Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 31.01.2021 00:23:39
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
_____ О.Г. Локтионова
«_4_» _03_ _____ 2018 г.

Изучение избранных разделов химической технологии

Методические указания к лабораторным работам для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология

Курск 2018

УДК 66.08
Составители: С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент *Н.А. Борщ*

Изучение избранных разделов химической технологии: методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Углубленное изучение избранных разделов химической технологии» для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология / Юго-Зап.гос.ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева, А. М. Иванов. Курск, 2018. 32 с. 19 рис.

В методические указания включены практические работы, позволяющие познакомить студентов познакомить студентов со спецификой наиболее распространенных производств малотоннажной химии; с сущностью, отличительными особенностями и макрокинетическим описанием химических процессов химической технологии в части оптимизации и управления протеканием конкретного процесса в конкретно выбранных условиях

Методические указания к практической и самостоятельной работе по дисциплине «Углубленное изучение избранных разделов химической технологии» для студентов направлений 18.03.01 - Химическая технология

Методические указания соответствуют требованиям программы.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 64x18 1/16
Усл.печ.л. 1,96 Уч.-изд.л. 1,74 Тираж 50 экз. Заказ 1089 . Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

		стр
	Введение	4
1	Лабораторная работа № 1. Получение карбоксилатов тяжелых металлов методом обменного разложения	4
2	Лабораторная работа № 2. Получение карбоксилатов тяжелых металлов прямым взаимодействием оксида (гидроксида, карбоната) металла с карбоновой кислотой в бисерной мельнице	12
3	Лабораторная работа № 3. Получение солей марганца, свинца, железа из металлов окислением оксидом соответствующего металла в высшей степени окисления в растворе карбоновой кислоты в органическом растворителе	19
4	Лабораторная работа № 4. Получение солей свинца, олова и цинка из металлов при их окислении соединениями меди (II) в органическом растворителе с протоком воздуха через газовое пространство бисерной мельницы	23
5	Лабораторная работа № 5. Получение солей меди при окислении металла кислородом воздуха в слабокислых водных растворах солей аммония	28
	Библиографический список	32

Введение

Методические указания предназначены познакомить студентов познакомить студентов со спецификой наиболее распространенных производств малотоннажной химии, а также сущностью, отличительными особенностями и макрокинетическим описанием химических процессов как с одной из важнейших основ составляющих теоретических и научных основ химической технологии в части оптимизации и управления протеканием конкретного процесса в конкретно выбранных условиях.

В методических указаниях приводятся практические работы для закрепления теоретических знаний по дисциплине

Лабораторная работа №1

Расчет компонентов реакционной смеси конкретного процесса на получение продукта в заданном количестве.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ Целью работы является получение солей различных типов наиболее распространенными способами.

Соли можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в молекуле кислоты или гидроксильной групп основания кислотными остатками. При полном замещении атомов водорода в молекуле кислоты образуются средние (нормальные) соли. Кислые соли образуются многоосновными кислотами, когда количество основания недостаточно для образования средней соли. При частичном замещении гидроксильных групп в молекуле основания образуются основные соли. Основные соли образуются только много кислотными основаниями, когда количество кислоты недостаточно для образования средней соли.

Как показывает практика, наиболее универсальным в получении карбоксилатов многих поливалентных металлов является способ обменного разложения. Особенность его состоит в том, что он реализуется как правило в подогретых вплоть до 100°С водных средах. В его основе лежат реакции, следующие стехиометрическому уравнению

$$nR{-}COONa + MeA_n \rightarrow + (RCOO)_nMe \downarrow + nNaA$$

Вместо натрия в исходном карбоксилате может быть иной щелочной металл: важно то, чтобы данная соль была бы водорастворимой. Водорастворимыми должны быть и соль MeA_n, и NaA, где

А – анион одноосновной минеральной, гораздо реже органической, например уксусной, кислоты. А вот соль $(RCOO)_nMe$, наоборот, должна растворяться в воде и растворах R−COONa, MeA_n и NaA как можно хуже.

Пооперационная схема данного процесса приведена на рис. 2.1.

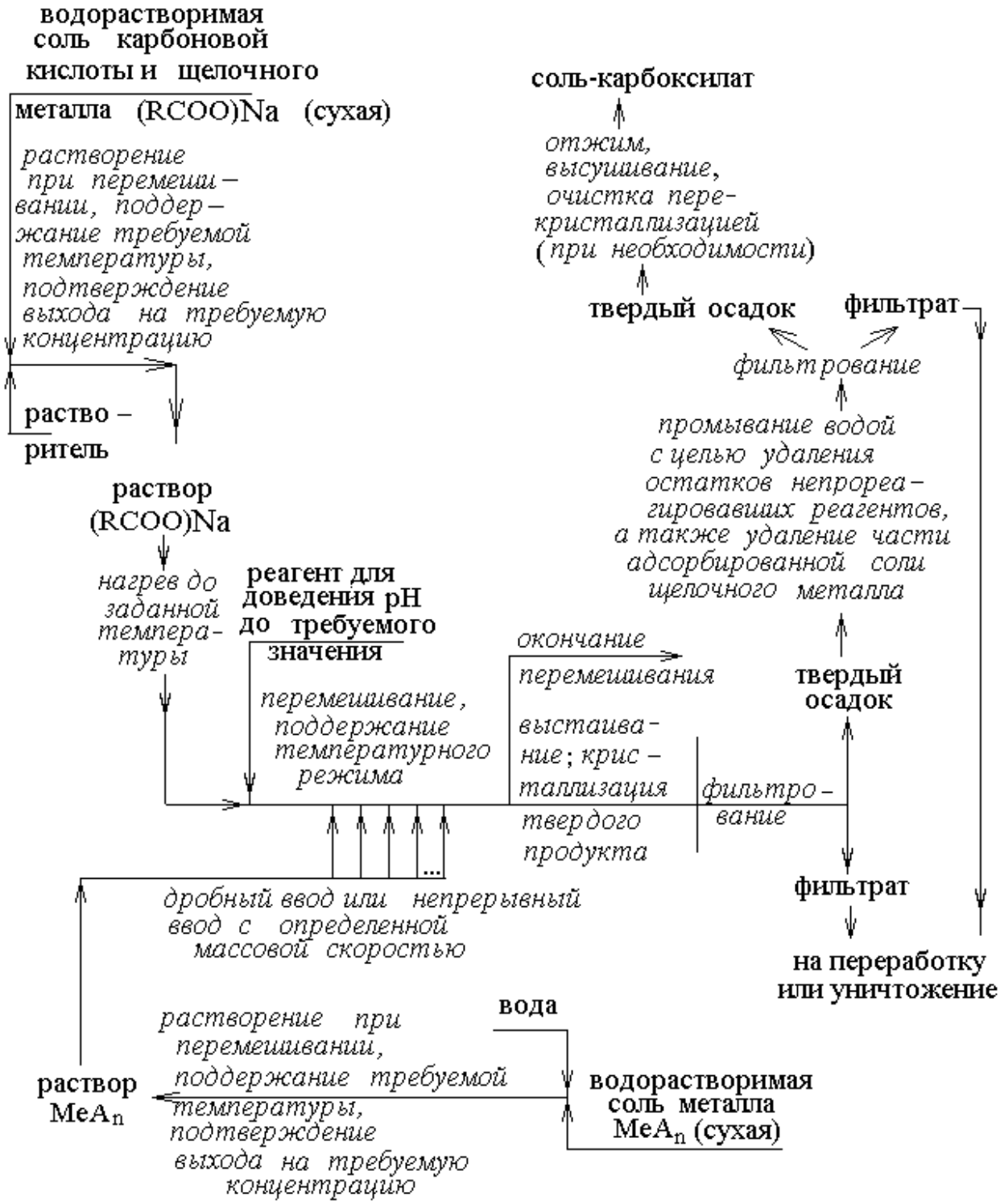


Рис. 1 Пооперационная схема получения карбоксилатов методом обменного разложения

Сначала готовят растворы карбоксилата натрия (RCOO)Na и водорастворимой соли металла $MeA_п$, подогревая до заданной температуры. Для получения чистой соли с высоким выходом желательно установить в растворе оптимальное значение pH. Для этого в систему с водорастворимой солью карбоновой кислоты и щелочного металла вводят кислоту или щелочь.

Затем второй раствор непрерывно, но с небольшой массовой скоростью, либо дробно малыми порциями вводят в первый, причем при стабильном и интенсивном перемешивании, способствующем протеканию обозначенной реакции как можно в большей зоне объема реакционной смеси, образованию центров кристаллизации и переходу образовавшегося продукта в суспендированное состояние. При этом процесс накопления суспензии продукта должен проходить относительно медленно, что будет в некоторой степени препятствовать захвату твердой фазой компонентов реакционной смеси и благоприятствовать более высокой чистоте получаемого продукта. Нельзя допускать образования локальных зон повышенной вязкости, где захват компонентов реакционной смеси всегда велик, что может привести к искусственному недостатку одного из реагентов и неколичественному протеканию процесса в целом.

После завершения дозировки раствора $MeA_п$, перемешивание продолжают в течение некоторого времени, давая возможность какой-то части захваченного твердой фазой реагента прореагировать. Затем перемешивание прекращают. Полученную суспензию фильтруют, осадок один или несколько раз промывают водой, сушат и направляют на очистку путем перекристаллизации (чаще всего). После очистки определяют идентификационные характеристики продукта и оценивают степень достигнутой чистоты.

Данный метод имеет ряд модификаций, причем основные различия сводятся к тому, как получают раствор карбоксилата натрия или другого щелочного металла. Вариантов проведения процесса по методу обменного разложения несколько. Причем в отношении операций после окончания процесса они будут мало отличаться от представленной последовательности на рис. 2. Наблюдаемые на практике различия, относящиеся к этой части схемы, сводятся к разным способам выделения твердого осадка из реакционной смеси. Так, например, иногда вместо простого фильтрования соль получают выпариванием растворителя или азеотропной перегонкой. В стадиях приготовления исходных, наоборот, растворов могут

наблюдаться весьма существенные различия. Остановимся на которых более подробно.

Вариант, предполагающий введение сухой соли металла $МеА_п$ [32], исключает стадию ее растворения в пооперационной схеме рис.2. Пооперационную схему для него отдельно рассматривать нет смысла. На практике гораздо чаще встречаются варианты, когда растворы R−COONa и $МеА_п$ являются отходами иных производств (кубовые остатки, сернисто-щелочные стоки, отработанные гальванические растворы, отработанные растворы травления печатных плат различного состава, просто сточные воды), а их утилизация сводится к получению карбоксилата металла. При этом сточная вода может являться поставщиком как одного из реагирующих компонентов (рис. 2), чаще всего это соль металла $МеА_п$, так и сразу двух, это тот вариант, когда оба реагента представлены отработанными растворами (рис. 3). Использование некондиционного сырья, например, кислых композиций, отходов производства придает методу особую привлекательность.

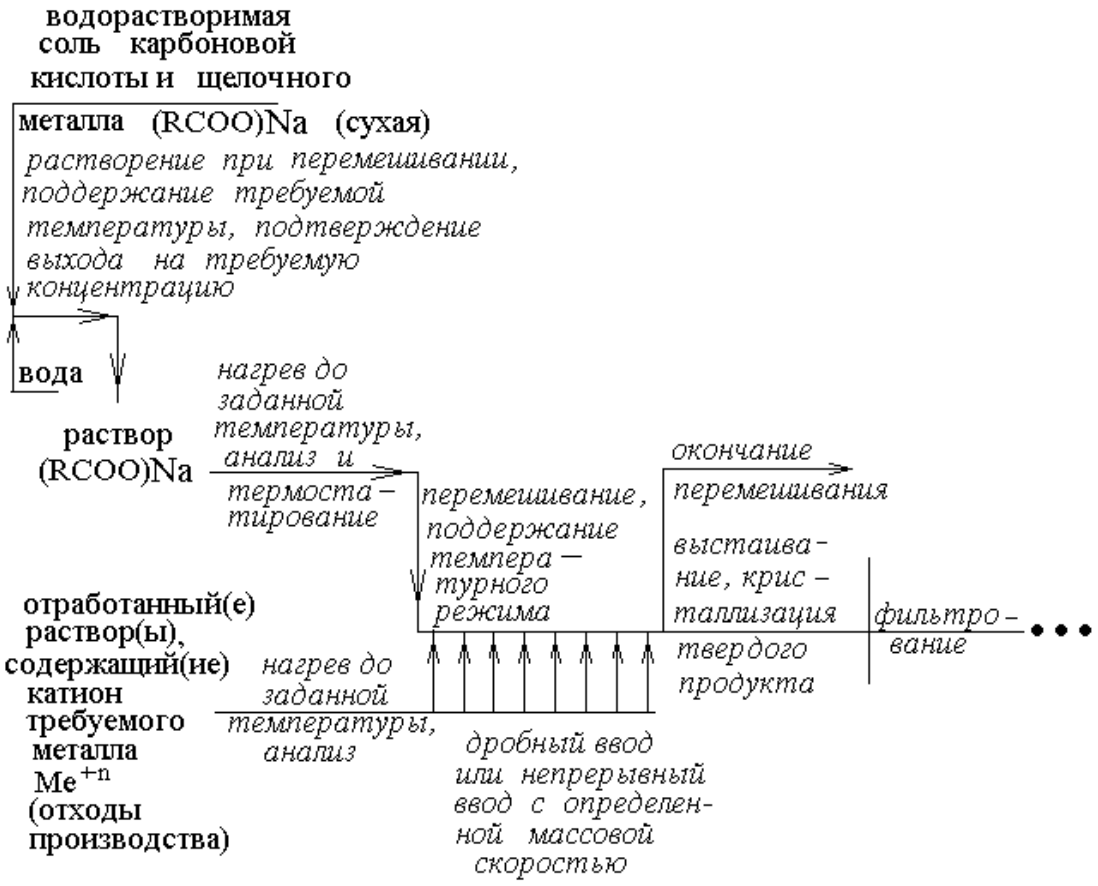


Рис. 2. Один из вариантов замены чистых реагентов на отходы иных производств (отработанные растворы) при получении карбоксилатов металлов

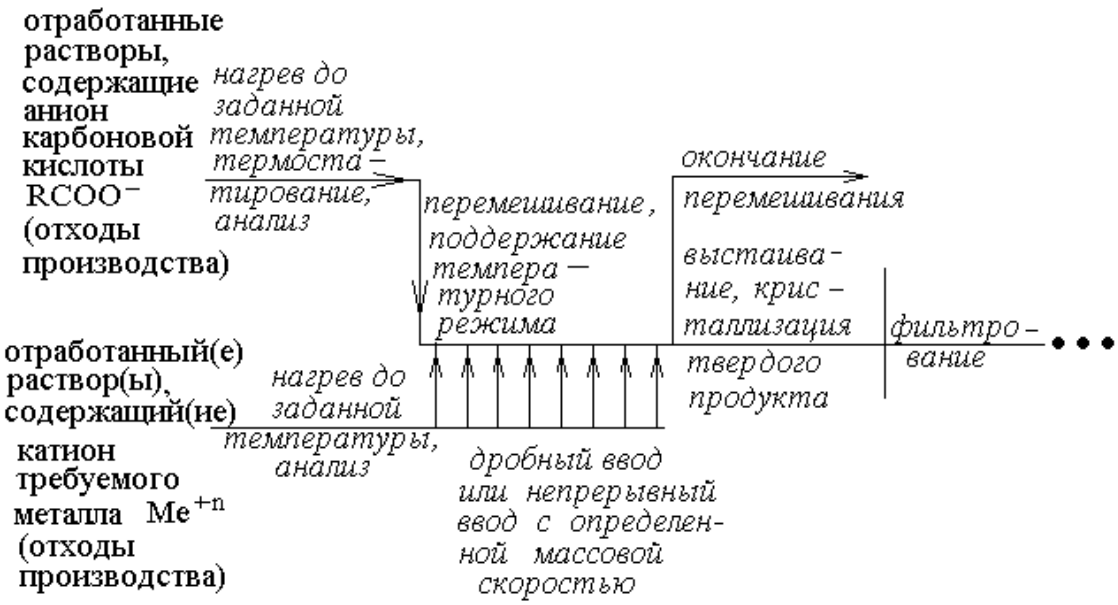


Рис.3. Вариант получения карбоксилатов из сточных вод, содержащих соль щелочного металла и карбоновой кислоты

Часто нужного карбоксилата щелочного металла нет, и его следует получить, например, по реакции нейтрализации кислоты гидроксидом щелочного металла (рис.2.4)

$$R{-}COOH + NaOH \rightarrow R{-}COONa + H_2O \qquad (3)$$

Далее карбоксилат натрия можно выделить, очистить и в нужный момент пустить на приготовление раствора требуемой концентрации в соответствии с пооперационной схемой рис. 1.

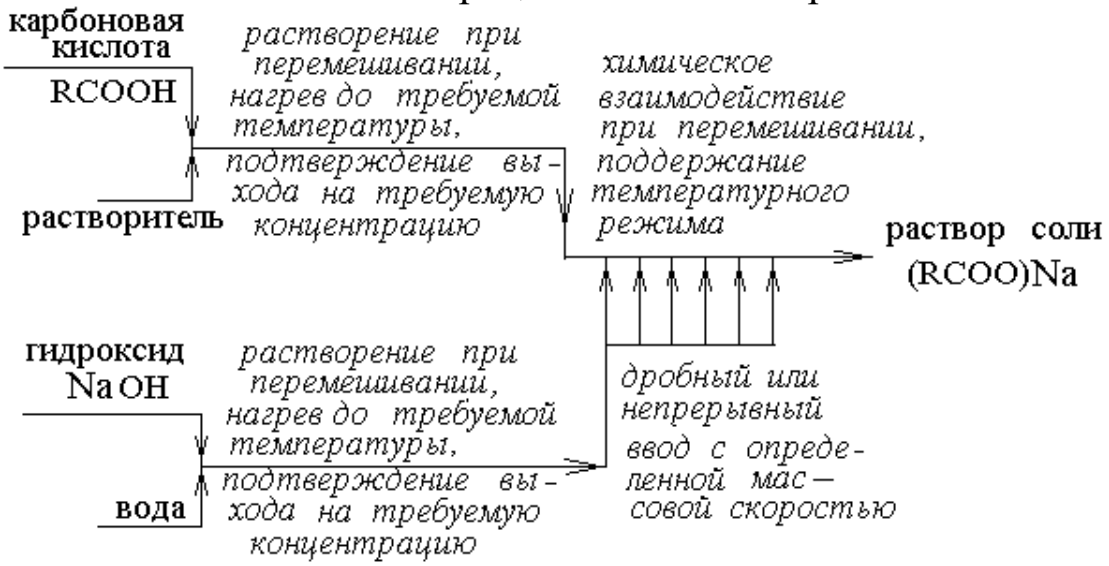


Рис. 4. Вариант получения основного компонента (водорастворимой соли щелочного металла) путем нейтрализации карбоновой кислоты щелочью

Но можно полученный карбоксилат натрия (рис.4) не выделять, а образовавшийся по реакции (3) раствор (реакционную смесь) пустить во взаимодействие с раствором MeA_n (рис 1). На практике это наблюдается в случае вариантов.

Проведение процесса в соответствии с уравнением (3) допускает использование щелочных сточных вод и отходов производства синтетических жирных кислот в качестве реагентов. Примеры пооперационных схем приведены на рис.5 и 6.

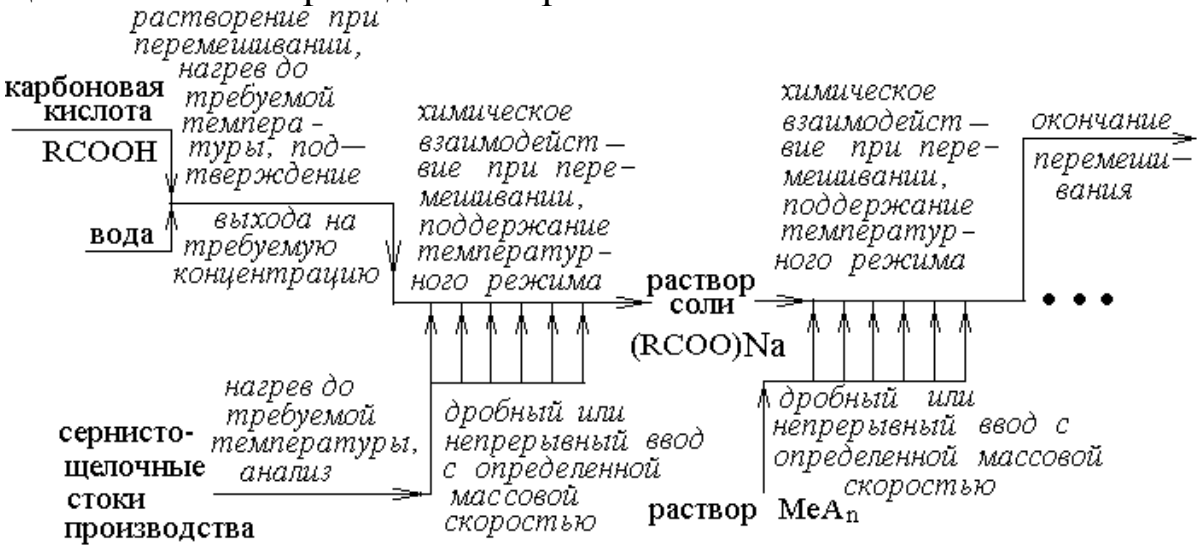


Рис. 5. Пооперационная схема получения водорастворимой соли щелочного металла с исходным этапом в виде нейтрализации карбоновой кислоты щелочными стоками производств

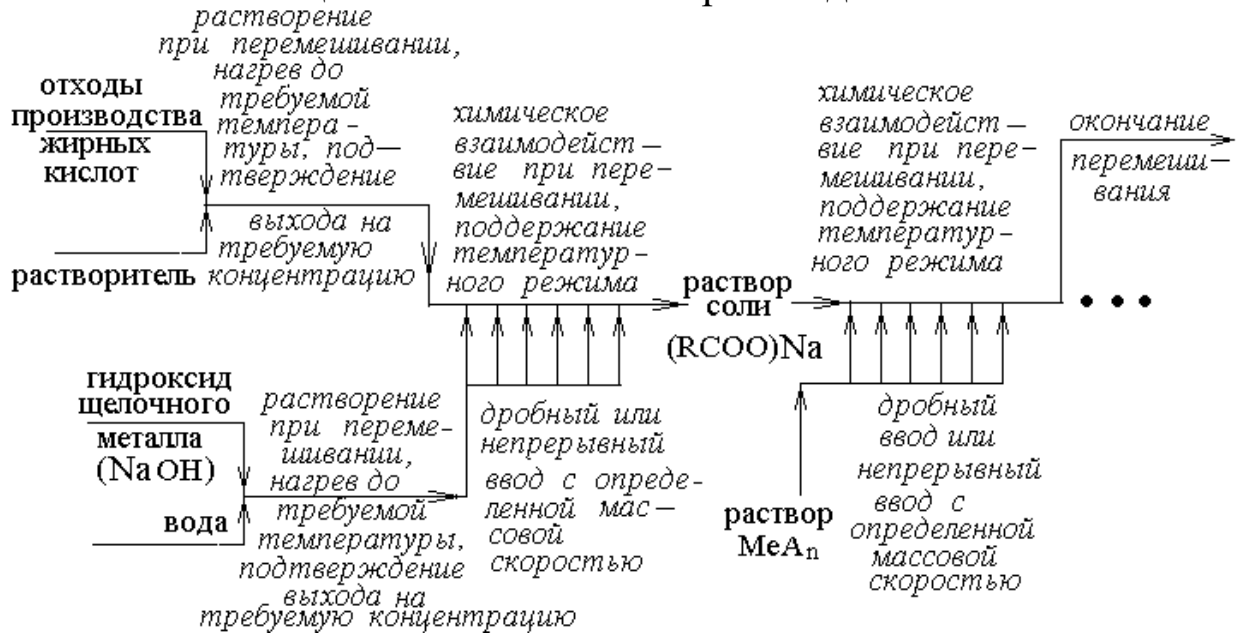


Рис. 6. Схема получения путем нейтрализации отходов производства жирных кислот щелочным раствором

В качестве исходного реагента для получения карбоксилата натрия можно использовать и сложный эфир

$$R{-}CO{-}OR' + NaOH \xrightarrow{t} R{-}COONa + R'{-}OH. \qquad (4)$$

Процесс в соответствии с уравнением (4) проводят чаще всего при нагревании до температур в районе 100°С. Пооперационная схема с гидролизом сложных эфиров с образованием спирта и соли карбоновой кислоты и щелочного металла представлена на рис. 7.

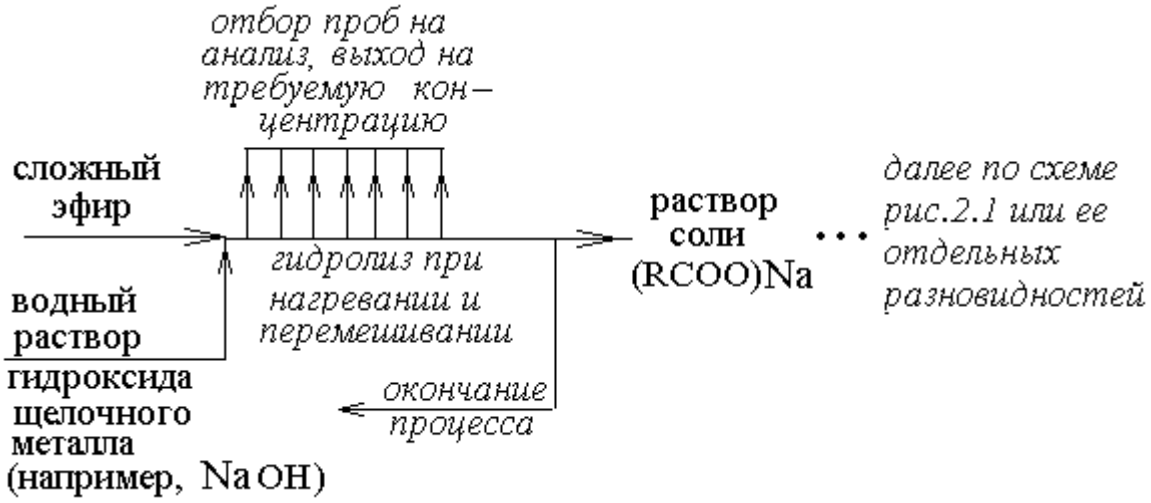


Рис. 7. Вариант получения карбоксилата металла гидролизом сложных эфиров

Здесь также карбоксилат натрия может быть выделен, очищен и в таком виде использован для получения раствора требуемой концентрации. Но реакционную смесь проведенного гидролиза можно использовать вместо раствора R−COONa без какого-либо разделения, очистки и т.д. по схеме рис. 1.

На практике также встречаются варианты, когда отходы растительных масел или животных жиров предварительно подогревают водяным паром, а затем при перемешивании обрабатывают раствором щелочи (рис.8). Полученный таким образом карбоксилат щелочного металла перед дальнейшим использованием по схеме рис. 1 разбавляют водой. Все зависит от того, для каких целей нужен полученный карбоксилат поливалентного металла и какова должна быть его степень чистоты.

Процесс в соответствии со стехиометрическим уравнением (4) допускает использование в качестве R−CO−OR' кислородсодержащие соединения, кубовые остатки окисления жирных кислот производства СЖК и т.д. Варианты такого подхода представлены на рис. 8.

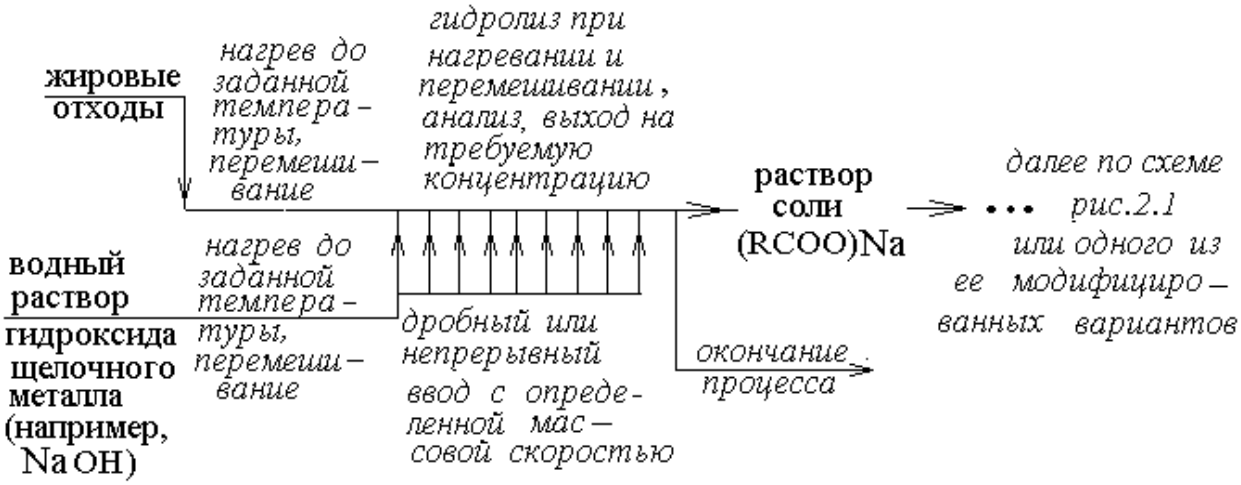


Рис. 8. Вариант получения водорастворимой соли щелочного металла гидролизом жирового отхода животного или растительного происхождения с последующей реализацией пооперационной схемы рис.1 или одного из модифицированных ее вариантов

Карбоксилат щелочного металла как самостоятельный продукт, а также как реагент для процесса по схеме рис.1 можно получать по уравнению (5), когда в приготовленный раствор соли щелочного металла добавляют раствор карбоновой кислоты, содержащей требуемый анион

$$NaA + RCOOH \xrightarrow{t} R\text{-}COONa + HA \qquad (5)$$

Реакцию проводят при перемешивании и обычно (при необходимости) при нагревании (рис.9).

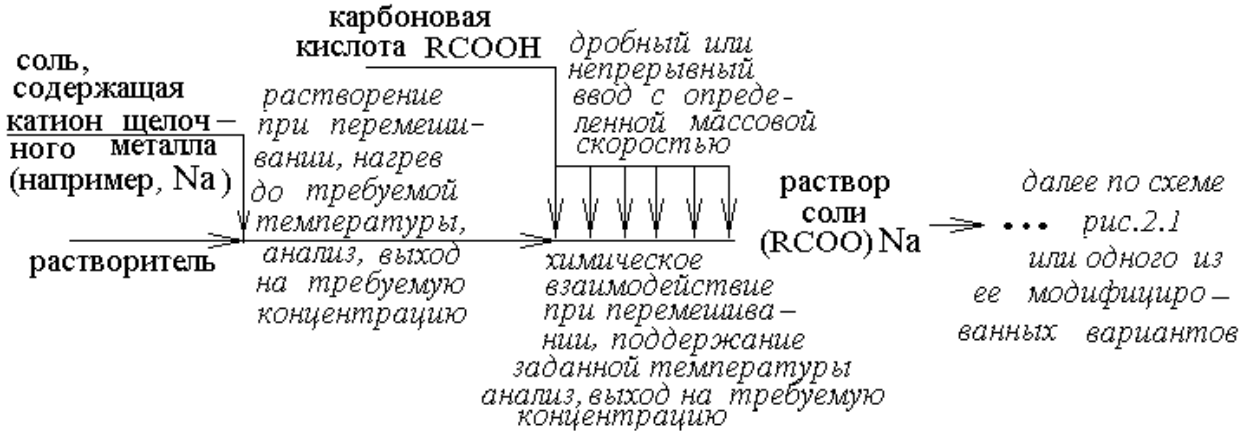


Рис. 9. Схема получения водорастворимой соли щелочного металла взаимодействием водорастворимой соли щелочного металла с карбоновой кислотой, содержащей требуемый анион

В полученный раствор без какой либо дополнительной обработки, выделения и концентрирования добавляют соль того элемента, карбоксилат которого требуется получить. Остальные опе-

рации протекают в соответствии с пооперационной схемой рис. 1.

Встречаются и другие, единичные способы получения R-COONa. В частности, известен способ получения карбоксилата щелочного металла жидкофазным окислением в присутствии гетерогенного катализатора на основе переходных металлов на носителе при повышенной температуре. В соответствии с этим способом каталитическое окисление глюкозы ведут в реакторе, снабженном мешалкой, барботером, термометром и дозатором щелочи при нагревании. Образовавшуюся кислоту нейтрализуют щелочью (рис. 10).

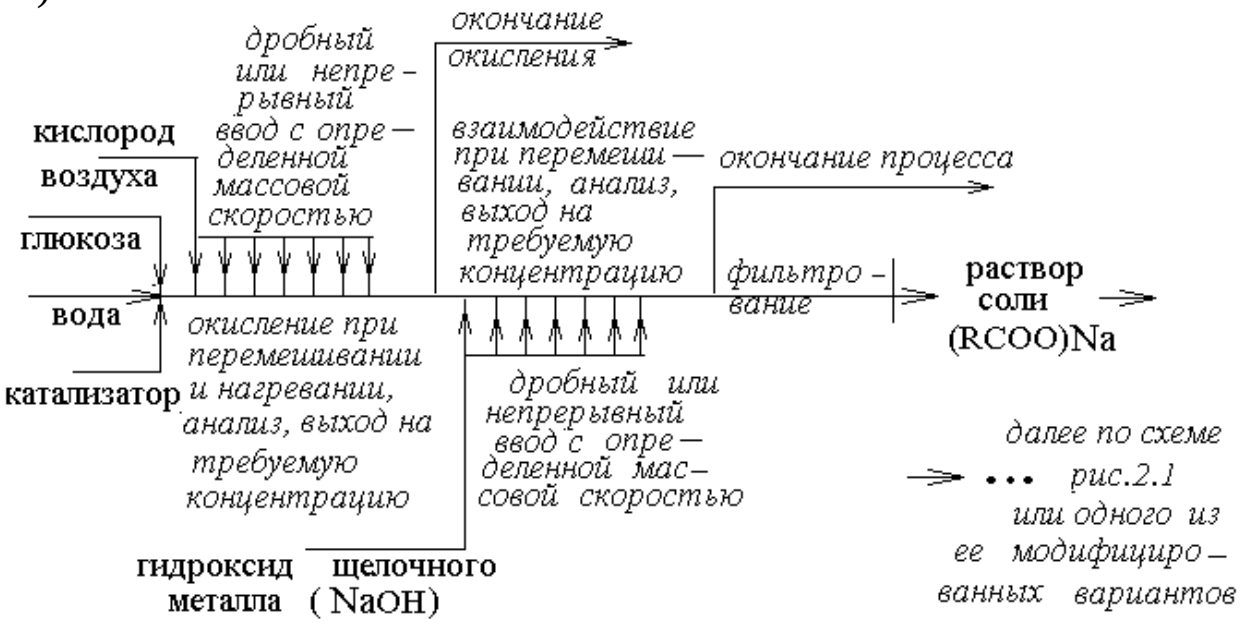


Рис. 10. Пооперационная схема получения карбоксилата щелочного металла окислением глюкозы с последующей нейтрализацией продукта окисления раствором щелочи

Хорошо видно, что использованные в данном способе ассортименты металлов и карбоновых кислот довольно велики. Это и позволяет считать этот метод наиболее универсальным.

К достоинствам метода следует отнести довольно низкие температуры проведения химического процесса, а также надежность и простоту.

Лабораторная работа № 2.

Получение карбоксилатов тяжелых металлов прямым взаимодействием оксида (гидроксида, карбоната) металла с карбоновой кислотой в бисерной мельнице

Стехиометрические уравнения обозначенных процессов мож-

но записать следующим образом (НА – карбоновая кислота)

$$\mathbf{MeO_n + 2nHA \rightarrow MeA_{2n} + nH_2O} \quad (1)$$

$$\mathbf{Me_2O_3 + 6HA \rightarrow 2MeA_3 + 3H_2O} \quad (2)$$

$$\mathbf{Me_3O_4 + 8HA \rightarrow 2MeA_3 + 2MeA_2 + 4H_2O} \text{ и т.д.} \quad (3)$$

Особенностью таких процессов является прежде всего то, что они протекают без изменения валентного состояния металла в оксиде. Правда, при условии, что в системе отсутствует соответствующий восстановитель.

Перемещение материальных потоков в реакционной смеси в отсутствие восстановителя представлено схемой рис. 11. (НА – карбоновая кислота)

Рис.11 Схема перемещения материальных потоков в реакционной смеси при взаимодействии оксида металла с карбоновой кислотой

В процессе выполненных исследований установлено, что скорость и глубина протекания рассматриваемого процесса существенно зависят и во многих случаях просто определяются физическими характеристиками соли-продукта, образующей блокирующие отложения на поверхности оксида. Благоприятными с точки зрения разрушения и отвода поверхностных отложений свойствами являются: плохая адгезия к поверхности, плохая смачиваемость растворителем жидкой фазы, слабая способность захватывать растворитель в свой объем, неспособность в результате контакта с растворителем и другими компонентами жидкой фазы размягчаться и разжижаться, рыхлость, хрупкость, большой объем, способствующий росту размеров частиц с поверхностными отложениями (рис. 12). Легко понять, что чем больше вырастет объем частицы за счет

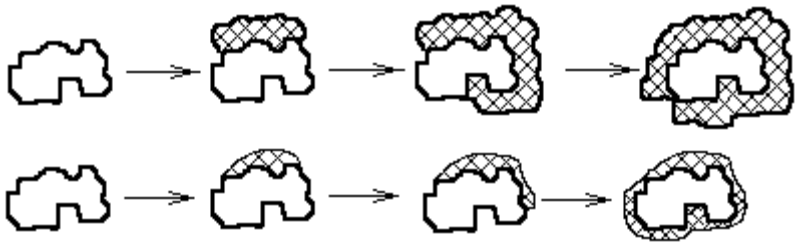


Рис. 12. Изменение размеров частицы оксида в результате формирования на ней поверхностных отложений продукта: а) сильное; б) слабое

поверхностных отложений и чем менее прочны эти отложения и чем слабее их сцепление с поверхностью базовой частицы, тем легче такую частицу механически разрушить и освободить, хотя бы частично, от блокирующих отложений. Это объясняет тот экспериментальный факт, что легче всего данный процесс протекает при использовании C_{14}-C_{20} и выше карбоновых кислот, которые образуют объемные и кристаллические отложения, благоприятные для механического разрушения. Наоборот, соли. кислоты указанными свойствами не обладают. Поэтому с такими кислотами рассматриваемый процесс проводить гораздо сложнее. Еще хуже свойства солей более низкомолекулярных карбоновых кислот, имеющих и более высокую адгезию к поверхности оксида, и меньшие размеры, и способность к захвату значительных количеств растворителя и компонентов жидкой фазы, а иногда и к образованию клееподобных смесей (наиболее плохой вариант). С ними процесс начинается, но быстро самопрекращается по причине практически полной блокировки поверхности отложениями продукта. Такие процессы удается проводить более глубоко, если удается превратить соль-продукт с более благоприятным комплексом физических свойств, например, в окислительно-восстановительном превращении с участием вводимого в систему восстановителя. Именно такие варианты реализованы в ряде рассмотренных ранее процессов, например, при получении карбоксилатов в соответствии с брутто-стехиометрическим уравнением:

$$Mn + MnO_2 + 4HA \rightarrow 2MnA_2 + 2H_2O \qquad (4)$$

где дополнительным восстановителем для образующихся по схеме

$$\begin{array}{l} MnO_2 \xrightarrow{HA} OMn(A)(OH) \xrightarrow{HA} OMnA_2 \xrightarrow{HA} HO(A)MnA_2 \xrightarrow{HA} MnA_4 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \hookrightarrow HO(A)Mn(A)OH \xrightarrow{HA} \end{array} \qquad (5)$$

солей марганца (IV) может служить сам марганец

$$Mn + MnA_4 \rightarrow 2MnA_2 \qquad (6)$$

например, если процесс проводить в отсутствие галогенсодержащей стимулирующей добавки, или Hal¯аниона

$$HOMnA_3 + MnJ_2 + HA \rightarrow 2MnA_2 + J_2 + H_2O, \qquad (7)$$

если указанная добавка используется. При этом пока что трудно сказать, какая из приведенных в схеме соль четырехвалентного марганца является наиболее сильным окислителем обозначенных восстановителей. Ясно, что одна из основных солей, поскольку цепочка промежуточных продуктов на пути к MnA_4 является довольно длительной. Да и прямой эксперимент показывает (дисс. О.Меньшиковой), что стеараты марганца (III) и (IV)оказываются более слабыми окислителями в сравнении с исходным оксидом.

Но даже при выборе для рассматриваемого процесса C_{14}-C_{20} и более высокомолекулярных карбоновых кислот необходимо использование определенных стимулирующих добавок. Нами они с свое время были названы трибохимическими катализаторами. Механизм действия их в деталях, тем более на количественном уровне не установлен. Тем не менее вполне ясно, что такие добавки благоприятствуют облегчению механического разрушения и отвода в объем системы блокирующих поверхностных отложений. Возможно они адсорбируются на поверхности оксида и снижают сцепление отложений соли с базовой частицей. Не исключено, что они адсорбируются и на поверхности самих отложений, вклиниваются в их структуру, создают определенные дефекты, облегчающие механические разрушения. Можно полагать, что они препятствуют вхождению в объем поверхностных отложений и т.д.

Установлено, что стимулирующими свойствами обладаю многие азотсодержащие соединения, включая и амины, тиомочевину, пиридин и т.д. Их недостатком является то, что они в какой-то степени загрязняют получаемый продукт, который предстоит подвергать дополнительной очистке. Поэтому хорошо бы поискать такие катализаторы среди газообразных веществ. В частности, есть некоторые сведения, что стимулирующим свойствами может обладать диоксид углерода. Это нужно тщательно проверить и расширить поиск газообразных катализаторов.

Важное значение в рассматриваемом процессе принадлежит природе используемого растворителя жидкой фазы. Наиболее часто в этих целях использовали низкомолекулярные парафиновые и ароматические углеводороды, а также их промышленные композиции (уайт-спирит, нефрас и т.д.). В таких растворителях должна в

какой-то степени растворяться выбранная кислота НА. Требование полного растворения всей загруженной кислоты не обязательно. Растворимость кислоты можно иногда повысить путем повышения температуры проведения процесса до 40-60ºС. В части соли-продукта растворимость последнего должна быть как можно меньшей. Иными словами, основная масса образующегося продукта должна накапливаться в твердой фазе. В этом случае рост вязкости системы наименьший из всех возможных вариантов с большим содержанием растворенных веществ.

Рост вязкости явление нежелательное, хотя и неизбежное. С ростом вязкости уменьшается эффективность механических воздействий на частицы твердого оксида, покрытые поверхностными отложениями продукта. Одновременно увеличивается и нежелательный смазывающий эффект. Иными словами, по ходу процесса эффективность работы бисерной мельницы объективно снижается (рис. 13).

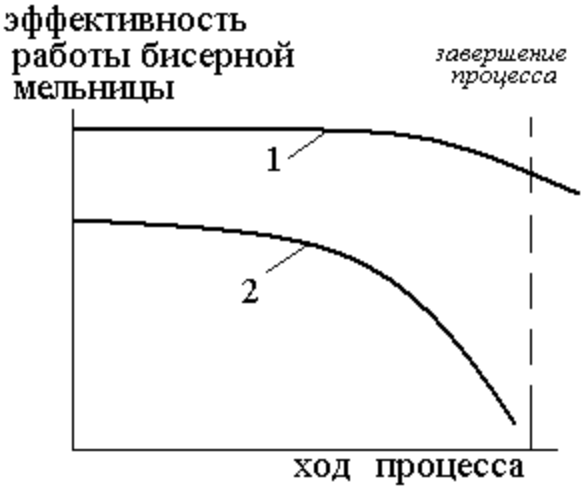


Рис. 13 Эффективность работы бисерной мельницы по ходу проводимого процесса в зависимости от величины начальной загрузки реагентов: 1 – оптимальная величина загрузки реагентов; 2 – излишне высока исходная загрузка реагентов

При благоприятной загрузке реагентов к завершению процесса эффективность работы бисерной мельницы снижается не более чем на 1/3 от исходной величины. Длительность процесса минимальна (в предел 5-20 мин, редко когда более; практически количественное расходование реагента в недостатке) (кривая 1 рис.13). при излишне высокой загрузке реагентов эффективность бисерной мельницы падает гораздо сильнее и к концу процесса, а то и раньше может оказаться близкой к нулевой (кривая 2 рис.13). в последнем случае процесс самопрекратится, длительность его окажется много больше отмеченных выше 20 минут, а количественное расходование реагента в недостатке достигнуто не будет.

При выборе бисерной мельницы в качестве реактора для рас-

сматриваемого процесса нужно руководствоваться следующими положениями:

1. Материал корпуса и всех элементов бисерной мельницы должен быть индифферентен к протеканию проводимого в ней процесса. Лучше всего этим требованиям отвечает стекло. Корпус из стекла вполне доступен. А вот требуемую мешалку из стекла сделать практически невозможно. Это легко понять, сопоставив конструкции мешалок для бисерной мельницы и типовой для перемешивания в органическом синтезе (рис. 14) Хорошо видно, что

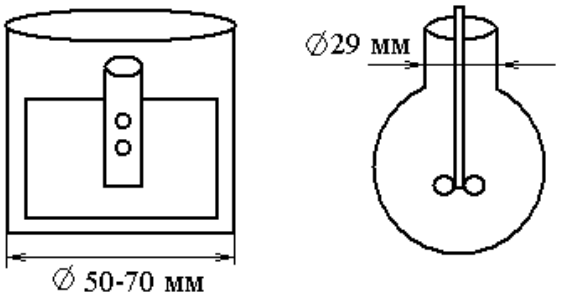


Рис. 14 Схематическое изображение мешалок для бисерной мельницы (слева) и перемешивания жидкости в типовой колбе (справа)

для бисерной мельницы мешалка требуется гораздо больших размеров. Она предназначена для перемешивания стеклянного бисера, твердых реагентов и жидкой фазы системы с высокими скоростями (1260-2500 об/мин).

Выходом из такого состояния может быть эмалированная мешалка нужных размеров (эмалированный аппарат с эмалированной мешалкой – аналог стеклянного лабораторного реактора в промышленном масштабе!!!), которую в лабораторном варианте изготовить и поиметь – большая редкость, либо перейти к пластмассовым мешалкам, химически индифферентным к проводимому процессу. Пооперационная схема не осложненного окислительно-восстановительными стадиями рассматриваемого процесса следующая (рис. 15).

В соответствии с этой схемой сначала получают раствор или раствор-суспензию (неполное растворение) кислоты в выбранном растворителе жидкой фазы. В этот же период производится ввод трибохимического катализатора, иных добавок, предусмотренных заданием. Оксид металла вводят последним и этот момент принимают за начало процесса. По ходу отбирают пробы реакционной смеси, которые анализируют на содержание накопившейся соли и расходовавшейся кислоты. По результатам такого контроля определяют момент прекращения процесса.

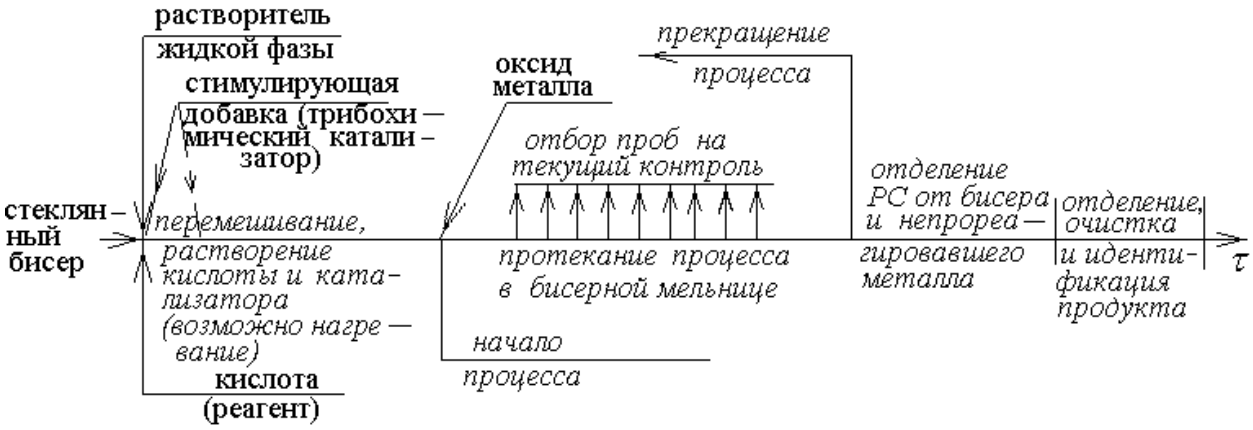


Рис.15 Пооперационная схема проведения процесса

Далее реакционную смесь отделяют от стеклянного бисера путем фильтрования через сетку в качестве фильтровальной перегородки. После чего идет разделение реакционной смеси, выделение и очистка продукта, также его идентификация. Наиболее простой вариант – это отделение целевого продукта путем фильтрования, промывка осадка на фильтре растворителем жидкой фазы, предварительно использованным для промывки бисера, реактора и его элементов от остатков реакционной смеси, очистка путем перекристаллизации и т.д. Но чтобы это стало реальностью, предварительно нужно получить оценочные данные растворимостей продукта в жидкой фазе реакционной смеси, растворителе жидкой фазы, а также в ряде других растворителей, а также температурного хода растворимости, который может быть разным (рис. 16): растворимость может расти по типу кривой запределивания (кривая 1) или S-образной кривой 2, проходить через максимум (кривая 3) или минимум (на рис. не представлен), уменьшаться до определенного предела (кривая 4) и т.д. предсказать температурный ход растворимости обычно не представляется возможным. А не зная его, трудно выбрать растворитель для жидкой фазы процесса. Поэтому ход исследований можно рекомендовать следующий: а) продукт известен и есть в наличии: определяют растворимости в разных средах и их температурный ход, выбирают растворитель для жидкой фазы и для перекристаллизации, затем ведут исследования по классическому плану; б) продукта в наличии нет: выбирают растворитель для жидкой фазы наугад, ведут процесс, выделяют продукт, определяют его растворимость и температурный ход последней, т.е. в этой части все по п.а делают соответствующие корректировки и разворачивают исследования по классическому варианту.

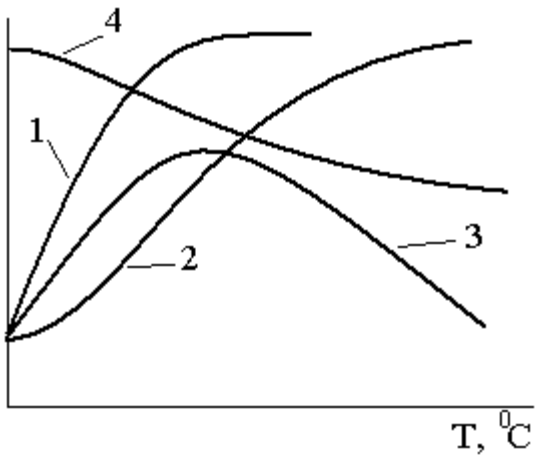


Рис. 16 Варианты встречающегося на практике температурного хода растворимости веществ в разных растворителях

Переработке реакционных смесей в виде загущенных паст и клееподобных масс описаны в дополнительных инструкциях.

Лабораторная работа № 3

Получение солей марганца, свинца, железа из металлов окислением оксидом соответствующего металла в высшей степени окисления в растворе карбоновой кислоты в органическом растворителе

Брутто-стехиометрическое уравнение такого варианта протекания процесса следующее (**Me** - металл)

$$\mathbf{Me + Me_mO_n + 2(m+1)HA \rightarrow (m+1)MeA_2 + (m+1)H_2O}$$

Такой вариант процесса реализован с марганцем и его оксидами MnO_2, Mn_2O_3 и Mn_3O_4, железом и его оксидами Fe_2O_3 и Fe_3O_4, со свинцом и его диоксидом PbO_2, а также с медью и его оксидом CuO (в последнем случае в соответствии со стехиометрическим уравнением

$$\mathbf{Cu + CuO_n + 2HA \rightarrow Cu_2A_2 + H_2O}$$

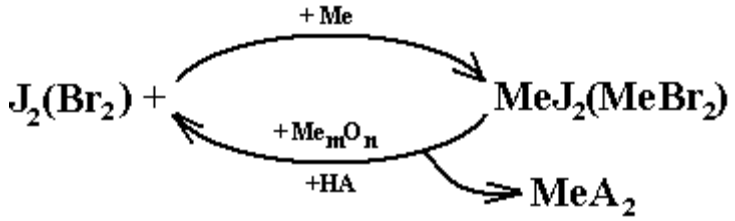
Рассматриваемый в данном разделе вариант проводят в присутствии жидкой фазы на базе органического растворителя и галогенсодержащей стимулирующей добавки. Роль жидкой фазы подробно рассмотрена в разделе I. Здесь ее функции остаются практически теми же. Галогенсодержащая стимулирующая добавка предназначена для создания внутреннего циклического процесса: **галоген-йодид металла-галоген** в виде последовательности реакций :

$$\mathbf{Me + J_2\ (Br_2) \rightarrow MeJ_2\ (MeBr_2)}$$

$$\mathbf{MeJ_2 + Me_mO_n + 2(m+1)HA \rightarrow (m+1)MeA_2 + J_2\ (Br_2) + (m+1)H_2O}$$

Суммирование стехиометрических уравнений (3) и (4) приводит к брутто-стехиометрическому уравнению (1).

Циклический процесс можно записать следующим образом



Не исключено, что аналогичный цикл будет в какой-то степени реализовываться и с Cl_2. Ведь известно взаимодействие хлоридов с MnO_2, приводящее к образованию в качестве продукта молекулярного хлора. Известно и непосредственное взаимодействие Cl_2 с многими металлами.

Здесь следует обратить внимание на то, что анион карбоновой кислоты продукт приобретает на стадии окисления галогенида металла оксидом этого же или иного металла в состоянии высшей валентности в сравнении с находящимися в целевом продукте. Иными словами $\mathbf{Me_mO_n}$ в рассматриваемом случае выступает как окислитель галогенида, легко получаемого по реакции (3).

Стадии являются гетерогенными и протекают в разных местах, в частности на поверхности металла и поверхности оксида соответственно. Образующийся продукт взаимодействия локализуется на поверхности металла, образуя соответствующие блокирующие отложения. Последние частично растворяются (галогениды металлов в органических средах имеют вполне значимую растворимость), частично разрушаются под действием механических факторов в бисерной мельнице, попадая в объем реакционной смеси в виде суспендированных частиц. Последние продолжают растворяться до тех пор, пока в растворе концентрация галогенида не сравняется с его растворимостью. Параллельно галогенид металла из раствора попадает на поверхность оксида $\mathbf{Me_mO_n}$ путем адсорбции. Туда же из жидкой фазы аналогичным путем поступает и карбоновая кислота. Здесь происходит взаимодействие , продукты которого локализуются на поверхности и отводятся аналогичным способом, т.е. путем растворения и механического разрушения. Таким образом, жидкая фаза выполняет роль транспортной артерии между двумя твердыми реагентами, причем в обоюдном направлении.

На практике суммарный процесс протекает наряду с рассмот-

ренным в разделе I процессом непосредственного взаимодействия карбоновой кислоты с металлом

$$\mathbf{Me + 2HA \rightarrow MeA_2 + H_2\uparrow}$$

При этом конкурирующая способность взаимодействия в отношении взаимодействия может меняться в очень широких диапазонах. Это зависит, прежде всего, от природы металла, кислоты и растворителя жидкой фазы, а также комплекса условий проведения.

С практической точки зрения интересен вариант, чтобы к моменту прекращения (завершения) процесса количественно прореагировали бы все три исходных реагента, а именно: металл, карбоновая кислота и оксид металла. В таком случае в реакционной смеси будет накапливаться лишь один продукт, что облегчает разделение такой реакционной смеси, выделение целевой соли-продукта и ее дальнейшую очистку. Но для этого нужно взять определенные мольные соотношения реагентов, т.е $X_{0_{Me}} : X_{0_{Me_mO_n}} : X_{0_{HA}} = a{:}в{:}c$.

Примем во внимание то обстоятельство, что для протекания взаимодействия нужны и металл, и его оксид, в то время для взаимодействия нужен только металл. Если недостатка кислоты нет, то в каком-то диапазоне соотношений дозировок металла и его оксида металл израсходуется полностью, а часть оксида останется неизрасходованной. Меняя мольное соотношение загрузок металла и оксида в сторону увеличения, добиваются положения, когда расчетное и реально полученные значения выхода продукта оказываются одинаковыми по величине. Это соотношение обеспечивает практически количественное расходование и металла, и его оксида в целевой продукт. Его следует признать оптимальным (рис. 17)

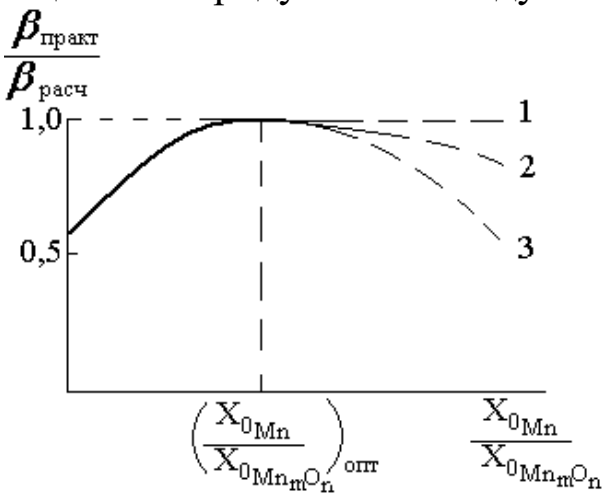


Рис.17. Отношение реально полученного выхода целевого продукта соли $\beta_{практ}$ к теоретически предсказываемой величине $\beta_{теор}$ в зависимости от мольного соотношения загрузок металла и его оксида на процесс и содержании кислоты, равном $2X_{0_{Mn}} + 2mX_{0_{Mn_mO_n}}$ или небольшом (до 5- 10%) избытке

Таким образом, если загрузить $X_{0_{Mn}}$ моль/(кг реакционной

смеси) марганца и $X_{0_{Mn_mO_n}}$ моль/(кг реакционной смеси) оксида марганца, то соли должны получить $X_{0_{Mn}}$ + $X_{0_{MnO_2}}$ или $X_{0_{Mn}}$ +2 $X_{0_{Mn_2O_3}}$, или $X_{0_{Mn}}$ +3 $X_{0_{Mn_3O_4}}$ моль/(кг реакционной смеси), на что потребуется 2($X_{0_{Mn}}$ + $X_{0_{MnO_2}}$) или 2($X_{0_{Mn}}$ +2 $X_{0_{Mn_2O_3}}$), или 2($X_{0_{Mn}}$ +3 $X_{0_{Mn_3O_4}}$) моль/(кг реакционной смеси) одноосновной карбоновой кислоты (в 2 раза меньше двухосновной кислоты и т.д.). В действительности, как показывает прямой эксперимент, кислоты нужно взять с 5-10%-ным избытком (иногда большим, в каждом конкретном случае подлежит экспериментальному определению!). Это нужно для того, чтобы процессы протекали более быстро и завершались количественным расходование реагента в недостатке в пределах от одного до нескольких часов.

Следует дополнительно подчеркнуть, что оптимальная величина рассматриваемого соотношения существенно зависит от природы используемых кислоты и растворителя жидкой фазы, эффективности работы бисерной мельницы и ряда других условий проведения процесса.

Итак, в рамках общей брутто-схемы процесса каждое сочетание **металл - его оксид** в состоянии в более высокой (чем в соли) степени окисления предопределяет достаточно много индивидуальных особенностей протекания окислительно-восстановительного процесса рассматриваемого типа. Существенный вклад в индивидуальные особенности вносят и природа карбоновой кислоты, а также природа растворителя жидкой фазы. Важны в рассматриваемом вопросе и эффективность работы используемой бисерной мельницы, природа и количество выбранной стимулирующей добавки и многое другое, определяющее гетерофазность реакционной смеси и динамику ее изменения по ходу окислительно-восстановительного процесса. Все это значительно осложняет не только исследования в данной области, существенно увеличивая их объем, но и получение конкретных практических решений.

И все же между рассматриваемой группой окислительно-восстановительных процессов получения карбоксилатов металлов есть и много общего. В частности, к последнему можно отнести и единую пооперационно-технологическую схему проведения про-

цесса (рис. 18)

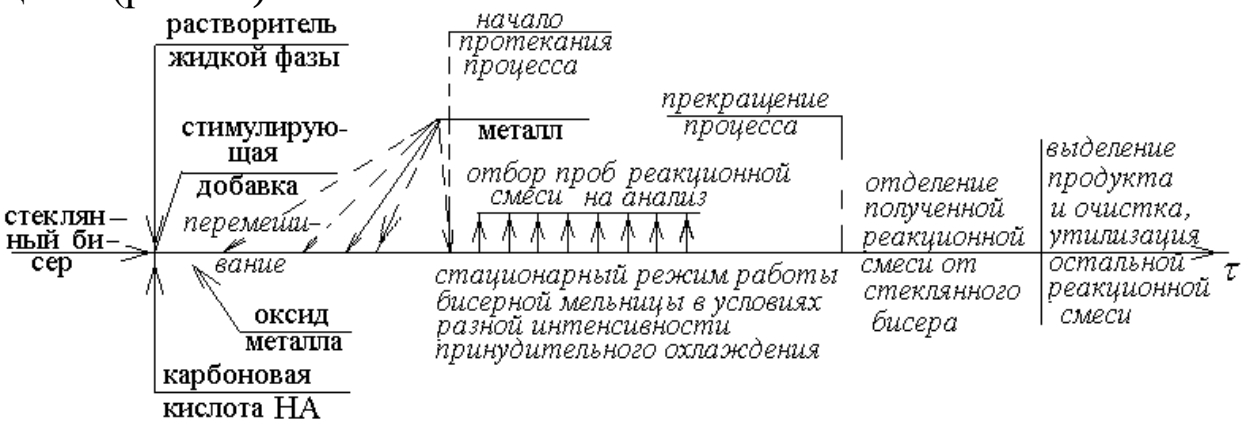


Рис. 5 Пооперационно-технологическая схема проведения получения карбоксилатов переходных металлов в состоянии наиболее стабильной степени окисления прямым взаимодействием металла и его оксида с карбоновой кислотой

В данной схеме жестко во времени не определен лишь ввод металла. По полученным на данный момент времени данным его загружать в реактор следует последним. А варьированию полежит лишь время между вводом оксида металла и металла. Оно может начисляться от нескольких минут до 0,5 часа и полежит уточнению в первую очередь. Затем есть смысл уточнить время ввода оксида металла и, возможно, стимулирующей добавки. Что же касается ввода растворителя жидкой фазы и кислоты, то здесь уточнений не требуется: сначала должен образоваться раствор или раствор суспензия, если растворимость кислоты в выбранном растворителе ограничена. Установлено, что для успешного протекания рассматриваемого окислительно-восстановительного процесса полное растворение выбранной карбоновой кислоты в растворителе жидкой фазы не требуется.

Пооперационная схема рис. 18 предлагает сочетание со схемами переработки реакционной смеси, выделения целевого продукта, его глубокой очистки и утилизации компонентов реакционной смеси.

Лабораторная работа № 4.

Получение солей свинца, олова и цинка из металлов при их окислении соединениями меди (II) в органическом растворителе с протоком воздуха через газовое пространство бисерной мельницы

В слегка подкисленных водно-солевых растворах цинк в широких диапазонах варьирования условий довольно легко и быстро

разрушается с образованием в качестве продуктов в основном гидроксида цинка с небольшими примесями основных солей. Чтобы превратить такой процесс из простого разрушения, причем со скоростями в 10^3-10^6 раз и более высокими в сравнении со скоростями обычной коррозии, в технологический процесс получения конкретных важных для практического использования продуктов, предлагается полученный в обозначенном процессе гидроксид цинка (в основном это твердая фаза реакционной смеси) переводить в карбоксилаты путем прямого взаимодействия их по схеме

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{+RCOOH} Zn(OH)OCOR \xrightarrow[-H_2O]{+RCOOH} Zn(OCOR)_2$$

в механохимическом варианте в органических средах, в которых продукт(ы) будут плохо растворимыми, накапливаться в виде суспензии и по завершении процесса легко отделяться путем простого фильтрования.

Пооперационная схема предлагаемого процесса представлена на рис. 19.

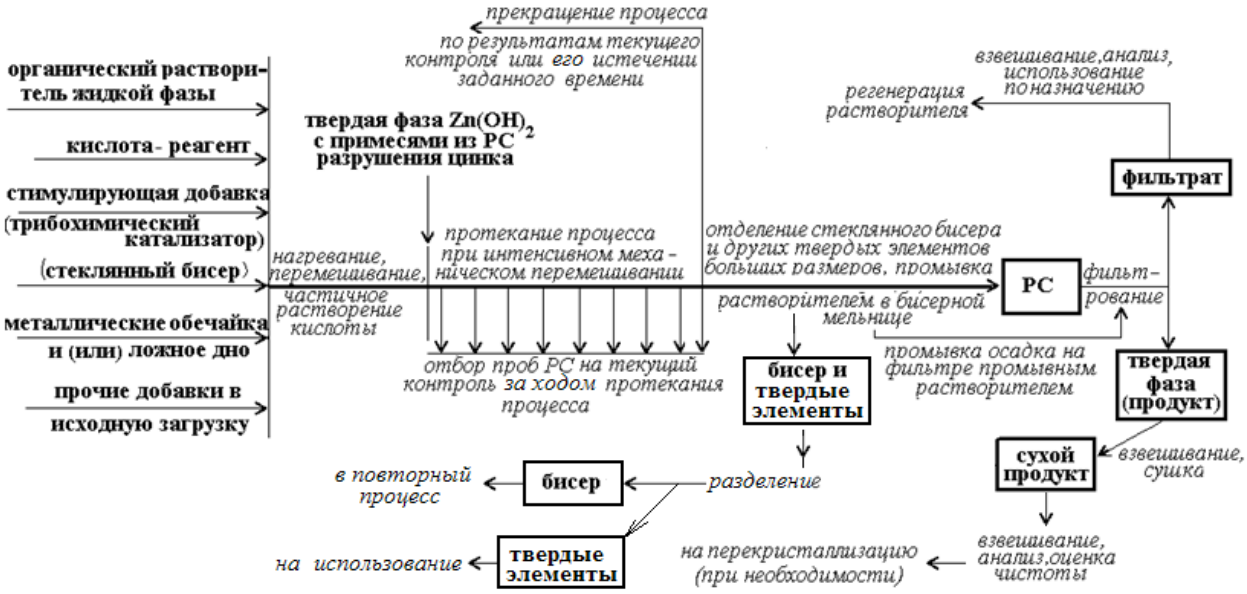


Рисунок 19- Пооперационная схема процесса

Основным реактором является бисерная мельница вертикального типа с высокооборотной (1560 об/мин) мешалкой, обратным холодильником-конденсатором (на рисунке не показан), дозировочными устройствами, устройствами для измерения температуры и для отбора проб реакционной смеси на текущий контроль за ходом процесса. Корпус реактора может быть выполнен из стали или другого металла, из стекла или пластмассы. В последних двух случаев могут использоваться обечайки и ложные днища из разных

материалов (металлов, сплавов и т.д.). Из разных материалов могут быть выполнены лопасти и валы механических мешалок. Это делается с целью создания более благоприятных условий для быстрого, глубокого и избирательного протекания процесса. Известно, что присутствие определенных металлов и (или) сплавов благоприятствуют именно такому варианту.

Многие особенности проводимого процесса и его аппаратурного оформления связаны с выбором кислого реагента. Здесь возможны (целесообразны) следующие крайние варианты.

1. Кислые реагенты представлены C_{14}-C_{20} карбоновыми кислотами и их смесями (кислоты канифоли, соответствующих фракций СЖК, кислотного гидролиза масел, восков и т.д.)

Органическая фаза и температурный режим подбираются исходя из приемлемой растворимости кислот или композиций.

2. Низкомолекулярные жидкие кислоты, которые одновременно могут быть и средой для обозначенного процесса.

Порядок выполнения работы

1. Получить задание на эксперимент, в котором должны быть указаны кислый реагент, масса загрузки, реактор, присутствующий металл (сплав) и в виде какого элемента (обечайки, ложного дна, мешалки и т.д.), растворитель жидкой фазы, добавки (природа и количества), температурный режим, длительность процесса, обязательный текущий контроль, длительность до момента прекращения, прочая дополнительная информация.

2. Ориентируясь на задание провести расчет загрузки на эксперимент и согласовать полученные результаты с преподавателем. Расчет вести на получение продукта в количестве 1,75 моль/кг.

3. Провести загрузку в соответствии с пооперационной схемой в выбранную бисерную мельницу, поместить последнюю в предназначенное для нее гнездо в каркасной раме и должным образом закрепить, соединить корпус с крышкой, сделать все другие необходимые соединения, вручную прокрутить вал механической мешалки, убедиться, что все собрано правильно без перекосов и других неувязок.

4. Если предусмотрено предварительное приготовление раствора кислоты при повышенной температуре (кислые реагенты - C_{14}-C_{20} карбоновые кислоты), нагревание и растворение вести параллельно при интенсивном перемешивании в присутствии стеклянного бисера в течении 0,5 – 1,0 часа (оценивается предваритель-

но и эта длительность может указываться в задании либо рекомендуются преподавателем).

5. По истечении времени по п.4 (если необходимости в выполнении п.4 нет, то после загрузки всех остальных компонентов) вводится содержащая гидроксид цинка твердая фаза и этот момент принимается за начало эксперимента.

В отдельных случаях последней может вводиться стимулирующая добавка (так называемый трибохимический катализатор). В этом случае за начало эксперимента принимается момент ввода этой добавки.

6. По ходу процесса отбирают пробы реакционной смеси (без прекращения перемешивания) на анализы в рамках текущего контроля за ходом протекания проводимого процесса. Перечень проводимых анализов определяется преподавателем с учетом степени подготовки и возможностей исполнителя. При низком уровне последних отбора проб может не быть совсем и анализ соответственно не проводиться. В этом случае процесс проводится только по заданному времени. Тем не менее в обоих случаях ведут визуальные наблюдения за ходом его протекания (изменение цвета, фазового состояния и т.д.) с фиксацией всего замеченного по времени в журнале наблюдений.

7. По достижении заданного критерия на прекращение процесса (длительности по заданию, степени превращения исходного реагента и т.д.) выполняют эту операцию, выключая механическое перемешивание, снимая крышку бисерной мельницы с мешалкой, отсоединяя корпус с его места нахождения и т.д.

8. Реакционную смесь из реактора переносят в узел фильтрования с сеткой в качестве фильтровальной перегородки, где отделяют реакционную смесь (суспензию) от стеклянного бисера и прочей твердой фазы с большими линейными размерами частиц.

9. Бисер и отделенную по п.8 твердую фазу возвращают в корпус бисерной мельницы, последний помещают на свое место в каркасной раме, соединяют с крышкой, должным образом крепят, вводят оговоренное количество растворителя жидкой фазы РС, включают механическое перемешивание и проводят отмывку бисера, твердой фазы, обечайки, мешалки, части ее вала от остатков реакционной среды в течение оговоренного с преподавателем времени.

10. По ходу выполненного п.9 приемник узла фильтрования

по п.8 освобождают от РС путем фильтрования. Предварительно РС нужно тщательно взболтать.

11. После выполнения п.9 проводят повторноеотделение стеклянного бисера и иной твердой фазы с относительно большими линейными размерами частиц. Промывной растворитель с остатками РС отправляют на промывку осадка твердой фазы на фильтре п.10, а отделенную твердую фазу разделяют на стеклянный бисер и прочие частицы с большими линейными размерами. Последние исследуют по дополнительным программам (поверхностные отложения и т.д.), а бисер возвращают в повторный процесс.

12. После промывки промывным растворителем твердую фазу по п.10 снимают с фильтра, взвешивают, при указании в задании подвергают анализу и отправляют на сушку. После высыхания взвешивают и проводят соответствующие операции измельчения и взвешивания, определяют содержание основного продукта, степень его чистоты, проводят другие анализы.

13. Фильтрат вместе с промывным растворителем взвешивают, определяют анализом содержания растворенных компонентов, после чего оставляют на хранение или используют по иному назначению (используют в качестве растворителя в повторных процессах, направляют на утилизацию растворителя и т.д.).

14. По завершению всего цикла работ приводят рабочее место и места общего пользования в полный порядок, предварительно помыв все использованные реактор, посуду, прочее оснащение. Сдают рабочее место инженеру или преподавателю.

Порядок обработки экспериментальных данных

1. Составить материальный баланс процесса по форме

2. Определить соотношения масс твердой фазы продуктов до и после высыхания. Сделать выводы о величине такого соотношения и природе его происхождения.

3. Построить кинетические кривые накопления компонентов РС и провести их (или отдельных участков) обработку согласованными с преподавателем методами (пункт не выполняется, если не проводился текущий контроль за ходом процесса).

4. Оценить (количественно) степень превращения исходных реагентов в продукт, избирательность процесса по продукту, а также степень его чистоты (содержание продукта в отдельной твердой фазе).

5. Сделать краткое заключение о проведенном процессе, но и

полученным при этом результатам.

6. Должным образом оформить лабораторную работу, предоставить преподавателю на утверждение и ответить на вопросы преподавателя.

Лабораторная работа № 5.

Получение солей меди при окислении металла кислородом воздуха в слабокислых водных растворах солей аммония

Пооперационная схема проведения обозначенной макростадии в модельных условиях приводится ниже (рис. 20). В ней предусмотрено 5 вариантов загрузки на процесс, в том числе и состыкованных с брутто-процессами глубокого окисления меди и ее сплавов в различных условиях. Допускается и варьирование величины загрузки, наличия в зоне реакции металла и (или) сплава, природы и количества последнего(их), типа, размеров и материала реактора, способа перемешивания (различные виды встряхивания, реакторы с магнитными мешалками) и т.д.

Длительность процесса зависит от того, выполняется ли данная работа по программе бакалавриата или магистратуры. В первом случае она меньше и рассчитывается на (1/2 -3/4) времени, предусмотренного по расписанию занятий (но не менее 2 часов). На это время должен быть сориентирован и выбор варианта исходной загрузки. Переработка полученной РС, анализы ее составных частей и прочие, связанные с этими видами работы задания могут быть выполнены на последующем занятии.

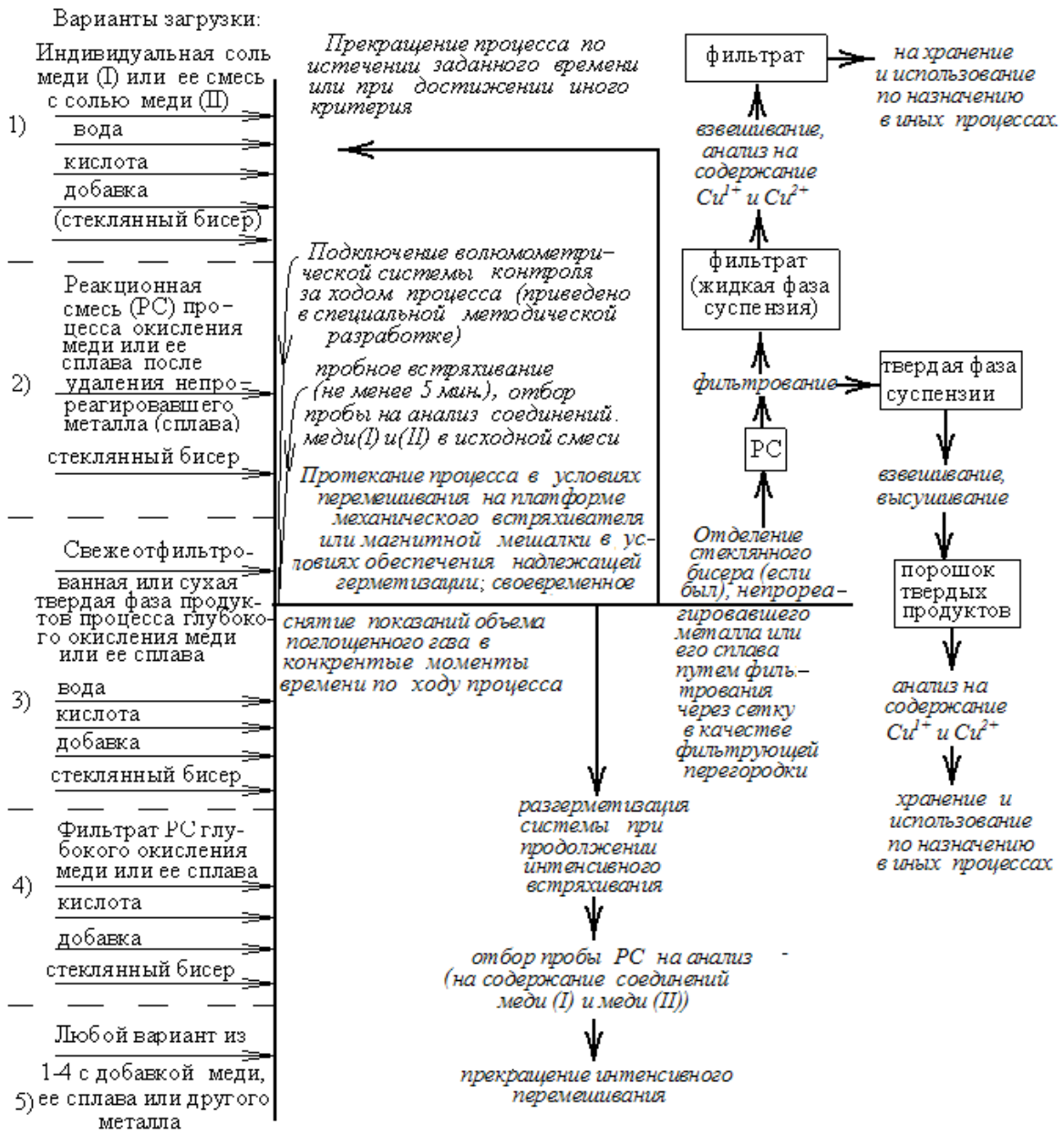


Рис.19– Пооперационная схема проведения процесса

Данную работу целесообразно выполнять индивидуально. При быстром протекании процесса допускается согласованная работа 2-х студентов.

Порядок выполнения работы

1. Получить задание на выполнение эксперимента. Оно должно содержать: вариант загрузки по пооперационной схеме рис.1; массу загрузки, покомпонентный качественный и количественный состав; если для состава предлагается РС иного опыта или отдельная ее фаза, должен быть указан количественный покомпонентный состав; количественный состав может быть предложен для определения и студенту.

2. Исходя из данных задания п.1, сделать количественный расчет по всем компонентам и составляющим и согласовать его с преподавателем и (или) инженером.

3. Подключить реактор к волюмометрической системе измерения и проверить герметизацию объединенной системы. При наличии утечек газа определить и устранить их (см. указания по волюмометрическим методам текущего контроля).

4. Отсоединить реактор (1), провести его полную загрузку, установить на предназначенное место на платформе, провести пробное встряхивание, отобрать пробу РС и выполнить ее анализ на соединение меди (I). Результаты этого анализа оформить как состав начальной реакционной смеси и должным образом записать. Сравнить их с расчетными по заданию данными, сделать соответствующие выводы и рекомендации.

5. Подсоединить реактор с загрузкой к волюмометрической системе измерений, в ускоренном варианте проверить герметичность, записать начальный момент эксперимента и начать следить за ходом его протекания. Результаты наблюдений эксперимента заносить в таблицу сразу же после их получения.

6. После того, как Δh станет расти очень медленно или рост прекратится совсем, вводом воды его снижают до нуля и этот замер считают последним. Отключают реактор от волюмометрической системы измерения количества поглощенного кислорода, берут пробу РС (без прекращения перемешивания!) и выполняют анализ на содержание меди (I) и меди (II).

7. Перемешивание РС прекращают, ведут выгрузку реактора и переработки РС в соответствии с пооперационной схемой рис.1.

А по результатам анализа соединений меди (II) и (I) в жидкой и твердой фазах РС можно судить о распределении продуктов между фазами, растворимости получаемых продуктов в жидкой фазе РС, глубине протекания изучаемого процесса и ряде других характеристик.

Соотношение же масс свежеотфильтрованной и хорошо отжатой твердой фазы конечной РС и в дальнейшем высушенной этой же фазы даст количественное представление о поглощении жидкой фазы твердой в выбранных условиях.

Обработка результатов эксперимента

1. На основе данных последнего столбца таблицы построить

кинетическую кривую поглощенного исходной загрузкой кислорода по ходу проводимого процесса. Оценить характер полученной кинетической кривой и провести первичную обработку в плане возможного нахождения кинетического уравнения и численных значений порядка реакции и эффективной константы скорости.

2. Рассчитать достигнутую среднюю скорость превращения соединений меди (I) в соединения меди (II):

- по кинетической кривой поглощенного кислорода
- по результатам прямого определения соединений меди (II) в конечной реакционной смеси.

Сопоставить полученные величины и оценить насколько они отличаются друг от друга. Высказать свое мнение о происхождении либо об отсутствии различий в проведенной оценке.

3. Сделать оценочный вывод о растворимости получаемых продуктов в реакционной смеси и о поглощении жидкой фазы РС находящейся в ней твердой фазой.

4. Оформить работу с хорошо читаемым эскизом рабочей установки с волюмометрическим контролем за ходом протекания процесса, реализованной пооперационной схемой, таблицей экспериментальных результатов и результатами работы по пп. 1-3 раздела обработки экспериментальных данных.

Контрольные вопросы:

1. Что такое волюмометрический контроль за ходом проводимого процесса и как он организационно и аппаратурно оформлен?
2. Что Вы можете рассказать о процессе, макростадию которого в модельном варианте Вам предложено выполнить?
3. Дайте определение кинетической кривой, кинетического уравнения, порядка реакции и эффективной константы скорости, а также определитесь, что Вы изучаете: кинетику реакции или макрокинетику химического процесса? Ответ мотивируйте.
4. К какому типу относится реакция, лежащая в основе предложенного к изучению химического процесса? Что является в ней окислителем, а что восстановителем?
5. Где протекает изучаемый окислительно-восстановительный процесс, как доставляются реагенты к этому месту и как оно освобождается от продуктов реакции?

6. Перечислите основные промежуточные стадии химического процесса и каково соотношение между скоростями этих стадий по ходу протекания?

7. Что такое лимитирующая стадия химического процесса и какая его стадия может быть лимитирующей?

8. Может ли лимитирующая стадия химического процесса меняться по ходу его протекания? Если да, то когда и почему?

9. Проведите классификацию химических процессов по месту своего протекания и фазовому состоянию компонентов реакционной смеси. Почему катализатор не входит в число таких компонентов?

10. К какому типу процессов по классификации п.9 относится изучаемый ? Может ли измениться предложенное Вами отнесение и почему? Если да, то в каком случае?

Библиографический список

1 Иванов, А.М.«Макрокинетика химических процессов»: учебное пособие [Текст]/ А.М. Иванов. Юго-Зап. гос.ун-т. Курск, 2012. 340 с

2. Иванов А.М. Макрокинетика химических процессов в исследованиях и технологической практике. Часть I. Гомогенные гомофазные и гомогенные гетерофазные химические процессы. [Текст]/ А.М. Иванов. Курск: Изд-во Курского гос.техн.ун-та, 2009. 117 с.

3. Иванов, А.М. Макрокинетика химических процессов в исследованиях и технологической практике. Часть II. Гетерогенные гетерофазные химические процессы [Текст] / А.М Иванов. Курск: Изд-во КурскГТУ. 2010. 209 с.