервала времени, контролируя температуру и периодически отбирая пробы жидкой фазы с помощью пипетки.

*Операция 3.* Анализ проб жидкой фазы, отобранных согласно операции 2, проводят по методикам, приведенным в лабораторной работе № 1.

*Операция 4.* После выполнения анализов рассчитывают степень декарбонизации согласно уравнению

$$D = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{Na}}}$$

и строят график функции  $D = D(\tau)$ .

*Операция 5.* При обсуждении результатов предлагается проверить их соответствие кинетическому уравнению (5.6) и объяснить неполноту декарбонизации.

## **5.4. Материалы и оборудование для выполнения работы**

Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 400–600 мл.

Пипетки.

Колбы мерные.

Мешалка лабораторная электрическая.

Штатив лабораторный.

Плитка электрическая с регулируемым нагревом.

pH-метр лабораторный.

Натрия бикарбонат квалификации «ч. д. а.» и «х. ч.».  
Титрованный раствор HCl, 0,1 н., 1 н.  
Индикаторы: метиловый оранжевый, фенолфталеин.

### **5.5. Вопросы и задачи для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 5**

1. Перечислите области применения очищенного гидрокарбоната.
  2. Перечислите основные требования, применяемые к очищенному гидрокарбонату.
  3. Как можно очистить сырой гидрокарбонат от примесей?
  4. Способы получения очищенного гидрокарбоната, их отличия, преимущества и недостатки.
  5. Принципиальная схема получения очищенного гидрокарбоната.
  6. Почему при получении очищенного гидрокарбоната путем декарбонизации используют суспензию  $\text{NaHCO}_3$ ?
  7. Основные нормы технологического режима отделения декарбонизации.
  8. Устройство декарбонатора.
  9. Рассчитать степень декарбонизации раствора, общая щелочность которого 100 н. д., а содержание  $\text{NaHCO}_3$  15 н. д.
  10. Устройство карбонизационной колонны для получения очищенного гидрокарбоната.
  11. Почему нужно стремиться получать при карбонизации содового раствора крупнокристаллический осадок  $\text{NaHCO}_3$ ?
  12. Факторы, влияющие на величину образующихся кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ .
  13. Устройство сушильного барабана.
  14. Устройство калорифера для подогрева воздуха.
  15. Устройство рукавного фильтра.
  16. Преимущества пневматической сушилки.
- При подготовке к коллоквиуму использовать источники [1, 2] из основной литературы.



## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

1. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / под ред. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 368 с.
2. Крашенинников, С. А. Технология соды / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304 с.
3. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ / под ред. Н. С. Торочешникова. – М.: Высшая школа, 1976. – 248 с.

### Дополнительная

1. Зайцев, И. Д. Производство соды / И. Д. Зайцев, Г. А. Ткач, Н. Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
2. Микулин, Г. И. Дистилляция в производстве соды / Г. И. Микулин, И. К. Поляков. – Л.: Госхимиздат, 1956. – 348 с.
3. Попов, И. Г. Исследование шахтных известково-обжигательных печей. – М.: Л.: Химия, 1964. – 160 с.
4. Бойтон, Р. С. Химия и технология извести / Р. С. Бойтон. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.
5. Беньковский, С. В. Технология содопродуктов / С. В. Беньковский, С. М. Круглый, С. К. Сокованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
6. Производство соды и поташа при комплексной переработке нефелинового сырья / М. Л. Варламов [и др.]. – М.: Химия, 1977. – 173 с.
7. Викторов, М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ / М. М. Викторов. – 3-е изд. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.
8. Кашкаров, О. Д. Графические расчеты содовых систем / О. Д. Кашкаров. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 439 с.
9. Те-Пан-Го. Производство соды / Те-Пан-Го. – М.: Л.: ГХИ, 1948. – 424 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ</b> .....	<b>4</b>
<b><i>Лабораторная работа № 1. КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ И ЕДКОГО НАТРА</i></b> .....	<b>5</b>
1.1. Характеристика методов анализа.....	5
1.2. Прямое определение содовых веществ.....	6
1.2.1. Характеристика методов анализа.....	6
1.2.2. Определение качества содовых продуктов и сырьевых материалов ацидиметрическим титрованием с компьютер- ным расчетом равновесий.....	8
1.3. Оборудование, посуда и материалы для выполнения работы.....	13
1.4. Вопросы для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 1.....	14
<b><i>Лабораторная работа № 2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА СЫРОГО РАССОЛА</i></b> .....	<b>15</b>
2.1. Характеристика процесса.....	15
2.2. Методы определения содержания ионов $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ .....	22
2.2.1. Трилонометрический метод определения суммарного содержания ионов кальция и магния.....	22
2.2.2. Комплексонометрический метод определения содер- жания кальция в присутствии магния.....	23
2.3. Ход работы.....	25
2.3.1. Основные операции работы.....	25
2.3.2. Методики (способы и условия) проведения операций работы.....	25
2.4. Материалы и оборудование для выполнения работы.....	26
2.5. Вопросы для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 2.....	27
<b><i>Лабораторная работа № 3. КАРБОНИЗАЦИЯ АММИАЧНО-СОЛЕВОГО РАСТВОРА</i></b> .....	<b>28</b>
3.1. Метод карбонизации в производстве соды.....	28
3.2. Методы определения содержания аммиака.....	30



3.2.1. Определение прямого титра.....	30
3.2.2. Определение общего содержания аммиака по методу обратного титрования .....	31
3.2.3. Определение общего содержания аммиака по методу отгонки .....	32
3.2.4. Определение содержания связанного аммиака.....	33
3.3. Порядок выполнения работы .....	35
3.4. Лабораторное оборудование и материалы к работе .....	37
3.5. Вопросы и задачи для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 3 .....	38
<b>Лабораторная работа № 4. ПОЛУЧЕНИЕ ЕДКОГО НАТРА КАУСТИФИКАЦИЕЙ СОДОВОГО РАСТВОРА.....</b>	<b>40</b>
4.1. Характеристика процесса .....	40
4.2. Порядок выполнения работы .....	42
4.3. Методы анализа.....	44
4.3.1. Химический анализ извести.....	44
4.3.2. Определение содержания NaOH .....	47
4.3.3. Методические указания.....	47
4.4. Материалы и оборудование для выполнения работы .....	47
4.5. Вопросы и задачи для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 4 .....	48
<b>Лабораторная работа № 5. ДЕКАРБОНИЗАЦИЯ БИКАРБОНАТА НАТРИЯ .....</b>	<b>49</b>
5.1. Физико-химические основы получения содового раствора разложением технического гидрокарбоната натрия в растворе .....	49
5.2. Методы аналитического контроля процесса.....	51
5.3. Ход работы.....	51
5.3.1. Основные операции работы .....	51
5.3.2. Методика выполнения операций работы .....	52
5.4. Материалы и оборудования для выполнения работы .....	52
5.5. Вопросы и задачи для подготовки к коллоквиуму по лабораторной работе № 5 .....	53
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>54</b>
<b>ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>55</b>

## **ТЕХНОЛОГИЯ СОДОВЫХ ПРОДУКТОВ**

Составитель **Пинаев** Геннадий Федорович

Редактор *О. П. Приходько*  
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*  
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 21.12.2011. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 3,4. Уч.-изд. л. 3,5.  
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.