

**МИНИСТАРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**ФЕГАНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**Кафедра “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ”**

**МЕТОДИЧЕСКОЕ УКАЗАНИЕ**

для выполнения лабораторных работ по дисциплине

«Общая химическая технология»

для студентов специальности 5522400

«Химическая технология»

**ФЕРГАНА 2009**



**МИНИСТАРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**ФЕГАНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**Кафедра “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ”**

**Методическое указание**

для выполнения лабораторных работ по дисциплине  
«Общая химическая технология»  
для студентов специальности 5522400  
«Химическая технология»

Утверждён методически  
советом института  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 года  
протокол собрания

**ФЕРГАНА 2009**

Данное методическое указание составлено для студентов IV курса специальности 5522400 «Химическая технология».

Методическое указание предназначено для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Общая химическая технология».

Для выполнения лабораторных работ выделено 38 часов. В данном методическом указании дано 6 лабораторных работ.

Методическое указание рассмотрено и одобрено на методическом семинаре кафедры «Химическая технология».

(Протокол совета № \_\_\_\_\_ «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_\_ г.)

Методическое указание рассмотрено на методическом семинаре факультета «Химическая технология» и рекомендовано на печать.

(Протокол совета № \_\_\_\_\_ «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_\_ г.)

Составители:

к.х.н., доц. Мисалимова С.Р.  
к.т.н. Хамдамова Ш.Ш.  
Сутягин Р.А.

Рецензент:

к.т.н., доц. Усманов Б.С.

## **ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ И ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ**

1. При работе в химической лаборатории всегда нужно помнить, что некоторые химические соединения в той или иной мере ядовиты, огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы, после работы и перед едой тщательно мыть руки.

Одному работать в лаборатории категорически запрещается.

2. Нельзя производить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сейчас же после окончания опыта.

3. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.

4. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть указано название последних.

5. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая), так как брызги могут попасть в глаза. При работах, производимых с использованием вакуума или повышенного давления, при переливании кислот или растворов щелочей, при щелочном плавлении, при реакциях, сопровождающихся бурным вскипанием или взрывом, необходимо надевать предохранительные очки из толстого стекла или защитный щеток из органического стекла. Однако лучше всего такие операции проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа так, чтобы лицо было защищено от всевозможных брызг или осколков в случае взрыва.

6. При работах с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды, чтобы вблизи не было брызгающих шлангов от холодильников, открытых водопроводных кранов. Резать натрий можно только на сухой белой бумаге, надев очки и не прикасаясь к натрию незащищенными руками. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки не прореагировавшего натрия в банку с керосином и сдать препаратору. Перед мытьем посуды, в котором производилась работа с натрием, тщательно проверяют, не осталось ли в ней хоть самое незначительное количество металлического натрия.

Мелкие остатки не прореагировавшего натрия в реакционных сосудах уничтожают, растворяя их в спирте.

7. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и дающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу, предварительно проверив действие вентиляции.

При переливании брома необходимо надевать резиновые перчатки, беречь глаза от паров брома.

Из препаративной бром получают только в толстостенной посуде со стеклянной пробкой. Переливание брома в капельную воронку производят под тягой, пользуясь при этом обыкновенной воронкой, причем необходимо предварительно проверить действие крана капельной воронки и смазать его. В случае ожога бромом обожженного место продолжительное время обрабатывают спиртом, затем направляют пострадавшего в медицинский пункт.

8. С хлором, бромом, сернистым газом, окислами азота, сероводородом, фосгеном и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут, необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует.

Все дверцы шкафа по возможности должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась только небольшая щель. При этом воздух из помещения удаляется с большей скоростью и вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

В каждой лаборатории должно быть несколько противогазов на случай аварии, сопровождающейся выделением ядовитых газов.

9. Большие бутылки с концентрированными кислотами, щелочами и аммиаком нужно держать в корзинах или в деревянной обрешетке.

При переносе или переливании этих веществ из больших бутылей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком и сапогами.

Если нужно смешать две жидкости с большей плотностью приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением тепла, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутылки.

Категорически запрещается выливать в канализацию также отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.

10. При перегонке органических веществ, при отгонке растворителей и других работах, связанных с нагреванием при атмосферном давлении, не допускается работа в герметически закрытых сосудах. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением, во избежание взрыва, всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

11. При работе с легковоспламеняющимися веществами, как, например, эфир, петролейный эфир, сероуглерод, бензол и т.д., не должно быть по соседству огня и включенных плиток. Нагревать их на открытом огне и

плитках категорически запрещается. Нагревание можно производить на предварительно нагретой водяной бане в колбе, снабженной водяным холодильником.

12. Независимо от характера работы не следует держать без надобности на столах зажженные горелки.

Во всех лабораториях должны всегда быть ящики с песком, огнетушители и противопожарные одеяла.

В случае возникновения пожара надо, прежде всего, погасить горелки, выключить газ плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или используя противопожарное одеяло.

Не следует заливать пламя водой, так как это во многих случаях приводит лишь к расширению очага пожара.

Если на ком-то загорелось платье, то нужно набросить на него противопожарное одеяло, пальто, пиджак и ни в коем случае не давать пострадавшему бежать, так как это только усиливает пламя. Если пожар возник в вытяжном шкафу, следует немедленно закрыть шифер вентиляционного канала, так как пожар может распространиться по вентиляционному каналу.

13. При проведении вакуум -перегонки нужно надеть защитные очки или защитный щиток из органического стекла. Всякую перегонку лучше всего проводить в вытяжном шкафу.

При отсасывании воздуха из вакуум -эксикатора последний нужно обернуть полотенцем или накрыть матерчатым колпаком.

При проведении фильтрования под вакуумом колбу Бунзена объемом более одного литра необходимо оборачивать полотенцем.

14. Особую осторожность следует соблюдать при работе с запаянными трубками, так как при этом часто происходят взрывы. Запаявают трубку, предварительно охладив ее содержимое в охладительной смеси. Нагревание трубок производят в специальной печи. Вскрывают трубки, не вынимая их из печи, после того, как печь остынет до комнатной температуры.

Прежде чем приступить к работе с автоклавами и баллонами со сжатыми и сжиженными газами, нужно ознакомиться с соответствующими специальными правилами

15. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла.

Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке; причем необходимо следить, чтобы ни с одной стороны сосуда пламя горелки не выбивалось из-под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть.

Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно.

При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, чтобы избежать пореза рук.

Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, трубку нужно держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.

16. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

Первая помощь при несчастных случаях. Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует обтирать спиртом. При ожогах II и III степени – наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью. Обожженную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после ожога может развиваться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20-30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5÷2 ч (вода не должна быть очень холодной). После тщательного промывания обожженных мест водой с пострадавшим поступают так же, как и случае термических ожогов.

При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз.

При ожогах фенолом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах края раны смазать йодом и наложить стерильную повязку.

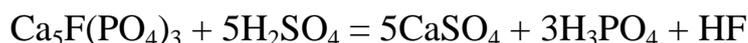
Во всех случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Цель работы – практическое изучение условий получения фосфорной кислоты экстракцией её из фосфата серной кислоты.*

### Экстракционный метод получения фосфорной кислоты.

Фосфорная кислота получается в результате полного разложения фосфатов серной кислотой или термическим способом. Она представляет собой полупродукт при производстве удобрений – фосфатов аммония, двойного суперфосфата, преципитата и других, - а также солей, потребляемых многими отраслями промышленности: пищевой, сахарной, керамической, стекольной, текстильной и др. Эти продукты получают преимущественно путём нейтрализации фосфорной кислоты раствором щелочи или при разложении ею исходных природных фосфатов. Полное разложение апатита серной кислотой (при нагревании) можно представить уравнением:



При этом разлагаются и другие минералы, входящие в состав сырья.

Кроме того, протекают и побочные реакции, которые приводят, в частности, к образованию четырёхфтористого кремния и кремнефтористоводородной кислоты.

Вредными примесями, обуславливающими потери  $\text{P}_2\text{O}_5$ , являются полуторные окислы.

В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) или ангидрида ( $\text{CaSO}_4$ ). Наиболее распространён дигидратный процесс, осуществляемый при  $70 \div 80^\circ \text{C}$  с получением кислоты концентрацией  $25 \div 32\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ .

На практике, для разложения фосфата применяют серную кислоту, разбавленную раствором фосфорной кислоты («раствор разбавления»). Образующийся осадок сульфата кальция (гипс) должен быть получен в виде однородных крупнокристаллических частиц, которые можно было бы легко отфильтровать от фосфорной кислоты и хорошо промыть большим количеством воды.

Продолжительность и технологический режим процесса экстракции определяются в основном условиями кристаллизации гипса, так как скорость разложения фосфатов достаточно велика. Время, необходимое для разложения фосфата, зависит от сорта сырья и колеблется в пределах  $4 \div 8$  часов. Оптимальной температурой для образования крупных кристаллов гипса является  $75 \div 80^\circ \text{C}$ . При этих условиях гипс имеет наибольшую растворимость в фосфорной кислоте, вследствие чего уменьшается степень

пресыщения раствора гипсом и улучшаются условия кристаллизации. Процесс можно осуществить и по так называемым полугидратному и ангидритному режимам. В этих случаях для образования кристаллов полугидрата и ангидрита поддерживают более высокую температуру – до 105° С.

Форма и размеры кристаллов гипса зависят также от концентрации в растворе ионов кальция и серной кислоты. Для получения крупнокристаллического однородного осадка необходимо поддерживать в растворе концентрацию  $\text{SO}_3$  равной 1÷2%, а концентрацию  $\text{CaO}$  равной 0,35÷0,75%. Поэтому концентрация серной кислоты на первой стадии разложения (в первом экстракторе) поддерживается в пределах 20 г/л, а на следующих стадиях, когда происходит разложение фосфата, от 10 г/л и меньше.

Оптимальные условия кристаллизации и отмывки гипса, а также необходимость разбавления серной кислоты раствором фосфорной кислоты делают предпочтительным использование серной кислоты концентрации 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Применение более концентрированной кислоты позволяет несколько уменьшить потери фосфорной кислоты с фосфогипсом, но не отражается на концентрации получаемой кислоты.

### Порядок выполнения работы

Разложение фосфата с образованием фосфорной кислоты проводят в фарфоровом стакане ёмкостью 1÷2 л, установленном в вытяжном шкафу. В стакан помещают мешалку и устанавливают его в баню или на электрическую плитку для подогрева до требуемой температуры. Подогрев можно также осуществлять при помощи песчаной бани с обмоткой, включаемой в сеть электрического тока.

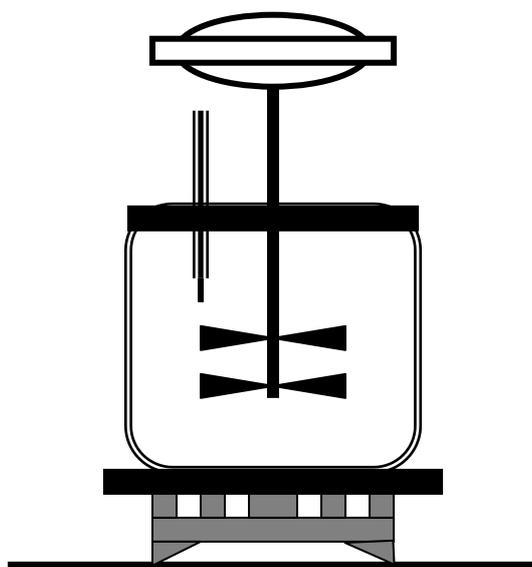


Рис.1.1. Прибор для получения экстракционной фосфорной кислоты.

Опыт проводят в условиях периодической экстракции или в условиях, имитирующих непрерывную экстракцию. Периодическую экстракцию проводят при одновременной загрузке в стакан всех реагентов и перемешивании их в течение заданного времени. Полученную пульпу в конце процесса отфильтровывают. «Непрерывную» экстракцию ведут при постепенной или порционной подаче фосфата, серной и разбавленной фосфорной кислот с отводом или отбором пульпы в процессе опыта.

Берут в фарфоровую чашку 100÷200 г. фосфата (фосфорита или апатита) известного химического или гранулометрического состава. Затем готовят в отдельных фарфоровых стаканах потребные количества серной кислоты (75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и раствора разбавления. Норму серной кислоты, т.е. количество серной кислоты (в моногидрате), необходимое для разложения 100 весовых частей фосфата, берут для сырья высокого качества (например – апатитового концентрата) в пределах 95÷100% от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию в фосфате СаО. Для сырья, содержащего большое количество полуторных окислов, применяют повышенную норму (110÷115% от стехиометрического количества).

Расход 75%-ной серной кислоты S (в см<sup>3</sup>) определяют по формуле:

$$S=(a98 \cdot 100)/(56 \cdot 75p)$$

где a – содержание СаО в фосфате, вес. %;

p – плотность 75%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре, г/см<sup>3</sup>.

В качестве раствора разбавления берут разбавленную фосфорную кислоту с содержанием 16÷17% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Количество раствора разбавления W на 100 г. фосфата рассчитывают по формуле:

$$W=F - (100 + S - G)$$

где S – расход серной кислоты в натуре, г/100г. фосфата;

G – количество газообразных потерь – воды, двуокиси углерода и фтора, г.;

F – весовой выход продукционной пульпы, г/100г. фосфата.

Весовой выход пульпы определяют по формуле:

$$F=100Г(n + 1)$$

где Г – гипсовое число или выход сухого фосфогипса из единицы фосфата (в расчёте по содержанию СаО в фосфате); для апатитового концентрата Г=1,6; для фосфоритов Г=1,3;

n – заданное отношение Ж/Т в пульпе (в пределах 2/1÷4/1 и больше).

Растворы серной и фосфорной кислот готовят с некоторым избытком по сравнению с рассчитанными количествами. Определяют плотность раствора разбавления ареометром. Затем отмеряют при помощи цилиндра необходимое количество раствора разбавления, наливают его в

стакан с мешалкой, включают мешалку и подогрев. Когда температура раствора достигнет 50° С, всыпают в стакан при работающей мешалке навеску фосфата. После этого постепенно и медленно вводят в стакан отмеренное количество серной кислоты. В дальнейшем пульпу перемешивают при температуре 75÷80° С.

Разложение фосфата ведут в течение 2÷4 часов, отбирая каждые полчаса пробу пульпы в количестве 5 см<sup>3</sup>. Пробу отфильтровывают, осадок промывают водой (до нейтральной реакции). Фильтрат и промывную воду собирают в мерную колбу. Затем разбавляют раствор в мерной колбе до 250 см<sup>3</sup>; 25 см<sup>3</sup> разбавленного раствора титруют 0,1 Н раствором NaOH. В результате этого определяют содержание свободной фосфорной кислоты в пульпе и избыток или недостаток серной кислоты.

По окончании опыта пульпу фильтруют. Полученный фильтрат, представляющий собой основной продукт, переносят в мерный цилиндр и измеряют его объём, а также определяют плотность раствора при помощи ареометра.

Для определения водорастворимой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в фосфогипсе 10 г. осадка взбалтывают с водой в мерной колбе ёмкостью 500 см<sup>3</sup>, а затем фильтруют. 50 см<sup>3</sup> фильтрата оттитровывают 0,1 Н раствором NaOH.

Коэффициент разложения фосфата K<sub>разл</sub> определяют по формуле:

$$K_{\text{разл}} = 0,7 \cdot 100 / (\text{CaO} / \text{SO}_3)$$

где 0,7 – теоретическое весовое соотношение CaO и SO<sub>3</sub> в гипсе.

Коэффициент извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в раствор определяют по формуле:

$$K_{\text{извл}} = 100 - \{ ([\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}] - [\text{P}_2\text{O}_{5\text{водор}}]) G_{\text{г}} \cdot 100 \} / [\text{P}_2\text{O}_{5\text{фосф}}]$$

где [P<sub>2</sub>O<sub>5общ</sub>], [P<sub>2</sub>O<sub>5водор</sub>], [P<sub>2</sub>O<sub>5фосф</sub>] – содержание общей и водорастворимой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> во влажном или сухом фосфогипсе и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в фосфате, вес.%;

G<sub>г</sub> - количество полученного осадка на единицу фосфата, г.

Коэффициент технологического выхода K<sub>вых</sub> (в %), характеризующий степень перехода P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из исходного фосфата в фосфорную кислоту, определяют по формуле:

$$K_{\text{вых}} = (K_{\text{извл}} \cdot K_{\text{эф. отм.}}) / 100$$

где K<sub>эф. отм.</sub> – коэффициент эффективности отмывки фосфогипса, определяемый по формуле:

$$K_{\text{эф. отм.}} = 100 - ([\text{P}_2\text{O}_{5\text{водор}}] G_{\text{г}} \cdot 100) / ([\text{P}_2\text{O}_{5\text{фосф}}] \cdot K_{\text{извл}})$$

Концентрацию в продукционной фосфорной кислоте (в %) вычисляют в виде отношения весового количества P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, перешедшего в

продукционную фосфорную кислоту, к количеству ее, полученному из 100 вес. ч. сухого фосфата:

$$[P_2O_{5\text{прод}}] = 100R / B;$$

или

$$[P_2O_{5\text{прод}}] = ([P_2O_{5\text{фосф}}] \cdot \{(K_{\text{извл}} \cdot K_{\text{эф. отм}}) / 100\}) / [100 + S + W_{\text{пром.в.}} - (\Gamma + H + G)]$$

где R – весовое количество  $P_2O_5$ , перешедшее из 100 вес. ч. исходного фосфата в продукционную кислоту;

B – весовое количество продукционной фосфорной кислоты, полученной из 100 вес. ч. фосфата;

S – весовое количество серной кислоты, г/100г фосфата;

$W_{\text{пром.в.}}$  – количество воды, израсходованное для промывки фосфогипса на 100 вес. ч. фосфата;

$\Gamma$  – гипсовое число;

H – весовое содержание воды в промытом фосфогипсе, полученном из 100 вес. ч. фосфата;

G – весовое содержание газообразных веществ, выделяющихся при экстракции 100 вес. ч. фосфата. Оно определяется по разности веса материалов до и после опыта с учётом веса отбираемых проб для анализа.

Полученные результаты представляют в следующем виде:

**1. Состав исходного \_\_\_\_\_ фосфата (в %)**  
(название фосфата)

CaO	$P_2O_5$	$R_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$CO_2$	F	$SiO_2$	$SO_3$

**2. Технологические показатели процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из**

\_\_\_\_\_ (название фосфата)

Навеска фосфата, г	Норма $H_2SO_4$		Раствор разбавления		Промывная вода		$K_{\text{извл}}$	$K_{\text{эф. отм.}}$ , %	Технологический выход, %	Содержание $P_2O_5$ в кислоте	
	в % от стехиометрического количества	вес. ч. на 100 вес. ч. фосфата	количество г.	$P_2O_5$ , %	Количество, г.	$P_2O_5$ , %				Расчётное	по анализу

**3. Состав экстракционной фосфорной кислоты (в %),  
полученной из \_\_\_\_\_  
(название фосфата)**

$P_2O_5$	$SO_3$	$(SO_3 / P_2O_5) \cdot 100$

***Оформление результатов работы:  
описать выполненную работу, привести вычисления по цифровым  
данным опыта, заполнить таблицы.***

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 АБСОРБЦИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

*Цель работы – изучение процесса получения соляной кислоты без охлаждения абсорбера.*

### **Метод абсорбции хлористого водорода без охлаждения.**

Растворение хлористого водорода в воде – процесс, сопровождающийся повышением температуры образующейся соляной кислоты. С повышением температуры увеличивается и давление пара над соляной кислотой. Когда общее давление пара, состоящего из хлористого водорода и воды, станет равным атмосферному, кислота закипит и начнётся интенсивное испарение воды. В адиабатических условиях затрата тепла на испарение  $H_2O$  компенсируется теплотой испарения  $HCl$ , причём концентрация кислоты непрерывно возрастает, а температура кипящей кислоты вначале повышается до  $110^\circ C$  при 20,24  $HCl$  (при давлении  $101325 \text{ н/м}^2$  или 760 мм рт.ст.)

На рисунке 2.1 приведены кривые общего давления пара над кислотой разных концентраций. Пересечение кривой с пунктирной линией соответствует точкам кипения при атмосферном давлении ( $101325 \text{ н/м}^2$  или 760 мм рт.ст.). Кислота, имеющая концентрацию 20,24%  $HCl$ , является постоянно кипящей смесью  $HCl$  и  $H_2O$ . Если парциальное давление  $HCl$  в газовой фазе превышает давление  $HCl$  над постоянно кипящей смесью, то концентрация кислоты после достижения 20,24% будет продолжать увеличиваться и, соответственно, будет понижаться температура её кипения. Поэтому при подаче хлористого водорода кипящая в адиабатических условиях кислота будет концентрироваться.

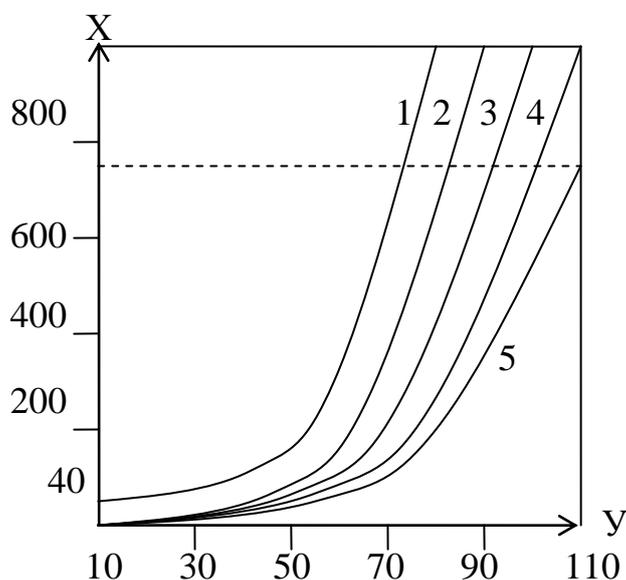


Рис.2.1. Общее давление пара над соляной кислотой.

Ось X – Давление пара, мм рт.ст.  
Ось Y – Температура,  $^\circ C$ .

- 1 – 34%  $HCl$ ;
- 2 – 32 %  $HCl$ ;
- 3 – 30%  $HCl$ ;
- 4 – 10 %  $HCl$ ;
- 5 – 20,24%  $HCl$ .

При пропускании хлористого водорода в кипящую воду в уходящем из абсорбера газе в первый момент содержится только водяной пар, но по мере повышения концентрации кислоты содержание  $\text{HCl}$  в уходящем газе увеличивается. Поэтому при получении концентрированной кислоты в одном сосуде (абсорбере), значительная доля хлористого водорода останется неабсорбированной. Для полного поглощения  $\text{HCl}$  требуется пропускать газ противотоком жидкости через несколько абсорберов или через противоточную колонну с тарелками или с насадкой. В этом случае уходящий из системы газ будет состоять только из водяного пара, количество которого соответствует отводимому из системы теплу.

### **Схема установки и порядок выполнения работы**

Схема лабораторной установки для получения и абсорбции хлористого водорода изображена на рис.2.2. В колбу 1 загружают поваренную соль и наливают через воронку 2 концентрированную (92% - ную) серную кислоту. Колбу устанавливают на сетке над газовой горелкой. Выделяющийся при нагревании хлористый водород промывают в склянке Тищенко 3 концентрированной серной кислотой и через брызгоулавливатель 4 подают через барботер 6 в абсорбер 5. В абсорбер предварительно наливают воду и погружают его в стакан 7 с 50% - ным раствором  $\text{CaCl}_2$  ( $t_{\text{кип}} = 129, 7^\circ \text{C}$ ).

Холодильник 8 предназначен для конденсации водяного пара, стакан 9 – для сбора первой порции конденсата. В коническую колбу 10 наливают раствор едкого натра для нейтрализации неабсорбированного хлористого водорода. Эту колбу вначале устанавливают на подставку так, чтобы резиновый шланг 11 был направлен под некоторым углом кверху; при этом конденсат из холодильника стекает в стакан 9 и не попадает в колбу 10. Опыт начинают с прогрева абсорбера, наполовину заполненного водой. Температура воды в абсорбере контролируется по термометру 12. Когда вода в абсорбере закипит, в колбу с поваренной солью приливают серную кислоту и начинают её подогреть. Кран 13 должен быть открыт. Как только хлористый водород начинает поступать в абсорбер, температура в нём будет повышаться, достигнет максимума ( $110^\circ \text{C}$  при  $101325 \text{ н/м}^2$ , или  $760 \text{ мм рт.ст.}$ ), а затем станет уменьшаться. В стаканчик 9 собирают первые  $2 \div 3 \text{ см}^3$  конденсата, образовавшегося с момента начала абсорбции  $\text{HCl}$ . Затем кран 13 закрывают, а колбу 10 снимают с подставки и опускают для того, чтобы конденсат мог свободно стекать в неё вместе с газообразным хлористым водородом.

Опыт прекращают, когда температура кипящей в абсорбере кислоты понизится до предела, соответствующего концентрации соляной кислоты, требуемой заданием.

Порядок прекращения опыта следующий:

выключают электроплитку и сразу же разъединяют трубки, собранные в резиновых муфточках 14 и 15 (в противном случае следствии возрастающего разряжения жидкость из абсорбера может быть засосана в склянку 4, а из колбы 10 в холодильник и даже в абсорбер).

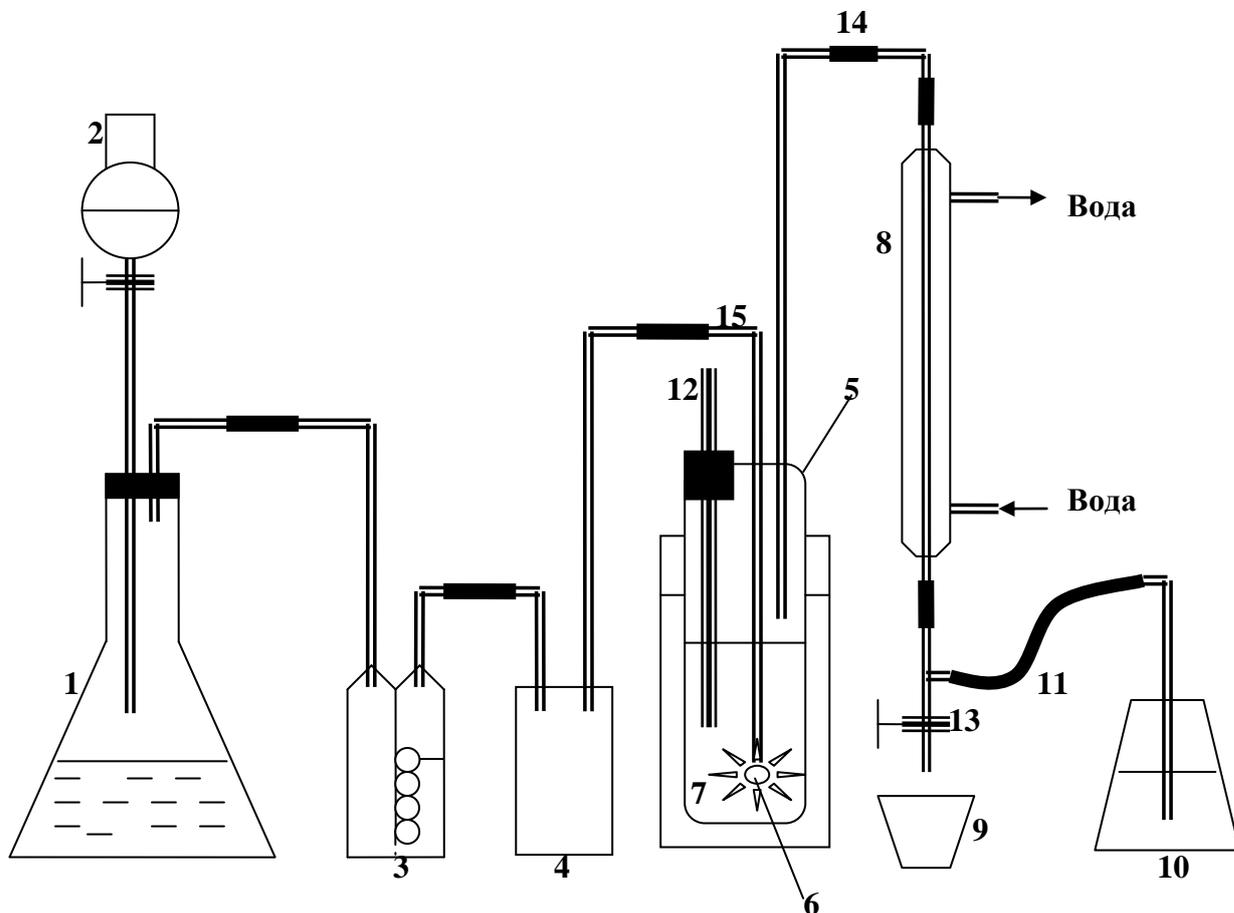


Рис.2.2. Схема лабораторной установки для получения и абсорбции хлористого водорода.

1-колба; 2 – воронка; 3 – склянка Тищенко; 4 – брызгоулавливатель;  
 5 – реактор (абсорбер); 6 – барботер; 7 – стакан с 50%-ным раствором  $\text{CaCl}_2$ ;  
 8 – холодильник; 9 – стакан; 10 – коническая колба с раствором  $\text{NaOH}$ ;  
 11 – резиновый шланг; 12 – термометр; 13 – кран; 14,15 – резиновые муфты.

По окончании опыта определяют содержание  $\text{HCl}$  в конденсате, собранном в стаканчике 9, и убеждаются, что это почти чистая вода. Затем отбирают пробу из адсорбера и определяют концентрацию полученной кислоты.

**Оформление результатов работы:**

**зарисовать установку для получения соляной кислоты и описать выполненную работу.**

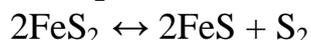
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ОБЖИГОМ СЕРНОГО КОЛЧЕДАНА

*Цель работы – практическое изучение влияний условий обжига на скорость горения колчедана; изучение метода абсорбции сернистого газа.*

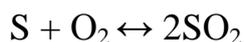
### Характеристика процесса обжига колчедана

Основным сырьём для производства сернистого газа в настоящее время является серный колчедан. Процесс горения колчедана складывается из нескольких стадий:

1) термическое разложение  $\text{FeS}_2$

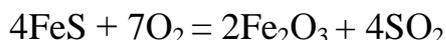


2) горение серы

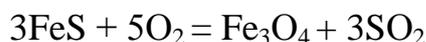


3) окисление  $\text{FeS}$ .

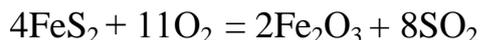
Последний процесс весьма сложен и точный механизм протекания не установлен. Суммарная реакция окисления  $\text{FeS}$  может быть выражена уравнением



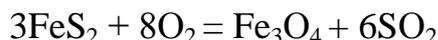
или



Горение колчедана при образовании окиси железа может быть представлено общим уравнением



и при образовании закись-окиси железа



Благоприятными условиями для образования закись-окиси железа является высокая температура, повышенное содержание сернистого ангидрида в газе и относительно большое содержание несгоревшего колчедана.

Газы, выходящие из печи, в зависимости от её конструкции и режима работы, содержат обычно 10÷14%  $\text{SO}_2$  и около 0,5%  $\text{SO}_3$ .

Содержание серного ангидрида в обжиговом газе зависит от температуры обжига, устройства печи и от продолжительности контакта обжигового газа с огарком.

Обычно выгорание серы, содержащейся в колчедане, происходит неполностью, и в огарок переходит небольшое количество неразложившегося колчедана.

Таким образом, огарок, состоящий в основном из окиси железа, может содержать  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeS}$  и ряд сульфатов соответствующих металлов, окислы

которых всегда имеются в серном колчедане. В огарок переходят также сопровождающие колчедан примеси:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и др.

Скорость горения колчедана зависит от многих условий:

-содержание серы в колчедане; степень дробления; концентрация кислорода в зоне обжига; температура; интенсивность перемешивания шихты; скорость потока воздуха; отвод газообразных продуктов.

На скорость процесса горения также оказывает влияние химический и минералогический состав колчедана, его кристаллическое строение и наличие в нём различных примесей.

При обжиге колчедана часто приходится встречаться с затруднениями, вызываемыми ошлакованием горящего материала, причём скорость спекания у разных сортов колчедана разная.

### Схема установки и порядок выполнения работы

Схема лабораторной установки для обжига колчедана и получения серной кислоты представлена на рис.3.1.

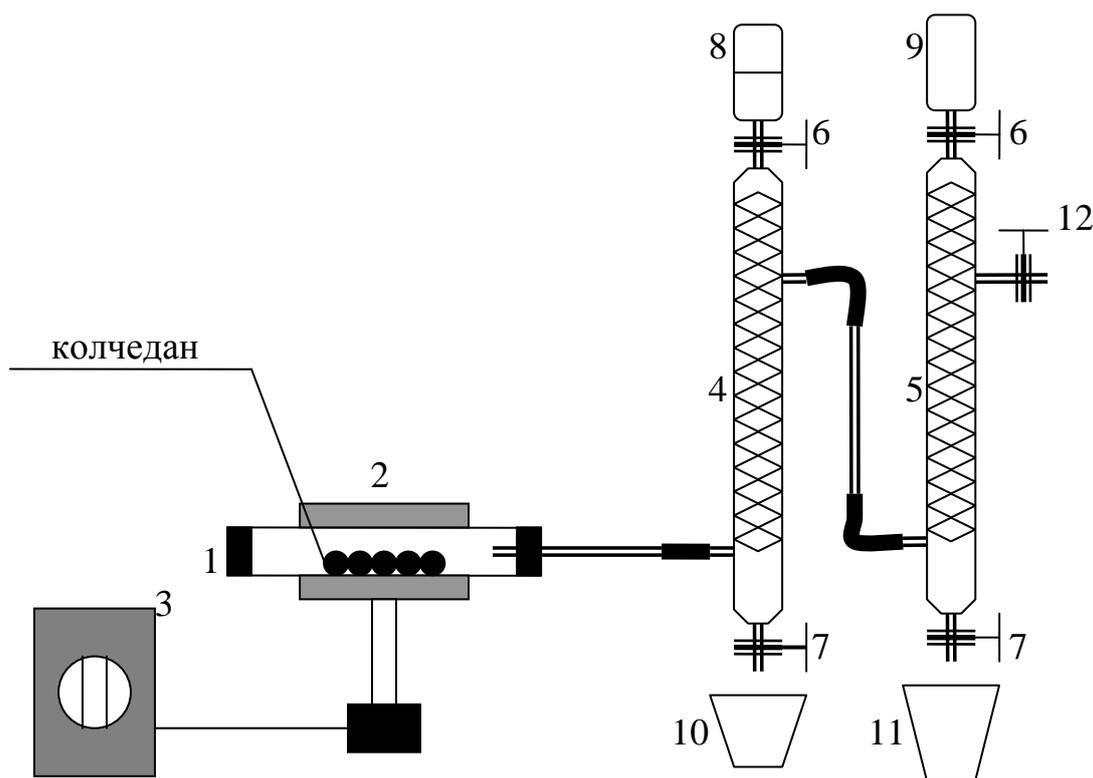


Рис.3.1. Схема лабораторной установки для обжига колчедана и получения серной кислоты.

1 – термически устойчивая (фарфоровая или кварцевая) трубка; 2 – печь для сжигания колчедана; 3 – источник электричества; 4,5 – абсорбционные колонны; 6,7 – вентили колонн; 8 – капельная воронка с водой; 9 – капельная воронка для раствора из первой колонны; 10,11 – сливные стаканы;

12 – предохранительный клапан.

Термостойкую трубку 1, установленную в электропечи 2, заполняют колчеданом. Обжиг ведут при температуре от 800 до 1200° С. Из термостойкой трубки сернистые газы попадают в абсорбционную колонну 4, где абсорбируются водой из капельной воронки 8, при помощи вентиля 6. При этом кран 7 в первой колонне оставляют закрытым до тех пор, пока не заполнится куб абсорбционной колонны 4. Затем, закрыв вентиль 6 первой колонны, сливают образовавшийся слабый сернокислотный раствор при помощи вентиля 7 в сливной стакан 10, после чего закрывают вентиль 7 и переливают раствор в капельную воронку 9. Открыв вентиль 6 второй абсорбционной колонны 5, проводят абсорбцию при закрытом вентиле 7 второй колонны. По заполнению раствором куба второй абсорбционной колонны, закрывают вентиль 6 и, открыв вентиль 7, сливают раствор в сливной стакан 11. Затем раствор снова переливают в капельную воронку 8 и повторно проводят процесс. Для достижения лучшего эффекта процесс рекомендуется повторять как можно дольше. Получившуюся кислоту проверяют универсальным индикатором.

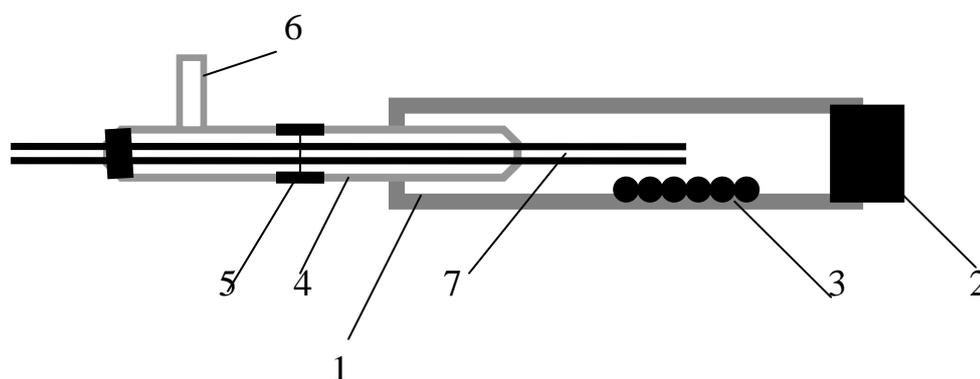


Рис.3.2. Печь для сжигания колчедана.

1 – термостойкая трубка; 2 – пробка; 3 - навеска колчедана; 4 – трубка для подвода воздуха; 5 - муфта; 6 – тройник; 7 – трубка для отвода газа.

На рисунке 3.2. приведена схема печи для сжигания колчедана.

В том случае, если ток газа из трубки в первую колонну при выполнении работы достаточно сильный, кран предохранительного клапана 12 всегда остаётся закрытым. Если ток газа недостаточен, то рекомендуется установить к тройнику 6 (рис.3.2.) газометр и на протяжении всего процесса регулировать давление в колоннах при помощи предохранительного клапана 12 (рис.3.1.). В этом случае рекомендуется поставить разделительный клапан в виде вентиля между колоннами.

**Оформление результатов работы:**

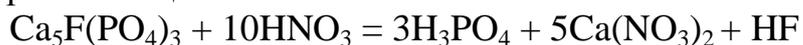
*зарисовать установку для получения серной кислоты и печь для сжигания колчедана, описать выполненную работу.*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 АЗОТНОКИСЛОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФАТОВ

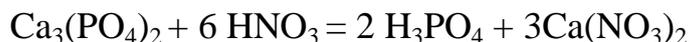
*Цель работы – практическое изучение процесса разложения фосфатов азотной кислотой.*

### Метод переработки фосфатов азотной кислотой

Разложение фосфатов азотной кислотой характеризуется использованием не только химической энергии кислоты, но и её составной части – азота, представляющего собой питательный элемент в удобрении. Помимо этого, при разложении фосфатов азотной кислотой не происходит кристаллизации образующихся продуктов реакции. Это облегчает осуществление технологического процесса. При полном разложении фосфатов азотной кислотой образуется гомогенный раствор фосфорной кислоты и нитрата кальция:



или



При меньшем количестве азотной кислоты разложение фосфата протекает неполностью. При этом в растворе образуется нитрат кальция, фосфорная кислота, монокальцийфосфат, а в твёрдой фазе остаётся часть неразложенного фосфата. Выделяющийся в результате взаимодействия фторапатита с азотной кислотой фтористый водород реагирует с содержащимся в фосфате кремнезёмом, образуя четырёхфтористый кремний и кремнефтористоводородную кислоту. Другие примеси, содержащиеся в сырье, например нефелин, эгирин, соединения полуторных окислов редких земель, также реагируют с азотной кислотой, образуя соответствующие азотнокислые соли с выделением  $\text{SiO}_2$ . Скорость разложения фосфата азотной кислотой зависит от природы фосфата (его структуры и пористости), величины частиц (тонины помола), концентрации и нормы применяемой кислоты, температуры и интенсивности перемешивания. Оптимальная концентрация азотной кислоты зависит от природы фосфата и равна  $45\div 50\%$   $\text{HNO}_3$  при разложении апатитового концентрата и  $30\div 40\%$   $\text{HNO}_3$  при разложении фосфоритов Каратау. Количество взятой кислоты по отношению к фосфату (норма кислоты) влияет как на скорость, так и на полноту разложения, а также на механизм процесса. По-видимому, при недостатке кислоты по сравнению со стехиометрическими соотношениями, указанными в приведённых ниже уравнениях, процесс протекает в две стадии. Вначале вся азотная кислота используется для разложения эквивалентного количества фосфата с образованием фосфорной кислоты и нитрата кальция. Затем фосфорная кислота взаимодействует с непрореагировавшим фосфатом,

образуя монокальцийфосфат. Скорость второй стадии зависит от концентрации образующегося раствора фосфорной (или исходной азотной) кислоты. Наивысшая степень и скорость разложения достигаются при использовании 105÷110% кислоты от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию окиси кальция в сырье. С повышением температуры уменьшается вязкость пульпы, и улучшаются условия диффузии кислоты к поверхности фосфата. Соответственно возрастает скорость процесса. Однако осуществление процесса при температуре выше 50÷60° С считают нецелесообразным вследствие усиления коррозии аппаратуры и необходимости нагревать пульпу. Длительность разложения апатитового концентрата на 98÷100% в этих условиях составляет 1÷2 часа. Скорость разложения фосфата азотной кислотой возрастает с увеличением тонины помола фосфата и интенсивности перемешивания пульпы. Фосфатное сырьё применяют обычно стандартного помола (в виде апатитового концентрата или фосфоритной муки). Процесс осуществляют при интенсивном перемешивании, достигаемом при помощи мешалки, вращающейся со скоростью ~500 об/мин.

### Порядок выполнения работы

Разложение фосфатов азотной кислотой проводят в реакционных сосудах, представляющих собой либо стаканы из тугоплавкого стекла (рис 4.1.), либо трёхгорлые стеклянные пробирки ёмкостью 400÷500 см<sup>3</sup>. Реакционный сосуд снабжён мешалкой, капельной воронкой и отводом для отбора проб пульпы. Для поддержания постоянной температуры процесса сосуд устанавливают в термостат, отрегулированный на требуемую температуру.

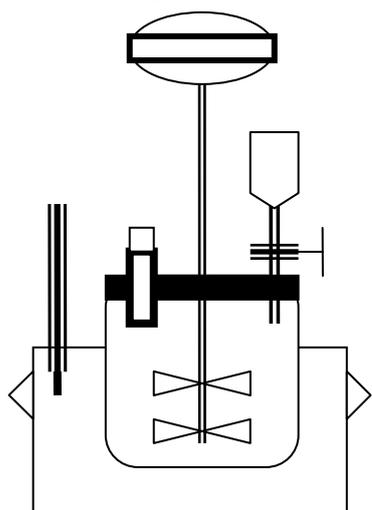


Рис. 4.1. Прибор для разложения апатита азотной кислотой.

Для проведения опыта берут в чашку 50 г. фосфата известного состава и отмеряют в мерный цилиндр потребное количество азотной кислоты заданной концентрации. Количество кислоты устанавливают для апатитового концентрата из расчёта на содержащуюся в нём окись кальция, а для фосфата – с учётом содержания в нём также окиси магния и полупроцентных окислов. Отмеренное количество кислоты наливают в реакционный сосуд и выдерживают её в термостате в течение 15÷20 мин. при включенной мешалке для

нагревания до нужной температуры. За это время подготавливают апатит, кислоту и реакционный сосуд для следующего опыта или обрабатывают пульпу предыдущего опыта.

После того, как кислота в реакционном сосуде нагреется до температуры термостата, в сосуд засыпают отвешенное количество апатита, одновременно включают мешалку и секундомер и проводят разложение апатита при условиях, указанных в задании.

Опыты проводят или с применением кислоты разной концентрации, или различной нормы кислоты, или при разных температурах, или при разной продолжительности процесса. В каждом случае все другие условия опытов сохраняют постоянными. Например, при исследовании степени разложения апатита в зависимости от концентрации азотной кислоты проводят 3÷5 опытов при 50° С продолжительностью каждый 15÷20 мин. с применением в различных опытах кислоты с содержанием 25, 30, 40, 50 и 55% HNO<sub>3</sub>. При изучении изменения степени разложения фосфата во времени опыты проводят при 50° С с применением 40÷50%-ной азотной кислоты (105% стехиометрического количества) в течении 10, 30, 60, 90 и 120 мин.

По истечении заданного времени реакционный сосуд удаляют из термостата, содержимое его быстро разбавляют в 2÷3 раза дистиллированной водой и переносят на большую воронку Брюхнера (диаметром 15÷20 см.), соединенную с отсосной колбой. Фильтрацию пульпы проводят под вакуумом в течение короткого времени. Это необходимо для того, чтобы как можно быстрее отделить жидкую фазу от твёрдой и тем самым прекратить взаимодействие между кислотой и фосфатом. Последнему способствует также разбавление пульпы сразу после окончания опыта. Понижение при этом температуры пульпы и уменьшение концентрации кислоты приводит к существенному замедлению реакции. Практически можно пренебречь дополнительным протеканием реакции в процессе разделения пульпы, если фильтрацию заканчивать в течении 15÷20 сек. По окончании фильтрации оставшийся на фильтре осадок промывают тёплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. После этого фильтрат (разбавленный промывными водами) переносят в мерную колбу ёмкостью 500 или 1000 см<sup>3</sup> (в зависимости от взятой навески апатита и количества промывных вод). Раствор в колбе доводят водой до метки. Затем отбирают из колбы 2÷3 пробы раствора по 25÷30 см<sup>3</sup> для определения содержания HNO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и CaO титрованием. По полученным данным вычисляют степень разложения апатита (в %) K<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>CaO</sub> по окиси кальция следующим образом:

$$K_{P_2O_5} = [G_{P_2O_5} \cdot V] / (0,01 \cdot B \cdot g \cdot 1000) \cdot 100$$

где G<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> – содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в полученном растворе, г/л;

V – объём раствора (фильтрата и промывных вод), см<sup>3</sup>;

B – содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в исходном фосфате, %;

g – навеска фосфата, взятая для опыта, г;

$$K_{CaO} = [(G_{CaO} \cdot V) / (0,01 C \cdot g \cdot 1000)] \cdot 100$$

где  $G_{CaO}$  – содержание CaO в полученном растворе, г/л;

$C$  – содержание CaO в исходном фосфате, %.

Аналогичным способом проводят опыты по определению влияния температуры или нормы кислоты на степень и скорость разложения сырья.

Полученные результаты оформляют в виде таблиц:

### 1. Условия опыта

№	Навеска фосфата, г	Состав фосфата, %				Азотная кислота				t, °C	Длительность опыта, мин.
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кол-во, см <sup>3</sup>	% HNO <sub>3</sub>	плотность, г/см <sup>3</sup>	норма на 100 г. фосфата, г		

### 2. Результаты опытов

№	Получено азотнокислотной вытяжки, см <sup>3</sup>	Состав раствора, г/л			Перешло в раствор, г			$\frac{HNO_3}{H_3PO_4}$	Степень разложения, %	
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	CaO		K <sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>	K <sub>CaO</sub>

**Оформление результатов работы:**

*описать выполненную работу, привести вычисления по цифровым данным опыта, заполнить таблицы.*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ПОЛУЧЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ.

*Цель работы – практическое изучение процесса получения клеевых связующих на основе жидких кубовых остатков химических производств.*

### Поликонденсация

Поликонденсация – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором образование макромолекул сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. При поликонденсации элементарный состав полимера не совпадает с элементарным составом исходных веществ. Поликонденсация характерна для соединений, содержащих в своём составе функциональные группы.

Различают следующие виды поликонденсации:

- гомополиконденсация, в которой участвуют однородные молекулы, содержащие две различные функциональные группы;
- гетерополиконденсация, в которой участвуют разнородные молекулы;
- линейная поликонденсация, которая имеет место при наличии у исходных веществ двух функциональных групп;
- поликонденсация с образованием трёхмерных пространственных полимеров.

Линейные полимеры растворимы в органических растворителях и обладают плавкостью. Полимеры трёхмерного строения не растворимы в органических растворителях и не плавятся. Эти различия в свойствах поликонденсатов линейного и пространственного строения оказывают влияние на технологию их получения. Например, при получении трёхмерного полимера нельзя допускать затвердевания продукта в реакторе, так как его будет очень трудно извлечь. Поэтому смолу выливают ещё в жидком состоянии в формы, где она и затвердевает.

Бифункциональность (или полифункциональность) исходных мономеров является обязательным условием получения высокомолекулярных продуктов.

Реакции поликонденсации, как и все реакции конденсации, большей частью являются равновесными. Их можно осуществлять в условиях, близких к равновесным (равновесная поликонденсация) или когда равновесие сдвинуто в сторону образования полимера (неравновесная поликонденсация). При проведении неравновесной поликонденсации подбирают такие реагенты и такие условия, чтобы реакция протекала далеко

от равновесия, т.е. отсутствовали деструкция полимера низкомолекулярными продуктами, обменные реакции и т.п.

Этого достигают проведением процесса при таких низких температурах, при которых обменные реакции замедлены, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы в этих условиях образовался полимер, а также получением полимера такого химического строения, который не способен к гидролизу и другим деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом поликонденсации и с исходными веществами.

Для синтеза полимеров поликонденсацией можно использовать различные химические реакции, например этерификацию, амидирование, замещение и др.

Для максимального превращения исходных веществ в полимер из системы необходимо удалять низкомолекулярный продукт реакции. С этой целью поликонденсацию проводят при повышенных температурах (обычно в токе инертного газа), причём на заключительной стадии процесс проводят в вакууме.

Смещение равновесия путём удаления из сферы реакции низкомолекулярного соединения способствует получению полимера с большей молекулярной массой.

в некоторых случаях при взаимодействии функциональных групп параллельно поликонденсации может протекать реакция образования циклов. Направление реакции, т.е. возможность протекания циклизации или линейной поликонденсации, определяется строением исходного бифункционального вещества и условиями проведения реакции.

Циклизация является основным направлением реакции в тех случаях, когда могут образоваться ненапряжённые пяти- и шестичленные циклы. Если при внутримолекулярном взаимодействии должны образоваться восьми-, девяти-, десятичленные циклы, то возникновения циклов не происходит и продуктами реакции являются только линейные полимеры.

### **Методика проведения работы**

Как видно из химического строения моноэтаноламина  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  имеются две активные функциональные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ . Известно, что гидроксил и амин с альдегидами образуют оксимы, хорошо растворимые в воде.

Мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и анилин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  также хорошо реагируют с формальдегидом. Конденсация мочевины с формальдегидом легла в основу получения мочевиноформальдегидной смолы.

В реактор 1 по рецептуре загружают карбамид, кубовый остаток МЭА, формалин технический, натр едкий, серную кислоту и аммиачную воду. Процесс конденсации проводят в две стадии:

1-стадия: температуру реакционной смеси доводят до  $90 \pm 5^\circ \text{C}$  и придерживаются этой температуры в течении всего опыта;

2-стадия: при непрерывном перемешивании вводят в раствор добавочную серную кислоту в количестве 60% от рецептуры (для повышения рН реакционной смеси) и раствор едкого натра в количестве 10% от рецептуры. Затем нагревание прекращают и, доведя температуру до 70° С, вводят в раствор дополнительный карбамид, не прекращая процесс перемешивания. Полученную смесь остужают.

Таблица рецептуры загрузки.

Компоненты	Концентрация %	Соотношение весовых частей
Карбамид (основной)	100	3
Кубовый остаток МЭА	50	7
Формалин технический	31	100
Натр едкий	4	0,7
Кислота серная	4	0,7
Карбамид (дополнительный)	100	9
Аммиачная вода	25	3

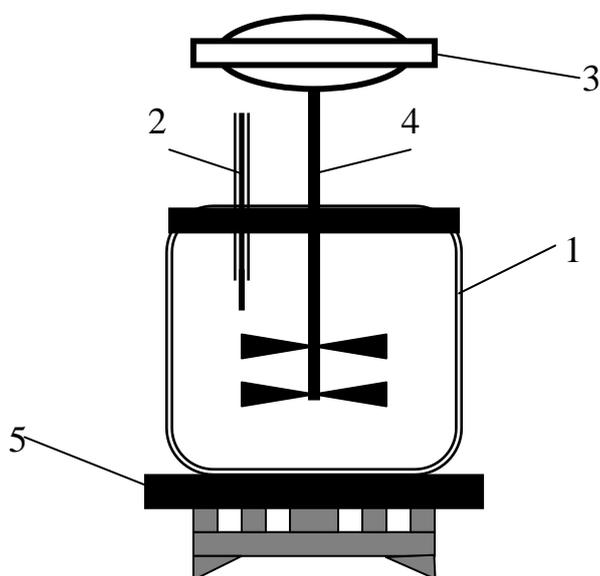


Рис.1.1. Установка для получения моноэтаноламинформальдегидной смолы.

1 – основной реактор; 2 – термометр; 3 - электромотор;  
4 – стеклянная мешалка; 5 - электроплитка.

Вычисления по цифровым данным оформляют в виде таблицы

Компоненты	Загрузка, г	Соотношение весовых частей
Карбамид (основной)		3
Кубовый остаток МЭА		7
Формалин технический		100
Натр едкий		0,7
Кислота серная		0,7
Карбамид (дополнительный)		9
Аммиачная вода		3

**Оформление результатов работы:**

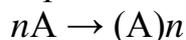
*описать выполненную работу, привести вычисления по цифровым данным опыта, заполнить таблицы.*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

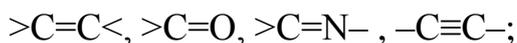
*Цель работы – определение скорости полимеризации.*

### Полимеризация

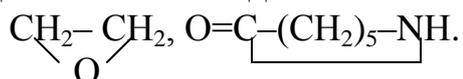
Полимеризация – это процесс, при котором из  $n$  молекул вещества образуется новое вещество с молекулярным весом в  $n$  раз большим:



Полимеризации подвергаются вещества, содержащие в молекуле кратные связи



или циклические соединения



При разрыве кратной связи или раскрытии цикла молекулы своими свободными валентностями соединяются с другими такими же активированными молекулами, образуя полимерные молекулы.

Разрыв кратной связи или цикла может произойти под действием катализаторов, свободных радикалов, нагревания, высокого давления и света.

Различают два механизма полимеризации: ионная полимеризация и радикальная полимеризация.

**Ионная полимеризация.** Ионную полимеризацию вызвать могут как катионы, так и анионы (катионная и анионная полимеризация).

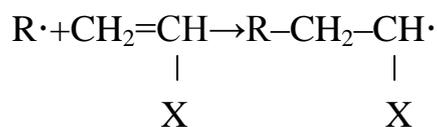
Выбор инициаторов катионного или анионного типа зависит от строения исходного мономера. Если у двойной связи олефина находятся электронодонорные заместители, способствующие стабилизации промежуточного катиона, то применяются инициаторы катионного типа. Если же эти заместители электроноакцепторные и способствуют стабилизации промежуточно образующегося аниона, то применяются инициаторы анионного типа.

Индикаторами катионной полимеризации являются серная кислота, трёхфтористый бор, хлористый алюминий, четырёххлористый титан, хлорное олово и др.

Большое влияние на полимеризацию оказывают температурные условия. Так, например, в присутствии трёхфтористого бора при комнатной температуре изобутилен полимеризуется в диизобутелен, а при  $-100^\circ \text{C}$  он быстро превращается в высокомолекулярный полимер. При низкой температуре скорость обрыва цепи намного меньше скорости реакции

инициирования мономера и поэтому создаются благоприятные условия для быстрого роста цепи. При комнатной температуре скорости этих реакций примерно равны, вследствие чего образуются димеры и тримеры изобутилена. Это одна из причин, обуславливающих различия в степени полимеризации изобутилена.

**Радикальная полимеризация.** В практике широко применяется радикальная полимеризация, протекающая через стадию образования свободных радикалов. Инициаторами такой полимеризации являются свободные радикалы. К непредельному соединению добавляют инициатор, способный в условиях полимеризации распадаться на свободные радикалы. Возникший радикал присоединяется к непредельному соединению с образованием нового радикала, состоящего из остатка инициатора и молекулы мономера:



Этот новый радикал легко присоединяется ко второй молекуле мономера, и образуется более сложный радикал, который, в свою очередь, присоединяется к следующей молекуле мономера, т.е. происходит рост цепи, приводящей в итоге к быстрому появлению макрорадикалов:

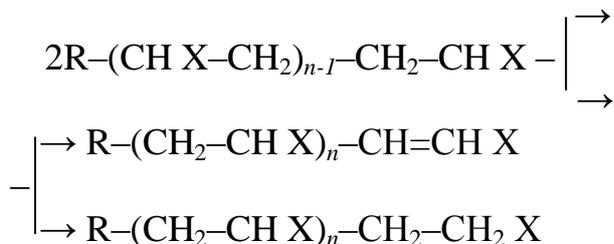


Обрыв цепи может произойти в результате различных химических превращений: два макрорадикала при столкновении друг с другом могут соединиться с образованием макромолекулы, которая неспособна участвовать в дальнейших превращениях:



Такой вид обрыва называют рекомбинацией, или сочетанием двух растущих радикалов. При этом остатки инициатора входят в состав полимера в виде концевых групп.

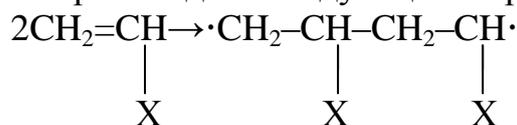
Обрыв в цепи может произойти вследствие диспропорционирования, которое заключается в передаче атома водорода от одной растущей цепи к другой:



В результате этого из двух радикалов образуются две устойчивые макромолекулы, отличающиеся друг от друга строением концевых групп.

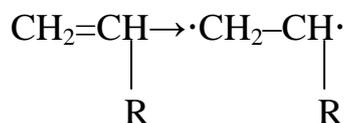
Свободные радикалы, инициирующие реакцию, могут быть также получены действием тепла или света на непредельные соединения.

Полимеризация, протекающая под действием тепловой энергии, называется термополимеризацией. Образование свободных радикалов при термополимеризации может происходить следующим образом:



При слишком высоких температурах рост полимерной цепи замедляется благодаря деполимеризации. Чтобы получить полимер большого молекулярного веса, необходимо проводить полимеризацию при более низких температурах.

Полимеризация, происходящая под действием света, называется фотополлимеризацией. Ультрафиолетовые лучи, обладающие наибольшим запасом энергии по сравнению с видимыми и инфракрасными лучами, способны вызвать разрыв двойной связи, в результате чего образуется бирадикал:



Бирадикал взаимодействует с другой молекулой мономера с образованием нового радикала, вследствие чего происходит рост цепи.

Полимеризацию можно проводить в среде мономера, в присутствии растворителей, а также в эмульсии мономера в воде.

Полимеризация в блоке, или блочная полимеризация, - это полимеризация чистого мономера без растворителей под действием катализаторов, нагревания или светового излучения. Полимер при этом получается в виде сплошной массы, имеющей форму сосуда, в котором велась полимеризация. В качестве примесей он содержит только остатки не заподимеризованного мономера и катализатора.

Большим недостатком такого метода является возможность возникновения местных перегревов, так как с увеличением вязкости полимера затрудняется отвод тепла, в результате чего образуется неоднородный по молекулярному весу полимер. Полимер прилипает к стенкам реактора и этим затрудняет его извлечение. В промышленности этот метод находит ограниченное применение. Используется он, например, при полимеризации метилметакрилата с целью получения листового органического стекла. В лабораторной практике блочную полимеризацию применяют для исследования скорости и механизма полимеризации.

Полимеризация в растворе даёт возможность избежать местных перегревов. Тепло, выделяющееся в результате реакции, поглощается растворителем. По окончании реакции полимер находится в растворённом состоянии, чем облегчается его последующая обработка.

Молекулярный вес полимера зависит от концентрации мономера в растворе и от природы применяемого растворителя. С уменьшением концентрации мономера в растворе молекулярный вес полимера уменьшается. Полимеры, полученные при полимеризации в растворе,

обычно имеют малую степень полимеризации вследствие реакций переноса цепи с молекулами растворителя.

Эмульсионная полимеризация проводится обычно в воде, в ней не растворяется ни мономер, ни полимер. Эмульсия мономера в воде готовится с помощью эмульгаторов (эмульгаторами служат чаще всего мыла). Инициаторы полимеризации обычно применяются водорастворимые. Полимер получается в виде эмульсии, которую коагулируют электролитами. Преимущества эмульсионной полимеризации перед другими методами заключается в большей скорости полимеризации и более высокой степени полимеризации, а также в более лёгком регулировании температурных условий.

### **Методика проведения работы**

В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 мл раствора перекиси бензоила (диметрила азо-бис-изомаслянной кислоты) в стироле, концентрация её соответственно 0,2 ; 0,5 и 1% от массы мономера. Пробирки помещают в термостат с температурой 70° С.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее трёх проб. Время, через которое определяют выход полимера, зависит от скорости полимеризации мономера.

Полученные данные вносят в таблицу.

Загрузка, г		Концентрация инициатора, % от массы мономера	Время полимеризации, мин.	Выход полимера	
Мономер	Инициатор			г	%

Проводят вискозиметрические измерения полимера, затем высушивают полимеры из всех трёх пробирок.

***Оформление результатов работы:  
описать выполненную работу, привести вискозиметрические измерения,  
заполнить таблицы.***

## О Г Л А В Л Е Н И Е :

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ И ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ.....	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ.....	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 АБСОРБЦИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА.....	15
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ОБЖИГОМ СЕРНОГО КОЛЧЕДАНА.....	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 АЗОТНОКИСЛОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФАТОВ.....	21
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ПОЛУЧЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ...	25
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ.....	28

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**



