

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**

**ФГБОУ ВПО «САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

**Т.В.Гулай, Я.Г.Крылатова**

# **ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ**

**Часть 1**

**учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки  
бакалавриата 44.03.01 – Педагогическое образование (профиль Химия)**

**Саратов**

**2015**

Т.В.Гулай, Я.Г.Крылатова

«Прикладная химия. Часть 1» учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки бакалавриата 44.03.01 – Педагогическое образование (профиль Химия). – Саратов: изд-во СГУ, 2015 – с. 57

Пособие содержит детальное описание лабораторных работ, охватывающих основные разделы прикладной химии. Описание каждой работы включает краткое теоретическое обоснование, методики, формы представления экспериментальных и расчетных данных, список рекомендуемой литературы, контрольные вопросы.

Пособие предназначено для студентов 3-4 курсов Института химии обучающихся по направлению 44.03.01 - – Педагогическое образование (профиль Химия), и может быть использована при постановке лабораторных работ по химии в средней школе, на факультативах и химических кружках.

Рекомендуют к публикации:

Научно-методический совет Института химии Саратовского государственного университета имени Н.Г.Чернышевского

Кафедра органической и биоорганической химии СГУ

Доцент кафедры органической и биоорганической химии СГУ, к.х.н.  
Мажукина О.А.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Методические указания по выполнению лабораторных работ	5
Тема 1: «Вода. Технические показатели и умягчение водопроводной воды»	9
Лабораторная работа №1. Технический анализ водопроводной воды	16
Лабораторная работа № 2. Умягчение водопроводной воды	21
Тема 2: «Минеральные удобрения»	24
Фосфорные удобрения	26
Лабораторная работа №3. Получение двойного суперфосфата	29
Калийные удобрения	34
Лабораторная работа № 4. Получение хлористого калия из сильвинита	35
Азотные удобрения	38
Лабораторная работа № 5. Получение аммиачных удобрений	40
Лабораторная работа № 6. Анализ аммиачных удобрений	42
Тема 3. «Вязущие вещества: цемент, гипс»	44
Лабораторная работа № 7. Получение вязущих веществ и изучение их свойств	44
Тема 4: «Стекло. Стеклообразователи. Приготовление окрашенных стекол»	47
Лабораторная работа № 8. Получение окрашенных легкоплавких стекол	48
Приложение	54
Список литературы	57

## ВВЕДЕНИЕ

Курс «Прикладная химия» знакомит студентов с основными областями применения химии в народном хозяйстве и с применением продуктов конкретных химических и биохимических производств, что является неотъемлемой частью при подготовке высококвалифицированных учителей химии, способных освещать в школьном курсе вопросы химической и биологической технологии на уровне современного состояния науки и промышленности.

Поскольку химическое производство включает обычно три стадии: подготовку сырья, химические превращения и выделение целевых продуктов, то к общим вопросам прикладной химии в первую очередь относятся сырьевые и энергетические проблемы: выбор и комплексное использование сырья и энергии для производственных процессов, роль воды в химической промышленности и ее подготовка.

Прикладная химия неотделима и от социально-бытовой сферы общества. При знакомстве с областями применения продуктов химических производств у студентов расширяется кругозор, появляется возможность без труда ориентироваться в связях науки с повседневной жизнью.

## Методические указания по выполнению лабораторных работ

Цель лабораторного практикума по прикладной химии — закрепление на экспериментальном уровне знаний, полученных при изучении теоретического курса, и приобретение практических навыков по конструированию аппаратуры и проведению технологических экспериментов.

Важнейшие задачи практикума:

- исследование основных параметров и установление оптимальных условий протекания изучаемых процессов;
- определение технико-экономических показателей процесса и проведение химико-технологических расчетов;
- ознакомление на практике с эксплуатационными свойствами и методами технического анализа сырья и получаемых продуктов.

В отличие от практикумов по органической и неорганической химии, лабораторный практикум по прикладной химии состоит из работ, моделирующих основные из изучаемых в курсе технологических процессов производства органических и неорганических продуктов. При выполнении этих работ исследование сырья и получаемых целевых продуктов, включает отдельные аналитические операции для каждой из подобных работ.

При выполнении работ, включенных в практикум, студенты на лабораторных установках, имитирующих промышленные, знакомятся с конструктивными элементами технологических схем, изучают на материале каждой работы параметры соответствующего технологического процесса, проводят анализ сырья и полученных продуктов, рассчитывают показатели процесса (выход, конверсия), а в отдельных случаях составляют материальный баланс процесса.

Учитывая ограниченность материальной базы большинства педвузов, при конструировании лабораторных технологических установок может быть использована доступная типовая химическая посуда и простейшие приборы. В то же время в отдельных работах применяется аппаратура автоматическо-

го контроля и управления химико-технологическими процессами, а при анализе используются широко распространенные физические методы. Это позволяет при выполнении таких работ исследовать влияние изменения режима на результат процесса, а также сократить время на проведение работы не в ущерб ее информативности.

Так как часть лабораторных работ выполняется параллельно с лекционным курсом и даже с некоторым опережением его, к каждой работе предпослано краткое теоретическое введение, достаточное для понимания физико-химических основ изучаемого процесса.

#### Порядок выполнения лабораторных работ:

- предварительная беседа с преподавателем;
- выполнение лабораторной работы;
- отчет по выполненной лабораторной работе.

Так как лаборатория обычно располагает ограниченным числом однотипных лабораторных установок, то перед началом практикума студенты должны ознакомиться с графиком выполнения лабораторных работ и в последующем строго соблюдать его. Пропущенные работы студенты отрабатывают в дни и часы, установленные лабораторией. Для выполнения работ студенты объединяются в бригады по два человека; состав бригад сохраняется постоянным на все время выполнения практикума.

При подготовке к очередной лабораторной работе студенты должны:

- 1) изучить теоретический материал, относящийся к данной работе по учебнику; если работы выполняются с опережением лекционного курса, то ознакомиться с ним в объеме теоретического введения к работе;
- 2) заполнить лабораторный журнал, занеся в него название работы, основные теоретические сведения о процессе, схему лабораторной установки и краткое описание методики выполнения работы; журнал оформляется индивидуально каждым студентом бригады;
- 3) предъявить журнал преподавателю и после беседы с ним получить разрешение на выполнение работы; в процессе беседы студент должен

выяснить непонятные вопросы, получить рекомендации о порядке выполнения работы и указания о возможных изменениях в методике; беседа проводится до выполнения работы или, в виде исключения, в день работы непосредственно на рабочем месте.

Выполнение работы начинается со сборки установки или присоединения в ней отдельных деталей, выяснения принципа работы ее узлов, получения навески веществ и приготовления рабочих растворов.

В большинстве работ используется разнообразная нагревательная аппаратура и регулирующие температуру устройства различной конструкции. После сборки установки они должны быть включены в сеть и выведены на рабочий режим. Следует принять за правило, *что все реагенты должны быть загружены в установку до ее включения*. Перед включением электроприборов студент должен показать собранную установку преподавателю и получить разрешение на начало работы.

Лабораторные работы, моделирующие химико-технологические процессы, достаточно длительны. Поэтому при их выполнении большое значение имеет правильное распределение времени. Каждая работа рассчитана на четыре академических часа, что вполне достаточно для проведения эксперимента и предварительных расчетов результатов работы. В отдельных случаях возможно выполнение за одно занятие и двух коротких работ. Следует рационально использовать время операций, не требующих присутствия экспериментатора (сушка, охлаждение, выдержка и т.п.), для выполнения других этапов работы, требующих его активного участия.

В процессе выполнения работы студенты должны четко представлять себе цель и содержание каждой операции и быть готовыми ответить на вопросы преподавателя по ходу работы. Все указания преподавателя и сотрудника лаборатории, обеспечивающего практикум по организации работ и методике их проведения, должны обязательно выполняться.

По окончании лабораторной работы необходимо выключить электроприборы, вымыть и поставить в сушилку использованную посуду и

убрать рабочее место. Провести регенерацию катализатора, если она предусмотрена методикой работы. По указанию преподавателя рабочие растворы могут быть оставлены для работы следующих бригад.

Окончив работу, студенты представляют преподавателю предварительные результаты работы, позволяющие судить о качестве ее выполнения. Окончательное оформление экспериментальной части работы в лабораторном журнале можно сделать дома.

Выполненные лабораторные работы защищаются студентами в сроки, указанные руководителем. Защита работ может производиться по согласованию с преподавателем и в часы лабораторных работ. Защита работы происходит индивидуально. К защите студенты представляют полностью оформленный лабораторный журнал, в котором подробно изложены:

- сущность работы и физико-химические основы протекающих в ней процессов, включая методы анализа;
- последовательность выполняемых операций и краткое описание методики выполнения работы;
- эскиз лабораторной установки с указанием ее элементов;
- полученные в работе экспериментальные данные и их обработка (расчеты, графики, таблицы);
- выводы по работе.

При оформлении лабораторного журнала не следует стремиться к механическому переписыванию в него материала из руководства. В процессе заполнения журнала необходимо усвоить сущность всех операций, понять содержание используемых расчетных формул и уметь объяснить их. Если по какой-либо причине устройство аппаратуры и методика выполнения работы отличались от указанных в пособии (параметры процесса, величина навески, время операции и т.п.), эти отклонения и их причины должны быть указаны в отчете.

Отчет по лабораторной работе проводится в форме беседы, в которой студенты должны:

- 1) иметь представление о значении моделируемого в работе химико-технологического процесса для производства;
- 2) знать теоретические основы и химизм протекающих в работе процессов;
- 3) свободно разбираться в схеме лабораторной установки, знать назначение ее элементов и уметь связать их устройство и протекающие в них явления с физико-химическими основами изучаемого процесса;
- 4) уметь объяснить выбор параметров процесса и их влияние на результаты его (выход, конверсия, образование побочных продуктов и т.п.);
- 5) знать методику анализа полученных в работе продуктов, принципы обработки экспериментальных данных и уметь пользоваться приведенным в пособии расчетным аппаратом;
- 6) уметь составлять грамотные эскизы аппаратуры, используемой в лабораторной работе.

#### **Тема 1: «Вода. Технические показатели и умягчение водопроводной воды»**

Природная вода используется для разных целей: как питьевая, хозяйственно-бытовая, промышленная и т. д. Она всегда содержит растворенные вещества и механические примеси. Поэтому в зависимости от назначения применяют различные методы очистки воды.

Для определения качества питьевой воды на водопроводных станциях проводят основные методы анализа: определение запаха и вкуса, мутности, цветности, общей щелочности, содержания остаточного активного хлора, окисляемости воды, содержания общего железа, общей жесткости, биохимического потребления кислорода водой, содержания сухого остатка, степени бактериальной загрязненности.

Эти же методы применяют и для определения качества сточных вод после их очистки. Анализ сточных вод до очистных сооружений

на химических предприятиях требует особых методов анализа в зависимости от характера процессов и применяемых реагентов.

В водах многих природных источников содержатся нефтепродукты. Чаще всего они попадают в них в результате недостаточной очистки вод промышленных предприятий. Но загрязнение нефтепродуктами может быть и другого характера: вынос грунтовыми водами из нефтеносных слоев, городские ливневые стоки, сброс с пароходов, моторных лодок и др. Поэтому в последние годы в воде рек, озер и других водоемов определяют содержание нефтепродуктов.

Все природные воды содержат некоторое количество примесей в виде механических и коллоидных взвесей и растворенных веществ, природа и концентрация которых зависят от происхождения воды. Вот самые распространенные примеси:

- 1) газообразные - кислород, азот, аммиак, оксид углерода (IV);
- 2) твердые — соли кальция, магния, натрия, железа в виде их сульфатов, хлоридов, карбонатов и бикарбонатов, суспензия глины;
- 3) органические соединения и микроорганизмы.

Некоторые из этих веществ отрицательно влияют на свойства воды, затрудняя ее использование в качестве хозяйственно-питьевой и для технических целей в производстве. Поэтому, в зависимости от назначения воды, ее физические, химические и бактериологические показатели должны отвечать определенным требованиям.

Хозяйственно-питьевая и применяемая в пищевой промышленности вода должна быть безвредной для организма и иметь показатели, отвечающие ГОСТ по запаху, вкусу, цвету, прозрачности, жесткости, содержанию соединений свинца, мышьяка и железа.

В воде для охлаждающего оборудования ограничивается содержание солей кальция, магния, железа и механических примесей, в том числе органических веществ, и не должно содержаться оксида углерода (IV) и сероводорода.

Вода для паросилового хозяйства должна содержать минимальные количества кислорода и оксида углерода (IV); в ней должны отсутствовать механические примеси, щелочи и нефтепродукты.

К воде, используемой для технологических целей, то есть в качестве реагента или растворителя, предъявляются специальные требования, вытекающие из особенностей данного технологического процесса.

В общем, вода, применяемая в производственных процессах, не должна содержать вредных для реакции веществ, не корродировать (оказывать агрессивного влияния) аппаратуру, не образовывать в аппаратах и трубопроводах накипи и шлама. Для определения примесей, содержащихся в воде, и устранения вредных последствий вода, используемая в производстве, подвергается анализу и специальной подготовке, важнейшей операцией которой является умягчение.

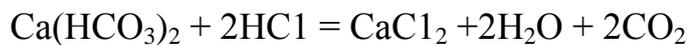
При техническом анализе в воде определяют жесткость, содержание оксида углерода (IV); содержание свободного хлора, сухой остаток и окисляемость.

*Жесткость воды* обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния. Различают временную (бикарбонатную), постоянную (некарбонатную) и общую жесткость воды. Временная жесткость вызвана содержанием в воде растворимых бикарбонатов кальция и магния, образующих при кипячении осадки нерастворимых карбонатов. Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых хлоридов, нитратов и сульфатов кальция и магния, не выпадающих при кипячении в осадок. Общая жесткость представляет сумму временной и постоянной жесткости.

Количественно жесткость воды выражается суммой концентрации (ммоль/л) ионов кальция и магния, содержащихся в 1 литре воды. При этом 1 ммоль/л жесткости соответствует 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ . По степени жесткости (числу ммоль/л солей) различают воду: очень мягкую (0-1,5), мягкую (1,5 - 3,0), умеренно жесткую (3,0 - 6,0), жесткую (6,0 -10,0) и

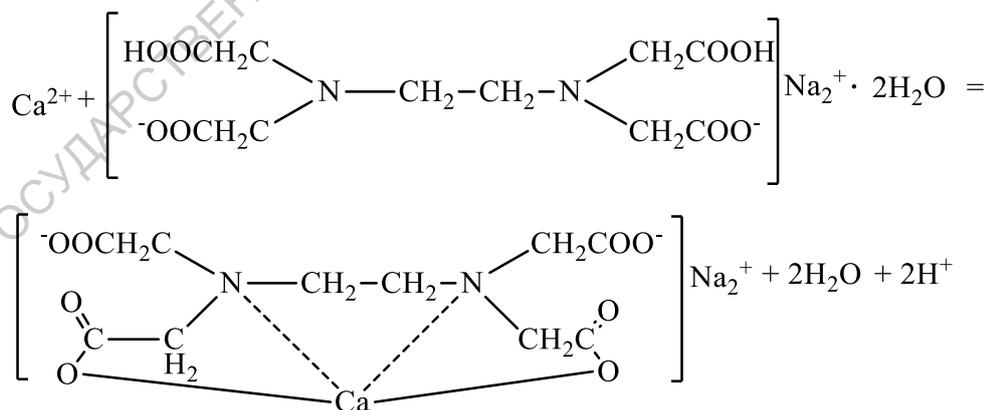
очень жесткую (более 10,0). Для определения жесткости воды используют весовой, объемный или колориметрический методы.

Карбонатную жесткость  $J_k$  определяют титрованием пробы воды раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого:



В присутствии слабо диссоциированной угольной кислоты желтая окраска индикатора не изменяется, но переходит в оранжевую при избытке соляной кислоты.

Общую жесткость  $J_0$  определяют комплексометрическим методом путем титрования пробы воды раствором трилона Б (динатровая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии индикаторов-хромогенов в слабощелочной аммиачной среде ( $\text{pH} = 9 - 10$ ). В качестве индикаторов применяют азокрасители — кислотный хром темно-синий или кислотный хром черный. Хромогены образуют с ионами кальция и магния комплексные соединения, окрашивающие раствор в красно-фиолетовый цвет. Трилон Б при титровании образует с ионами кальция и магния слабо диссоциированные комплексные соединения, например:

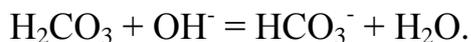


При этом первоначальное комплексное соединение с хромогеном разрушается и раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет, свойственный красителю, что указывает на конец титрования.

Некарбонатную жесткость  $J_n$  рассчитывают как разность между общей жесткостью и карбонатной жесткостью:

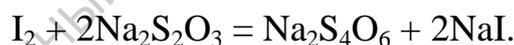
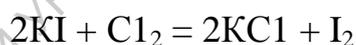
$$Ж_{н} = Ж_{о} - Ж_{к}.$$

Содержание оксида углерода (IV) определяют титрованием пробы воды раствором гидроксида натрия до бикарбкатиона:

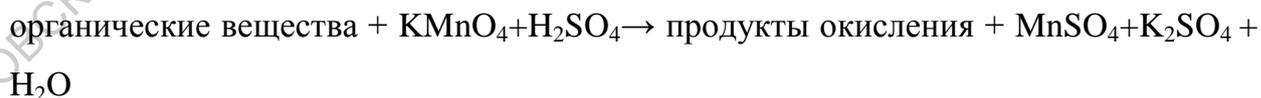


Образовавшийся раствор бикарбоната натрия (pH=8,3) в присутствии фенолфталеина окрашивается в бледно-розовый цвет. Окраску полученного раствора сравнивают с окраской эталонного раствора с тем же значением pH. Если в воде не содержится оксид углерода (IV), то проба воды при добавлении фенолфталеина приобретает ещё до начала титрования окраску эталонного раствора или еще более интенсивную.

Свободный или остаточный хлор содержится в водопроводной воде в результате ее хлорирования при водоподготовке. Определение содержания свободного хлора в воде основано на титровании иода, выделившегося в эквивалентном количестве при действии содержащегося в пробе воды хлора, на иодид калия тиосульфатом натрия:



Окисляемость воды вызвана присутствием в ней различных органических веществ и микроорганизмов, которые подвергаются окислению при действии на воду окислителей — перманганатов, хроматов, озона и др. Окисляемость воды определяют титрованием ее пробы перманганатом калия в кислой среде:



Так как окисляемые примеси не имеют определенного состава, окисляемость воды выражают в количестве перманганата калия или в эквивалентном ему количестве кислорода, затраченного на окисление органических веществ, содержащихся в пробе воды.

*Сухим остатком* называется остаток, полученный при испарении досуха и высушивании при 105°C пробы профильтрованной воды. В состав сухого остатка входят минеральные соли и органические вещества.

Анализируют воду по указанным выше показателям как до очистки, так и после неё. Очистку воды проводят чаще всего с целью удаления солей кальция и магния (умягчение воды), а также взвешенных веществ и коллоидных частиц (коагуляция).

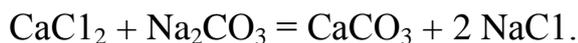
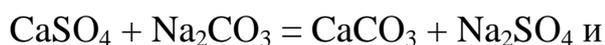
Умягчение - важнейшая часть водоподготовки технической и технологической воды. Умягчением называется частичное или полное удаление из воды солей кальция и магния с целью снижения ее жесткости. Обычно в процессе умягчения жесткость понижают до некоторого допустимого значения (предельно допустимая жесткость  $J_{п}$ ), которое выбирается в зависимости от требований, предъявляемых к умягченной воде.

Методы умягчения подразделяются на физические (кипячение, дистилляция, электромагнитная обработка), химические и физико-химические. Химические методы заключаются в обработке воды различными реагентами, которые переводят растворенные в воде соли кальция, магния и железа в труднорастворимые соединения, удаляемые в виде осадка. К химическим методам относятся содовонатронный, известковосодовый и фосфатный. К физико-химическим методам относят метод ионного обмена.

*При содовонатронном методе* умягчения воду обрабатывают смесью карбоната натрия и гидроксида натрия. При этом растворимые бикарбонаты кальция и магния, определяющие временную (бикарбонатную) жесткость воды, реагируют с гидроксидом натрия, переходя в труднорастворимые их карбонаты:



Сульфаты и хлориды кальция и магния, являющиеся причиной постоянной жесткости, реагируют с карбонатом натрия и также образуют карбонаты:



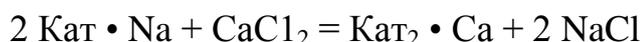
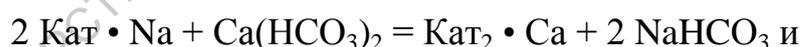
Для снижения временной жесткости умягчаемую воду предварительно нагревают. При этом бикарбонаты частично переходят в карбонаты:



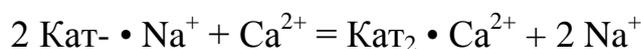
Выпавшие в осадок труднорастворимые карбонаты кальция и магния отделяют от умягченной воды отстаиванием и фильтрованием.

При ионнообменном методе умягчения воду пропускают через слой *ионита* — твердого, труднорастворимого минерального или органического вещества, способного обмениваться ионами с раствором (умягчаемой водой). Для умягчения воды применяют *катиониты* — вещества, способные обменивать ионы из раствора на катионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ . К ним относятся сульфуголь, синтетические и природные алюмосиликаты (цеолиты, пермутит, глауконит) и высокомолекулярные соединения, содержащие кислотные группы  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$ , в которых атомы водорода способны обмениваться на атомы металлов. Обычно для умягчения воды применяют  $\text{Na}$ -катиониты.

При пропускании воды, содержащей соли кальция и магния, через  $\text{Na}$ -катионит в системе «ионит-раствор» протекают реакции:



или в ионной форме:



Аналогично протекают реакции с солями магния.

Здесь и далее «Кат $\cdot$ » — фрагмент молекулы катионита, соединенный с ионами (матрица).

В результате протекания приведенных выше реакций из умягчаемой воды удаляются ионы кальция и магния и снижается ее общая жесткость. Технологической характеристикой ионитов, катионитов, в частности,

является *емкость поглощения*, или *обменная емкость* их — для катионитов  $E_k$ .

Ее выражают в ммоль на  $m^3$  катионита. Она представляет число молей ионов, поглощаемых катионитом до момента проскока — появления в воде, прошедшей через катионит, ионов кальция и магния.

Емкость поглощения рассчитывается по формуле:

$$E_k = \frac{(J_0 - J_{пр}) \cdot V_0 \cdot 1000}{V_k}$$

где:  $J_0$  — общая жесткость воды, ммоль/л,

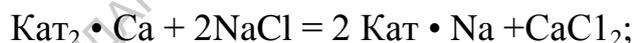
$J_{пр}$  — предельно допустимая жесткость умягченной воды, ммоль/л,

$V_0$  — объем воды, прошедшей через катионит до достижения  $J_{пр}$ , л

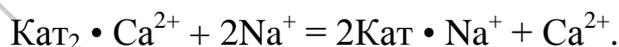
$V_k$  — объем катионита,  $m^3$ .

Емкость поглощения катионитов зависит от их природы, например, для сульфогля она составляет  $1000 \text{ моль}/m^3$ , для алюмосиликатов —  $850 \text{ моль}/m^3$ .

Приведенные реакции ионного обмена обратимы, поэтому Na-катиониты, исчерпавшие свою емкость поглощения, могут быть регенерированы пропусканием через них раствора хлорида натрия концентрацией 5 - 10% м.д. При этом протекает реакция (для соединений кальция):



или в ионной форме



## Лабораторная работа №1

### «Технический анализ водопроводной воды»

**Цель работы.** Ознакомление с методами анализа и определение жесткости, содержания оксида углерода (IV), свободного хлора, сухого остатка и окисляемости водопроводной воды.

*Посуда и оборудование:* колбы конические, пипетки, стаканы стеклянные, цилиндры мерные, склянка емкостью 2000 — 3000 мл, бюретки, воронки, чашка фарфоровая, запаянные капилляры.

*Реактивы.* Перманганат калия (раствор 0,005 моль/л). Серная кислота (25% раствор). Щавелевая кислота (раствор 0,002 моль/л). Соляная кислота (0,1 моль/л). Трилон Б (раствор 0,05 моль/л). Индикаторы. Аммиак (25% раствор). Хлорид аммония (20% раствор). Гидроксид натрия (раствор 0,01 моль/л). Сегнетова соль. Иодид калия (10% раствор). Крахмал (раствор). Тиосульфат натрия (раствор 0,01 моль/л).

Методика выполнения работы.

#### **а) Отбор пробы воды для анализа**

На водопроводный кран надевают резиновую трубку, открывают кран и спускают воду в раковину в течение нескольких минут. Затем конец трубки опускают на дно склянки для отбора проб и наполняют склянку водой так, чтобы она некоторое время переливалась через край ее. По наполнении склянки трубку из нее вынимают и закрывают склянку пришлифованной пробкой.

#### **б) Определение карбонатной жесткости воды**

В две конические колбы отбирают пипеткой по 100 мл воды из склянки для отбора пробы и добавляют по 5 капель раствора метилового оранжевого. Содержимое одной из колб титруют соляной кислотой до перехода окраски из желтой в оранжевую. Изменение окраски наблюдают, сравнивая ее с окраской жидкости во второй колбе.

#### **в) Определение общей жесткости воды**

Выполнение анализа включает: приготовление титрованного раствора трилона Б, приготовление буферного аммиачного раствора, приготовление раствора индикатора, титрование пробы воды.

*Приготовление титрованного раствора трилона Б.* Для получения раствора концентрацией 0,05 моль/л навеску вещества 18,61 г (молярная масса трилона Б равна 372,25) растворяют в 1000 мл дистиллированной воды

и фильтруют. Точный титр раствора устанавливают по фиксаналу сульфата магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

*Приготовление буферного аммиачного раствора.* Смешивают 100 мл раствора аммиака с 100 мл раствора хлорида аммония и разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл.

*Приготовление раствора индикатора.* 0,5 г кислотного хрома темно-синего растворяют в 20 мл приготовленного аммиачного буферного раствора и разбавляют этанолом до 100 мл.

*Титрование пробы воды.* В коническую колбу вносят из склянки для отбора проб 100 мл воды и добавляют 5 мл буферного раствора и 8 капель раствора индикатора. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б, прибавляя его по каплям и встряхивая колбу после каждой капли, до перехода окраски из красно-фиолетовой в серовато-синюю.

#### **г) Расчет постоянной жесткости воды**

Постоянную жесткость рассчитывают по полученным значениям общей и карбонатной жесткости как их разность.

#### **д) Определение содержания оксида углерода (IV) в воде.**

Выполнение анализа состоит из приготовления буферного раствора и титрования пробы воды.

*Приготовление буферного раствора.* 1 г гидроксида натрия и 50 г сегнетовой соли (двойная соль натрия и калия винной кислоты состава  $KOOC - (CH_2)_2 - COONa \cdot 4H_2O$ ) растворяют в 100 мл дистиллированной воды и фильтруют.

*Титрование пробы воды.* В две конические колбы с помощью мерного цилиндра *быстро* отмеряют по 200 мл воды из склянки для отбора проб. В первую колбу добавляют 0,2 мл 1 процента раствора фенолфталеина. Во второй колбе готовят эталонный раствор. Для этого в колбу добавляют 2,5 мл буферного раствора и 0,2 мл 0,01%-ного раствора фенолфталеина. Колбы закрывают пробками и встряхивают. Содержимое первой колбы титруют раствором гидроксида натрия до появления не исчезающей в течение пяти

минут розовой окраски, совпадающей с окраской эталонного раствора во второй колбе.

#### **е) Определение содержания свободного хлора в воде**

В коническую колбу отбирают пипеткой из склянки для отбора проб 20 мл воды, добавляют с помощью мерного цилиндра 10 мл раствора иодида калия и пипеткой — 3 мл раствора крахмала. Содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски раствора.

#### **ж) Определение окисляемости воды**

В коническую колбу помещают запаянные с одного конца капилляры, отмеряют в нее пипеткой 100 мл воды из склянки для отбора проб и добавляют с помощью мерного цилиндра 5 мл серной кислоты и из бюретки — 20 мл раствора перманганата калия. Содержимое колбы нагревают на сетке до кипения и слабо кипятят *точно* 10 минут, после чего *немедленно(!)* добавляют из бюретки 20 мл раствора щавелевой кислоты и титруют тем же раствором перманганата до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение одной минуты.

#### **з) Определение сухого остатка воды**

Фарфоровую чашку прокаливают в пламени горелки, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. В чашку отмеряют пипеткой из склянки для отбора проб 100 мл воды, которую предварительно отфильтровывают. Чашку устанавливают на водяную баню и выпаривают воду досуха. Затем чашку с остатком сушат в сушильном шкафу при 105°C до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

#### **и) Расчеты**

По полученным данным рассчитывают перечисленные выше характеристики водопроводной воды.

Карбонатную жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_{\text{к}} = \frac{V_1 \times C_1 \times 1000}{V}$$

Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_0 = \frac{V_2 \cdot k \cdot C_2 \cdot 1000}{V} = 0,5k \cdot V_2 \cdot \text{ммоль/л}$$

где:  $V = 100$  — объем пробы воды, мл;

$V_1$  — объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

$V_2$  — объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

$C_1 = 0,1$  — концентрация соляной кислоты, моль/л;

$C_2 = 0,05$  — концентрация раствора трилона Б, моль/л;

$k$  — поправочный коэффициент раствора трилона Б.

Некарбонатную жесткость рассчитывают по формуле:

$Ж_H = Ж_0 - Ж_K$  моль/л.

Содержание оксида углерода (IV) рассчитывают по формуле:

$$C_{CO_2} = \frac{0,00044 \cdot V_3 \cdot 1000 \cdot 1000}{V} = 2,2 \cdot V_3 \text{ мг/л}$$

где:  $V = 200$  — объем пробы воды, мл;

$V_3$  — объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, мл;

0,00044 — количество оксида углерода (IV), эквивалентное 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,01 моль/л, г.

Содержание свободного хлора рассчитывают по формуле:

$$C_{Cl} = \frac{0,000355 \cdot k \cdot V_4 \cdot 1000 \cdot 1000}{V} = 17,75k \cdot V_4 \text{ мг/л}$$

где:  $V = 20$  — объем пробы воды, мл;

$V_4$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл;

$k$  — поправочный коэффициент раствора тиосульфата;

0,000355 — количество хлора, эквивалентное 1 мл раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,01 моль/л, г.

Окисляемость воды рассчитывают по формуле (в мг перманганата калия):

$$C_{\text{пм}} = \frac{(V_5 + V_6 - V_7) \cdot 0,00008 \cdot 1000 \cdot 1000}{V} = 3,16V_6 \text{ мг/л}$$

или по формуле (в мг кислорода)

$$C_{\text{кис}} = \frac{(V_5 + V_6 - V_7) \cdot 0,00008 \cdot 1000 \cdot 1000}{V} = 0,8V_5 \text{ мг/л}$$

где:  $V = 100$  — объем пробы воды, мл;

$V_5 = 20$  — объем раствора перманганата калия, введенного в колбу, мл;

$V_6$  — объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование, мл;

$V_7 = 20$  — объем раствора щавелевой кислоты, введенного в колбу, мл;

0,000316 — количество перманганата калия в 1 мл раствора концентрацией 0,002 моль/л, г;

0,00008 — количество кислорода, эквивалентное 1 мл раствора перманганата калия концентрацией 0,002 моль/л, г.

Содержание сухого остатка рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{ост}} = \frac{(a - b) \cdot 1000 \cdot 1000}{V} = 10000(a - b) \text{ мг/л}$$

где:  $a$  — масса чашки с сухим остатком, г;  $b$  — масса пустой чашки, г;  $V = 100$  — объем пробы воды, мл. Рассчитанные показатели водопроводной воды, то есть до умягчения, заносят в сводную таблицу.

## Лабораторная работа № 2

### «Умягчение водопроводной воды»

**Цель работы:** умягчение воды, используя химический (содовонатронный) и физико-химический (ионообменный) методы.

**Посуда и оборудование:** конические колбы, воронки, пипетки, обратный воздушный холодильник, мерный цилиндр, бумажные фильтры, катионообменник.

Катионообменник или ионитовая колонка — это стеклянная трубка длиной 60 — 80 см и диаметром 2 — 3 см с оттянутым концом, снабженным краном. В нижнюю часть трубки впаяна перфорированная стеклянная пластинка. Трубка на высоту 50 — 60 см заполнена катионитом.

*Реактивы:* Гидроксид натрия. Карбонат натрия. Хлорид натрия (7% раствор). Нитрат серебра (раствор). Na — катионит (сульфоуголь, ионит КУ-2 и др.).

#### Методика выполнения работы

##### **а) Умягчение воды содовонатронным методом.**

Для умягчения воды предварительно готовят раствор умягчителя. Для этого в 1 л дистиллированной воды растворяют 15 г гидроксида натрия и 21 г карбоната натрия и раствор фильтруют. Раствор может сохраняться.

В колбу отмеряют из склянки для отбора проб 200 мл воды и добавляют пипеткой 2 мл раствора умягчителя. Колбу закрывают пробкой с вставленным в нее обратным холодильником (воздушным) и кипятят на сетке в течение 10 минут, не допуская испарения воды через холодильник. По окончании кипячения умягченную воду фильтруют через складчатый бумажный фильтр, охлаждают до комнатной температуры и определяют в ней общую жесткость по методике, описанной выше.

##### **б) Умягчение воды ионнообменным методом.**

Выполнение работы состоит из подготовки ионообменника к работе и собственно умягчения воды.

*Подготовка ионообменника к работе.* Перед работой катионит регенерируют, насыщая его ионами натрия. Для этого в вертикально расположенный ионообменник заливают через воронку 600 мл раствора хлорида натрия со скоростью около 20 мл в минуту. Скорость прохождения раствора через катионит регулируют с помощью крана. Затем, для удаления избытка хлорида натрия, регенерированный катионит промывают дистиллированной водой до полного исчезновения в промывных водах

ионов хлора (проба с раствором нитрата серебра). Обычно на промывку расходуется около 1000 мл дистиллированной воды.

*Умягчение воды.* Через подготовленный катионообменник медленно пропускают 200 мл воды из склянки для отбора проб, регулируя скорость протекания ее краном. Умягченную воду собирают в коническую колбу и определяют в ней общую жесткость по методике, указанной выше.

### **в) Расчеты и оформление результатов.**

Результаты анализа воды до умягчения (по всем показателям) и результаты определения общей жесткости ее после умягчения содовонатронным и ионнообменным методами сводят в таблицу 1. На основании полученных данных делают вывод об эффективности метода умягчения и относят воду к соответствующей категории жесткости.

Таблица 1

Вода	$J_o$	$J_k$	$J_n$	$C_{O_2}$	$C_{CO_2}$	$C_{п.м}$	$C_{ост}$	Кат
До умягчения								
После умягчения								
методом:								
содовонатронным								
ионнообменным								

По результатам умягчения воды ионнообменным методом рассчитывают объем воды, который может быть умягчен пропусканьем ее через лабораторный катионообменник. Для расчета принять:  $E_k = 1000$  моль/м<sup>3</sup>, размеры колонки — лабораторные, общую жесткость воды до и после умягчения — из результатов работы.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие катионы называют ионами жесткости?
2. Какой технологический показатель качества воды называют жесткостью?
3. Как осуществить умягчение воды методом осаждения? Какие реагенты используют? Какие реакции протекают?
4. Можно ли умягчить воду с помощью ионного обмена?

5. Какой процесс следует проводить для умягчения воды: катионный или анионный? Почему?
6. Как определяют общую жесткость воды?
7. Как определяют карбонатную жесткость воды?

## **Тема 2: «Минеральные удобрения»**

Удобрения - это вещества, содержащие элементы, необходимые для питания растений или регулирования свойств почвы.

По химическому составу удобрения делятся на:

- а) минеральные (неорганические) удобрения (азотные, фосфорные, калийные)
- б) органические и органоминеральные (гуминовые удобрения, жидкие гуминовые органоминеральные удобрения и подкормки)
- в) бактериальные.

Минеральные удобрения - вещества неорганического происхождения, т. е. те, в образовании которых живая природа участия не принимала. По сути, это обычные минералы (составные части горных пород), в которых наиболее важную роль играют те или иные химические элементы.

Для изготовления минеральных удобрений используют природное сырье (фосфориты, селитры и др.), а также побочные продукты и отходы некоторых отраслей промышленности, например сульфат аммония - побочный продукт в коксохимии и производстве капрона. Минеральные удобрения получают в промышленности или механической обработкой неорганического сырья, например измельчением фосфоритов, или с помощью химических реакций. Выпускают твердые и жидкие минеральные удобрения.

Минеральные удобрения содержат элементы питания в виде минеральных солей. Преимущественно их получают искусственным путем из природных соединений или синтезируют в промышленных условиях.

Минеральные удобрения могут быть простыми (односторонними) и комплексными (многосторонними).

Простые удобрения содержат один основной элемент питания: азот, фосфор или калий.

Комплексные удобрения содержат два и более компонента.

По действующему, питательному элементу минеральные удобрения подразделяют на макроудобрения: азотные, фосфорные, калийные и микроудобрения (борные, молибденовые и т. д.).

Макроудобрения - азот, фосфор, калий, магний, кальций, сера - элементы, которые входят в состав растений, а следовательно, и потребляются в значительных количествах.

Микроудобрения (борные, цинковые, марганцевые и пр.) содержат химические элементы, которые вовлекаются в растения в очень малых количествах. Соответственно и потребление растениями этих элементов значительно ниже.

Азот необходим растениям для создания хлорофилла и витаминов. При плохом азотном питании содержание хлорофилла в листьях уменьшается, они теряют интенсивную зеленую окраску, становятся светло-зелеными, размер листовой пластинки уменьшается, рост побегов ослабевает. Растения поглощают азот в течении вегетационного периода неравномерно. Наибольшее количество его потребляется в период усиленного роста листьев, побегов и плодов. Интенсивность потребления азота зависит от погодных условий и влажности почвы. При засухе обилие азота не нужно, оно даже вредит растениям.

Фосфор усиливает способность клеток удерживать воду и этим повышает устойчивость растений против засухи и низких температур. При достаточном питании, фосфор ускоряет переход растений из вегетативной фазы в пору плодоношения. Фосфор положительно влияет на качество плодов - способствует увеличению в них сахара, жиров, белков. При

недостатке фосфора возникает опасность нарушения белкового обмена - растения плохо усваивают азотные удобрения.

Особенно чувствительны к недостатку фосфора однолетние растения. Повышенное количество фосфора необходимо в начале роста растения, когда появляются проростки и всходы, а также при вступлении растения в пору плодоношения.

Калий помогает растениям усваивать углекислоту из воздуха, способствует передвижению углеводов(сахаров), повышает зимостойкость и засухоустойчивость, оказывает положительное влияние на лежкость(способность храниться) плодов. При недостатке калия снижается сопротивляемость растений к грибковым заболеваниям.

## **Фосфорные удобрения**

### **Получение двойного суперфосфата**

В настоящее время в технологии производства удобрений основное внимание уделяется производству концентрированных и сложных удобрений.

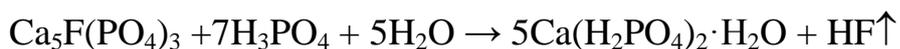
Сырьем для получения фосфорных удобрений служат природные минералы – апатиты и фосфориты, содержащие фосфор в виде нерастворимых солей трикальций фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  или фторапатита  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ . Флотационные концентраты апатито-нефелиновой руды и фосфоритов содержат 39...41 и 20...30%  $\text{P}_2\text{O}_5$  соответственно.

При обработке природных фосфатов серной кислотой получают простой суперфосфат, при разложении фосфатов фосфорной кислотой – двойной суперфосфат.

Простой суперфосфат относится к сравнительно дешевым универсальным удобрениям, широко применяемым в сельском хозяйстве, но содержит сравнительно малое количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  (16...20%) и большое количество балласта ( $\text{CaSO}_4$ ). Он представляет собой серый порошок (или гранулы), содержащий водорастворимый  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси с  $\text{CaSO}_4$ .

Двойной суперфосфат содержит 40...50%  $P_2O_5$  в виде монокальцийфосфата  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  с примесями фосфатов Fe, Al и кремнезема и является концентрированным фосфорным удобрением.

Получение двойного суперфосфата осуществляется в результате взаимодействия измельченных природных фосфатов с разбавленной фосфорной кислотой (53...54%  $P_2O_5$ ) в реакционной камере:



Содержащиеся в сырье примеси полуторных окислов железа и алюминия, известняка и других веществ также реагируют с фосфорной кислотой:



В результате кристаллизации монокальцийфосфата “схватывается” и затвердевает реакционная масса. Этот процесс протекает в течение 1...1,5 ч. Окончательная кристаллизация и формирование кристаллов  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  происходит во время дозревания продукта на складе.

Разложение апатита фосфорной кислотой можно разделить на 2 этапа.

На первом этапе в жидкой фазе идет сравнительно быстрая диффузия фосфорной кислоты и быстрая реакция на поверхности зерен апатита.

Второй этап медленный, протекает после насыщения раствора монокальцийфосфатом и начала его кристаллизации. Скорость его лимитируется диффузией фосфорной кислоты через твердую корку продуктов реакции, покрывающую зерна апатита.

Скорость медленных диффузионных стадий подвода реагентов в зону реакции и кристаллизации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  можно увеличить повышением концентрации фосфорной кислоты до оптимального значения, применением ее избытка и перемешиванием реакционной массы. Таким путем достигается повышение движущей силы и коэффициента массопередачи, увеличивается и обновляется межфазная поверхность. На практике оптимальной

концентрацией считают 70...74%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а оптимальный избыток составляет 5% от стехиометрической нормы.

В промышленности двойкой суперфосфат получают камерным и поточным методами.

В первом случае в смесителе производят механическое смешение фосфатного сырья с фосфорной кислотой. Образующаяся пульпа передается в реакционную камеру непрерывного действия – вертикальный железобетонный цилиндр со стальным кожухом и футеровкой из кислотоупорных диабазовых плиток. Цилиндр вместе с железобетонным днищем медленно вращается на роликовых опорах вокруг неподвижной чугунной трубы, предназначенной для выгрузки суперфосфата. В зоне выгрузки имеется фрезер, вращающийся в направлении, противоположном вращению камеры. Камера вращается со скоростью один оборот за 1,5...2,5 ч. За это время происходит схватывание и созревание суперфосфатной массы. Готовый суперфосфат срезается ножами фрезера, проваливается в чугунную трубу и направляется на склад для дозревания, то есть формирования кристаллов монокальцийфосфата.

Основной недостаток камерного способа – необходимость применения концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для разложения фосфатного сырья и длительного вылеживания продукта на складе для дозревания. Поэтому требуются дополнительные затраты на упарку экстракционной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , на сооружение складов и перемешивание продукта при дозревании. Кроме того, при дозревании на складе выделяются фтористые газы, отравляющие воздух.

Более прогрессивны непрерывные поточные системы производства двойного суперфосфата, непосредственно выдающие гранулированный продукт без дозревания на складе получаемый с помощью неупаренной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для разложения сырья. Такие системы менее отравляют окружающую среду и имеют более высокие экономические показатели.

## Лабораторная работа №3

### «Получение двойного суперфосфата»

**Цель работы:** получение двойного суперфосфата и определение технологических показателей процесса.

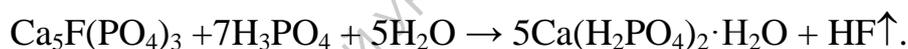
**Посуда и оборудование:** фарфоровый стакан, механическая мешалка, мерный цилиндр, ареометр, водяная баня, сушильный шкаф, коническая колба, мерная колба, пипетки.

**Реактивы:** фосфорная кислота, апатит (или фосфат кальция), трилон Б, индикатор кислотный хромсиний, аммиачная буферная смесь, 0,1М раствор гидроксида натрия, метиловый оранжевый.

Методика выполнения работы

#### **а) Получение двойного суперфосфата.**

Взвешивают в чашке навеску апатита – 25 г. Необходимое количество кислоты рассчитывают, исходя из массы взятого исходного сырья, его состава, концентрации фосфорной кислоты по стехиометрическому уравнению



На одну весовую часть  $\text{P}_2\text{O}_5$  апатита требуется  $7/3 = 2,33$  в.ч. фосфорной кислоты.

Следовательно, количество  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , необходимое для разложения  $q$  г апатитового концентрата, можно определить по формуле:

$$A = \frac{2,33 \cdot C_1 \cdot q}{C_2},$$

где:  $C_1$  – содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исходном сырье (40%);

$C_2$  – содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорной кислоте (52%);

$q$  – навеска апатитового концентрата.

В этом расчете не учтен незначительный расход  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на взаимодействие с примесями. Поэтому тактически количество кислоты берут с избытком 1...10% (в зависимости от задания).

Для получения двойного суперфосфата рассчитанное и взвешенное количество  $\text{H}_3\text{PO}_4$  заданной концентрации (в пределах 50...54%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в зависимости от задания) заливает в фарфоровый стакан емкостью 0,5 л. Кислоту в стакане нагревают на водяной бане до  $50^\circ\text{C}$  и при интенсивном перемешивании стеклянной (или механической) мешалкой всыпают навеску апатитового концентрата. Апатит засыпают медленно тонкой струйкой в течение 1,5...2 мин, затем продолжают перемешивание еще 3...5 мин при  $60...70^\circ\text{C}$  (стакан установлен на водяной бане). Введу выделения газообразного  $\text{HF}$ , описанная выше операция проводится под тягой. Затем стакан с реакционной массой вынимают из бани, тщательно обтирают и переносят в термостат, где массу выпаривают в течение 1,5 ч при  $95^\circ\text{C}$  и происходит созревание двойного суперфосфата. По истечении этого времени стакан вынимают из термостата, охлаждают, взвешивают и находят массу полученного продукта  $\text{C}_{\text{с-ф}}$ . Полученный суперфосфат измельчают в ступке и отбирают пробы на анализ. В пробе производят определение содержания усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  и свободной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

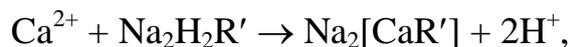
#### **б) Приготовление водной вытяжки**

Навеску двойного суперфосфата 2,5 г ( $q_1$ ) помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной вода, встряхивают 30 мин, затем фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу на 250 мл и промывают водными, оставшимися после промывки конической колбы с исходным раствором и осадком на фильтре, доводят объем раствора до метки.

#### **в) Определение усвояемого $\text{P}_2\text{O}_5$**

Определение усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  в двойном суперфосфате производят в водной вытяжке трилометрическим методом. Этот метод основан на количественном анализе в растворе ионов кальция при помощи титрованного раствора трилона Б. Трилон Б – комплексное соединение – динатриевая соль

этилендиаминотетрауксусной кислоты:  $(\text{NaOOCCH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ .



где R' – кислотный остаток этилендиаминотетрауксусной кислоты.

Раствор трилона Б готовят растворением 18,62 г реактива в 300...400 мл дистиллированной воды. Раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью на 1 л, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

По результатам титрования рассчитывают содержание в растворе CaO и связанной с ионами кальция водорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$  в виде  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Анализируемый раствор из мерной колбы наливают в бюретку и титруют им 0,1н раствор трилона Б. Для этого 4...5 мл титрованного раствора трилона Б (точно из бюретки) наливают в коническую колбу, добавляют 70...60 мл дистиллированной воды, 10 мл буферной смеси и 0,5 мл индикатора кислотного хромсинего и медленно титруют анализируемым раствором, энергично встряхивая после добавления каждой капли, до перехода фиолетовой окраски в малиновую. Для каждого анализа титруют три параллельных пробы, причем первое титрование является ориентировочным, при котором грубо определяется объем анализируемого раствора, требуемый для изменения окраски индикатора.

Буферную смесь готовят растворением 67 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (х.ч.) в небольшом объеме воды и смешивают с 570 мл 25% раствора аммиака в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Расчет содержания CaO в навеске (масс.%) проводят по формуле

$$C_{\text{CaO}} = \frac{K \cdot V \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{V_1 \cdot q_1},$$

где V – объем 0,1н трилона Б, взятый для анализа, мл;

K – поправочный коэффициент к титру 0,1н раствора трилона Б;

$V_1$  – объем анализируемого раствора, израсходованный на титрование, мл;

$q$  – навеска двойного суперфосфата;

0,0028 – количество CaO, эквивалентное содержанию трилона Б в мл 0,1н. раствора, г.

На основании полученных результатов рассчитывают содержание в навеске  $P_2O_5$ , связанного с CaO по формуле

$$C_{P_2O_5} = \frac{C_{CaO} \cdot 142}{56}, \text{ масс.}\%$$

где.  $C_{CaO}$  – содержание CaO в навеске, масс. %.

#### г) Определение содержания свободной фосфорной кислоты

Фосфорную кислоту определяют титрованием 100 мл той же водной вытяжки из двойного суперфосфата (что и для трилонометрического определения CaO) 0,1М раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого.

Расчет производят по формуле:

$$C_{P_2O_5(\text{своб})} = \frac{0,0071 \cdot K_1 \cdot V_2 \cdot 250 \cdot 100}{100 \cdot q_1} = \frac{K_1 \cdot V_2 \cdot 1,775}{q_1},$$

где 0,0071 – количество  $P_2O_5$ , эквивалентное 1 мл 0,1н раствора NaOH;

$K_1$  – поправка к титру 0,1н раствора NaOH;

$V_2$  – объем 0,1н раствора NaOH, израсходованный на титрование.

#### д) Расчеты и оформление результатов

Записать методику (ход выполнения) работы и произвести необходимые расчеты.

1. Выход двойного суперфосфата  $x$  в расчете на взятое сырье:

$$x = \frac{C_{c-ф}}{q + A} \cdot 100, \text{ масс.}\%$$

где  $C_{c-ф}$  – масса полученного суперфосфата;

$A$  – масса взятой фосфорной кислоты;

$q$  – масса исходного фосфата (сырья).

2. *Соотношение концентраций  $P_2O_5$  в продукте и исходном сырье*

$$\frac{C_{P_2O_5}^{общ}(c-\phi)}{C_{P_2O_5}^{сырьё}}.$$

Общее содержание  $P_2O_5$  в полученном продукте можно рассчитать, исходя из содержания  $P_2O_5$  в исходном фосфате, и количества  $P_2O_5$ , введенного в систему в виде  $H_3PO_4$ :

$$C_{P_2O_5}^{общ} = \frac{(C_1 \cdot q + C_2 \cdot A) \cdot 100 \text{ масс}\%}{C_{c-\phi}},$$

где  $C_1$  – содержание  $P_2O_5$  в исходном фосфате в долях единицы;

$C_2$  – содержание  $P_2O_5$  в  $H_3PO_4$  в долях единицы.

3. *Коэффициент разложения фосфата* рассчитывается из отношения содержания усвояемой  $P_2O_5$  (водорастворимого) в суперфосфате к общему содержанию в нем  $P_2O_5$ :

$$\eta = \frac{C_{P_2O_5}^{усв}}{C_{P_2O_5}^{общ}}.$$

4. *Степень использования фосфорной кислоты*

$$\alpha = \frac{C_2 \cdot A - C_{P_2O_5}^{общ} \cdot C_{c-\phi}}{C_2 \cdot A} \cdot 100 \text{ масс}\%.$$

**Контрольные вопросы:**

1. Перечислите основные виды фосфорных комплексных минеральных удобрений.
2. Какие соединения получают кислотным разложением фосфатного сырья? Приведите примеры разложения фосфатов.
3. Укажите промышленные методы производства фосфорной кислоты
4. Как влияет концентрация серной кислоты на скорость разложения фосфатов?

5. К какому виду кислотного разложения относится производство двойного суперфосфата? Почему это минеральное удобрение называется безбалластным?

6. В чем заключается преимущество поточного метода производства двойного суперфосфата?

### **Калийные удобрения**

Основным сырьем для производства калийных удобрений являются сильвинит – смесь  $KCl$  и  $NaCl$  и карналит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Сильвиниты содержат от 20 до 40%  $KCl$ , от 58 до 78%  $NaCl$ , а также примеси  $MgCl_2$ ,  $CaSO_4$  и др. Сильвиниты применяются в больших количествах в качестве удобрения непосредственно в сыром виде после предварительного измельчения.

Для получения концентрированных удобрений и удаления вредных примесей, которыми являются, например, хлористый натрий в сильвините или хлористый магний в карналите, калийные минералы подвергаются переработке.

Разделение сильвинита на составляющие компоненты может быть достигнуто флотацией или растворением и кристаллизацией. Во втором случае пользуются различной растворимостью в воде солей калия и натрия при различной температуре (таблица 2).

Таблица 2

Температура °С	Растворимость чистых солей в г соли на 100г воды		Растворимость при совместном присутствии обеих солей в осадке в 7 г соли на 100г воды	
	$KCl$	$NaCl$	$KCl$	$NaCl$
25	36,96	35,63	16,28	29,38
100	56,20	39,40	35,16	27,39

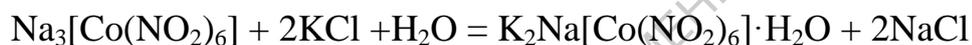
С повышением температуры растворимость хлористого калия сильно возрастает, растворимость же хлористого натрия увеличивается очень

незначительно. На этом основано выделение KCl из сильвинита, что достигается охлаждением его из растворов.

Так как при растворении сильвинита при повышенной температуре в раствор переходит значительно больше KCl, чем NaCl, а последующее охлаждение раствора практически не уменьшает растворимости NaCl, то при охлаждении в осадок выпадает KCl, значительно менее растворимый на холоду.

В основе метода анализа хлористого калия: лежит осаждение калия из водных растворов его солей в виде двойной комплексной соли – гексанитрокобальтат (III) калия-натрия.

$K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$  по реакции:



Гексанитрокобальтат (III) натрия хорошо растворим в воде, но его растворы неустойчивы и разлагаются (запах окислов азота), поэтому необходимо пользоваться свежеприготовленным раствором.

#### Лабораторная работа № 4

##### «Получение хлористого калия из сильвинита»

**Цель работы:** получить из сильвинита некоторое количество хлористого калия, сделать его анализ, вычислить выход KCl и рассчитать процентное содержание в продукте хлористого калия.

**Посуда и оборудование:** термостойкий стакан, технические весы, бумажный фильтр, воронки, сушильный шкаф.

**Реактивы:** сильвинит, дистиллированная вода, гексанитрокобальтат(III) натрия, хлорид калия, уксусная кислота.

Методика выполнения работы

##### а) Получение хлорида калия.

Для растворения сильвинита в термостойкий химический стакан наливают 100 мл маточного раствора (оставленного студентами предыдущих групп) или 100 мл воды и помещают 50 г мелкоизмельченного сильвинита, взвешенного на технических весах.

Выщелачивание сильвинита производят при нагревании до 100°C на асбестированной сетке при непрерывном механическом перемешивании мешалкой в течении 15-20 минут.

После выщелачивания сильвинита через 2-3 минуты горячий раствор декантируют от осадка в другой стакан, в который добавляют еще 50 сильвинита и смесь вновь нагревают до 100°C при перемешивании. Затем раствор отделяют от осадка через обычный бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования. Осадок, представляющий смесь солей, сдают лаборанту.

Стакан с фильтратом охлаждают до температуры 50-60°C, а затем помещают в кристаллизатор с температурой воды 15-18°C и изредка перемешивают содержимое стеклянной палочкой. Через 10-15 минут осадок хлористого калия отфильтровывают через бумажный фильтр, смывая оставшиеся кристаллы из стакана фильтратом. Оставшийся фильтрат после выделения хлористого калия (маточный раствор) оставляют для работы следующей группе студентов.

Осадок KCl с фильтром помещают в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100-110°C, осадок взвешивают (фильтр удалить) и вычисляют выход хлористого калия от взятого количества KCl в сильвините по следующей формуле

$$\gamma = \frac{C}{F} * 100\%$$

где  $\gamma$  - выход продукта; C – вес концентрата, т.е. хлористого калия; F – вес исходного материала, т.е. сильвинита.

Выходом называется отношение веса концентрата (C) к весу исходного материала (F) выраженное в процентах.

#### **б) Анализ хлорида калия.**

Для определения процентного содержания KCl в полученном продукте на аналитических весах берут навеску 0,20-0,25г (с точностью до 0,001г),

помещают в химический стакан емкостью 150 мл и растворяют в 20-25 мл воды. Затем подкисляют 2-4 мл уксусной кислоты и при периодическом перемешивании стеклянной палочкой приливают 40-50 мл гексанитрокобальтата(III) натрия. Гексанитрокобальтат(III) натрия хорошо растворим в воде, но его растворы неустойчивы и разлагаются, поэтому необходимо пользоваться свежеприготовленным раствором. На технических весах отвешивают гексанитрокобальтата(III) натрия приблизительно в два раза больше, чем стехиометрического.

При смешении растворов гексанитрокобальтата(III) натрия и хлористого калия наблюдается выпадение желтого осадка  $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ . Осадок отфильтровывают и промывают несколько раз 10% раствором уксусной кислоты до бледно-желтой окраски фильтрата и затем 10-20 мл спирта. Фильтр с осадком высушивают в сушильном шкафу при  $110^\circ C$ , взвешивают на аналитических весах и рассчитывают весовое и процентное содержание KCl в навеске.

Аналитический фактор для определения хлористого калия по весу  $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O = 0,3285$ . Умножив аналитический фактор на вес полученного желтого осадка находят вес хлористого калия в навеске. Обычно аналитическим фактором пользуются при массовых анализах.

Например, для анализа взяли 0,2г хлористого калия, а полученный промытый и высушенный желтый осадок (за вычетом веса фильтра) весит 0,54г. Из уравнения реакции видно, 454,13г  $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$  соответствуют  $74,6 \cdot 2 = 149,2$ г KCl, какому количеству KCl соответствуют 0,54г кобальтнитрита калия определим из следующего соотношения

$$A_{KCl} = \frac{149,2 * 0,54}{454,13} = 0,1783г$$

Тот же результат получим, если аналитический фактор умножим на 0,54.

Зная вес взятой навески для анализа пробы хлористого калия и его истинное содержание по результатам анализа вычисляют процентное содержание KCl в сильвините.

#### ***в) Расчеты и оформление результатов***

Записать методику (ход выполнения) работы и произвести необходимые расчеты.

#### ***Контрольные вопросы:***

1. Какие методы используются для выделения хлорида калия из сильвинита?
2. В какой среде и почему проводятся размол и флотацию калийного сырья (сильвинита)?
3. На чем основан галлургический метод выделения хлорида калия из сильвинита? Какие требования предъявляют к щелоку, циркулирующему в системе?
4. В чем преимущества и недостатки галлургического метода выделения хлорида калия перед флотационным?

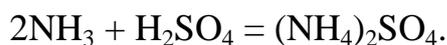
#### **Азотные удобрения**

Азотные удобрения подразделяются на следующие классы:

1. Аммиачные, содержащие азот в форме катиона (сульфаты аммония и фосфаты аммония).
2. Нитратные, содержащие азот в форме аниона (нитрат кальция, нитрат натрия и нитрат калия).
3. Аммиачно-нитратные, содержащие азот в катионе и анионе (аммиачная селитра).
4. Амидные, содержащие азот в форме — NH<sub>2</sub>, (мочевина).

Азот необходим для роста растений и входит в состав всех белков, витаминов и т. д. При взаимодействии аммиака с кислотами или гидроксидов металлов с азотной кислотой образуются азотные удобрения.

Сульфат аммония получают нейтрализацией разбавленной серной кислоты газообразным аммиаком с последующим выделением твердой соли:



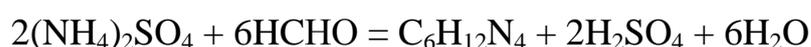
Реакция нейтрализации серной кислоты аммиаком представляет собой гетерогенную экзотермическую реакцию хемосорбции, протекающую в системе «жидкость - газ». Концентрация получаемых растворов и метод выделения из них образовавшихся солей, зависит от растворимости соли в воде, концентрации используемой кислоты и температуры процесса нейтрализации. Влияние температуры связано с тем, что выделяющаяся при реакции теплота может быть использована для частичного испарения воды из раствора соли.

Реакция нейтрализации сопровождается выделением большого количества тепла (138 кДж/моль). Поэтому для замедления процесса и обеспечения отвода тепла в окружающую среду применяют разбавленную 60% - ную серную кислоту и используют вместо 100%-го аммиака смесь его с водяным паром, получаемую нагреванием водного раствора аммиака.

Для выделения соли в твердом виде раствор сульфата аммония охлаждают (политермическая кристаллизация) до выпадения из них кристаллов соответствующей соли.

В качестве стандартного при определении содержания азота в аммиачных удобрениях сернокислом аммонии, хлористом аммонии и др. принят формалиновый метод. В случае анализа аммиачной селитры результат удваивается, так как в этом удобрении азот входит в состав катиона и аниона.

Метод основан на количественном связывании аммиака формалином с образованием нейтрального соединения гексаметилентетрамина (уротропина)-  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Реакция образования гексаметилентетрамина идет в нейтральной среде. При этом выделяется соответствующая минеральная кислота в количестве, эквивалентном содержанию аммиачного азота:



По количеству образовавшейся кислоты, которую учитывают титрованием щелочью, определяют процент азота в удобрении.

## Лабораторная работа № 5 «Получение аммиачных удобрений»

**Цель работы:** получить сульфат аммония нейтрализацией серной кислоты аммиаком.

*Посуда и оборудование:* установка для получения сульфата аммония, песчаная баня, воронка Бюхнера, ареометр, мерный цилиндр, фарфоровая чашка, термометр, колбонагреватель.

*Реактивы:* серная кислота (60%-ная), аммиак (20 ← 25%-ный водный раствор).

### Методика выполнения работы

#### а) Сборка аппаратуры.

Прибор для получения сульфата аммония (рис. 12) состоит из абсорбера и системы подачи аммиака. Абсорбер (1) выполнен в виде полой без насадки пробирки для отсасывания, помещенной в стакан (2). С помощью изогнутой трубки с расширением (3), доходящей до дна пробирки, абсорбер соединен с системой подачи аммиака, состоящей из колбы (1), капельной воронки (4) с краном (3) и уравнивающей давление трубки с кранами (2) и (2а). Колба (1) подогревается колбонагревателем.

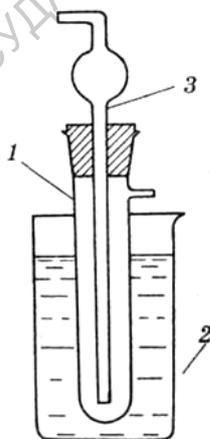


Рис.1 Аппарат для получения сульфата аммония

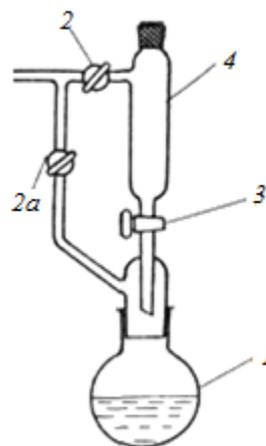


Рис.2 Система подачи аммиака

В абсорбер (1) мерным цилиндром наливают 15 мл серной кислоты, а в колбу (1) (рис. 2) 60 мл раствора аммиака. Абсорбер закрывают пробкой и соединяют его отводную трубку (3) с системой подачи аммиака. В стакан (2) наливают ледяную воду, которую периодически меняют. Кран (2а) системы подачи (рис. 2) закрывают.

#### **б) Проведение реакции.**

Осторожно нагревают колбу (1) (рис. 2) так, чтобы можно было считать пузырьки выходящего из нее и поступающего в абсорбер газа. По мере протекания реакции в абсорбере начинают выпадать кристаллы сульфата аммония. Когда масса кристаллов начнет загустевать, пробку абсорбера ослабляют и осторожно перемешивают массу изогнутой трубкой (3), не вынимая ее из абсорбера.

Одновременно проверяют полноту абсорбции с помощью конго-бумажки. Если реакция раствора остается кислой, нагревание колбы (1) (рис. 2) продолжают до полной нейтрализации кислоты в абсорбере, о чем должна свидетельствовать фиолетовая окраска индикаторной бумажки.

В течение всего процесса нейтрализации *необходимо непрерывно наблюдать* за тем, чтобы газ свободно проходил через абсорбер. Если ток газа прервался вследствие отложения кристаллов соли в трубке 3, следует *немедленно* открыть кран 2а (рис. 2) для доступа атмосферного воздуха и, вынув из абсорбера трубку 3, прочистить ее, сбрасывая кристаллы соли обратно в абсорбер. Нагревшуюся воду в стакане (2) при этом заменяют на холодную.

#### **в) Выделение твердого продукта.**

Бумажный фильтр по диаметру воронки Бюхнера помещают в фарфоровую чашку и взвешивают на технических весах с точностью до 0,001 г. Фильтр укладывают в воронку и смачивают водой. Установку разбирают, отделяя абсорбер от колбы (б) (рис. 11). Кристаллы сульфата аммония из абсорбера переносят с помощью трубки (3) в воронку, дают стечь фильтрату и смывают им 2 — 3 раза оставшиеся кристаллы из

абсорбера и трубки на фильтр. Осадок кристаллов тщательно отсасывают и переносят вместе с фильтром во взвешенную фарфоровую чашку. Чашку помещают в предварительно нагретый до 120 — 130° С сушильный шкаф и высушивают осадок до постоянного веса. Первое взвешивание проводят через 30 минут, последующие — через каждые 10 минут. Во время сушки осадок кристаллов периодически разрыхляют.

### **з) Расчеты и оформление результатов**

Записать методику (ход выполнения) работы и произвести необходимые расчеты (выход, расходные коэффициенты).

### **Контрольные вопросы:**

1. Почему сульфат аммония является физиологически кислым удобрением?
2. Какими способами проводят нейтрализацию серной кислоты аммиаком при получении сульфата аммония из аммиака?
3. Почему выгоднее применять бессатураторные способы производства сульфата аммония?
4. Каковы основные факторы, определяющие качество готового продукта?

## **Лабораторная работа № 6**

### **«Анализ аммиачных удобрений»**

**Цель работы:** определить содержания азота в сульфате аммония формалиновым методом.

**Посуда и оборудование:** пипетки, бюретки, мерная колба, конические колбы

**Реактивы:** 0,1 М раствор NaOH (4 г NaOH на 1 л раствора), метиловый оранжевый; 40 %-ный раствор формалина; фенолфталеин.

### **Методика выполнения работы**

На технических весах берут навеску удобрения 2 г, помещают в химический стакан и растворяют примерно в 100 мл дистиллированной воды. Затем переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Если раствор получается мутный, его фильтруют. Берут пипеткой 25 мл раствора, переносят в коническую колбу, прибавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого. Если раствор кислый (розовый

цвет от индикатора), его нейтрализуют 0,1 М щелочью (не допуская ее избытка) до момента перехода розовой окраски в золотисто-желтую. В другую коническую колбу помещают 10 мл 40 %-ного раствора формалина и также прибавляют к нему 2-3 капли метилового оранжевого. При наличии кислой реакции раствор формалина также нейтрализуют 0.1 М щелочью. Приготовленный раствор формалина вливают в нейтрализованный раствор анализируемого удобрения. Сразу же после сливания исследуемый раствор изменяет окраску в розовую вследствие выделения кислоты при реакции формалина с аммиаком. К раствору с выделившейся минеральной кислотой прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют его 0,1 М щелочью. При титровании следует внимательно наблюдать за изменением цвета раствора. Вначале розовая окраска переходит в бледно-желтую, а затем она сменяется слабо-розовой, определяющей конец титрования.

### **Расчеты и оформление результатов**

Записать методику (ход выполнения) работы и произвести необходимые вычисления.

Расчет содержания азота (в %) производится по формуле:

$$\omega(N)\% = \frac{V \cdot C_n \cdot 0,014 \cdot 100 \cdot p}{m}$$

где V—объем NaOH, пошедший на титрование, мл;

$C_n$  – молярная концентрация NaOH, ммоль/мл;

0,014 – молярная масса азота, г/ммоль;

m –навеска удобрения, г;

p – разведение (250/25);

100 – для выражения результата в %.

Таблица 3

Название удобрения	Навеска, г	Разведение	NaOH		N, %
			мл	н	

### **Контрольные вопросы:**

1. Классификация азотных удобрений. Основные формы азотных удобрений, их производство, состав, свойства.
2. Пути повышения эффективности азотных удобрений.
3. Почему при титровании использовались два индикатора?

### **Тема 3. «Вяжущие вещества: цемент, гипс»**

К вяжущим веществам относятся материалы, которые после смешения с водой образуют пластичную массу, превращающуюся через некоторое время и искусственный камень. В первый момент, когда масса начинает твердеть, но еще не обладает значительной механической прочностью, происходит так называемый процесс схватывания. В дальнейшем прочность медленно возрастает, причем этот процесс длится иногда в течение многих дней, недель или даже лет. Этот процесс называют твердением.

Эти свойства вяжущих веществ используются в строительном деле для связывания друг с другом различных деталей, кирпичей, камня и т. д. Обычно вяжущие вещества применяются в смеси с песком, гравием и т. д. На основании отношения к воде их делят на воздушные, способные твердеть только на воздухе, и на гидравлические, которые могут затвердевать не только на воздухе, но и под водой. К воздушным относятся воздушная известь, гипс, к гидравлическим - цемент.

#### **Лабораторная работа № 7**

##### **«Получение вяжущих веществ и изучение их свойств»**

##### **Цель работы:**

*Посуда и оборудование:* фарфоровые чашки, металлические формы, ступка с пестиком, сушильный шкаф, секундомер.

*Реактивы:* гипс, цемент.

Методика выполнения работы

##### **а) Получение и применение цементного строительного раствора**

В фарфоровой чашке отвешивают 10 г цемента, добавляют 30 г сухого песка и перемешивают до получения вполне однородной смеси. Полученную смесь переносят на фаянсовую плитку или фанеру, добавляют к ней около 5 мл воды и тщательно перемешивают палочкой. Из части полученного цементного раствора при помощи железной или стеклянной формы, покрытой внутри слоем парафина, формуют лепное изделие.

Другую часть раствора используют для связывания друг с другом двух небольших кусков кирпича. Куски кирпича смачивают в воде и скрепляют на плитке тонким слоем раствора.

На следующем занятии испытывают прочность скрепления кусков на разрыв.

#### **б) Получение и свойства строительного гипса**

Гипс, используемый в строительном деле, а также для художественных отливок, является полуводным сульфатом кальция. При добавлении к гипсу воды (явление называется затворением) гипс превращается в двуводный кристаллогидрат.

Ввиду худшей растворимости двуводного гипса в воде он выпадает из раствора и постепенно превращается в твердый камень.

Для приготовления строительного гипса гипсовый камень сначала измельчают молотком, а затем растирают небольшими порциями в ступке в тонкий порошок и отвешивают в фарфоровой чашке 10 г. Чашку помещают в сушильный шкаф и нагревают ее при 130—140° С до постоянного веса (первое взвешивание—после 20 мин, последующие после 10 мин нагревания). Следует избегать перегревания гипса, так как уже выше 150° С он постепенно превращается в безводный гипс. После обезвоживания гипса чашку вынимают из шкафа и определяют убыль в весе. Содержание воды выражается как процентное отношение количества удаленной воды к теоретическому.

Отвешивают 20 г строительного (полуводного) гипса, помещают его на фаянсовую плитку или на фанеру, добавляют 9 мл воды, перемешивают и, когда тесто немного загустеет, нажатием железной формы, покрытой внутри тонким слоем парафина, готовят изделия. Определяют время схватывания гипса. Для этого к полужатвердевшему изделию прикасаются тупым концом ланцета и наблюдают заполнение образовавшейся ямки водой; гипс считается затвердевшим, когда ямка не будет заполняться водой. Замечают время с момента приливания воды до момента затвердевания.

### **в) Оформление результатов работы**

Описать приготовление вяжущих веществ и результаты опытов.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Назовите химический состав цемента, природного и строительного гипса.
2. Назовите области применения цемента и гипса.
3. Какие еще минеральные вяжущие вещества известны и для чего они применяются?
4. Опишите химические реакции, лежащие в основе процессов получения и связывания строительных цемента и гипса.
5. Что такое магнезиальные связывающие вещества, в чем их отличие при получении и применении?
6. Для чего природные материалы, используемые в качестве строительных вяжущих, предварительно обжигают?
7. Что такое клинкер?
8. Какое количество воды необходимо для гашения 100 кг оксида кальция, содержащего 4,0% посторонних примесей?
9. Какое количество воды теоретически необходимо для гашения 100 кг окиси кальция, содержащей 5% окиси магния и 3% посторонних примесей, не взаимодействующих с водой.

10. Рассчитайте весовое количество продукта, полученного при обжиге 1 т известняка, содержащего 90%  $\text{CaCO}_3$ , 6%  $\text{MgCO}_3$ , 4%  $\text{SiO}_2$ .

#### **Тема 4: «Стекло. Стеклообразователи. Приготовление окрашенных стекол»**

Промышленное получение стекла, вяжущих, огнеупорных, керамических материалов основано на переработке природных силикатов и алюмосиликатов, конечной стадией которой является обжиг и сплавление, вызывающие те или иные химические процессы и приводящее к образованию новых веществ.

При получении силикатных изделий и материалов характерные реакции протекают в твердой фазе при температуре  $(0,8 \text{ или } 0,9t^\circ)$ , где  $t^\circ$  — температура плавления наиболее легкоплавкого из получаемых компонентов. Например, при совместном нагревании карбоната кальция и оксида кремния (IV) силикаты кальция получаются уже при  $700\text{—}800^\circ\text{C}$ , хотя самые легкоплавкие соединения в системе  $\text{CaO—SiO}_2$  плавятся около  $1000^\circ\text{C}$ .

Наибольшее влияние на скорость протекающих химических реакций в твердой фазе оказывают температура и степень измельчения веществ.

При высокотемпературном обжиге смесей силикатов реакции часто протекают не только в твердой, но и в жидкой фазе, образующейся за счет плавления полученных веществ и за счет плавления специально добавляемых веществ. Это наблюдается, например, при обжиге фарфора и цемента. Жидкая фаза образуется на границе раздела твердых веществ; при охлаждении обожженного материала она застывает и обеспечивает сцепление между частицами.

Силикаты и алюмосиликаты плавятся при самых разнообразных температурах; наряду с силикатами магния, кальция и других металлов, многие из которых плавятся выше  $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$ , имеются легкоплавкие силикаты, например свинца, плавящиеся при  $700\text{—}800^\circ\text{C}$ .

Вещества, образующие стекла, называются стеклообразователями.

К ним относятся следующие оксиды:  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$  — и некоторые другие. Окислы типа  $E_2O$  и  $EO$  могут входить в состав стекла, но в индивидуальном состоянии они стекло не дают. При образовании стекол сложного состава катионы одно- и двухвалентных металлов располагаются в силикатной (или другой) решетке в соответствующих пустотах, не нарушая расположения атомов кремния и кислорода.

Таким образом, стекла имеют своеобразный каркас, построенный из молекул стеклообразователя ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  и др.), в который входят ионы щелочных или щелочно-земельных металлов.

Свойства стекла определяются его составом. Например,  $BaO$ ,  $GeO_2$ ,  $PbO$  повышают показатель преломления стекла (оптическое стекло),  $Al_2O_3$  увеличивает механическую прочность (тарная посуда) и т. д. Многие оксиды, растворяясь в стекле, сообщают ему соответствующую окраску. В наибольших количествах готовится простое силикатное стекло, которое имеет примерный состав (окопное стекло):  $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ .

Приготовление стекла включает следующие стадии: 1) дробление или помол оксидов и их просев; 2) дозировка оксидов; 3) перемешивание оксидов; 4) варка стекла.

В лабораторных условиях варку стекла удобно проводить в электрических печах. Особенно легко готовятся легкоплавкие стекла — свинцовые и борсвинцовые, так как для их изготовления требуются сравнительно невысокие температуры. На базе этих стекол можно легко приготовить и окрашенные стекла.

### Лабораторная работа № 8

#### «Получение окрашенных легкоплавких стекол»

**Цель работы:** получить 15—20 г легкоплавкого цветного стекла.

*Посуда и оборудование:* шамотный, корундовый или фарфоровый тигель объемом 50—70 см<sup>3</sup>, тигельные щипцы, тигельная электропечь, жаровня с песком.

*Реактивы:* кварцевый песок, борный ангидрид или борная кислота, прокаленные оксиды металлов PbO, CoO или Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. MnO<sub>2</sub>, CuO или Cu<sub>2</sub>O, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Методика выполнения работы

Для приготовления прозрачных и легкоплавких стекол — борсвинцовосиликатных — можно рекомендовать следующие смеси (табл. 4):

Таблица 4

№	Состав (в %)			Температура плавления, °С
	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	84,5	11,0	4,5	484
2	86,0	10,6	3,4	486
3	87,5	11,4	1,1	488
4	75,0	15,0	10	540

Наиболее легкоплавкие борсвинцовые и свинцовосиликатные стекла имеют состав (табл.5)

Таблица 5

№	Состав (в %)			Температура плавления, °С
	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	92,7	7,3	-	565
2	86,6	13,4	-	497
3	93,7	6,3	-	560
4	61,4	38,6	-	768
5	70,4	-	29,6	732
6	88,1	-	11,9	723
7	91,8	-	8,2	714

Для того чтобы варка стекла проходила успешно, выбирают те смеси (по указанию преподавателя) температура плавления которых примерно на 50—100°С ниже температуры печи. Расчет ведут на 30-35 г шихты. Предварительно оксиды растирают в ступке и просеивают через сито с мелкими отверстиями так, чтобы размер частичек был не более 0.1 мм.

Оксиды отвешивают на весах с точностью до 0,01 г и тщательно перемешивают на листе бумаги или в ступке, затем 10 г смеси всыпают в тигель и помешают его в нагретую печь. После того как смесь перейдет в вязкую жидкость, тигель вынимают, всыпают в него новую порцию шихты и снова помещают в печь. Эту операцию повторяют до израсходования шихты. Если же сплавлению подвергать всю шихту сразу, то стекло вследствие некоторого вспенивания может перелиться через край тигля и испортить футеровку печи. Особенно вспенивание наблюдается при использовании борной кислоты. Полученная стекломасса должна быть совершенно однородной. Для этого ее выдерживают в расплавленном состоянии в течение 10—15 мин. Варка стекла ускоряется при перемешивании стекломассы проволокой. Однако если для этой цели применяется не платиновая проволока, а, например, железная, то стекло немного загрязняется окислами железа. После окончания варки тигель вынимают из печи и стекло выливают на чистую железную или никелевую пластинку или керамическую плитку.

Варку 5—8 г наиболее легкоплавких стекол можно проводить и в стеклянных пробирках на пламени газовой горелки 3—4 г стекла можно приготовить и на пламени спиртовки. Приготовление стекла на пламени газовой горелки занимает не более 5 мин. Нагрев нужно проводить до полного расплавления стекломассы. Затем ее быстро выливают на керамическую плитку или на чистый железный лист. Если для варки использовать обычные пробирки, то при выливании стекло часто застывает на холодных стенках пробирки. Поэтому нужно брать более короткие пробирки, длиной 4—5 см, и перед выливанием стенки пробирки нужно прогреть. Если варка стекла проводится на пламени газовой горелки, то для приготовления стекла можно взять небольшой фарфоровый тигель.

Необходимую для варки стекла окись свинца  $PbO$  можно приготовить прокаливанием сурика, карбоната или нитрата свинца при  $500^{\circ}C$  в течение 15—20 мин. Поташ и сода должны быть подсушены и прокалены при 500-

600°C. Хранить эти вещества нужно в плотно закрытых склянках. За неимением борного ангидрида для варки стекла можно воспользоваться борной кислотой. Поскольку она при нагревании сильно вспенивается, ее лучше перевести предварительно в борный ангидрид. Для этого ее нужно прокалить небольшими порциями (по 2—10 г) в платиновой или фарфоровой чашке при 650°C. Вязкую массу выливают на железную, никелевую или керамическую плитку. Остывшую хрупкую массу разбивают на кусочки. Дальнейшее обезвоживание нужно проводить небольшими порциями, по 2—3 г, в фарфоровой чашке или тигле при 650°C. За обезвоживанием необходимо все время наблюдать, так как вследствие вспенивания масса может вылиться из чашки и испортить муфель. Хранить борный ангидрид нужно в плотно закрытой склянке, так как он гигроскопичен. Порошок борного ангидрида, вводимого в шихту, готовится растиранием его в фарфоровой ступке. Ввиду того что кусочки борного ангидрида при этом разбрасываются, на пестик нужно надеть лист бумаги, закрывающий ступку.

### Приготовление окрашенного стекла.

На основе вышеперечисленных прозрачных стекол можно приготовить окрашенные стекла. Для этого к приготовленной шихте, дающей прозрачные стекла, нужно добавить оксид, сообщающий стеклу соответствующую окраску (табл. 6).

Таблица 6

№	Краситель	Количество оксида	Окраска
1	Оксид железа (II)	0,2-0,3	Сине-зеленая
2	Оксид железа (III)	0,3-0,5	Желто-зеленая
3	Оксид кобальта (II)	0,003-0,1	Синяя
4	Оксид никеля (II)	0,1-0,2	Сине-зеленая
5	Оксид меди (II)	0,1-0,2	Голубая до синей
6	Оксид хрома (III)	0,05-0,1	Зеленая
7	Оксид марганца (II)	0,01-0,05	Дымчато-красная
8	Серебро (в виде нитрата)	0,1-0,3	Желтая
9	Сера	1-2	Черная
10	Оксид олова (IV)	5-6	Молочное стекло

11	Тальк	5-6	Молочное стекло
----	-------	-----	-----------------

Интенсивность окраски зависит от количества добавленного оксида. Для равномерного распределения красители перетирают с шихтой, но их можно добавить и в сплавляемую массу при осторожном покачивании тигля или пробирки.

Серу для получения черного непрозрачного стекла нужно вводить после сплавления первых порций стекла прямо в жидкое стекло. Если же серу ввести в начале плавки, то она иногда выгорает.

В качестве красителей можно брать не только те окислы, которые указаны в таблице, но также и другие. Вместо оксидов кобальта (II) и никеля (II) можно брать любые оксиды кобальта и никеля, а также их соли, которые в условиях варки стекла разлагаются и переходят в оксиды (II); вместо оксида марганца (II) можно брать оксид марганца (IV) и перманганат калия. Необходимо учесть, что оксид марганца (III) в условиях варки легко переходит в оксид (II), которая окрашивает стекло в желтоватый цвет. Поэтому с целью предупреждения восстановления трехвалентного марганца в шихту полезно добавить 1—2 крупинки селитры.

Для варки стекла наиболее пригодны корундовые тигли, так как они не загрязняют стекло и термостойки. Варку стекла можно проводить и в фарфоровых тиглях, но они иногда трескаются. Если тигель развалится в печи или опрокинется, нужно немедленно выключить печь, снять для более быстрого охлаждения печи крышку и вынуть тигель. Расплавленное стекло сильно разъедает футеровку печи, а при попадании на спираль быстро выводит ее из строя, поэтому стекло после охлаждения печи нужно полностью удалить. Тигель лучше ставить на подставку, сделанную из кирпича. Ее можно сделать и из обычной глины, которая после подсушивания и обжига приобретает необходимую механическую прочность.

## Оформление результатов работы

Записать методику (ход выполнения) работы и произвести необходимые расчеты.

### Контрольные вопросы:

1. Перечислите вещества, способные давать стекла.
2. Почему стекло иногда называют переохлажденной жидкостью?
3. Почему при медленном охлаждении расплавленного стекла оно иногда становится мутным?
4. Какие лучи поглощает стекло, окрашенное оксидом кобальта (Ш)?
5. С какой целью перед изготовлением изделий из стекла расплавленную стекломассу несколько охлаждают?
6. Какую роль при изготовлении стекла выполняют осветители и глушители?
7. Сколько нужно взять кальцинированной соды, мела и кварцевого песка для приготовления 100 кг оконного стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ?  
Ответ. 22,16 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 20,92 кг  $\text{CaCO}_3$  и 75,32 кг  $\text{SiO}_2$ .
8. Какие силикатные материалы называются стеклами? Перечислите общие свойства стекол.
9. Укажите состав шихты, используемой при варке стекла и объясните назначение ее компонентов.
10. Какие процессы протекают при варке стекломассы?
11. Принципиальная схема производства стеклянных изделий.
12. Какие добавки и как влияют на свойства стекол?
13. Методы формования стеклянных изделий.
14. Что такое ситаллы? Чем ситаллы отличаются от стекол, какими свойствами они обладают?

**Плотность водных растворов кислот и щелочей**Приведены плотности водных растворов (г/см<sup>3</sup>) при 20°C.

Массовая доля, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
2	1.0116	1.0091	1.0081	1.0092	1.0155	1.0207	0.9855
4	1.0250	1.0202	1.0179	1.0200	1.0330	1.0428	0.9811
6	1.0385	1.0314	1.0278	1.0309	1.0509	1.0648	0.9730
8	1.0522	1.0427	1.0377	1.0420	1.0690	1.0869	0.9651
10	1.0661	1.0543	1.0476	1.0532	1.0873	1.1089	0.9575
12	1.0802	1.0660	1.0576	1.0647	1.1059	1.1309	0.9502
14	1.0947	1.0780	1.0676	1.0764	1.1246	1.1530	0.9431
16	1.1094	1.0901	1.0777	1.0884	1.1435	1.1751	0.9361
18	1.1245	1.1025	1.0878	1.1008	1.1626	1.1971	0.9294
20	1.1398	1.1150	1.0980	1.1134	1.1818	1.2192	0.9228
22	1.1554	1.1277	1.1083	1.1263	1.2014	1.2412	0.9164
24	1.1714	1.1406	1.1185	1.1395	1.2210	1.2631	0.9102
26	1.1872	1.1536	1.1288	1.1529	1.2408	1.2848	0.9040
28	1.2031	1.1668	1.1391	1.1665	1.2609	1.3064	0.8980
30	1.2191	1.1801	1.1492	1.1805	1.2813	1.3277	0.8920
32	1.2353	1.1934	1.1594	1.1950	1.3020	1.3488	0.8863
34	1.2518	1.2068	1.1693	1.2090	1.3240	1.3697	0.8809
36	1.2685	1.2022	1.1791	1.2236	1.3460	1.3901	
38	1.2855	1.2335	1.1886	1.2388	1.3670	1.4102	

40	1.3028	1.2466	1.1977	1.2540	1.3881	1.4299	
42	1.3205	1.2590		1.2696	1.4100	1.4490	
44	1.3386	1.2720		1.2852	1.4330	1.4680	
46	1.3570	1.2850		1.3014	1.4560	1.4870	
48	1.3759	1.2970		1.3182	1.4790	1.5060	
50	1.3952	1.3100		1.3350	1.5024	1.5250	
52	1.4149	1.3220		1.3526			
54	1.4351	1.3330		1.3702			
56	1.4558	1.3450		1.3884			
58	1.4770	1.3560		1.4072			
60	1.4987	1.3670		1.4260			
62	1.5200	1.3770		1.4456			
64	1.5420	1.3860		1.4652			
66	1.5650	1.3960		1.4852			
68	1.5870	1.4050		1.5056			
70	1.6105	1.4130		1.5260			
72	1.6340	1.4220		1.5472			
74	1.6570	1.4300		1.5684			
76	1.6810	1.4370		1.5898			
78	1.7040	1.4450		1.6114			
80	1.7272	1.4520		1.6330			
82	1.7490	1.4590		1.6554			
84	1.7690	1.4650		1.6778			
88	1.8020	1.4770		1.7232			

90	1.8144	1.4820		1.7460			
92	1.8240	1.4870		1.7700			
94	1.8312	1.4090		1.7940			
96	1.8355	1.4970		1.8190			
98	1.8361	1.5050		1.8440			
100	1.8305	1.5130		1.8700			

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## Список литературы

1. Бесков В.С.. Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2005. 452 с.
2. Нифантьев Э.Е., Парамонова Н.Г.. Основы прикладной химии. М.: Владос, 2002. 375 с.
3. Соколов Р.С.. Химическая технология. М.Владос, 2004. В 2-х томах. 368 с., 448с.
4. Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии: учеб.пособие для студ.высш.учеб.заведений/ Р.С.Соколов. – М.: Гуманитар.изд.цент ВЛАДОС, 2004. 271 с.
5. Тихвинская М.Ю., Волынский В.Е.. Практикум по химической технологии. М. Химия, 2004, 234 с.
6. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
7. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1972. 164 с.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.