

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “ Основи хімічної технології ”

Лабораторна робота №2

**Одержання натрій гідроксиду
каустифікацією содового розчину.**

Затверджено на засіданні кафедри **хімії**

(протокол № __ від “ __ ” _____ 2020 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготував викладач _____ Микитин І.М.

Івано-Франківськ
2020

Лабораторна робота № 2.

- ТЕМА:** Одержання натрій гідроксиду каустифікацією содового розчину.
- МЕТА:** Практично вивчити процес каустифікації содового розчину вапном на лабораторній установці і освоїти метод контролю складу рідин виробництва їдкого натру.

Каустифікація содового розчину представляє собою основну операцію вапнякового способу одержання їдкого натру. Крім того каустифікація є однією із стадій виробництва целюлози сульфатним способом (при регенерації варочного розчину), у виробництві глинозему мокрим лужним способом та ін. Каустифікація відноситься до типових гетерогенних некаталітичних процесів, які протікають при невисокій температурі.

Содовий розчин, що одержується декарбонізацією суспензії бікарбонату натрію змішують з вапном або вапняним молоком. Утворення їдкого натру в результаті обмінної взаємодії між карбонатом натрію і гідроксидом кальцію зворотне.



Умови рівноваги цієї реакції визначаються співвідношенням між розчинностями гідроксиду і карбонату кальцію або значеннями концентрацій іонів OH^- і CO_3^{2-} в розчині. Це видно з виразу константи рівноваги K , що визначається рівноважними концентраціями реагуючих речовин:

$$K = \frac{[CaCO_3][NaOH]^2}{[Ca(OH)_2][Na_2CO_3]} \quad (2)$$

Так як концентрації $[CaCO_3]$ і $[Ca(OH)_2]$ при наявності твердих фаз є практично постійними, то їх значення можна ввести в константу рівноваги.

Тоді

$$K \cdot \frac{[Ca(OH)_2]}{[CaCO_3]} = \frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]} = \frac{[Na^+]^2 \cdot [OH^-]^2}{[Na^+]^2 [CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K^1 \quad (3)$$

Виразивши концентрації $[OH^-]$ і $[CO_3^{2-}]$ через добуток розчинностей відповідних солей одержимо значення константи рівноваги в залежності від розчинності гідроксиду і карбонату кальцію. Добутки розчинності цих сполук визначають:

$$DP_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}] [OH^-]^2 \quad (4)$$

$$DP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

Розділивши рівняння (4) на рівняння (5) одержимо:

$$\frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K^1 = \frac{DP_{Ca(OH)_2}}{DP_{CaCO_3}} \quad (6)$$

В табл. (1) подані значення, що характеризують рівновагу даного процесу. Вони показують, що ступінь каустифікації зростає із зменшенням концентрації соди у вихідному розчині.

Із підвищенням температури значення константи рівноваги зменшується внаслідок зменшення розчинності гідроксиду кальцію. Так, якщо розраховувати значення K^1 при різних температурах, виходячи із розчинності гідроксиду і карбонату кальцію при повній електролітичній дисоціації і нехтуючи гідролізом $CaCO_3$, то при $20^\circ C$ $K^1 = 2100$, а при $100^\circ C$ $K^1 = 90$. Це вказує на можливість більш повного перетворення Na_2CO_3 в $NaOH$ за $15-20^\circ C$. На практиці ж процес ведуть за підвищеної температури ($80-100^\circ C$).

Таблиця 1.

Значення константи рівноваги процесу каустифікації содового розчину

Загальна концентрація (до каустифікації), г-екв/л	Концентрація після каустифікації, г-екв/л		$K^1 = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$	Ступінь каустифікації, А %
	OH^-	CO_3^{2-}		
1	2	3	4	5
5,375	4,340	0,518	36,4	80,7
5,125	4,220	0,408	39,3	82,3
4,900	4,095	0,403	41,7	83,6
3,842	3,444	0,199	59,6	89,6
3,073	2,903	0,085	99,1	94,5
2,045	1,982	0,032	124,9	96,9

Це пояснюється, з однієї сторони, тим що швидкість взаємодії між реагуючими речовинами зростає з підвищенням температури. З іншої сторони за температур нижче 80 °С у процесі каустифікації утворюється дрібнодисперсний осад карбонату кальцію, який адсорбує значну кількість їдкого натру і важко відділяється від рідини. Для одержання осаду, що легко відділяється від рідкої фази, потрібна більш висока температура.

На практиці каустифікацію ведуть із 2-3 н розчином Na_2CO_3 (приблизно 10-15 % мас) при 80 °С; при цьому досягають перетворення Na_2CO_3 в $NaOH$ - 90 % і одержують розчин, що містить 120 г/л Na_2CO_3 .

Швидкість процесу каустифікації залежить також від кількості взятого вапна і його властивостей, розмірів частинок, умов випалення вапняку і наявності домішок у вихідній сировині. Суть методу аналізу одержаних лугів полягає у визначенні загальної лужності (суми карбонатного та каустичного лугу $Na_2CO_3 + NaOH$) та вмісту їдкого натру.

Загальну лужність визначають титруванням сильної кислоти в присутності індикатора — метилового оранжевого. Для окремого визначення їдкого натру та карбонату натрію при їх сумісній присутності застосовують два методи: титрування з двома індикаторами і осадження іону CO_3^{2-} хлоридом барію.

Метод титрування однієї і тієї ж проби лугу із двома індикаторами базується на зміні кольорів індикаторів — фенолфталеїну і метилового оранжевого в різних інтервалах значень рН. При титруванні проби соляною кислотою в присутності фенолфталеїну визначається їдкий натр і половина карбонату натрію ($NaOH + 0,5Na_2CO_3$). Пробу дотитровують в присутності метилового оранжевого; вся витрачена на титрування кількість кислоти відповідає загальній лужності, тобто сумі $NaOH + 0,5Na_2CO_3$.

Метод осадження карбонату хлоридом барію полягає у визначенні їдкого лугу в пробі після осадження Na_2CO_3 хлоридом барію. В іншій пробі визначають загальну лужність. Цей метод найбільш точний і разом з тим достатньо простий. Метод титрування з двома індикаторами доцільно

застосовувати тоді, коли в їдкому натрі знаходиться дуже малий процент домішок соди.

В розчинах, що одержуються при виробництві їдкого натру електролізом розчину NaCl , визначають крім їдкого натру і карбонату натрію ще й хлорид, гіпохлорит і хлорат натрію. Вміст хлориду знаходять загальновідомим аргентометричним або меркуриметричним методами. Визначення гіпохлориту натрію проводять, як правило, колориметрично в оцтовокислому середовищі. Хлорат натрію визначають, добавляючи до проби в надлишку титрований розчин солі двовалентного заліза, що окислюється в присутності NaClO_3 , надлишок солі закисного заліза відтитровують розчином перманганату калію.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1 5-20 %-вий розчин соди, вапно негашене, 1 н розчин HCl 10 %-вий розчин BaCl_2 , індикатори - метиловий оранжевий, фенолфталеїн.

3.2 Установа для каустифікації содового розчину (рис. 1) термостат, піпетка, колби конічні на 250 см³, бюретка.

4. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

Лабораторна установка для каустифікації содового розчину (рис. 1) складається із каустифікатора 1, зануреного у водяний термостат 4, температура в якому встановлюється і регулюється за допомогою терморегулятора. Як каустифікатор використовують скляний циліндр діаметром 5-6 см, висотою 25-30 см. Циліндр закритий корком, в який пропущені гвинтова мішалка 2 і термометр 3. Частота обертання мішалки біля 60 хв.⁻¹. В кришці каустифікатора є отвір діаметром 8-10 мм для відбору проби рідини.

Для проведення досліду готують розчин соди, концентрацією в межах 5-20 % мас; концентрацію розчину контролюють аналітично.

Кількість вапна для каустифікації розраховують згідно зі складом і кількістю содового розчину та згідно характеристики вапна. Необхідну

кількість CaO розраховують в надлишку 10 % від теоретичного, що знаходиться стехіометричним співвідношенням. Знайдену кількість CaO перераховують на вапно згідно вмісту CaO в ньому.

В залежності від завдання можна проводити досліди каустифікації з однією і тією ж концентрацією вихідного содового розчину при різних температурах, або при одній і тій же температурі, але при різних концентраціях Na_2CO_3 у вихідних розчинах, в останньому випадку в термостаті поміщають декілька циліндрів каустифікаторів. Після закінчення досліду зупиняють мішалку, виймають циліндри-каустифікатори із термостату і після охолодження та відстоювання суспензії із кожного каустифікатора відбирають проби прозорої рідини для аналізу на вміст Na_2CO_3 та NaOH.

Для проведення аналізу в каустифікатор 1 наливають 300-400 см³ содового розчину. Пускають в хід мішалку і включають нагрів термостата. Коли температура в каустифікаторі досягне заданої межі (50-90 °С) в циліндр через отвір для відбору проб починають завантажувати невеликими порціями зважену кількість вапна.

Завантаження проводять рівними порціями через кожні 2-3 хв. Відмічають час початку досліду з моменту завантаження першої порції вапна. Каустифікацію ведуть на протязі 1,5-2 год., відбираючи через кожні 15 хв. проби рідини на аналіз. Проби відбирають піпеткою з широким кінцем, вміст якої переносять на фільтр; фільтрат аналізують на вміст Na_2CO_3 та NaOH.

Визначення загальної лужності.

Суму $NaOH+Na_2CO_3$ знаходять титруванням проби аналізованої рідини соляною кислотою в присутності метилового оранжевого. Для цього 10 см³ аналізованої рідини відбирають піпеткою в конічну колбу місткістю 250 см³, додають 50 см³ води, 2-3 краплі метилового оранжевого та титрують 1 н розчином HCl до переходу жовтого забарвлення в рожеве, об'єм HCl (a см³), що витрачено на титрування проби відповідає загальній лужності, тобто сумі $NaOH+Na_2CO_3$.

Визначення вмісту їдкого натру.

При додаванні розчину BaCl_2 до рідини, яка містить NaOH і Na_2CO_3 іон CO_3^{2-} осаджується з утворенням нерозчинного карбонату барію за реакцією

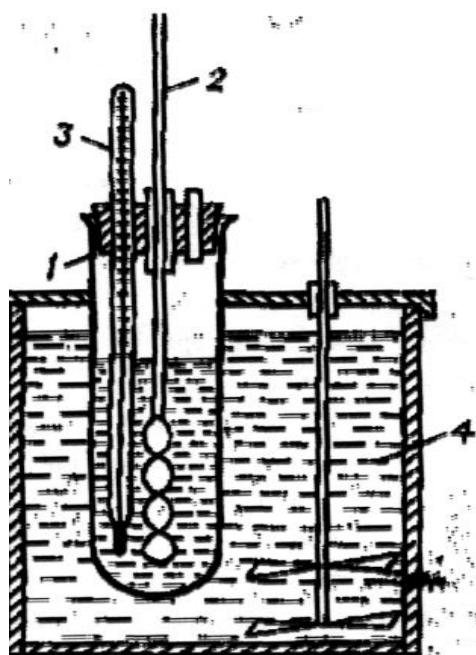


Рис. 2. Схема установки для каустифікації розчину

- 1 - каустифікатор;
- 2 - гвинтова мішалка;
- 3 - термометр;
- 4 - водяний термостат

При титруванні осадженої проби соляною кислотою в присутності фенолфталеїну можна знайти вміст іонів OH^- , що еквівалентне початковому вмісту NaOH в пробі.

Для визначення їдкого натру 10 см^3 рідини, що аналізується, відбирають піпеткою в конічну колбу, додають 50 см^3 води і надлишок ($30\text{-}40 \text{ см}^3$) 10% -ного розчину BaCl_2 . Після осадження карбонату барію до проби прибавляють 3-4 краплі фенолфталеїну і зразу ж титрують її розчином HCl при обережному перемішуванні. Це титрування потрібно проводити дуже обережно, не залишаючи довго розчин на повітрі і не перемішуючи його за таких причин:

- розчин, що містить іони OH^- і Ba^{2+} , поглинає з повітря CO_2 , в результаті чого може зменшитись кількість NaOH , що визначається;
- осад BaCO_3 може частково реагувати з соляною кислотою; ця взаємодія несуттєва на початку титрування, коли надлишкова витрата HCl

компенсується нейтралізацією CO_2 , що виділився, але під кінець титрування CO_2 , може частково виділятися з розчину і взаємодія BaCO_3 з HCl не компенсується.

Об'єм HCl (в cm^3), що затрачений на титрування проби, відповідає вмісту в ній їдкого натру

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{b \cdot 0,04 \cdot 1000}{10} \quad (8)$$

де G_{NaOH} - вміст NaOH в розчині, г/л;

0,04 - маса NaOH , що еквівалентна масі кислоти, яка міститься в 1 cm^3 1 н HCl ,

b - об'єм HCl , що затрачений на титрування проби, cm^3 .

Визначення вмісту карбонату натрію.

Кількість карбонату натрію в пробі обчислюють як різницю між загальною лужністю розчину і вмістом в ньому їдкого натру, тобто вмісту в пробі Na_2CO_3 (відповідає $a-b$ cm^3 (1 н)):

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

де $G_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - вміст Na_2CO_3 в розчині, г/л;

0,053 - маса Na_2CO_3 , що еквівалентна масі кислоти, яка міститься в 1 cm^3 1 н HCl .

Згідно одержаних аналітичних даних розраховують ступінь каустифікації A і будують криву залежності A від концентрації вихідного содового розчину або від температури.

Результати роботи оформляють у вигляді таблиці:

Час від початку каустифікації, хв	Температура каустифікації, $^{\circ}\text{C}$	Склад розчину, г/л				Ступінь каустифікації, $A, \%$
		вихідного		кінцевого		
		Na_2CO_3	NaOH	Na_2CO_3	NaOH	

Контрольні питання

1. Які ви знаєте формули для визначення швидкості реакцій гомогенних і гетерогенних процесів?
2. Які ви знаєте елементарні етапи хіміко-технологічного процесу і їх характерні особливості для гомогенних і гетерогенних процесів?
3. Які ви знаєте методи одержання їдкого натру?
4. В чому полягає суть вапняного методу одержання їдкого натру?
5. Як змінюється константа рівноваги реакції зі зміною температури?
6. На чому базується метод титрування однієї проби з двома індикаторами?
7. Як визначається вміст карбонату натрію в пробі?
8. Якими умовами визначається рівновага процесу каустифікації?
9. Як визначають загальну лужність содового розчину?
10. Яка методика визначення вмісту їдкого натру?

Література

1. Шокин Н.И., Крашенинников С.А. Технология соды - М.: Химия, 1975.
2. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ (Под ред. проф. М.Е.Позина - Л.: Химия, 1980.
3. Практикум по общей химической технологии (Под ред. И.П. Мухленова - М.: Высшая школа, 1973.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ - М.: Химия, 1970.