

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к проведению лабораторных работ по дисциплине  
«Экологические технологии и оборудование в промышленности»**

Донецк  
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к проведению лабораторных работ по дисциплине  
«Экологические технологии и оборудование в промышленности»**

для обучающихся по направлению подготовки  
27.03.02 «Управление качеством»,  
профиль «Управление качеством, стандартизация, метрология и  
сертификация»  
всех форм обучения

**РАССМОТРЕНО**  
на заседании кафедры  
прикладной экологии и охраны  
окружающей среды  
Протокол № 7 от 18.02.2021 г.

**УТВЕРЖДЕНО**  
на заседании учебно-издательского  
совета ДОННТУ  
Протокол № 3 от 10.03.2021 г.

Донецк  
2021

УДК 504.064.3(076)+658.511.5(076)

М54

**Составители:**

Ганнова Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;  
Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

М54        **Методические рекомендации к проведению лабораторных работ по дисциплине «Экологические технологии и оборудование в промышленности»** : для обучающихся по направлению подготовки 27.03.02 «Управление качеством», профиль «Управление качеством, стандартизация, метрология и сертификация» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды ; сост.: Ю.Н. Ганнова, С. В. Горбатко. – Донецк : ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. – Загл. с титул. экрана.

Методические рекомендации разработаны с целью оказания помощи обучающимся в усвоении теоретического материала и получении практических навыков по дисциплине «Экологические технологии и оборудование в промышленности», которые содержат рекомендации для выполнения лабораторных работ.

УДК 504.064.3(076)+658.511.5(076)

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Лабораторная работа 1 Получение хлорида натрия из отходов производства калиевой селитры.....	6
Лабораторная работа 2 Получение нитрата калия из отходов производства солей.....	20
Лабораторная работа 3 Переработка пиритных огарков с использованием хлорирующего обжига.....	27
Лабораторная работа 4 Переработка фосфогипса в оксид серы и оксид кальция.....	36
Перечень рекомендованной литературы.....	40

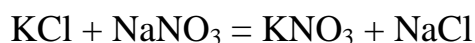
## ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологических процессов производства различных продуктов сопровождается резким увеличением объема и разновидностей промышленных газообразных, жидких, твердых и шламоподобных отходов. Только около 7% от массы полезных ископаемых, добываемых расходуется непосредственно в промышленном производстве. Создание процессов переработки промышленных отходов в готовую продукцию или сырье для других производств - актуальная проблема современности.

Лабораторная работа 1  
ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  
КАЛИЕВОЙ СЕЛИТРЫ

Целью проведения данной работы является экспериментальное изучение условий очистки отходов производства солей от примесей в процессе перекристаллизации и промывания кристаллов.

В основе одного из распространенных способов получения калиевой селитры (нитрата калия) лежит реакция взаимного обмена разложения паров солей:



Потому что произведение растворимости исходных веществ превышает произведение растворимости конечных продуктов, поэтому реакция протекает с достаточным для промышленных целей выходом. С повышением температуры растворимость нитрата калия сильно возрастает, растворимость хлорида натрия остается практически не измененной. Это свойство используется для разделения продуктов реакции: хлорид натрия в процессе выпаривания переходит в осадок, а нитрат калия остаётся в растворе и со временем выделяется путем кристаллизации при охлаждении.

В процессе получения нитрата калия образуется твердый отход - кристаллы хлорида натрия, загрязненные компонентами маточного раствора, из которого получают нитрат калия.

Кристаллизация - один из наиболее простых и дешевых способов по получению чистых твердых веществ из растворов, которые содержат примеси. Очень часто кристаллизация является одной из стадий процесса переработки разного рода отходов. Её также широко используют при производстве чистых солей, используемых как химические реактивы. Суть очистки в процессе кристаллизации лежит в том, что при определенных условиях в твердую фазу переходит только основное вещество или так называемый макрокомпонент, примеси (микрокомпоненты) остаются в маточном растворе.

Для осуществления процесса кристаллизации необходимо создать пересыщение. По способам его создания различают два основных метода кристаллизации:

- 1) Охлаждение горячих насыщенных растворов (политермическая или изогидратная кристаллизация);
- 2) Удаление частиц растворителя путем испарения (изотермическая кристаллизация).

Если растворимость вещества заметно уменьшается с уменьшением температуры, то при охлаждении горячих растворов возникает пересыщение, которое провоцирует выделение кристаллов. Этот метод получил название изогидратная кристаллизация, поскольку при его осуществлении количество растворителя (например, воды) остается постоянной. На диаграмме растворимости (рисунок 1.1) охлаждение горячего ненасыщенного раствора с

температурой  $t_1$  и концентрацией  $C_1$  (точка А), до конечной температуры  $t_2$  условно можно изобразить линией АС, которая пересекает кривую растворимости в точке В, которая характеризует насыщенное состояние раствора при температуре  $t_1$ <sup>1</sup>. Если кристаллизация раствора начинается только после его охлаждения до  $t_2$ , при которой и заканчивается полное снятие пересыщенные, то процесс кристаллизации изображается линией СД, а конечное состояние раствора – в точке Д на кривой растворимости, которая отвечает равновесной концентрации  $C_2$ .

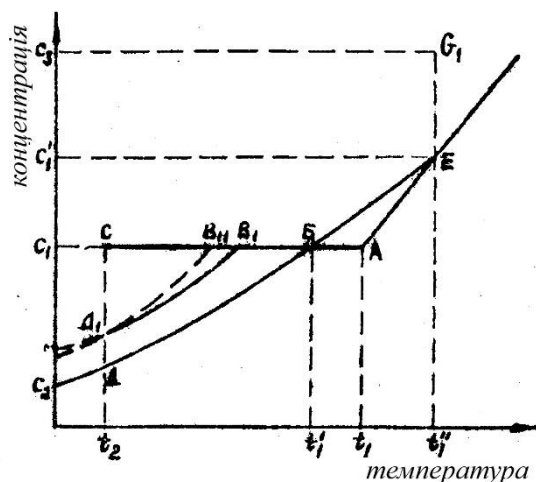


Рисунок 1.1 – Диаграмма растворимости

В том случае если раствор неспособен к образованию сколько-нибудь заметного пересыщения, процесс его охлаждения и кристаллизации изображается линией АБД. В зависимости от скорости охлаждения и его способности образовать пересыщение, реальный процесс может проходить по линиям АВ<sub>1</sub>Д<sub>1</sub>Д или АВ<sub>11</sub>Д<sub>1</sub>Д.

Если растворимость вещества мало зависит от температуры, то переход исходного раствора, который характеризуется точкой А (рисунок 1.1), в пересыщенное состояние можно осуществить и за счёт частичного удаления растворителя при выпаривании раствора. Такой метод получил название изотермичной кристаллизации, так как выпаривание насыщенного раствора происходит при постоянной температуре его кипения.

Изменение концентрации исходного ненасыщенного раствора при выпаривании изобразится линией АЕ<sub>1</sub>, которая показывает, как с повышением концентрации раствора соответственно растёт и его температура кипения. Только после перехода раствора в насыщенное состояние при концентрации  $C_1$ <sup>1</sup> (точка Е) температура уже больше не меняется и остаётся равной  $t_1$ <sup>11</sup>.

Приведенной выше изображение процесса кристаллизации по линии АЕ<sub>1</sub> на диаграмме растворимости является условным, и точка G<sub>1</sub> характеризует только общее пересыщение раствора, которое может быть получено при удалении из него определенной части растворителя. В большинстве случаев

кристаллизация растворов при выпаривании протекает при постоянной концентрации, очень близко к состоянию насыщения при данной температуре.

Выбор того или иного метода кристаллизации зависит от в первую очередь от характера изменений растворимости веществ при разной температуре. Поэтому растворимость хлорида натрия повышается очень незначительно при повышении температуры раствора (растворимость при температуре 0,15 °С – 26,3 % масс., при температуре 108,8 °С, равна температуре кипения насыщенного раствора при атмосферном давлении, - 28,9 % масс.), кристаллизацию хлорида натрия из раствора проводят всегда выпариванием (изотермически).

Эффект очистки основного вещества от растворимых примесей связан не только с процессом кристаллизации, но и с полнотой следующего отделения кристаллов от маточного раствора.

Загрязнение примесью в процессе совместного осаждения их с основным веществом в процессе кристаллизации может происходить:

- при наличии изоморфизма веществ, когда примеси входят в кристаллическую решетку с образованием смешанных кристаллов;
- вследствие поверхностной адсорбции примесей основным веществом после его образования;
- вследствие внутренней адсорбции (оклюзии), когда примеси не участвуют в построении решетки, а встраиваются в неё с адсорбцией на гранях кристаллов в процессе их роста, и образуют в кристалле поры, заполненные маточным раствором, удерживающим примеси;
- вследствие образования примесью второй твердой фазы при достижении в процессе кристаллизации так называемой эвтоничной точки.

В приведённом примере в растворе присутствует один основной компонент - хлорид натрия и примеси. Поэтому загрязнение хлорида натрия за счёт совместной кристаллизации быть не может.

Изоморфизм – это способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах. Замещение возможно только при тождественности знака заряда и близости по своим эффективным размерам (расхождение не более 15 %).

Примеси присутствующие в шламе хлорида натрия, являются не изоморфными в отношении хлорида натрия. Загрязнение кристаллов хлорида натрия, может происходить только за счет включений маточного раствора.

Большое значение имеет промывание кристаллов при получении солей реактивной чистоты, поскольку большая часть маточного раствора с примесями, которые содержатся в нем, сосредоточена на поверхности полученных кристаллов.

Для удаления маточного раствора с поверхности кристаллов они промываются водой. С целью уменьшения растворения продукта для промывания берут минимальное количество холодной воды, необходимой только для вытеснения маточного раствора с поверхности кристаллов (в среднем это количество равно 0,1 - 0,2 кг воды на 1 кг кристаллов).



При осуществлении процесса очистки веществ в промышленных условиях промывные воды для снижения потерь основного вещества возвращают в цикл.

### 1.1 Правила безопасной работы при проведении лабораторной работы

1. Проявляют осторожность при сливе горячего раствора из реактора.
2. Определение содержания ионов магния в растворах делают только в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.
3. При вытекании раствора кислот и щелочей быстро промывают обожжённое место большим количеством воды (сильной струёй), а потом обрабатывают его нейтрализующими растворами, находящимися в лаборатории.
4. Проявляют осторожность при работе со стеклянной посудой.

### 1.2 Порядок проведения лабораторной работы

Исследуют процесс очистки солей производства методом перекристаллизации после предварительной очистки раствора от ионов железа, кальция и основного количества ионов магния.

#### 1.2.1 Предварительные работы

Для изучения процесса очистки отходов производства солей методом перекристаллизации студенты самостоятельно проделывают следующие подготовительные работы:

1. Приготавливаю раствор хлорида натрия заданной преподавателем концентрации в химической ёмкости 1 дм<sup>3</sup>.
2. Вносят в раствор примеси сульфат- и магний- ионов. Для этого рассчитывают необходимое количество солей сульфата натрия и шестиводного хлорида магния, которое отвечало бы заданной преподавателем норме примесей в исходном хлориде натрия. Навеску соли хлорида натрия берут на технических весах, навеску солей примесей берут только на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

#### 1.2.2 Изотермическое выпаривание раствора

Полученный раствор хлорида натрия изотермически выпариваю с целью выделения кристаллов хлорида натрия.

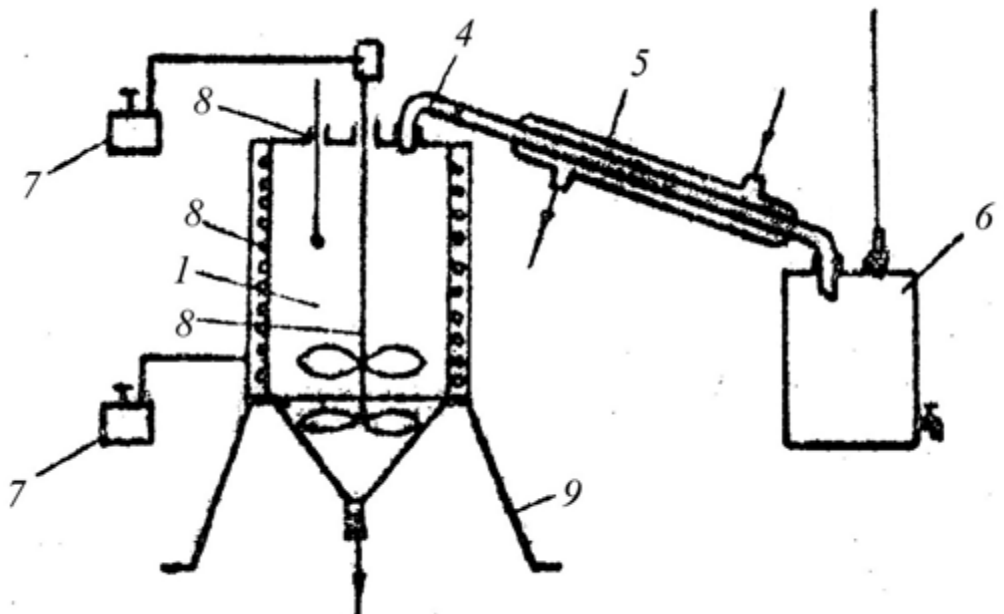
Выпаривание раствора может осуществляться двумя способами.

Первый способ (упрощенный) основан на проведении следующих операций. Приготовленный ранее раствор хлорида натрия с примесями помещают в предварительно взвешенную термостойкую ёмкость, отмечают исходный уровень жидкости (метка 1), а также наносят метку 2, которая

отвечает объёму раствора после выпаривания (определяется обучающимися по заданной преподавателем степени выпаривания раствора).

Емкость с раствором помещают на плиту и выпаривают при перемешивании до необходимого объёма (метка 2).

Второй способ основан на выпаривании раствора в реакторе.



1- реактор; 2 - термометр; 3 - пропеллерная мешалка;  
4 – загрузочное отверстие; 5 - холодильник Либиха; 6 – сборник конденсата; 7  
- регулятор напряжения; 8 - электрообогрев; 9 - опоры

Рисунок 1.2 - Схема лабораторной установки

При этом выпаривание раствора (см. рисунок 1.2) проводят в специальном реакторе 1, снабженном пропеллерной мешалкой 3, подключенной к регулятору напряжения типа ЛАТР 7, который регулирует скорость обращения, и спиральным обогревом 8, при этом степень подогрева также регулируется с помощью другого регулятора напряжения типа ЛАТР 7. В верхней крышке реактора есть отверстие для термометра 2, который фиксирует температуру выпариваемого раствора, и загрузочное отверстие, через которое заливают исходный раствор для выпаривания, а в процессе выпаривания вставляют специальный патрубок 4 для отвода сокового пара. Соковые пары во время выпаривания через специальный патрубок, соединенный с холодильником Либиха 5, конденсируются в холодильнике и собираются в сборнике конденсата 6. Внизу реактора есть разгрузочный штуцер.

Исследование проводят таким образом.

1. При необходимости реактор 1 промывают дистиллированной водой. Для этого нижний штуцер закрывают резиновой пробкой. В загрузочное

отверстие 4 вставляют специальную лейку и заливают 700-800 мл дистиллированной воды. Включают мешалку, для этого ручку регулятора напряжения типа ЛАТР 7, присоединенного к мешалке, устанавливают значение «50-70». Через 2-3 минуты мешалку останавливают, устанавливая ручку регулятора на значение «0». Открывают нижний штуцер и выливают воду. Если необходимо, эту операцию повторяют 2-3 раза.

2. Замеряют объем приготовленного раствора хлорида натрия. Закрывают нижний штуцер пробкой и заливают приготовленный раствор через лейку в реактор.

Во время проведения эксперимента обучающиеся следят за тем, чтобы корпус реактора не заливался раствором, потому что он обогревается с помощью электрической спирали. Вставляют в загрузочное отверстие патрубков, соединенный с холодильником Либиха и сборником конденсата.

3. Включают мешалку, регулируя её скорость обращения с помощью регулятора напряжения типа ЛАТР (устанавливая на значениях «40-60»).

4. Включают обогрев реактора, регулируя с помощью регулятора напряжения типа ЛАТР, постепенно (в течение 15-20 минут) устанавливая в конце ручку регулятора на распределение «110-140» в зависимости от необходимой скорости испарения.

5. Подают воду к холодильнику Либиха из водопроводной сети, а также к водоструйному насосу.

6. При выпаривании раствора и выпадении кристаллов следят за тем, чтобы непрерывно работала мешалка реактора.

7. Конец выпаривания устанавливают по количеству сконденсированной пара на основании заданного преподавателем степени выпаривания раствора.

8. По окончании выпаривания исключают обогрев реактора, устанавливая ручку регулятора напряжения типа ЛАТР на распределение «0». Выдерживают содержание реактора при работающей мешалке 20-30 минут для остывания стенок реактора. Подставляют под разгрузочный штуцер сухой предварительно взвешенный химический стакан емкостью 1 дм<sup>3</sup> и осторожно муфельными щипцами открывают пробку разгрузочного штуцера. Останавливают мешалку, устанавливая ручку соответствующего регулятора напряжения типа ЛАТР на «0». Замеряют объем конденсата сокового пара.

9. Реактор промывают дистиллированной водой, как указано в п.1 настоящего раздела.

### 1.2.3 Порядок проведения отжима и промывки полученных кристаллов

1. Полученную в результате выпаривания суспензию охлаждают до комнатной температуры. Определяют массу стакана с суспензией.

2. Подготавливают для фильтрации вакуум-воронку Бюхнера и колбу Бунзена емкостью 0, 5-1,0 дм<sup>3</sup>.

3. Воронку Бюхнера с подготовленными бумажными фильтрами и колбой Бунзена взвешивают (каждую отдельно) на технических весах.

4. С применением вакуума тщательно отжимают кристаллы от маточного раствора и взвешивают воронку с кристаллами. Определяя массу кристаллов к промыванию, отбирают 5 г кристаллов с вакуум-воронки Бюхнера в бюксы с крышкой для анализа. В отобранной пробе определяют влажность и концентрацию сульфат- и магний- ионов в высушенных кристаллах согласно аналитическим инструкциям (см. п. 1.3).

5. взвешивают колбу Бунзена с фильтратом. Мерным цилиндром измеряют объем фильтрата.

После этого отбирают для анализа пробу фильтрата и определяют концентрацию хлорида натрия в фильтрате по нижеописанным методике (см. п. 1.3).

6. После отбора пробы непромытых кристаллов влажные кристаллы промывают на воронке Бюхнера дистиллированной водой из расчета 0,1-0,2 кг на 1 кг кристаллов, тщательно отжимая промывную воду.

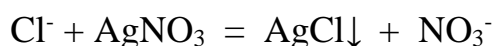
7. После промывки снова взвешивают воронку Бюхнера с кристаллами, определяя массу промытых кристаллов, и отбирают 5 г промытых кристаллов в бюксы с крышкой для определения в них влажности, концентрации сульфат- и магний- ионов в высушенных кристаллах согласно аналитическим инструкциям (см. п. 1.3).

### 1.3 Методики анализа

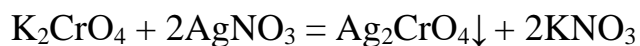
#### 1.3.1 Определение концентрации хлорида натрия в растворе

Для определения концентрации хлорид-ионов в растворе используется метод осаждения. С использованием полученной концентрации хлорид-ионов студенты рассчитывают концентрацию хлорида натрия в растворе.

Хлорид-ионы, содержащиеся в воде, определяют титрованием раствором нитрата серебра в присутствии индикатора - хромата калия. Хлорид-ион образует с ионом серебра осадок белого цвета - хлорид серебра:



Хромат калия образует с ионом серебра осадок кирпично-красного цвета - хромат серебра:



Сначала происходит выпадение менее растворимого белого осадка хлорида серебра и только после того, как закончится его выпадения, то есть после связывания хлорид-ионов, начинает образовываться больше растворимый кирпично-красный осадок хромата серебра.

Поэтому конец реакции связывания хлорид-иона в растворим хлорид серебра определяется появлением кирпично-красной окраски раствора вследствие выпадения осадка хромата серебра.

Определение проводят в нейтральной или слабо щелочной среде при pH 7-9, так как хромат серебра растворим в кислотах, а в сильно щелочной среде

образуется бурый осадок оксида серебра. Поэтому пробу предварительно нейтрализуют в присутствии фенолфталеина 0,1Н раствором серной кислоты или 0,1 Н раствором гидроксида натрия.

#### Применяемые реактивы и растворы

Нитрат серебра, 0,1 Н раствор хромат калия, 10%-ный раствор серная кислота, 0,1 Н раствор гидроксид натрия, 0,1 Н раствор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте.

При необходимости предварительно устанавливают концентрацию раствора нитрата серебра по 0,1 Н раствора хлорида натрия, проводя все операции нижеописанного ходу определения с 5 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора хлорида натрия.

#### Применяемые приборы, оборудование, посуда

2 конические колбы емкостью 250 см<sup>3</sup>; штатив с бюреткой на 25 см<sup>3</sup>; пипетки различного объема; колба мерная объемом 50 см<sup>3</sup>.

#### Ход определения.

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> отмеряют пипеткой 0,1 см<sup>3</sup> фильтрата, доводят до метки дистиллированной водой. В коническую колбу на 250 см<sup>3</sup> отмеряют пипеткой 10 см<sup>3</sup> разведены фильтраты, добавляют 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, вносят 2-4 капли фенолфталеина. С появлением розового цвета раствора добавляют по каплям 0,1 Н раствор серной кислоты до обесцвечивания. Отсутствие окраски нейтрализуют пробу 0,1 Н раствором гидроксида натрия до появления слабо-розового цвета, исчезает при помешивании. К подготовленной пробы добавляют 1 см<sup>3</sup> 10% -ного раствора хромата калия. В дальнейшем приготовленную пробу титруют 0,1Н раствором нитрата серебра до появления темно-розовой окраски. Вычисляют концентрацию хлорид - иона по формуле:

$$X_{\text{Cl}^-} = \frac{V_1 \times N \times E \times 500}{V_2},$$

где  $V_1$  - объем раствора нитрата серебра, идет на титрование пробы, см<sup>3</sup>;

$N$  - нормальность раствора нитрата серебра, моль / л;

$E$  - молярная масса эквивалента хлорид - иона,  $E = 35,45$  г / моль;

$V_2$  - объем пробы разбавленного фильтрата,  $V_2 = 10$  см<sup>3</sup>.

Концентрацию хлорида натрия в фильтрате студенты определяют самостоятельно.

#### 1.3.2Определение концентрации сульфат-ионов

Для определения концентрации сульфат- и магний-ионов в полученном продукте готовятся растворы (отдельно для промытых и непромытых кристаллов) с предварительно высушенных до постоянной массы отобранных проб непромытых и промытых кристаллов. Рассматриваемые ниже пробы

готовят путем растворения в дистиллированной воде навесками массой 4-5 г в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup>.

Метод основан на явлении опалесценции сульфата бария при взаимодействии ионов бария с сульфат - ионами.

Применяют фототурбидиметрический метод определения с использованием водного раствора хлорида бария и раствора крахмала как стабилизатору.

#### Применяемые реактивы и растворы

Хлорид бария, 20%-ный раствор вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; кислота соляная, по ГОСТ 3118-67, 10%-ный раствор крахмал растворимый, 1%-ный раствор, содержащий фиксированное количество сульфата, мерные колбы объемом 100 см<sup>3</sup>; пипетки объемом 1, 10, 50 см<sup>3</sup>; фотоэлектроколориметр ККФ.

Особое внимание необходимо обратить на чистоту применяемого посуды, на котором не должно быть налета веществ!

#### Ход определения.

50 см<sup>3</sup> полученного анализируемого раствора переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, добавляют 1 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора соляной кислоты и 3 см<sup>3</sup> раствора крахмала, тщательно перемешивают в течение 1 минуты. Добавляют 3 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора хлорида бария, доводят дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup> и перемешивают содержимое колбы во времени 1 минуты каждые 10 минут в течение 40 минут. После этого определяют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре при толщине слоя в кювете 50 мм и зеленом светофильтре № 5 (длина волны 460-490 нм).

Одновременно готовят стандартный и контрольный растворы. Приготовление стандартного раствора осуществляют следующим образом. 0,2958 г сульфата натрия растворяют в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup> (соответствует содержанию 2 мг сульфат - ионов в 1 см<sup>3</sup> раствора), 2 см<sup>3</sup> полученного раствора помещают в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и проводят те же операции сложения реактивов, как и для рассматриваемого раствора. Определяют оптическую плотность.

Одновременно готовят и контрольный раствор, не содержащий сульфат-ионов, осуществляя те же операции, как и для анализируемого раствора.

**ВНИМАНИЕ:** Точность определения оптической плотности в значительной степени зависит от соблюдения указанных процедур и времени перемешивания и отстаивания растворов.

Концентрацию сульфат - ионов в растворе определяют:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{D_{\text{опт}} \times C_{\text{SO}_4^{2-}(\text{с})}}{D_{\text{опт}(\text{с})}},$$

где  $D_{\text{опт}}$  - оптическая плотность анализируемого раствора;

$D_{\text{опт}(\text{с})}$  - оптическая плотность стандартного раствора;

$C_{\text{SO}_4^{2-}(\text{с})}$  - концентрация сульфат - ионов в стандартном растворе.

Расчет концентрации сульфат - ионов в навешивании студенты проводят самостоятельно.

### 1.3.3 Определение концентрации ионов магния

Определение может осуществляться с применением одного из двух нижеописанных методов.

Первый метод основан на титровании раствора, содержащего ионы магния, раствором трилона Б в присутствии хром-темно-синего (или эриохром темного) как индикатора.

Трилон Б, 0,1 Н раствор, по ГОСТ 10652-78; аммиачно-буферный раствор при рН = 8 (20 г хлорида аммония растворяют в 80 см<sup>3</sup> воды, добавляют 100 см<sup>3</sup> концентрированного гидроксида аммония) и доводят дистиллированной водой до объема 1 дм<sup>3</sup>; индикатор хром-темносиний, 0,5%-ный раствор, по ТУ 09-3870-84.

Применяемые оборудования, приборы и посуда.

Колба коническая объемом 250 см<sup>3</sup>; цилиндр объемом 25 см<sup>3</sup>; бюретка для титрования; капельница с индикатором.

Ход определения.

Раствор в количестве 50 см<sup>3</sup>, оставшийся после отбора пробы для определения концентрации сульфат-ионов, переносим количественно в колбу коническую для титрования, доводим до объема 80-100 см<sup>3</sup> добавлением дистиллированной воды. В дальнейшем к раствору добавляют 5 см<sup>3</sup> аммиачно-буферного раствора (отмеряют цилиндром) и 2-3 капли индикатора хром-темно-синего (или эриохром темного).

Полученную смесь титруют раствором трилона Б до перехода выходного красной окраски в сиреневый, а затем в синий.

Концентрацию ионов магния рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{V_1 \times N \times 1000}{V_2}$$

где  $C$  – концентрация ионов магния, ммоль экв./дм<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем раствора трилона Б, который идет на титрование пробы, см<sup>3</sup>;

$N$  – нормальность раствора трилона Б, моль экв./дм<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем пробы исследованного раствора,  $V_2 = 50$  см<sup>3</sup>.

Второй метод основан на образовании солей или различных соединений, окрашенных в розово-синий цвет при добавлении магнезону к нейтральной или слабокислой раствора, содержащего ионы магния.

Применяется визуально-колориметрический метод определения.

Применяемые реактивы и растворы

Аммиак водный, 25%-ный раствор хлорид аммония, «хч», 10%-ный раствор ацетон; вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; магнезон «хч», 0,01%-ный ацетоновый раствор (применяется не ранее, чем через сутки после приготовления, годен в течение двух недель) раствор, содержащий фиксированное количество ионов магния.

Применяемые оборудования, приборы и посуда.

Мерная колба объемом 200 см<sup>3</sup>; колориметрические пробирки на 25-30 см<sup>3</sup> - 6 шт.; штатив для пробирок - 1 шт.; пипетки - 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; вытяжной шкаф.

Ход определения.

0,0846 г хлорида магния растворяют в мерной колбе объемом 2000 см<sup>3</sup> (это соответствует содержанию 0,005 мг ионов магния в 1 см<sup>3</sup> раствора). Строят шкалу сравнения, помещая в колориметрические пробирки из бесцветного стекла 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора. В пробирки добавляют количество воды, необходимое для получения общего объема раствора в пробирке, равного 5 см<sup>3</sup>. К раствору в пробирке добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора хлорида аммония, 1 см<sup>3</sup> раствора водного аммиака, 2 см<sup>3</sup> ацетона и 1 см<sup>3</sup> раствора магнезону. После приложения каждого реактива раствор перемешивают.

Одновременно в отдельную колориметрическую пробирку помещают 5 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, к которому добавляют такого же количества реактивов, как и при построении шкалы сравнения.

Раствор считают соответствующем эталонном раствора, если наблюдаемый через 5 минут розово-синий цвет анализируемого раствора совпадает с цветом одного из эталонных растворов. Наблюдение осуществляют сверху пробирки.

Расчет концентрации ионов магния в навешивании студенты проводят самостоятельно.

#### 1.4 Анализ результатов эксперимента

Результаты проведенных экспериментов приводят в виде протоколов и таблиц.

Таблица 1.1 - Исходные данные

Масса раствора, г	Концентрация хлорида натрия в растворе, % масс.	Примеси в исходном хлориде натрия, % масс.		Степень выпаривания, %
		сульфат-ион	ион магния	



## Протокол результатов предыдущих работ

1. Массы навесок, г:
  - хлорид натрия -
  - сульфат натрия -
  - хлорид магния -
2. Необходимое количество воды, см<sup>3</sup> -
3. Масса раствора, г -

## Протокол результатов проведения стадий отжима и промывки

1. Маса сухой химической стакана, г -
2. Маса стакана с суспензией, г -
3. Объем конденсата сокового пара, см<sup>3</sup> -
4. Маса испаренной воды, г -
5. Маса, г
  - воронки Бюхнера с фильтром -
  - колбы Бунзена -
  - воронки Бюхнера с Непромытый кристаллами -
  - пробы непромытых кристаллов на анализ -
  - колбы Бунзена с фильтратом -
  - фильтрата -
  - воды для промывки -
  - воронки Бюхнера с промытыми кристаллами -
  - промытых кристаллов на анализ -
6. Объем фильтрата, см<sup>3</sup> -
7. Объем фильтрата на анализ, см<sup>3</sup> -
8. Концентрация хлорида натрия в фильтрате, % мас. -

Таблица 1.2 - Результаты анализа кристаллов

Тип кристаллов	Масса навески, г	Влажность, %	Концентрация примесей, % масс.		Примечание
			сульфат-ион	ион магния	
Непромытые					
Промытые					

### 1.4 Обработка результатов

Для характеристики степени очистки вещества в процессе кристаллизации от неизоморфных примеси используется коэффициент

кратности очистки. Экспериментальный коэффициент кратности очистки от сульфат- и магний- ионов для кристаллов к промыванию и после промывки определяют, пользуясь формулой:

$$K = \frac{A}{B},$$

где А - концентрация примесей в кристалле к перекристаллизации, % масс  
 .;

В - концентрация примеси в кристалле после перекристаллизации, % масс.

Теоретический выход продукта при проведении процесса кристаллизации определяется из уравнения материального баланса процесса:

$$m_p = m_k + m_i + w_i ,$$

где  $m_p$ ,  $m_k$ ,  $m_i$  - масса, соответственно, выходного, маточного раствора и полученных кристаллов;

$w_i$  - масса испаренного растворителя.

Материальный баланс по безводным продуктом определяется соотношением:

$$m_p \times c_1 = m_k \times k + m_i \times c_2 ,$$

где  $c_1$ ,  $c_2$  - концентрации соли в исходном и маточном растворе, мас. доля;  
 $k$  - отношение молярных масс безводной соли и кристаллогидратами соли (при получении безводных кристаллов  $k = 1$ ).

Теоретический выход соли при кристаллизации определяется при совместном решении приведенных балансовых уравнений:

$$m_k = \frac{w_i \times c_2 - m_p \times (c_2 - c_1)}{k - c_2}$$

Естественно, что полученное уравнение позволяет определять теоретический выход кристаллов при условии соответствия концентрации соли в маточном растворе ее растворимости при заданной температуре и пресыщении маточного раствора, равном нулю.

Результаты обработки возводят в таблицу и делают выводы.

Таблица 1.3 - Результаты обработки данных эксперимента

Кратность очистки непромытых кристаллов		Кратность очистки промытых кристаллов		Выход кристаллов, в % от теоретического
сульфат-ион	ион магния	сульфат-ион	ион магния	

Список источников

1. Рахимова О.В. Технология минеральных удобрений : учебное пособие / Рахимова О.В.. — Пермь : Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2013. — 134 с. — ISBN 978-5-398-00993-4. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/110538.html>

2. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов : монография / Т.З. Лыгина [и др.].. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. — 118 с. — ISBN 978-5-7882-0670-7. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/63489.html>

3. Нифталиев С.И. Технология подготовки сырья для неорганических производств : учебное пособие / Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С.. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. — 88 с. — ISBN 978-5-00032-047-1. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/47463.html>

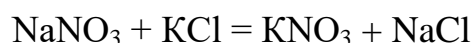
#### Вопросы для самопроверки

1. Какие методы очистки солей и почему используются в работе?
2. Что означает понятие «неизоморфных примеси»?
3. Какая количественная характеристики эффективности очистки соли?
4. На чем основан метод определения концентрации хлорида натрия в фильтрате?
5. На чем основан метод определения концентрации сульфат-ионов в кристаллах?
6. На чем основан метод определения концентрации магний-ионов в кристаллах?

Лабораторная работа работа 2  
ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТ КАЛИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  
СОЛЕЙ

В процессе получения нитратов образуются щелочи, содержащих значительное количество нитрата натрия. Эти луга можно использовать для получения нитрата калия.

Целью данной работы является использование растворов, содержащих нитрат натрия, для получения в лабораторных условиях нитрата калия конверсионным методом по реакции:



Процесс конверсии, протекающей по указанной выше реакции, может быть разделен на две стадии: первая стадия - кристаллизация хлорида натрия при испарении раствора, вторая стадия - кристаллизация нитрата калия при охлаждения раствора.

Диаграмма состояния четверной системы позволяет описать различные пути кристаллизации солей в системе. На рисунке 2.1 изображены изотермы при 25 и 100 ° С. Солевая масса раствора выражена в ионных долях (по оси абсцисс отложены значения ионных частиц анионов: нитрат и хлорид -ионов, по оси ординат - катионов натрия и калия).

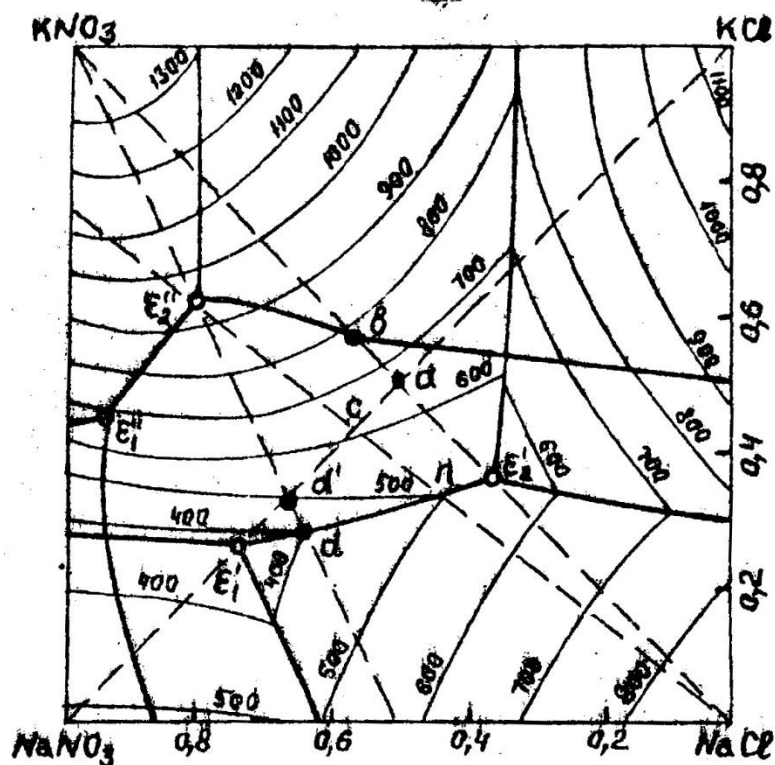


Рисунок 2.1 - Политерм системы

Площадь каждой изотермы разделена на четыре поля кристаллизации. В каждом поле раствор находится в равновесии с осадком только одной соли. По утолщенных линиях раствор находится в равновесии с двумя солями, а в точках  $\varepsilon 1'$ ,  $\varepsilon 2'$ ,  $\varepsilon 1''$  и  $\varepsilon 2''$  - в равновесии с тремя солями. Тонкие линии - изогидры, соединяющие точки, которые относятся к растворам с одинаковой концентрацией воды. Диаграмма показывает, что при низких температурах большую часть квадрата занимает поле кристаллизации нитрата калия, а при температуре 100 °С - поле кристаллизации хлорида натрия.

Если состав исходного раствора характеризуется точкой  $n$ , то при температуре 100 °С эта точка окажется в поле кристаллизации хлорида натрия. Таким образом, раствор находится в равновесии с осадком хлорида натрия. Состав солевой массы раствора в процессе его выпаривания изменяется по линии  $n-\varepsilon 2''$  - линии кристаллизации хлорида натрия. Если к этому моменту кристаллы хлорида натрия отделяют, а затем раствор охлаждают до температуры 25 °С, то точка  $\varepsilon 2''$  (конец кристаллизации хлорида натрия) окажется в поле кристаллизации нитрата калия и при охлаждении нитрат калия выделится в осадок. При этом состав солевой массы раствора изменяется по линии кристаллизации нитрата калия.

В случае, когда исходный раствор представляет эквимольных смесь хлорида калия и нитрата натрия (фигуративная точка  $a$  солевой массы раствора лежит на пересечении диагоналей квадрата), состав этого раствора при испарении меняется по отрезку  $ab$ , а при кристаллизации нитрата калия - по отрезку  $b\varepsilon 2'$ . Как видно на диаграмме, выход нитрата калия при использовании исходного раствора с эквимольных соотношением веществ (точка  $a$ ) ниже, чем при использовании раствора, содержащего избыток нитрата натрия. Наибольший выход нитрата калия, то есть наиболее длинный путь кристаллизации достигается при таком составе исходного раствора, когда до конца кристаллизации хлорида натрия состав солевой массы раствора изображается точкой  $\varepsilon 2''$ . Этот состав соответствует точке  $c$ , лежащей на диагонали квадрата. При этом мольная доля нитрата натрия в солевой массе раствора - 0,563, мольная доля хлорида натрия - 0,437.

При выполнении лабораторной работы нет необходимости готовить исходный раствор, соответствующий точке  $c$ , а затем его выпаривать. Берут количество воды, соответствующей насыщению системы в точке  $\varepsilon 2''$  и добавляют в воду при температуре 100 °С нитрат натрия и хлорид калия в количествах, соответствующих составу солевой массы исходного раствора в точке  $c$ . При хорошем контакте между компонентами хлорид натрия выделится в осадок, после удаления которого состав солевой массы полученного раствора соответствует точке  $\varepsilon 2''$ . При охлаждении раствора из него выделяются

кристаллы нитрата калия. Далее рассчитывают составы исходного и конечного растворов.

Подобного рода диаграммы является теоретической основой для проведения процессов получения различных соединений с багатоосолевых отходов химической и других отраслей промышленности.

Пример расчета составов исходного и конечного растворов

Расчет ведется на 1 моль суммы солей состава, соответствует точке  $\epsilon_2''$ . Состав этого раствора в ионных долях:  $\text{Na}^+$  - 0,38;  $\text{K}^+$  - 0,62;  $\text{Cl}^-$  - 0,20;  $\text{NO}_3^-$  - 0,80. Насыщенный раствор содержит 1,81 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль суммы солей.

Обозначаем через  $x$  - число молей хлорида натрия, кристаллизуется на участке  $\epsilon_2''$ , на 1 моль суммы солей состава  $\epsilon_2''$ :  $v$  и  $z$  - число молей, соответственно, нитрата натрия и хлорида калия, взятых для обменного разложения. Для 1 моля суммы солей численно совпадают ионные частицы состава и количества молей ионов. Составляют личные уравнения материальных балансов:

- по сумме солей	$v + z = 1 + x;$
- для натрий-иона	$v = x + 0,38;$
- для хлорид-иона	$z = x + 0,20;$
- для калий-иона	$z = 0,62;$
- для нитрат-иона	$v = 0,80.$

Решая эти уравнения получаем:

$$x = 0,42; \quad v = 0,80; \quad z = 0,62.$$

Итак, для получения насыщенного раствора состава, соответствует точке  $\epsilon_2''$ , необходимо смешать при 100 °С 0,80 молей нитрата натрия, 0,62 моля хлорида калия и 1,81 моля воды, при этом в осадок выпадает 0,42 моля хлорида натрия. Далее рассчитывают количество нитрата калия, выкристаллизуется при охлаждении раствора до 25 °С после отделения кристаллов хлорида натрия.

Конечно кристаллизацию нитрата калия не доводят до состава, соответствует точке  $d_1$ , так как при этом раствор становится насыщенным как нитратом калия, так и хлоридом натрия. В связи с этим очень трудно получить продукт, свободный от примеси хлорида натрия. На практике кристаллизацию заканчивают при достижении состава раствора, соответствует, например, точке  $d_1$ .

В точке  $d_1$  солевая масса раствора имеет следующий состав (в ионных долях):  $\text{Na}^+$  - 0,68;  $\text{K}^+$  - 0,32;  $\text{Cl}^-$  - 0,36;  $\text{NO}_3^-$  - 0,64. Если  $x$  - количество молей нитрата калия, выделившегося в осадок при кристаллизации, тогда в растворе состава, соответствует точке  $d_1$ , останется  $(1-x)$  молей солей. Из уравнения материального баланса по калием:  $0,62 = x + 0,32(1 - x)$  или нитрат-иона:  $0,80 = x - 0,64(1 - x)$  находим  $x = 0,44$ . Следовательно, в этих условиях выкристаллизуется 0,44 молю нитрата калия.

В дальнейшем осуществляют определение содержания растворителя (воды) в растворе в соответствии с нижеприведенной методики и с применением вышерассмотренных диаграммы.

Для того, чтобы определить количество воды в растворе, пользуются нанесенными на диаграмму растворимости изогидрами. На рисунке 2.1 нанесены изогидры только для изотермы 25 °С, концентрация воды выражена в молях на 100 молей суммы солей в растворе.

В растворе состава d1 содержится 500 молей воды на 100 молей суммы солей или 5 молей воды на 1 моль суммы солей. Поскольку после кристаллизации нитрата калия в растворе осталось:  $1 - 0,44 = 0,56$  молей солей, поэтому необходимо, чтобы в нем содержалось  $0,56 \times 5 = 2,80$  молю воды.

Между тем, в исходном растворе состава ε2// содержится только 1,81 моля воды. Поэтому, чтобы избежать загрязнения нитрата калия другими солями за счет совместной кристаллизации при охлаждении раствора, к нему необходимо добавить воды:

$$2,80 - 1,81 = 0,99 \text{ моля.}$$

Выражаем результаты расчета в весовых единицах, приняв в качестве исходной величине загрузки нитрата натрия в количестве 100 г. При составлении исходной реакционной смеси к этому количеству необходимо добавить:

$$\text{- хлорида калия} = \frac{100 \times 0,62 \times 74,5}{0,80 \times 85} = 68 \text{ г;}$$

$$\text{- воды} = \frac{100 \times 1,81 \times 18}{0,80 \times 85} = 48 \text{ г.}$$

После отделения кристаллов хлорида натрия перед кристаллизацией к раствору нитрата калия следует добавить воды:

$$\frac{100 \times 0,99 \times 18}{0,80 \times 85} = 26 \text{ г.}$$

Выход кристаллов нитрата калия при охлаждении до 25 °С составит:

$$\frac{100 \times 0,44 \times 101}{0,80 \times 85} = 65 \text{ г.}$$

## 2.1 Правила безопасной работы при выполнении лабораторной работы

1. Проявляют осторожность при сливе горячего раствора с реактора.
  2. Проявляют осторожность при фильтровании горячего раствора под вакуумом.
  3. При нажатии кнопок «Пуск реактора» или «Пуск вакуум-насоса» соответствующую кнопку удерживают нажатой в течение 1-2 с.
  4. Опорожнение реактора проводят после остановки электродвигателя мешалки.
  5. Проявляют осторожность при работе со стеклянной посудой.
- ## 2.2 Выполнение лабораторной работы

### 2.2.1 Оборудование, реактивы

Лабораторная установка для получения нитрата калия металлический реактор емкостью 1 л с электрообмоткой, термоизолирован, снабженный мешалкой и термометром; регуляторы напряжения типа ЛАТР для регулирования температуры и для регулирования числа оборотов мешалки; лейка горячего фильтрования; колба Бунзену; вакуум-насос; весы технические; весы аналитические; сушильный шкаф; цилиндр емкостью 100см<sup>3</sup>; бюкс стеклянный - 2 шт.

Реактивы: хлорид калия, нитрат натрия.

### 2.2.2 Порядок выполнения работы

Расчет загрузки делают на заданную преподавателем количество нитрата натрия. Рассчитанное количество солей взвешивают на технических весах, воду отмеряют мерным цилиндром, после чего воду помещают в реактор через загрузочное устройство. Включают мешалку, электрообогрев реактора и по достижении заданной температуры в реакторе осторожно добавляют в воду через загрузочное устройство взвешенные количества солей.

После этого продолжают исследования в течение 1,0 - 1,5 часов. Температуру в реакторе в течение всего исследования поддерживают в пределах 102-106 °С и регулируют ее с помощью регулятора напряжения типа ЛАТР; обеспечивают интенсивное перемешивание содержимого в реакторе (регулирование делают с помощью регулятора напряжения типа ЛАТР).

Отсутствие реактора получения нитрата калия проводят следующим образом.

В жаропрочную стакан помещают рассчитан объем воды, после чего стакан размещают на лабораторной электроплите. В стакан опускают электрическую мешалку, включают ее, поддерживая среднюю скорость вращения. После закипания воды тонкой струйкой или мелкими порциями засыпают одну из солей (обычно нитрат натрия). В дальнейшем нагревают раствор до 100 °С (определяют с помощью термометра) и всыпают тонкой струйкой или мелкими порциями при включенной мешалке рассчитанную массу другой соли (в данном случае - хлорида калия). Отмечают при выключенной мешалке уровень смеси солей и воды, после чего включают мешалку. После достижения температуры 100 °С засекают время и ведут процесс в течение 1,0 часа. В течение этого времени контролируется температура процесса и уровень смеси в стакане. В процессе получения нитрата калия таким способом необходимо добавлять по мере испарения воду до первоначального уровня.

Дальнейшее проведение процесса осуществляется идентично для двух вышеописанных способов получения нитрата калия.

Включают сушильный шкаф и помещают в него за 30 минут до конца исследования воронку горячего фильтрования, стакан для слива суспензии и



колбу Бунзена. Нагревают до 100 °С рассчитанное количество воды, что по окончании конверсии наливают в колбу Бунзена. Затем вынимают пробку из реактора, сливают суспензию в прогретую стакан и фильтруют на воронке горячего фильтрования с помощью вакуум-насоса. Все эти операции, чтобы избежать охлаждения раствора, проводят быстро!

Маточный раствор после отделения хлорида натрия переливают в стакан, охлаждают до заданной температуры кристаллизации, отжимают. Кристаллы нитрата калия промывают раствором нитрата калия (реактивного), насыщенным при температуре кристаллизации; концентрация нитрата калия - 27% масс. Промывание ведут из расчета 30 - 40 г раствора на 100 г исходного нитрата натрия. Промытые и отжатые кристаллы взвешивают на технических весах.

Далее определяют влажность полученных кристаллов. Для этого в предварительно просушенный до постоянной массы бюкс помещают навески соли (3 - 5 г), взвешивают на аналитических весах, сушат в сушильном шкафу при температуре 100 - 110 °С (крышка бюкса открыта!) Около двух часов. Затем бюкс с закрытой крышкой охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Далее проводят повторное просушки в течение 0,5 часа и определяют потерю массы, если различия в массе после просушки составляют менее 0,001 г, определение заканчивают.

### 2.3 Обработка результатов

Рассчитывают действительный выход нитрата калия с учетом влажности продукта и концентрации нитрата калия в растворе, используемом для промывания кристаллов.

пример расчета

Исходные данные:

Масса влажных кристаллов - 60 г.

Концентрация нитрата калия в растворе для промывания - 27% масс.  
Влажность кристаллов - 10%.

Исходя из этих данных, определяем количество нитрата калия, приходящаяся на 1 г воды промывочного раствора:

$$\frac{27}{100 - 27} = 0,37 \text{ г/г.}$$

Действительный выход сухих кристаллов:

$$\frac{60 \times (100 - 10)}{100} - \frac{60 \times 10 \times 0,37}{100} = 51,8 \text{ г.}$$

Полученный на лабораторной установке практический выход нитрата калия вычисляют в процентах от теоретического, рассчитанного для заданных

условий с помощью диаграммы растворимости. Результаты проведенного опыта помещают в таблицу.

#### Результаты обработки опытных данных

Масса нитрата натрия в исходной смеси, г	Состав раствора в конце кристаллизации	Масса влажных кристаллов, г	Влажность кристаллов, %	Теоретический выход нитрата калия, г	Практический выход нитрата калия	
					масса кристаллов, г	% от теоретического

#### Список источников

1. Рахимова О.В. Технология минеральных удобрений : учебное пособие / Рахимова О.В.. — Пермь : Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2013. — 134 с. — ISBN 978-5-398-00993-4. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/110538.html>

2. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов : монография / Т.З. Лыгина [и др.].. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. — 118 с. — ISBN 978-5-7882-0670-7. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/63489.html>

3. Нифталиев С.И. Технология подготовки сырья для неорганических производств : учебное пособие / Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С.. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. — 88 с. — ISBN 978-5-00032-047-1. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/47463.html>

#### Вопросы для самопроверки

1. Какие методы извлечения соли из отходов производства используются в работе?
2. Что собой представляют изогидры?
3. Самостоятельно проанализируйте политерму системы  $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{KNO}_3$ .
4. Каково назначение промывания кристаллов?

### Лабораторная работа 3

## ПЕРЕРАБОТКА ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА

Все более широкое применение в цветной металлургии для извлечения цветных металлов из отходов производства находит обжиг, хлорирующий. Самым интересным и перспективным представляется использование его для переработки пиритных огарков сернокислотных заводов.

Огарки сернокислотных заводов является ценным полиметаллических сырьем и содержат цветные и благородные металлы, огарки в своем составе содержат (масс.%): железа 49,5 - 50,5; серы 1,45 - 1,90; диоксида кремния 12,6 - 21,0; меди 0,38 - 0,40; цинка 0,36 - 0,40; свинца 0,09 - 0,11, а также кобальт, мышьяк, кадмий, селен, теллур, фосфор, кальций, магний, золото, серебро и др. элементы. Гранулометрический состав проб огарка: 20 - 30 масс. %, класса 0,15 мм; 50 - 53 масс. %, класса 0,047 мм.

Технологический процесс переработки пиритных огарков путем обжига, хлорирующий, состоит из следующих стадий:

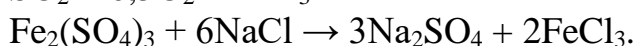
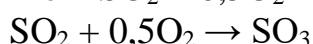
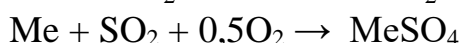
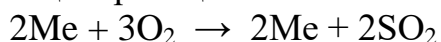
- подготовка шихты до обжига прессованием;
- обжиг, хлорирующий, таблеток, гранул, окатышей;
- улавливание хлоридов и кислых компонентов;
- переработка хлоридов;
- переработка скрапа.

Вероятность извлечения того или иного металла в виде хлорида в газовую фазу определяется изменением величины потенциала Гиббса и констант равновесия реакций, которые могут протекать при хлорирующего обжиге.

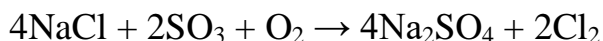
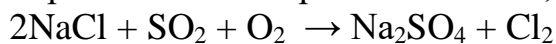
Для обеспечения полноты химических превращений необходимым условием является тщательное перемешивание шихты. Другим условием для нормального проведения процесса (в качестве хлорирующего агента взят хлорид натрия) является достаточная концентрация серы в огарка (для преобразования всего хлорида натрия в сульфат). В случае недостатка серы до огарка добавляют свежий колчедан. Для того, чтобы обжиг, хлорирующий, начался и затем шел автотермический, достаточно смесь подогреть до 250 - 300 °С.

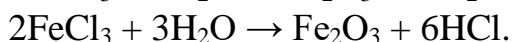
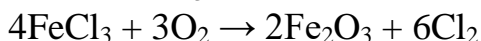
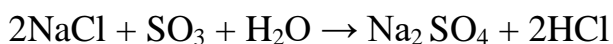
Химизм процессов, протекающих достаточно сложным.

Окисления сульфидов и образования хлорида железа (III) протекает по следующим реакциями:

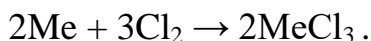
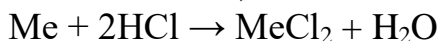
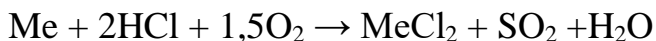
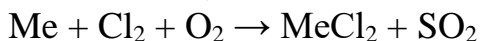
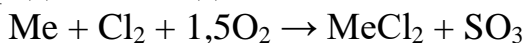


В дальнейшем идет взаимодействие газовой фазы с шихтой, что приводит к формированию газообразных агентов, хлорируют (хлора и хлороводорода):





Хлор и хлороводород, образующиеся взаимодействуют с оксидными и сульфидными соединениями металлов, находящихся в огарка:



Суммарно и примерно процесс обжига, хлорирующий, по меди может быть выражен следующим уравнением:



Наиболее дешевыми легкодоступными агентами, хлорируют, являются хлориды натрия и кальция.

Целью данной работы является исследование влияния различных факторов процесса обжига, хлорирующий, на степень извлечения цветных металлов из пиритных огарков сернокислотных заводов.

### 3.1 Правила безопасной работы при выполнении лабораторной работы

При выполнении работы должны соблюдаться общепринятые правила работы со стеклом, щелочами и кислотами, электрооборудованием.

Загрузка таблеток (окатышей) делать в охлажденную печь.

При нагревании печи соблюдать общие требования при работе с тепловыми агрегатами.

Работа установки (см. п. 3.2) производится при включенной тяге.

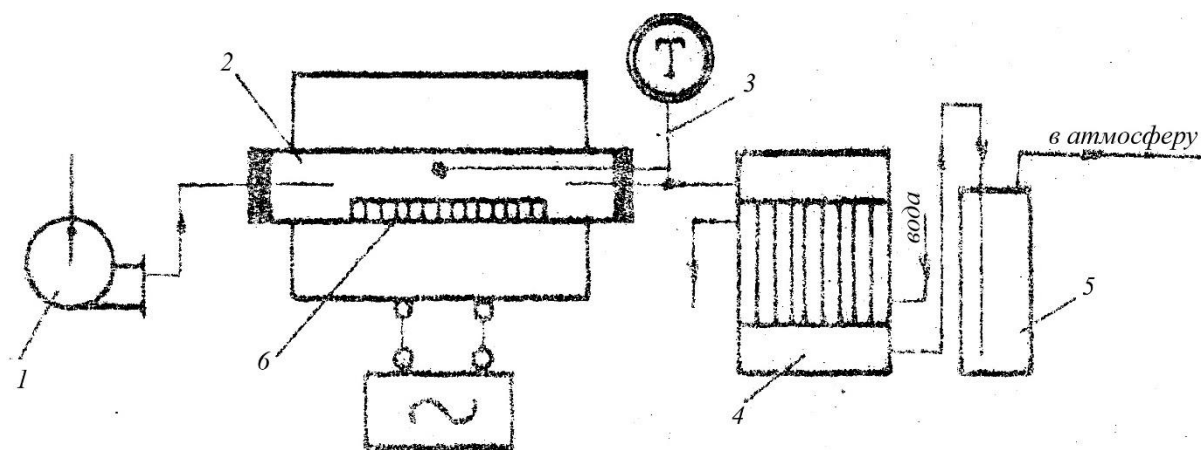
### 3.2 Описание установки

Специально приготовленные с помощью метода прессования шихты (смесь пиритных огарков, агента, хлорирующий, воды) и высушенные таблетки (окатыши) массой около 20 г загружают в печь и выдерживают их при заданной температуре в течение заданного времени. В печь от газодувки подают воздух с объемным расходом 10 дм<sup>3</sup>/мин. Хлорсодержащие возгоны охлаждают в холодильнике 4 и окончательно обезвреживают перед сбросом в атмосферу в поглотители 5 раствором щелочи (см. рис. 3.1).

### 3.3 Выполнение лабораторной работы

#### 3.3.1 Оборудование, посуда, реактивы

Трубчатая печь, газодувки, газовый часы, лодочки фарфоровые.



1 - вентилятор; 2 - печь трубчатая; 3 - термопара с вторичным прибором;  
4 - теплообменник; 5 - стакан поглощающая; 6 - челнок фарфоровая с  
таблетками (окатыши)

Рисунок 3.1 - Схема лабораторной установки

### 3.3.2 Методика исследований

В работе возможно применение одной из двух нижеописанных методик исследования.

Первая методика основана на проведении традиционных единичных исследований по выходным данным, задаваемые преподавателем.

Вторая методика основана на реализации метода планирования эксперимента. В работе исследуют влияние различных факторов проведения процесса обжига, хлорирующий, пиритных огарков на степень извлечения цветных металлов из огарка. При этом исследуют влияние следующих факторов:

1. Маса агента, хлорирующий, в 100 г смеси «огарок - агент, хлорирующий», г/100 г
2. Температура процесса, °С;
3. Продолжительность обжига, часов.

В работе исследуется влияние двух из факторов при нахождении третьего на так называемом «нулевом» уровне. Кроме того, возможно применение различных агентов, хлорируют.

Значение факторов задаются преподавателем, исходя из данных таблицы 3.1. Преподаватель определяет также применяемый вид агента, хлорирующий.

Таблица 3.1 - Значение факторов

Масса хлорирующего агента в 100 г смеси «недогарок хлоритующий агент», г	Температура процесса, °С	Длительность обжига, часов
4 - 12	800 - 1000	1 – 2

Определение влияния факторов процесса обжига, хлорирующей, на характеристики процесса осуществляют с помощью метода центрального ортогонального планирования эксперимента. Осуществляют закодирование факторов по формуле:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}$$

где - закодированное значение фактора;

$X_i$  - натуральное значение фактора;

$X_{i0}$  - «нулевое» натуральное значение фактора, соответствует среднему значению в заданном интервале изменения фактора;

$\Delta X_i$  - интервал изменения фактора (в натуральном масштабе).

Составляют матрицу планирования эксперимента с единицами закодированного масштаба, приведенную в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Матрица планирования и результаты опытов

№ исследования	Факторы						Степень извлечения, %		
	1.		2.		3.		эксперим.	Расч.	Ошибка определения, %
	*	**	*	**	*	**			
1	+1		+1		+1		$\alpha_1$		
2	+1		-1		-1		$\alpha_2$		
3	-1		+1		-1		$\alpha_3$		
4	-1		-1		+1		$\alpha_4$		

Примечание: \* закодированный масштаб;

\*\* натуральный масштаб.

Обучающиеся самостоятельно заполняют графы таблицы 3.2 в соответствии с заданием преподавателя. Более подробно теоретические основы математического планирования эксперимента изложены в работе.

При выполнении данной работы студент должен самостоятельно ознакомиться с теоретическими основами планирования эксперимента, сущностью метода планирования и обработкой результатов эксперимента.

### 3.3.3 Методика и порядок выполнения исследований

Предварительно подготовленный сухой пиритные огарок смешивают с агентом, хлорирующий, в соотношениях, заданных матрицей планирования. Каждая смесь готовится массой 20 - 30 г. К полученной смеси добавляют 10-12 масс. % Воды и подвергают прессованию на гидравлическом прессе с давлением 2500 Па. Таблетированную шихту высушивают в сушильном шкафу при температуре 150-200 °С в течение 2:00.

Высушенные таблетки загружают в печь установки и проводят обжиг, хлорирующий, согласно описанию в п. 3.2. В остатке после термической обработки определяют концентрацию меди и свинца, рассчитывают степень извлечения данных металлов с огарка. Содержание меди и свинца определяют также и в исходном пиритных огарков.

### 3.4 Методики анализа

**ВНИМАНИЕ!** При проведении анализов нельзя произвольно изменять порядок слива реактивов, необходимо обеспечивать усердие перемешивания растворов после каждого их добавления.

#### 3.4.1 Определение концентрации свинца в твердой фазе

Метод основан на растворении навески огарка или остатка после обжига в соляной кислоте с последующим осаждением свинца серной кислотой, отделением и растворением осадка с помощью раствора ацетата аммония и титровании свинца раствором трилона Б в присутствии ксиленолов померанчового как индикатору.

#### Аппаратура, реактивы и растворы

Электрическая печь, вакуумный насос.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 плотностью 1,19 г / см<sup>3</sup>, 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77 плотностью 1,84 г / см<sup>3</sup>, 1:3.

Ацетат аммония, 20%-ный раствор кислота азотная по ГОСТ 4461-77 плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup>; трилон Б, 0,05 Н раствор индикатор ксиленоловый померанчовый.

Типичный раствор свинца 1 г чистого металлического свинца растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты 1:3, затем раствор выпаривают, добавляют 3 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>), снова выпаривают, и так 3-4 раза. Сухой остаток заливают 20 см<sup>3</sup> растворы соляной кислоты, кипятят, охлаждают и переносят раствор в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, добавляют 300 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1: и доводят водой до метки.

#### Проведение анализа

Навески огарка (или остатка после обжига) массой 2 - 3 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в который добавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>. После растворения навески в стакан добавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты 86% -ной концентрации. Процесс растворения навески и осаждения свинца делают под вытяжкой.

В стакан добавляют 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, после чего содержимое стакана доводят до кипячения, кипятят 3-4 минуты и оставляют под вытяжкой на 24 часа для лучшего выделения сульфата свинца. С применением вакуума осадок фильтруют через плотный фильтр, промывают 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды на воронке Бюхнера и колбе Бунзена. Осадок вместе с фильтром переносят в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> для титрования, потом сюда же добавляют 10 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора ацетата аммония. Содержание колбы кипятят 10-12 минут, после чего колбу охлаждают, добавляют 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 капель индикатора ксиленолов померанчового. Раствор в колбе вместе с кашицей от фильтра титруют 0,05 Н раствором трилона Б до перехода малинового цвета раствора в желтый или Ярко.

#### Установка титра 0,05 Н раствора трилона Б по свинцом

Отмеряют 10 см<sup>3</sup> типового раствора свинца, доливают 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, кипятят и оставляют на 24 часа.

Суспензию отфильтровывают через плотный фильтр, осадок промывают, фильтрат отбрасывают. Осадок с фильтром растворяют в 10 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора ацетата аммония, нагревают до кипения и кипятят 10 минут. Охлаждают, добавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титруют, как указано выше, в присутствии индикатора ксиленолов померанчового. Массовую долю свинца (в мас.%) Определяют по формуле:

$$x_{Pb} = \frac{V \times T}{m} \times 100,$$

где  $x_{Pb}$  - массовая доля свинца, мас. %;

$V$  - объем 0,05 Н раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

$T$  - титр 0,05 Н раствора трилона Б по свинцом, г/см<sup>3</sup>;

$m$  - масса навески, г.

#### 3.4.2 Определение концентрации меди в твердой фазе

Метод основан на реакции взаимодействия диэтилдитиокарбамината натрия с медью в аммиачной среде с образованием осадка бурого цвета. В



разбавленных растворах в присутствии желатина образуется коллоидный раствор, удобный для колориметрирования.

Железо и алюминий в аммиачной среде удерживают в растворе приложением лимонной кислоты или ее солей.

#### Аппаратура, реактивы и растворы

##### Фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>; кислота азотная по ГОСТ 4461-77, плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup>; натрий лимоннокислый по ГОСТ 22280-76, 50%-ный раствор или кислота лимонная, 30%-ный раствор желатин пищевой по ГОСТ 11293-78, свежеприготовленный, 0,5%-ный раствор аммиак водный по ГОСТ С 760-79, 25%-ный раствор натрий-N, N-диэтилдитиокарбаминат натрия по ГОСТ 8864-71, 0,5%-ный раствор.

Стандартный раствор меди, содержащий  $2 \times 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, готовят путем растворения в мерной колбе на 500 см<sup>3</sup> 0,029 г нитрата меди (II).

#### Проведение анализа

Навески массой около 1 г для анализа исходной смеси и 2 г для анализа смеси после обжига растворяют в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> сначала на холоде, а затем при нагревании. По окончании растворения раствор окисляют несколькими каплями азотной кислоты, кипятят 1-2 минуты для удаления оксидов азота и переводят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>. В мерной колбе раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и отбирают аликвотную часть 5 см<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>. В колбу добавляют 3 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора лимонной кислоты или 50%-ного раствора натрия лимоннокислого, 2 см<sup>3</sup> раствора желатина, 3 см<sup>3</sup> раствора аммиака и 2 см<sup>3</sup> раствора диэтилдитиокарбаминату натрия, если нужно до метки воды, тщательно перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре, пользуясь светофильтром с длиной волны 530 нм, в кювете с толщиной слоя жидкости 5 мм. Как раствор сравнения применяют раствор контрольного исследования.

Параллельно проводят определение оптической плотности стандартного раствора. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> отбирают 5 см<sup>3</sup> (при анализе исходной смеси до обжига) или 1 см<sup>3</sup> (при анализе твердого остатка после обжига) стандартного раствора меди, после чего в мерную колбу доливают 3 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора лимонной кислоты или 50%-ного раствора натрия лимоннокислого, 2 см<sup>3</sup> раствора желатина, 3 см<sup>3</sup> раствора аммиака и 2 см<sup>3</sup> раствора диэтилдитиокарбаминату натрия, если нужно воды - до метки и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют в соответствии с вышеописанным.

Концентрацию меди в растворе определяют:

$$C = \frac{D}{D_{ст}} \times C_{ст} ,$$

где  $C$  - концентрация меди в анализируемом растворе;

$C_{ст}$  - концентрация меди в стандартном растворе с учетом разведения в колбе на  $100 \text{ см}^3$ ;

$D, D_{ст}$  - оптические плотности соответственно анализируемого раствора и разбавленного стандартного раствора.

По полученной концентрации меди в растворе студенты самостоятельно определяют концентрацию меди в первоначальном навешивании.

### 3.5 Определение характеристик процесса обжига, хлорирующий

#### 3.5.1 Определение степени извлечения металлов

Определение степени извлечения металлов (свинца, меди и др.) из пиритных огарков производят по формуле:

$$\alpha = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 ,$$

где  $\alpha$  - степень извлечения, %;

$C_1, C_2$  - концентрация цветных металлов в огарка и в остатке после обжига, хлорирующий, % масс.

#### 3.5.2 Определение уравнения регрессии

По результатам анализа в матрицу планирования (см. таблицу 3.2) заносят полученные экспериментально значения степени извлечения  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ . После этого определяют коэффициенты уравнения регрессии в единицах закодированного масштаба:

$$\alpha = B_0 + B_1 \times x_1 + B_2 \times x_2 + B_{12} \times x_1 \times x_2.$$

Коэффициенты регрессии определяют по формулам:

$$B_0 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}{4} ; \quad B_1 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4}{4} ;$$

$$B_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{4} ; \quad B_{12} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4}{4} .$$

По полученным уравнениям регрессии определяют и заносят в соответствующую графу матрицы планирования расчетные величины степени извлечения. Определяют величину отклонения расчетной величины от экспериментальной по формуле:

$$\Delta = \frac{\alpha_p - \alpha_3}{\alpha_3} \times 100 .$$

Полученные значения заносятся в матрицу планирования. Осуществляют переход с помощью формул закодирования факторов от уравнения регрессии с единицами закодированного масштаба уравнению регрессии с единицами натурального масштаба. С помощью полученных уравнений регрессии строят графики зависимости степени извлечения металлов от условий ведения процесса обжига, хлорирующий.

Полученные данные и зависимости студентами анализируются самостоятельно, делают выводы.

#### Список источников

1. Рахимова О.В. Технология минеральных удобрений : учебное пособие / Рахимова О.В.. — Пермь : Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2013. — 134 с. — ISBN 978-5-398-00993-4. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/110538.html>

2. Нифталиев С.И. Технология подготовки сырья для неорганических производств : учебное пособие / Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С.. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. — 88 с. — ISBN 978-5-00032-047-1. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/47463.html>

3. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов : монография / Т.З. Лыгина [и др.].. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. — 118 с. — ISBN 978-5-7882-0670-7. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/63489.html>

#### Вопросы для самопроверки

1. В чем суть обжига, хлорирующий?
2. Какие стадии можно выделить в химизме обжига, хлорирующий?
3. Какие условия эффективного проведения обжига, хлорирующий?
4. На чем основан метод определения концентрации свинца в твердой фазе?
5. На чем основан метод определения концентрации меди в твердой фазе?

## Лабораторная работа 4 ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА В ДИОКСИД СЕРЫ И ОКСИД КАЛЬЦИЯ

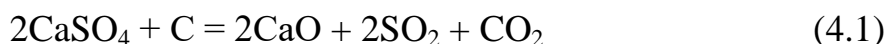
Фосфогипс, будучи крупнотоннажным отходом производства экстракционной фосфорной кислоты образуется в виде гидрата сульфата кальция при переработке апатитов. В отвалах фосфорнокислотных производств стран накопилось больше 40 млн. т фосфогипса.

Фосфогипс состоит на 80-98% из двухводного или полуводного сульфата кальция и вмещает до 25% влаги, загрязненный фосфатов (0,5- 1,2% пентаоксида фосфора) и соединений фтора.

В настоящее время является принципиальная техническая возможность и экономическая целесообразность использования фосфогипса в сельском хозяйстве для химической мелиорации солонцовых почв, для производства гипсовых вяжущих и изделий на их основе вместо природного гипса, в цементной промышленности (как минерализатор при обжиге, а также как добавка к цементного клинкера вместо природного гипса), для производства серной кислоты и извести. Однако, масштабы использования фосфогипса невелики.

Цель лабораторной работы - получение теоретических знаний и практическое освещение вопросов, связанных с характеристикой фосфогипса в качестве сырья для получения сернистого газа и оксида кальция.

Для получения диоксида серы (сернистого газа) и оксида кальция термическое разложение фосфогипса необходимо проводить в присутствии восстановителя (кокса):



Потому что процесс термической взаимодействия восстановителя с обезвоженным фосфогипсом (фосфоангидритом) сопровождается разложением последнего, то значительная часть серы перейдет в газовую фазу и лишь незначительная часть - в твердый остаток. Определенное количество восстановителя расходуется на побочные реакции. В связи с этим шихта должна содержать некоторый избыток кокса по сравнению с стехиометрии уравнения (4.1). При значительном избытке восстановителя термическое разложение фосфогипса сопровождается образованием существенных количеств сульфидной серы, а при его недостатка не будет происходить полное разложение сульфата кальция.

### 4.1 Правила безопасной работы

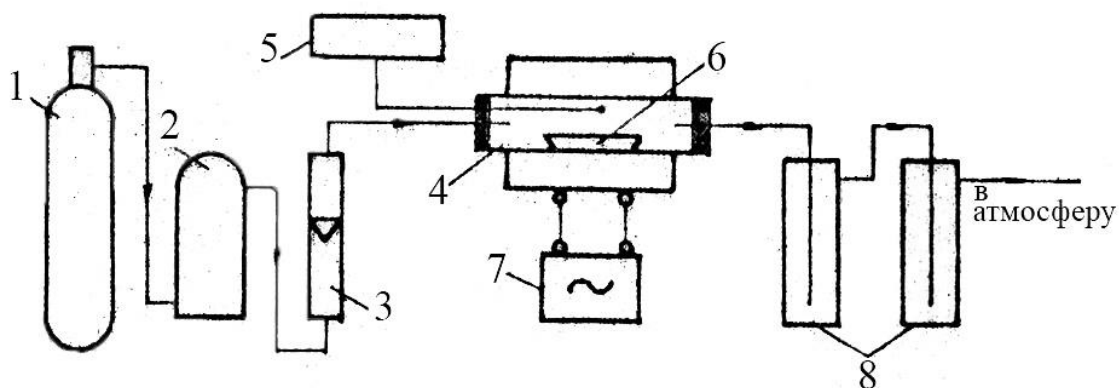
Все работы, связанные с термическим разложением фосфогипса проводить в вытяжном шкафу.

Тщательно проверять герметичность установки из-за токсичности диоксида серы, выделяется.

Соблюдать все правила работы в лаборатории со стеклянной посудой и электрооборудованием.

#### 4.2 Описание лабораторной установки

Схема лабораторной установки для термического разложения фосфогипса в присутствии восстановителя приведена на рисунке 4.1.



1 - баллон с инертным газом, 2 - адсорбер; 3 - расходомер; 4 - печь трубчатая; 5 - термопара с вторичным прибором; 6 - челнок с шихтой, 7 - регулятор напряжения; 8 - стакан поглощающий.

Рисунок 4.1 - Схема лабораторной установки

Термическое разложение фосфогипса делают в горизонтальной трубчатой печи в инертной атмосфере. Инертный газ подается из баллона 1, проходит при необходимости через осушитель 2, расход инертного газа регулируется с помощью ротаметра (расходомера 3). Температура обжига контролируется прибором с термопарой 5 (хромель - алюмель) и регулируется с помощью трансформатора 7. Спай термопары содержится непосредственно над лодочкой 6 с образцом смеси «фосфогипс-восстановитель». Диоксид серы, выделяемой поглощается водным раствором йода в последовательно соединенных поглощающих стаканах 8.

#### 4.3 Выполнение лабораторной работы

##### 4.3.1 Оборудование, посуда, реактивы

Баллон с инертным газом, осушитель, ротаметр-расходомер, трубчатая печь, прибор с термопарой, трансформатор, поглощающие стаканы, фарфоровые лодочки с шихтой, щипцы, эксикатор, аналитические весы. Раствор йода, 0,05 Н.

### 4.3.2 Методика и порядок выполнения исследований

В три последовательно соединенные поглощающие стакана установки наливают по 100 см<sup>3</sup> поглощающего раствора (0,05 Н раствора йода).

Приготовленные путем тщательного перемешивания с различным содержанием восстановителя (определяется вместе с преподавателем) порции высушенного измельченного фосфогипса содержатся в фарфоровые лодочки и обжигаются в электропечи в течение заданного времени при заданной температуре обжига. Навески шихты массой 0,5 - 0,7 г в фарфоровой лодочке быстро содержатся в керамическую трубку разогретой до заданной температуры печи таким образом, чтобы центр челнока находился под спаем термопары. К открытому концу керамической трубки присоединяют поглощающие стакана с водным раствором йода.

Систему герметизируют и пропускают газ в течение необходимого времени. Обжиг фосфогипса ведется в потоке инертного газа (при его расходе 0,1 - 0,2 дм<sup>3</sup>/мин.) В течение заданного времени, после чего челнок вынимается и охлаждается в эксикаторе.

После пропускания газа, содержащего диоксид серы, через раствор йода нужное время (в зависимости от условий исследований) содержание трех поглощающих стаканов сливают в химический стакан.

В ходе эксперимента в дальнейшем с помощью нижеописанных методик анализа определяют количество продуктов разложения фосфогипса - диоксида серы и оксида кальция.

Студенты самостоятельно определяют степень разложения фосфогипса.

### 4.4 Методики анализа

#### 4.4.1 Определение концентрации диоксида серы

Метод основан на определении изменения нормальности раствора йода за счет окисления диоксида серы при пропускании через него газа в условиях протекания реакции:



Реактивы: 0,05 Н раствор йода (готовится из фиксаля) 0,1 Н раствор тиосульфата натрия 0,5%-ный раствор крахмала.

Посуда: бюретка, колба 250 см<sup>3</sup>, цилиндр 50 см<sup>3</sup>, стакан химический 300 см<sup>3</sup>, пипетка 10 см<sup>3</sup>, капельница.

С химической стаканы из слитыми растворами поглощающих стаканов отбирают аликвоту 10 см<sup>3</sup>, переносят ее в колбу для титрования, добавляют 2-3 капли 0,5%-ного раствора крахмала и устанавливают ее нормальность путем титрования 0,1 Н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора.

Анализируют также выходной поглощающий раствор.

Концентрация диоксида серы (в мг/дм<sup>3</sup>) определяют по следующей формуле:

$$C = \frac{32000 \times (N_1 - N_2) \times V_1}{V_2},$$

где  $N_1, N_2$  - нормальность поглощающего раствора, соответственно, до и после пропускания газовой смеси, моль / дм<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем поглощающего раствора, дм<sup>3</sup>;

$V_2$  - объем пропущенной газовой смеси, дм<sup>3</sup>.

По полученному значению концентрации с использованием известных начальных значений (масса навесок, расход газа и др.) Определяют различные характеристики: степень разложения фосфогипса, концентрацию серы в фосфогипсе, возможность получения какого-либо количества диоксида серы с единицы массы фосфогипса и т.п.

#### 4.4.2 Описание методики определения концентрации активного оксида кальция

Метод анализа основан на нейтрализации соляной кислотой гидроксильных ионов, которые образуются при растворении оксида кальция в водном растворе сахарозы (при этом образуется сахарат кальция) в присутствии индикатора - фенолфталеина [4].

Реактивы: 10%-ный раствор сахара, 1%-ный раствор фенолфталеина; 1Н раствор соляной кислоты.

Посуда: коническая колба на 500 см<sup>3</sup>; пипетка на 50 см<sup>3</sup>; секундомер; бюретка с 1 Н раствором соляной кислоты.

Навески измельченного твердого остатка от разложения фосфогипса массой 0,20 - 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора сахара и энергично взбалтывают в течение 15 минут. Для улучшения перемешивания в колбу предварительно помещают несколько стеклянных бусинок. Затем добавляют 2-3 капли 1% -ного раствора фенолфталеина и титруют 1Н раствором соляной кислоты по каплям к первому исчезновению розового цвета. Количество активного оксида кальция (в мас.%) Определяют по формуле:

$$C_{CaO} = \frac{V \times 2,804}{G},$$

где  $V$  – количество 1 Н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

2,804 - количество оксида кальция, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 1 Н раствора соляной кислоты в г, умноженное на 100;

$G$  - навеска остатка после обжига, г.

По полученному значению определяют степень разложения фосфогипса.

Вопросы для самопроверки

1. Какой процесс лежит в основе рассматриваемого метода переработки фосфогипса?
2. Какие факторы влияют на эффективность процесса?
3. На чем основан метод определения концентрации диоксида серы?
4. На чем основан метод определения концентрации активного оксида кальция?

## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахимова О.В. Технология минеральных удобрений : учебное пособие / Рахимова О.В.. — Пермь : Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2013. — 134 с. — ISBN 978-5-398-00993-4. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/110538.html>

2. Нифталиев С.И. Технология подготовки сырья для неорганических производств : учебное пособие / Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С.. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. — 88 с. — ISBN 978-5-00032-047-1. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/47463.html>

3. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов : монография / Т.З. Лыгина [и др.].. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. — 118 с. — ISBN 978-5-7882-0670-7. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/63489.html>



**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**  
**к проведению лабораторных работ по дисциплине**  
**«Экологические технологии и оборудование в промышленности»**

**Составители:**

Ганнова Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;  
Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**Ответственный за выпуск:**

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».