

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 31.12.2020 13:36:44

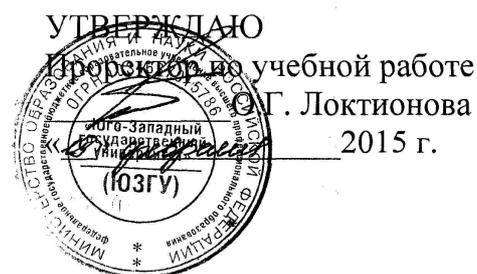
Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d2c1159551c11eabb73e913051118516da511d068

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
Учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



### **ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. ЧАСТЬ I. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗ- НЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА**

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «Текущий контроль за ходом протекания процесса», «Постановка кинетического эксперимента и обработка его результатов», «Химические процессы химической технологии», «Избранные главы химической кинетики и катализа», «Макрокинетика гетерогенных гетерофазных процессов», для студентов направления 240100.62 и 240100.68 «Химическая технология», а также при выполнении ВКР бакалавров и магистерских диссертаций

Курск 2015

УДК 66(076.5)

Составитель: А.М.Иванов

Рецензент

доктор химических наук, профессор Л.М.Миронович

**Текущий контроль при проведении химических процессов химической технологии. Часть I. Низкотемпературные гетерогенные гетерофазные процессы с участием соединений меди и цинка:** Методические указания к лабораторным работам / Юго-Зап.гос.ун-т; сост.: А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева. Курск, 2015. 15 с.

Приведены сведения о вариантах методов текущего контроля за ходом протекания процесса, сформулированы основные требования к отбору проб на анализ и к анализам, лежащих в обозначенных методах. На примере анализов соединений меди (II) в реакционных смесях при глубоком разрушении меди, ее сплавов и цинка в водно-солевых растворах проиллюстрировано изменения модельной методики проведения анализа в зависимости от природы соединения меди (II), его растворимости в выбранных средах и способности образовывать предусмотренный методикой медьбромидный комплекс. Сказанное иллюстрируется конкретными методиками анализа разных соединений меди (I), меди (II) и цинка в присутствии соединений меди (I) и меди (II).

Методические указания предназначены для использования в текущем контроле лабораторных работ по ряду дисциплин для студентов направления 240100.62 и 240100.68 «Химическая технология». Они могут быть использованы при выполнении курсовых работ, выпускных квалификационных работ, магистерских диссертаций, а также в отдельных видах работ аспирантов

Текст печатается в авторской редакции

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

Цель работы: познакомить студента с основными требованиями к текущему контролю за ходом протекания химического процесса, его минимального, достаточного, оптимального и максимального объема, а также с набором конкретных методик проведения применительно низкотемпературных гетерогенных гетерофазных химических процессов с участием соединений меди и цинка.

Текущий контроль предназначен для получения оперативной информации в конкретные моменты времени по ходу протекания процесса. Она позволяет сделать вывод о скорости и особенностях протекания процесса и предназначена для рационального управления им. Организационно текущий контроль реализуется двумя путями: 1 – установкой чувствительных элементов (датчиков) отдельных измерительных приборов в зоне протекания химических процессов или на входе(выходе) из такой зоны (измерение температуры, давления, расходов материальных потоков и т.д.); 2 – путем отбора проб реакционной смеси, выноса их из зоны протекания процесса и анализа по разработанным и утвержденным методикам. Первые не приводят к убыли реакционной смеси по ходу процесса, вторые приводят. Но в обоих случаях реактор должен содержать конструкционные элементы, предназначенные для реализации того или иного способа текущего контроля.

При этом следует иметь в виду, что методы как первого, так и второго вариантов чаще всего используются одновременно в дополняющих друг друга сочетаниях. И чем удачнее они подобраны, тем более полный и качественный контроль за ходом протекания процесса.

К методам и приемам второго пути предъявляется ряд довольно жестких требований, причем как в плане отбора проб, так и в части проведения самих анализов, их обработки и интерпретации. Перечислим наиболее важные из них. В части отбора проб главное сводится к обеспечению полного соответствия состава отбираемой пробы составу реакционной смеси, из которой и отбираются пробы. Трудности возникают в гетерофазных системах (суспензиях, эмульсиях), где возможно осаждение твердой фазы или расслаива-

ние жидких фаз, чего при отборе проб допускать никак нельзя. А это значит, что отбор проб нужно проводить без исключения перемешивания и даже без снижения интенсивности его. Но даже это не является гарантом того, что состав отобранной пробы не окажется функцией места положения отбора, что требует дополнительного подтверждения. При этом операция отбора пробы должна быть кратковременной и организована таким образом, чтобы ранее отобранные пробы не оказывали сколь-либо заметного влияния (наводки) на отбираемую пробу. Кратковременным должно быть и распределение отбираемой пробы по отдельным анализам. Оно должно выполняться сразу после отбора на рабочем месте, т.е. без каких-либо переносов из одного конца лаборатории в другой, тем более из одной лаборатории в другую. В целом в каждом конкретном случае затронутые вопросы решаются в индивидуальном порядке и во многом зависят от характеристик конкретных реакционных смесей и их отдельных фаз.

Не меньше требований и в отношении подбора анализов для текущего контроля. Перечислим лишь главные из них:

- не требовать больших (соизмеримых с объемом или массой реакционной смеси) объемов (масс) отбираемых проб; отбор 10 и более проб не должен приводить к сокращению массы реакционной смеси более чем на 20%;

- не предусматривать разделение отобранной пробы на фазы, какого-либо концентрирования и тем более выделения анализируемого компонента; иными словами, компоненты реакционной смеси должны анализироваться в ней как в едином целом; т.е. присутствие в реакционной смеси иных компонентов в отношении анализируемого не должны мешать проводимому анализу и сколь-либо значимо влиять на его результаты;

- анализ должен протекать быстро: его результаты нужны для оперативного управления процессом, а не вообще когда-нибудь; это не только требования к анализу, но и к пониманию выполняющего его (никакие проволочки в выполнении просто недопустимы как существенно снижающие ценность полученных результатов);

- анализ должен быть приемлемо точным; всегда можно найти или разработать более точные, но с учетом перечисленных выше требований приходится выбор делать по компромиссному пути (пусть менее точный, но удовлетворяющий выше перечисленным требованиям);

- анализ не должен требовать какого-то специфического мало-доступного оборудования и оснащения;

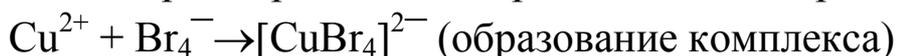
- рабочее место для анализов текущего контроля должно быть простым, не требовать больших площадей и располагаться вблизи места проведения контролируемого процесса.

Наработанная практика в данном вопросе показывает, что легче всего перечисленные требования удается учесть при использовании титриметрических методов анализа. Это, однако, не означает, что в литературе, тем более учебной и справочной, можно найти любой необходимый метод анализа. Наоборот, удачным можно считать поиск, когда удается найти одну или несколько довольно «чистых» моделей, с которой(ыми) пробовать оценку влияния компонентов реакционной смеси, причем как в качественном, так и количественных соотношениях. Эта работа большая и по объему, и по затратам времени. Но без нее подбор методов анализа для текущего контроля просто невозможен.

Есть существенная разница, приходится ли анализировать один единственный представитель данного класса в реакционной смеси, либо группу родственных компонентов, различающихся не только своими брутто-формулами, но и стабильностью к вводимым реагентам, растворимостью и т.д. Например, анализировать  $\text{CuCl}_2$  в органическом растворе гораздо проще, чем в его смеси с основными солями  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2$  (где  $n=(1-3)$ , а  $m=(0-2)$ ),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и в завершении с  $\text{CuO}$  в водных суспензиях. В последнем наборе основные соли даже распределяются от плохо растворимых в воде до практически нерастворимых. Последнее относится и к  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{CuO}$ . Если же учесть, что может меняться  $\text{Cl}^-$  на другой анион, то положение осложнится еще больше, тем более, что каждый представитель такой смеси будет реагиро-

вать с реагентами исходного (модельного) метода по-разному. Следовательно, чтобы добиться приемлемого результата, методика проводимого анализа при разном наборе компонентов должна быть разная.

Проиллюстрируем сказанное на примере методик проведения анализа обозначенной выше смеси соединений меди (II). Так, если за модель титриметрического определения взять реакции



то получают следующие 5 вариантов:

*1. Избыток бромидов натрия (или) калия добавляется в нейтральный или слабокислый раствор соли меди (II) и сразу же проводится титрование в присутствии следов йодида и крахмала. Таким путем определяются водорастворимые соли меди (II), а также умеренно растворимые в кислых растворах основные соли  $\text{Cu}(\text{OH})\text{A}$  (A- хлорид, нитрат, ацетат и т.д.).*

*2. Проба реакционной смеси вносится в предварительно подкисленный водный раствор (до 0,1-0,2 моль/кг) и далее все по п.1. Анализируются все по п.1 соединения и дополнительно ряд средних и основных солей типа  $\text{Cu}(\text{OH})\text{A}$  с более широким ассортиментом анионов (некоторые плохо растворимые карбоксилаты и их основные соли).*

*3. Введенная в подкисленный водный раствор проба реакционной смеси выдерживается определенное время (до 1 часа; в каждом случае определяется экспериментально) после чего выполняются все операции по п.1. Расширяется ассортимент анализируемых практически нерастворимых в воде карбоксилатов; основные соли типа  $\text{CuA}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}(\text{OH})\text{A} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  реагируют незначительно и в этом плане мешают определению.*

*4. Пробу реакционной смеси вводят в раствор, содержащий минеральную кислоту (до 1,5 моль/кг) и избыток бромидов натрия или калия. Раствор интенсивно перемешивают в течение 10-15 мин,*

*после чего в обычном исполнении ведут титрование его тиосульфатом натрия.*

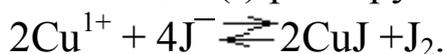
Cu(OH)<sub>2</sub> определяется не совсем количественно. Для достижения количественного варианта длительность операции до титрования следует увеличить до 1,0-1,5 часа. CuO реагирует в таких условиях очень медленно.

*5. Длительность выдержки при перемешивании по варианту 4 увеличивают до 10-12 час. В таком режиме удастся практически количественно определить CuO.*

Ниже приводятся ряд конкретных методик для анализа соединений меди (II) в окислительно-восстановительных процессах как в отсутствие, так и в присутствии соединений цинка, анализа соединений меди (I) в обозначенных системах, а также анализа соединений цинка, в том числе и гидроксида в присутствии соединений меди (I) и меди (II) с рекомендациями, какие методики следует использовать при проведении лабораторных работ в соответствии с методическими указаниями «Низкотемпературные гетерогенные гетерофазные химические процессы химической технологии».

#### 1. Определение соединений меди (I)

Соли меди (I) реагируют с йодидом калия по уравнению:



Когда выполнены условия, что концентрация двухвалентной меди поддерживается очень малой связыванием ее в соответствующий комплекс, а концентрация йода в растворе не слишком велика, одновалентную медь можно титровать раствором йода. Установлено, что лучше быстро прибавить раствор йода в избытке и обратно оттитровать избыток раствором тиосульфата. Было также показано, что надежное связывание соединений меди (II) происходит в растворе, содержащей бикарбонат и сегнетову соль (Кольтоф И.М., Белчер Р. и др. Объемный анализ. Т.3. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. М.: Госхимиздат. 1961).

С учетом сказанного выше методика анализа следующая. В колбу для титрования вводят свежесобранную пробу реакционной смеси в количестве 0,2-0,3 г, 5 мл раствора сегнетовой соли и гидрокарбоната натрия (14,11 г сегнетовой соли и 4,2 гидрокарбоната в 1 л дистиллированной воды), полученную смесь тщательно перемешивают и оставляют на выдержку в течение 30 мин. После этого вводят 5 мл ~0,05 н. раствора йода (предварительно концентрация уточняется), несколько капель крахмала и при интенсивном перемешивании проводят титрование йода ~0,03 н. (определить точно) раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски индикатора.

Содержание соединений меди (I) определяют по формуле:

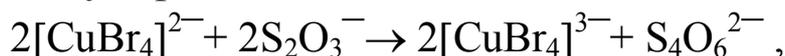
$$X_{Cu^{1+}} = \frac{(V_{J_2} \cdot n_{J_2} - V_{TC} \cdot n_{TC})}{m_{PC}}, \text{ моль/кг}$$

где  $V_{J_2}$  и  $n_{J_2}$  - объем добавляемого раствора  $J_2$  с нормальной концентрацией  $n_{J_2}$ ;  $V_{TC}$  и  $n_{TC}$  - объем пошедшего на титрование избытка добавляемого йода раствора тиосульфата натрия с нормальной концентрацией  $n_{TC}$ ;  $m_{PC}$  - масса пробы (\*) реакционной смеси.

\* - проба реакционной смеси обирается при работающем интенсивном перемешивании реакционной смеси и сразу же поступает на анализ.

## 2. Определение соединений меди (II)

В нейтральном или слабокислом растворе соединений меди (II) бромид натрия (калия) в значительном избытке образует комплексные ионы  $[CuBr_4]^{2-}$ , которые можно непосредственно титровать тиосульфатом



(Кольтгоф И.М. и др.).

Вариант 1. Хорошо и умеренно растворимые в воде соединения меди (II). Пробы реакционной содержат некоторое количество сильной минеральной кислоты.

*В колбу для титрования вносят свежесобранную пробу реакционной смеси, добавляют 10 мл насыщенного водного раствора NaBr (KBr), несколько капель 5-10%-ного раствора KI, несколько капель крахмала и при интенсивном перемешивании титруют ~0,03 н. раствором тиосульфата натрия (нормальность устанавливается точно) до исчезновения синей окраски индикатора.*

Вариант 2. Умеренно и плохо растворимые в воде соединения меди (II) в твердом состоянии или в виде суспензии реакционной смеси. При этом они довольно легко разрушаются сильными минеральными кислотами в соединения, легко образующие комплекс  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ . Немаловажно и то, что растворимость многих соединений меди (II) в водных растворах кислот с ростом содержания последних возрастает.

*В колбу для титрования вносят навеску свежесобранной пробы реакционной смеси либо твердой смеси продуктов в количестве 0,2-0,3 г, добавляют 5 мл 1н. раствора азотной кислоты, тщательно перемешивают в течение 0,5-2 мин с целью перехода как можно большего количества твердой фазы в раствор и оставляют на выдержку 5-30 мин (подбирается экспериментально). После этого вводят 10 мл насыщенного водного раствора NaBr (KBr) и далее по методике варианта 1.*

Вариант 3. Соединения меди (II) плохо растворимые в водных растворах сильных кислот и довольно медленно реагирующие с ними. Как следствие по варианту 2 количественно не определяются. Для ускорения образования комплексного иона  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  увеличивается концентрация добавляемого раствора азотной кислоты, вместе с кислотой вводится и насыщенный раствор NaBr (KBr), а также используется выдержка, в том числе и весьма длительная (до нескольких часов и десятков часов).

*В колбу для титрования вводят пробу реакционной смеси либо твердой фазы ее (свежесобранную либо после высыхания), либо модельной смеси в количестве 0,2-0,3 г, добавляют 5 мл 1н*

*раствора азотной кислоты и 10 мл насыщенного раствора NaBr (KBr). Полученную смесь тщательно перемешивают 1-2 мин и оставляют на выдержку в течении 30 мин или иного предварительно определенного времени. При этом во время стояния полученная смесь периодически подвергается интенсивному встряхиванию или иному виду перемешивания. По истечении указанного времени добавляют несколько капель 10%-ного раствора KI, несколько капель крахмала и ведут титрование по варианту 1.*

Внимание: если есть подозрение, что в пробе присутствует  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $\text{CuO}$ , то длительность выдержки увеличивают до 1 часа в первом случае и до 5 часов и более во втором.

Содержание соединений меди (II) во всех случаях рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{V_{\text{ТС}} \cdot n_{\text{ТС}}}{m_{\text{РС}}}, \text{ моль/кг}$$

где  $V_{\text{ТС}}$  - объем тиосульфата натрия пошедшего на титрование пробы массой  $m_{\text{РС}}$ ,  $n_{\text{ТС}}$  - нормальность раствора тиосульфата натрия.

### 3. Определение соединений меди (I) и меди (II) в присутствии соединений цинка

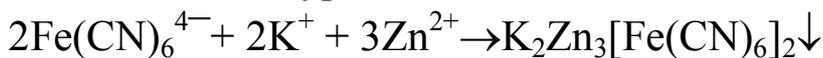
Соединения меди (I) определяются по методике п.1 с той разницей, что выдержка перед вводом раствора йода может быть уменьшена до 10 мин. Целесообразность такой операции подтверждена.

Анализ на соединения меди (II) выполняется по п.2 варианта 3, при этом концентрация добавляемой азотной кислоты может быть уменьшена с 1 моль/кг до 0,2 моль/кг и менее, что должно быть подтверждено экспериментом.

### 4. Определение соединений цинка

В основе анализа на соединения цинка в реакционной смеси, содержащей соединения меди (I) и меди (II) в жидкой и твердой фазах реакционной смеси лежит способность ионов цинка в разбав-

ленной сильной кислоте осаждаются гексациантоферратом (II) калия в соответствии с уравнением



*В коническую или плоскодонную колбу для титрования емкостью 50-100 мл вносят пробу реакционной смеси в количестве 0,2-0,3 г, 5 мл 0,1 н раствора азотной кислоты, несколько капель индикатора (раствора 0,1 г бензидина в 50 мл смеси ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении 1:1), 2-3 капли 0,1 н водного раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , все тщательно перемешивают и титруют 0,02 моль/ раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  до появления синей окраски.*

Расчет ведут по формуле

$$X_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1.5 \cdot V_{\text{титр}} \cdot C_{\text{титр}}}{m_{\text{пробы}}}, \text{ моль/кг}$$

где  $V_{\text{титр}}$  - количество мл раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с концентрацией  $C_{\text{титр}}$ , пошедшее на титрование пробы реакционной смеси массой  $m_{\text{пробы}}$ .

## 5. Определение содержания кислоты

Накопленный опыт показывает, что если нет прямых добавок больших количеств средних солей, то мешающих прямому титрованию кислоты щелочью веществ в реакционных смесях обозначенных процессов просто нет. Этому способствует и тот факт, что растворимость многих компонентов системы с уменьшением содержания кислоты по ходу титрования падает до близких к нулевым значениям.

*В колбу для титрования вносят свежесобранную пробу реакционной смеси массой 0,2-0,5 г, добавляют ~ 5 мл дистиллированной воды, несколько капель индикатора (для сильных минеральных кислот вполне подходит метиловый оранжевый, для более слабых бромтимоловый синий и другие с рН перехода окраски в районе 6,5-7,5) и титруют при интенсивном перемешивании до изменения окраски индикатора.*

Содержание кислоты НАв реакционной смеси определяют по

формуле (для двух и полиосновных кислот  $H_2A$ , г-экв/кг):

$$X_{HA} = \frac{V_{щ} \cdot n_{щ}}{m_{пр}}, \text{ моль/кг}$$

где  $V_{щ}$  - объем пошедшего на титрование раствора щелочи с нормальной концентрацией  $n_{щ}$ ;  $m_{пр}$  - масса взятой на анализ пробы

## Содержание

	стр.
Лабораторная работа №1. Волюмометрическое изучение кинетики химического процесса, протекающего с выделением газообразных продуктов	4
Лабораторная работа №2. Исследование кинетики химического процесса, протекающего с поглощением газообразного вещества через зеркало поверхности жидкой фазы	8
Лабораторная работа №3. Исследование кинетики химического процесса, протекающего с поглощением газообразного вещества в процессе барботажа газовой фазы системы	11